

---

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

# **DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA DEL *n*-BUTANO CATALIZZATA DA OSSIDI METALLICI DIFETTIVI**

Tesi di laurea sperimentale

### **CANDIDATO**

Rosanna Pierro

### **RELATORE**

**Prof.** Fabrizio Cavani

### **CORRELATORE**

**Prof.** Shiju N. Ravendran

**Dott.** Maria Ronda Lloret

---

Anno Accademico 2019-2020



## **PAROLE CHIAVE**

*n*-Butano

1,3-Butadiene

Deidrogenazione ossidativa

Ossidi metallici

Vacanze di ossigeno

## ***Riassunto***

La reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano (ODH) è una via promettente per la sintesi alternativa di buteni e 1,3-butadiene, attualmente prodotti mediante steam cracking o deidrogenazione diretta del *n*-butano. L'aggiunta di ossigeno porta alla formazione di acqua, coprodotto estremamente stabile, rendendo il processo esotermico, favorendolo dal punto di vista termodinamico. L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di investigare la reazione di ODH del *n*-butano al fine di ottenere selettivamente buteni e 1,3-butadiene. Sono stati testati quattro catalizzatori a base di ossidi metallici ( $V_2O_5$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  and  $TiO_2$ ) opportunamente ridotti in presenza di magnesio metallico con l'obiettivo di creare vacanze di ossigeno nel reticolo cristallino di questi. Successivamente è stato studiato l'effetto della variazione della concentrazione di vacanze di ossigeno presenti nel catalizzatore. Il catalizzatore a base di ossido di titanio è risultato essere il più attivo in termini di conversione del butano e selettività in buteni e 1,3-butadiene.

Complessivamente questo lavoro ha mostrato che la formazione di vacanze di ossigeno su ossidi metallici può essere influenzata dall'aggiunta di Mg metallico durante il processo di sintesi.

Nel caso del  $TiO_2$ , questo trattamento porta ad un incremento dell'attività confrontato al campione di ossido di titanio non trattato.

## ***Abstract***

The oxidative dehydrogenation (ODH) of *n*-butane is a promising way to synthesize butenes and 1,3-butadiene, currently produced by steam cracking or direct dehydrogenation of *n*-butane. The addition of oxygen as a reagent leads to the formation of water, a very stable by-product, which makes the process exothermic.

In this work, the ODH of *n*-butane was investigated to selectively obtain butenes and 1,3-butadiene. Four catalysts based on metal oxides ( $V_2O_5$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  and  $TiO_2$ ) were mixed with Mg metallic powder and reduced at 650 °C for 5 h in 5%  $H_2/Ar$  atmosphere, with the purpose of creating oxygen vacancies in the crystal lattice of the oxides. Subsequently, the effect of the Mg concentration, and thus the oxygen vacancies concentration, was studied.

The titanium oxide-based catalysts were the most active, in terms of butane conversion and selectivity to butenes and 1,3-butadiene.

Overall, this study shows that the formation of oxygen vacancies on metal oxides can be influenced by the addition of metallic Mg during the synthesis. In the case of  $TiO_2$ , this leads to an increase in the activity compared to the untreated sample.

## Sommario

<b>1. INTRODUZIONE.....</b>	<b>5</b>
1.1 PRODUZIONE DEL BUTADIENE.....	6
1.1.1 <i>Produzione di butadiene dal processo di steam cracking della nafta</i> .....	6
1.1.2 <i>Deidrogenazione catalitica diretta</i> .....	9
1.1.3 <i>Sistemi catalitici utilizzati per la deidrogenazione diretta</i> .....	12
1.2 DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA ODH.....	15
1.2.1 <i>Sistemi catalitici utilizzati nella reazione ODH del n-Butano</i> .....	17
1.2.2 <i>Conversione e selettività nella reazione ODH del n-butano</i> .....	18
1.2.3 <i>Ruolo dei catalizzatori a base di ossidi metallici nelle reazioni ODH</i> .....	20
1.3 DIFETTI PUNTUALI .....	22
1.3.1 <i>Difetti intrinseci</i> .....	23
1.4 VACANZE DI OSSIGENO .....	24
1.4.1 <i>Vacanze di ossigeno sulla superficie di ossidi metallici</i> .....	26
1.4.2 <i>Vacanze di ossigeno nel TiO<sub>2</sub> e sue proprietà</i> .....	29
1.4.3 <i>Caratterizzazione delle vacanze di ossigeno</i> .....	32
<b>2. PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>37</b>
2.1 MATERIALI E REAGENTI UTILIZZATI .....	37
2.2 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI .....	37
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI .....	39
2.3.1 <i>Diffrazione a raggi X</i> .....	39
2.3.2 <i>Spettroscopia Raman</i> .....	40
2.3.3 <i>TPR (Temperature Programmed Reduction)</i> .....	43
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONI.....</b>	<b>47</b>
3.1 CONFRONTO DELLE PRESTAZIONI DEI CATALIZZATORI NELLA REAZIONE DI DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA DEL N-BUTANO .....	48
3.1.1 <i>Confronto delle prestazioni dei catalizzatori M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mg-0.5</i> .....	48
3.1.2 <i>Confronto delle prestazioni dei catalizzatori CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5</i> .....	50
3.2 STUDIO DEL RUOLO DELLE VACANZE DI OSSIGENO NELLA REAZIONE DI DEIDROGENAZIONE OSSIDATIVA DEL N-BUTANO .....	51

3.2.1	<i>Confronto delle prestazioni dei catalizzatori a base di TiO<sub>2</sub> al variare del trattamento di riduzione</i> .....	52
3.2.2	<i>Confronto delle prestazioni dei catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub> al variare del trattamento di riduzione</i> .....	53
3.2.3	<i>Confronto dell'attività catalitica degli ossidi metallici pre- e post- riduzione termica</i> .....	54
3.3	PROVE DI STABILITÀ A LUNGO TERMINE .....	55
3.4	TEST DI RIPRODUCIBILITÀ.....	58
3.5	CARATTERIZZAZIONI DEI CATALIZZATORI .....	59
3.5.1	<i>Caratterizzazione XRD dei catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-X pre-reaazione</i> .....	59
3.5.2	<i>Caratterizzazione XRD dei catalizzatori CeO<sub>2</sub>-Mg-X pre-reaazione</i> .....	60
3.5.3	<i>Caratterizzazione XRD dei catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 post-reaazione</i> .....	61
3.5.4	<i>Caratterizzazione Raman sui catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5</i> .....	61
3.5.5	<i>Analisi H<sub>2</sub>-TPR dei catalizzatori dei catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5</i> ....	63
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>66</b>
	Appendice 1 .....	67
	Appendice 2 .....	70
	Bibliografia .....	71

## *Scopo della tesi*

La conversione del *n*-butano in buteni e in 1,3-butadiene ha ricevuto un notevole interesse da parte della ricerca scientifica. Gli idrocarburi insaturi C<sub>4</sub> (1-butene, 2-butene, isobutene e 1,3-butadiene) risultano essere tra gli intermedi più importanti dell'industria petrolchimica, in quanto vengono utilizzati per la produzione di chemicals e polimeri, che a loro volta vengono impiegati in una grande gamma di prodotti di consumo.

Nonostante la deidrogenazione ossidativa del butano è conosciuta da tanti anni, ad oggi, la maggior parte del 1,3-butadiene prodotto proviene dal processo di steam cracking della nafta. Tuttavia, l'incremento della domanda di mercato del butadiene ha reso il convenzionale processo di cracking meno favorevole, dirigendo l'interesse verso metodi di produzione diretta a partire dal *n*-butano.

Una via possibile per produrre buteni è la deidrogenazione del *n*-butano, la quale si divide in due categorie: deidrogenazione non-ossidativa e deidrogenazione ossidativa (ODH). Il processo non-ossidativo possiede varie limitazioni legate alla natura endotermica della reazione, la quale comporta l'utilizzo di alte temperature per poter convertire il reagente; l'utilizzo di elevate temperature di reazione provoca la formazione di reazioni secondarie come il cracking termico, con conseguente deposizione di coke sulla superficie del catalizzatore, richiedendone così una continua rigenerazione. Il processo ossidativo, invece, rappresenta una promettente alternativa in quanto l'aggiunta di ossigeno alla miscela reagente sposta l'equilibrio di reazione nel lato dei prodotti, inoltre rendendo la reazione esotermica, risulta idealmente possibile convertire completamente il *n*-butano a temperature relativamente basse. Tuttavia, il processo ODH è ancora lontano da una possibile applicazione industriale a causa delle innumerevoli reazioni secondarie possibili, quali: ossidazioni consecutive, isomerizzazioni e cracking, le quali portano ad una diminuzione di selettività, soprattutto ad alti valori di conversione del *n*-butano. In questo progetto di tesi l'attenzione è stata posta sulla composizione dei catalizzatori per poter incrementare la selettività in buteni e 1,3-butadiene. In particolare, si è voluto introdurre vacanze di ossigeno all'interno dei reticoli cristallini di vari ossidi metallici, per poi studiarne l'effetto sull'attività e selettività nella reazione ODH del *n*-butano. Gli ossidi metallici selezionati (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>) sono stati sintetizzati con un procedimento di riduzione termica a 650 °C in presenza di un'atmosfera composta da H<sub>2</sub> al 5% in argon. Una volta individuato il catalizzatore più performante, si è andati ad

analizzare l'effetto della variazione delle concentrazioni delle vacanze di ossigeno sull'attività e selettività dei catalizzatori, modificando il rapporto molare di magnesio e ossido metallico utilizzato nella fase di sintesi del catalizzatore.

# 1. INTRODUZIONE

Gli idrocarburi insaturi C4 comprendono i Buteni (1 - butene, 2 - butene e isobutene) e il 1,3 -Butadiene. Essi sono tra i più importanti intermedi dell'industria petrolchimica in quanto vengono usati per la produzione di polimeri o chemicals, a loro volta utilizzati in una grande gamma di prodotti di consumo come componenti di automobili, materiali per elettrodomestici, indumenti, imballaggi e articoli casalinghi che forniscono grandi vantaggi alla società in campo economico, di sicurezza e di prestazioni. [1]

In particolare, l'idrocarburo a quattro atomi di carbonio che suscita più interesse a livello industriale ed economico è il butadiene, la cui domanda di mercato globale cresce con un incremento del 3% all'anno.

Il butadiene è una sostanza chimica gassosa ed incolore a temperatura ambiente, ritenuta pericolosa per la sua reattività chimica, infiammabilità e tossicità; tuttavia la sua struttura chimica semplice combinata con il suo basso peso molecolare (54,0916 g/mol) e l'elevata reattività chimica lo rendono un prestigioso building block per prodotti di consumo e industriali.

Il butadiene è utilizzato principalmente come monomero nella produzione di un'ampia gamma di polimeri e copolimeri.

Circa il 30% del 1,3- butadiene viene utilizzato per la produzione del copolimero SBR (stirene butadiene rubber) prodotto dalla polimerizzazione di stirene e butadiene.

L'utilizzo primario dell'SBR risiede nella fabbricazione di adesivi, cavi, rivestimenti per fili, sigillanti e tanti altri articoli in gomma come le soles delle scarpe.

Una quantità del 26% circa di 1,3- butadiene viene utilizzato per la produzione del 1,4-cis-polibutadiene (PB), materia prima per la produzione di pneumatici ed intermedio chimico delle resine termoplastiche ABS (acrilonitrile – butadiene – stirene); il PB può essere inoltre utilizzato come modificatore di impatto aumentando la capacità di un materiale di accettare un colpo o uno shock improvviso senza subire danni permanenti.

Il butadiene trova impiego nell'industria chimica anche per la produzione di esametildiammina (nonché la fonte primaria per la produzione del Nylon 6-6), gomma nitrile (utilizzata per fabbricare tubi flessibili, adesivi strutturali, guanti, calzature e componenti per automobili), cloroprene, SBS e SEBS (copolimeri a blocchi stirene-butadiene). [2] Nella Figura 1 vengono rappresentati i vari usi del 1,3-butadiene nell'industria chimica.

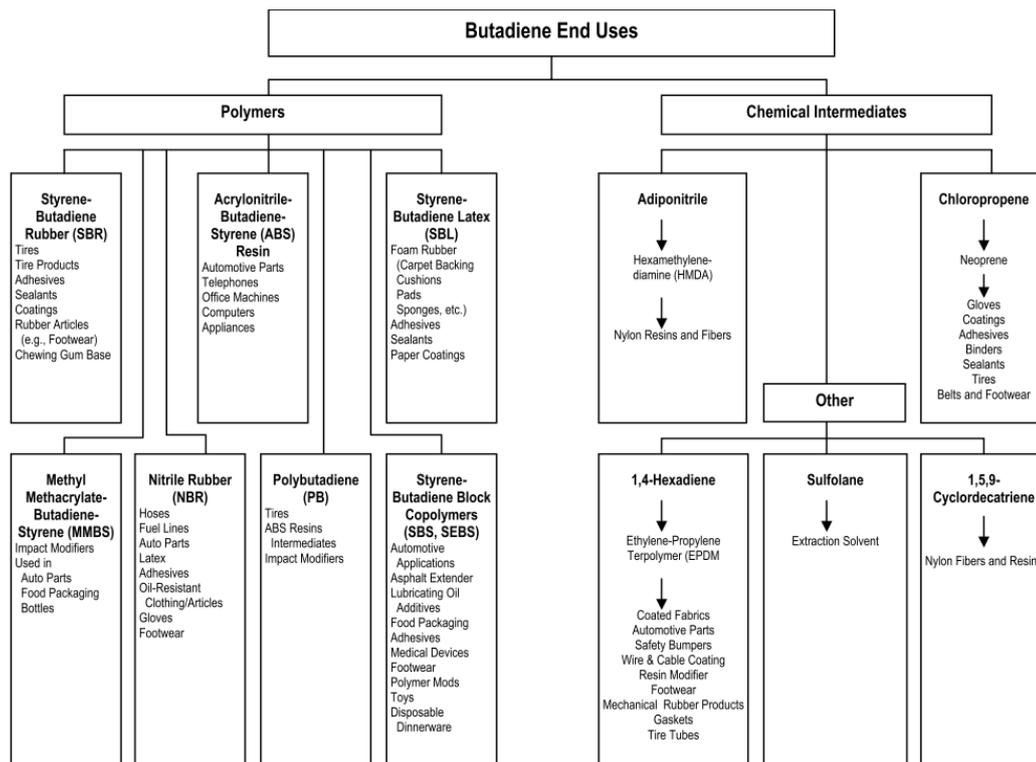


Figura 1 :Sommario dell'utilizzo del 1,3 butadiene nell'industria chimica

## 1.1 Produzione del Butadiene

Il butadiene viene comunemente prodotto mediante tre processi:

- Steam cracking della virgin nafta e successivo isolamento dalla frazione C4 mediante distillazione estrattiva;
- Deidrogenazione catalitica del *n*-butano;
- Deidrogenazione ossidativa del *n*-butano.

### 1.1.1 Produzione di butadiene dal processo di steam cracking della nafta

Oggiorno, circa il 90% della produzione mondiale di butadiene proviene dal processo di steam cracking della nafta [3]. Questo processo prevede la rottura delle molecole di idrocarburi paraffinici contenuti nella nafta, con ausilio del vapore acqueo e conseguente formazione di idrocarburi leggeri (C2 – C4) come etene, propene, butene e butadiene [4], i quali subiscono vari processi di recupero e purificazione.

La materia prima alimentata per il processo di steam cracking può essere costituita da una fase gas (etano e propano) o da una fase liquida (nafta e gasolio) [2].

Il processo di produzione di butadiene inizia in un forno di pirolisi all'interno del quale vengono alimentati nafta e vapore, entrambi riscaldati ad una temperatura compresa tra

790 °C e 830 °C. All'interno di questo range di temperatura avviene il processo di decomposizione termochimica dei materiali alimentati, producendo così idrogeno, etilene, propilene butadiene, benzene, toluene e altri sottoprodotti.

Dopo la sezione di quench in cui avviene lo spegnimento della reazione di pirolisi, il resto dell'impianto è dedicato alla fase di separazione e purificazione dei prodotti desiderati: distillazione, compressione, idrogenazione e trasferimento di calore.[5]

La miscela dei prodotti ottenuti, prevalentemente composta da idrogeno molecolare e idrocarburi C1-C4, viene sottoposta a distillazioni consecutive in cui le varie frazioni di idrocarburi vengono separate in base alle relative temperature di ebollizione.

Dalla prima colonna di distillazione vengono separati i componenti più volatili come il metano (C1) e idrogeno, che usciranno dalla corrente di testa della colonna, mentre la corrente di coda, in cui si ha una maggiore concentrazione di sostanze meno volatili, viene alimentata nella colonna di distillazione successiva.

Dalle correnti di testa uscenti dalla seconda e terza colonna di distillazione vengono recuperate le frazioni C2 e C3; lasciando per ultima la frazione di idrocarburi C4 in uscita dalla testa della quarta colonna di distillazione.

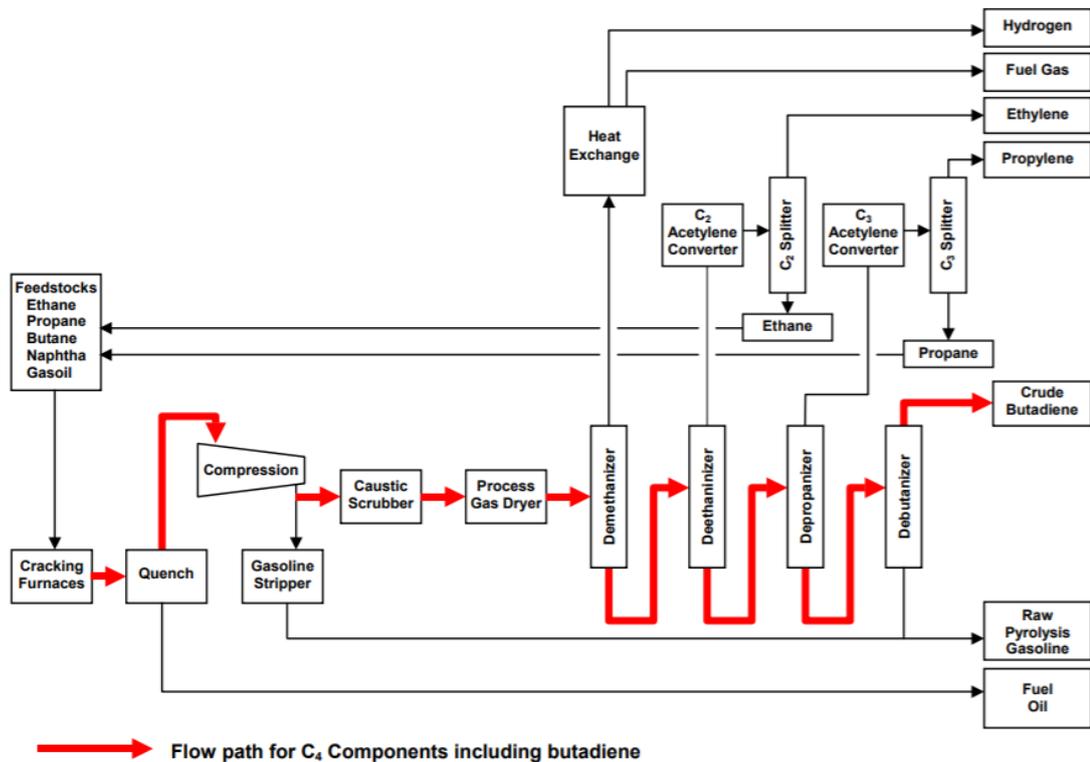


Figura 2: Rappresentazione schematica di un impianto di produzione di olefine ( da ACC Olefins ChemSTAR Panel – Butadiene Product stewardship Manual) [5]

### Purificazione del butadiene

Il butadiene grezzo ottenuto può essere utilizzato in diversi modi: come alimentazione nei forni di cracking (con o senza idrogenazione); idrogenato per produrre isobutilene e 1-butene o purificato a butadiene. Il butadiene viene purificato tramite distillazione estrattiva poiché i componenti presenti nel butadiene grezzo presentano temperature di ebollizione così vicine tra loro da non poter essere separati tramite una convenzionale distillazione.

Esistono diversi metodi di purificazione del butadiene greggio tra cui:

- Purificazione del butadiene tramite idrogenazione di acetilene e distillazione estrattiva;
- Estrazione e distillazione convenzionale usando n-metilpirrolidone acquoso (NMP);
- Estrazione con solvente dimetilformammide (DMF) non acquoso
- Separazione acquosa ed estrazione di acetonitrile.

Uno dei tipici processi di purificazione tramite distillazione estrattiva viene illustrato nella Figura 3 di seguito:

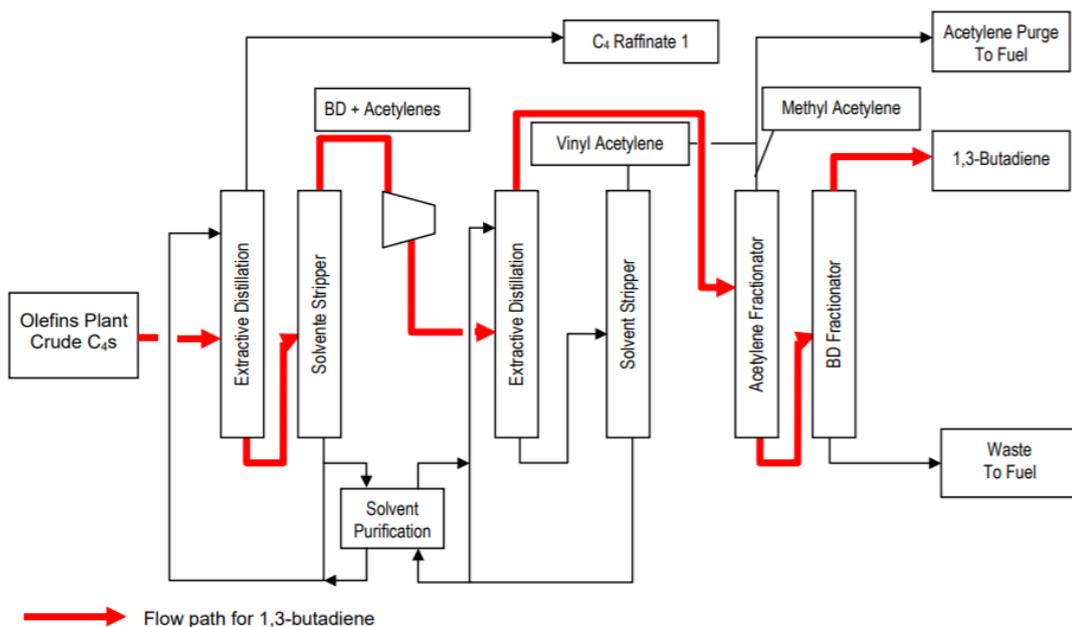


Figura 3: Rappresentazione grafica di un tipico processo di purificazione del butadiene tramite distillazione estrattiva[5]

Come mostrato nella Figura 3, il processo di purificazione del butadiene greggio è composto principalmente da quattro sezioni:

- Prima distillazione estrattiva;
- Seconda distillazione estrattiva;
- Purificazione del butadiene;
- Purificazione del solvente.

Nella prima colonna di distillazione estrattiva viene alimentata la frazione di idrocarburi C4 insieme al solvente DMF.

I componenti più leggeri e meno solubili (come ad esempio il butano e il butene) escono dalla testa della colonna come prodotti puri, mentre in coda alla colonna rimangono gli altri componenti più solubili come il butadiene e gli acetileni, i quali vengono mandati in una colonna di stripper per essere separati dal solvente che verrà poi recuperato e rimandato alla prima colonna di distillazione.

Nel secondo step del processo, la corrente di butadiene e acetilene (proveniente dalla prima sezione di distillazione estrattiva) viene separata in due frazioni utilizzando il DMF come solvente: la frazione di testa ricca in butadiene (con tracce di metil-acetilene) viene mandata alla sezione di purificazione di butadiene composta da due colonne di distillazione in serie tra loro, con lo scopo di rimuovere le ultime tracce di acetilene rimaste.

La frazione in coda, invece, viene mandata ad una colonna di stripper in cui l'acetilene di vinile viene separato dal solvente e utilizzato come combustibile. [5]

Con questo processo di purificazione, il butadiene viene separato dagli altri componenti con una purezza maggiore del 99.5%.

### ***1.1.2 Deidrogenazione catalitica diretta***

Il processo di steam cracking, nonostante sia il metodo predominante per la produzione di butadiene, possiede molteplici limiti.

Il butadiene viene co-prodotto insieme a consistenti quantità di etilene, propilene e isobutene, comportando inevitabilmente numerosi passaggi operativi addizionali di separazione. [3] Inoltre, questo processo utilizza alte temperature di reazione, le quali richiedono un alto consumo di energia traslato in alti costi. [6] Per questi motivi, i ricercatori scientifici hanno posto l'attenzione su processi alternativi, come la diretta deidrogenazione dell'*n*-butano. [7]

Le reazioni di deidrogenazione di molecole idrocarburiche comportano la rottura di due legami C-H, con una simultanea formazione di una molecola di idrogeno H<sub>2</sub> e di una molecola contenente uno o più doppi legami C=C.

La deidrogenazione catalitica di paraffine per la produzione di olefine è utilizzata già dalla fine del 1930 [8], in cui veniva effettuata con catalizzatori a base di allumina e cromo, generando così buteni, successivamente dimerizzati e idrogenati.

Tramite l'utilizzo di catalizzatori solidi di acido fosforico, le paraffine venivano deidrogenate per ottenere ottani, utilizzati come carburanti per aviazione.[9]

Successivamente, il processo di deidrogenazione catalizzato da cromo-allumina venne ulteriormente sviluppato e commercializzato dallo scienziato Houdry, diventando poi noto come processo Catadiene<sup>TM</sup>. Ad oggi, sono cinque i processi industriali brevettati per la deidrogenazione di paraffine leggere.[10]

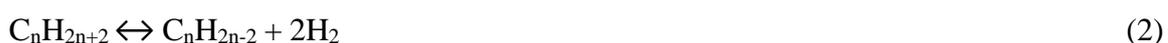
I due processi più importanti su cui verrà posta l'attenzione in questo elaborato, sono il processo Catofin e il processo Oleflex descritti di seguito.

Il processo Catofin è generalmente composto da 5-8 reattori adiabatici a letto fisso posti in parallelo contenenti un catalizzatore a base di cromo-allumina, come nel processo Catadiene su cui questo si basa. Il processo Catofin utilizza condizioni operative selezionate e ottimizzate per la complessa relazione tra conversione, selettività e consumo energetico caratteristico della reazione di deidrogenazione. In particolare, viene utilizzata una temperatura di esercizio di 600 °C circa e una pressione compresa tra 0.2 bar e 0.5 bar.[11]

Ogni reattore lavora in continuo producendo un flusso costante di prodotti, alternando cicli di deidrogenazione, rigenerazione e passaggi di eliminazione. La fase di deidrogenazione, che avviene ciclicamente nei reattori, ha una durata che dipende dal contenuto di calore nel letto catalitico, il quale diminuisce rapidamente a causa della natura fortemente endotermica della reazione. Una parte del calore richiesto dalla reazione viene fornito nei reattori preriscaldando l'alimentazione di reazione. Il calore addizionale proviene dal processo di rigenerazione del catalizzatore avvelenato dalla deposizione del coke.

Il catalizzatore a base di allumina ha un tempo di vita di 2-3 anni, la progressiva perdita di attività nel tempo viene contrastata da un graduale aumento di temperatura per poter consentire un'attività catalitica il più costante possibile. [12]

I due possibili meccanismi di deidrogenazione diretta sono rappresentati dai seguenti equilibri di reazione:



Per gli alcani leggeri (da C2 a C4), la termodinamica della reazione (1) è tale che l'alcano è favorito dall'equilibrio quando si trova a basse temperature e a pressione atmosferica. Essendo la reazione di natura endotermica (per il *n*-butano il  $\Delta H_r = 134$  kJ/mol) per poter

spostare l'equilibrio di reazione nel lato del prodotto, le reazioni devono essere condotte a temperature relativamente elevate (fino ai 650 °C). [13] In Figura 4 viene rappresentato graficamente l'andamento della conversione di equilibrio in funzione della temperatura di reazione.

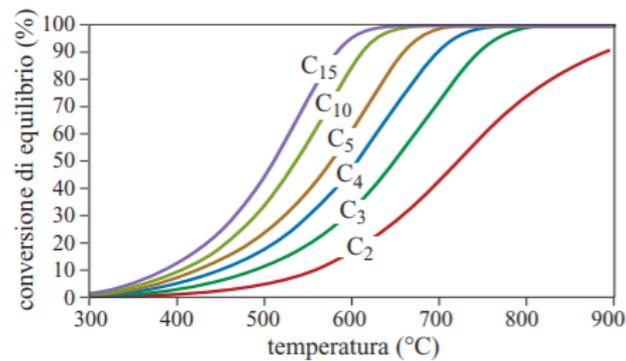


Figura 4 Andamento della conversione di equilibrio in funzione della temperatura di reazione a pressione atmosferica [14]

L'utilizzo di alte temperature nella deidrogenazione catalitica presenta diversi svantaggi, come la difficoltà nel controllare le reazioni secondarie indesiderate che riducono la selettività (il cracking degli idrocarburi comporta la rottura delle catene idrocarburiche con conseguente formazione di coke che si deposita sul catalizzatore avvelenandolo), richiedendo così uno step aggiuntivo per la rigenerazione del catalizzatore [15] [16]. Nella Figura 5 viene riportato uno schema che mostra le possibili reazioni secondarie durante la deidrogenazione dell'isobutano.

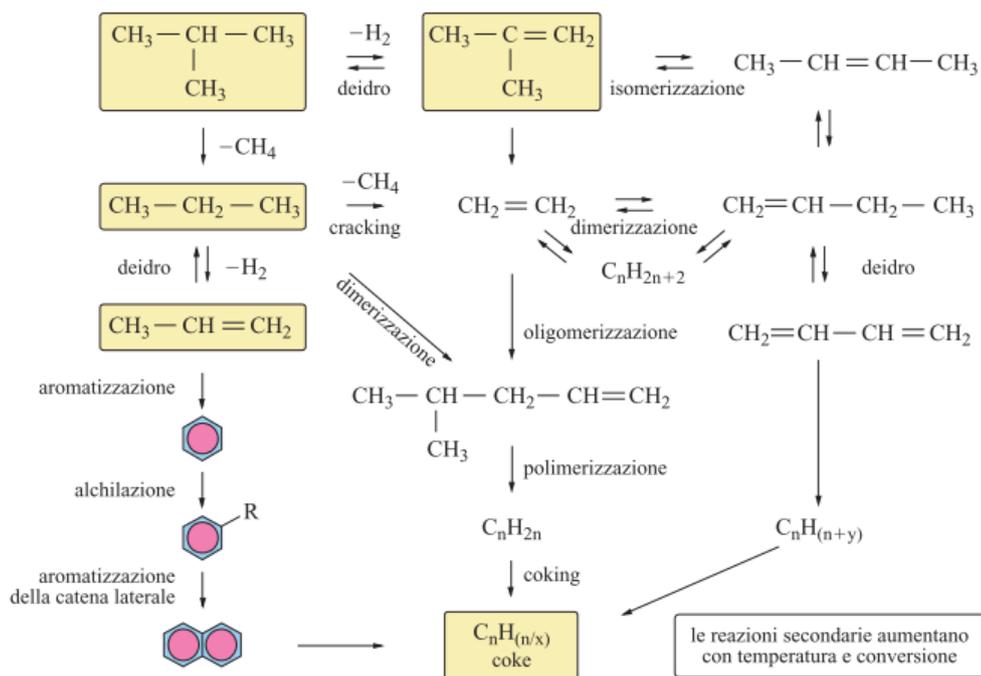


Figura 5 Reazioni secondarie a partire dalla deidrogenazione dell'isobutano [14]

Un esempio specifico sono i catalizzatori di cromo-allumina, di cui si è parlato all'inizio di questo paragrafo, che richiedono la rigenerazione dopo pochi minuti di funzionamento [17].

Un altro svantaggio, correlato alla natura altamente endotermica della reazione, è la necessità di fornire calore, che può, in parte, essere ottenuto bruciando il coke durante il processo di rigenerazione del catalizzatore. Inoltre, essendo il numero totale di molecole nel lato dei prodotti maggiore del numero di molecole nel lato reagenti, sono richieste alte pressioni di esercizio.

### 1.1.3 Sistemi catalitici utilizzati per la deidrogenazione diretta

I catalizzatori impiegati a livello industriale per le reazioni di deidrogenazione diretta sono principalmente suddivisibili in tre categorie: metalli appartenenti all'ottavo gruppo (uno dei maggiormente utilizzati è il platino), ossidi di cromo e ossidi di ferro, tutti supportati (generalmente su allumina) con aggiunta di promotori (principalmente stagno). [18]

Fin dall'inizio degli anni '30, i catalizzatori principalmente utilizzati per la deidrogenazione di *n*-butano a butene erano Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [19][20]

- C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La fase attiva del catalizzatore è costituita dalle specie Cr<sup>3+</sup>, che durante i processi di calcinazione viene ossidato a Cr<sup>6+</sup> il quale necessita una riduzione successiva per poter

riattivare il catalizzatore; inoltre, il cromo nel suo stato di ossidazione +6 risulta essere altamente cancerogeno. Questa categoria di catalizzatori viene disattivata irreversibilmente durante la fase di combustione del coke a causa della formazione della specie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (vedi Figura 6). Per far fronte a questo problema, si utilizzano droganti come metalli alcalini (cesio, rubidio e potassio), silicio e stagno per diminuire l'interazione tra il supporto e l'ossido di cromo.

In particolare, i metalli alcalini vengono addizionati per il duplice effetto di limitare l'acidità del supporto che promuove le reazioni indesiderate di cracking e isomerizzazione, evitando così una diminuzione della selettività e deposizione di coke sulla superficie del catalizzatore. [21][20][22]

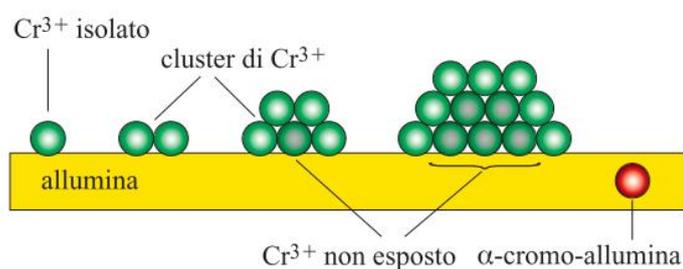


Figura 6 Illustrazione grafica dei catalizzatori  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [14]

Come già accennato nel paragrafo 1.1.1, il processo Catofin utilizza i catalizzatori a base di cromo, impiegando reattori a letto fisso in parallelo con cicli di rigenerazione alternati in cui, mentre in un reattore avviene la reazione, nel reattore successivo avviene il processo di rimozione di coke. È necessario operare con sistemi in parallelo poiché l'avvelenamento del catalizzatore avviene in tempi molto rapidi a causa delle condizioni di reazione utilizzate.[23]

#### - Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

I catalizzatori al platino, rispetto ai catalizzatori a base di cromo, risultano essere meno attivi nella formazione di sottoprodotti ad alto peso molecolare.

I siti attivi di questo catalizzatore sono quelli del platino, lo stagno funge da promotore formando soluzioni solide e leghe che modificano lo stato elettronico della fase attiva. L'elemento stagno, essendo un elemento elettron-donatore, permette il riempimento della banda di valenza 5d vuota del platino; è sufficiente aggiungere una quantità atomica del 15% di stagno, rispetto alla quantità di platino, per riempire completamente le lacune della banda 5d del Pt.

Il promotore di Sn agisce anche migliorando la stabilità del catalizzatore in quanto, la minor interazione tra idrocarburo e platino si traduce in una diminuzione di adsorbimento tra i precursori del coke che, quindi, migrano sulla superficie del supporto lasciando disponibili i siti attivi del catalizzatore per la reazione di deidrogenazione, aumentando così la selettività della reazione.

Le proprietà principali del supporto, che influenzano le caratteristiche dei catalizzatori al platino, sono: l'acidità superficiale, la stabilità intrinseca, l'interazione chimica con i promotori e la distribuzione della dimensione dei pori (i pori sono preferiti di diametro elevato per evitare che vengano occlusi velocemente dal coke che si deposita).

I supporti di allumina necessitano la presenza di promotori alcalini (come cesio, litio e potassio) per minimizzare le proprietà acide del sistema catalitico, responsabile della diminuzione di selettività e dei cicli di vita del catalizzatore.

A livello industriale, i catalizzatori Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vengono utilizzati nel processo STAR (rappresentato in Figura 7), il quale utilizza reattori a letto fisso in parallelo (fino a 8 reattori), in cui il catalizzatore è contenuto in tubi posti all'interno di un forno.

All'interno dei reattori viene co-alimentato vapore per dare luogo alla reazione di gassificazione (di natura esotermica), che agisce sia rallentando il processo di deposizione del coke, che fornendo il calore necessario per condurre la reazione di deidrogenazione (di natura endotermica). Il vapore aggiunto consente, inoltre, di aumentare la forza motrice della reazione, riuscendo così a mantenere pressioni elevate che aiutano a diminuire i costi operativi e a diminuire i problemi di sicurezza (alte pressioni evitano l'entrata di aria dall'esterno).[24][25][26]

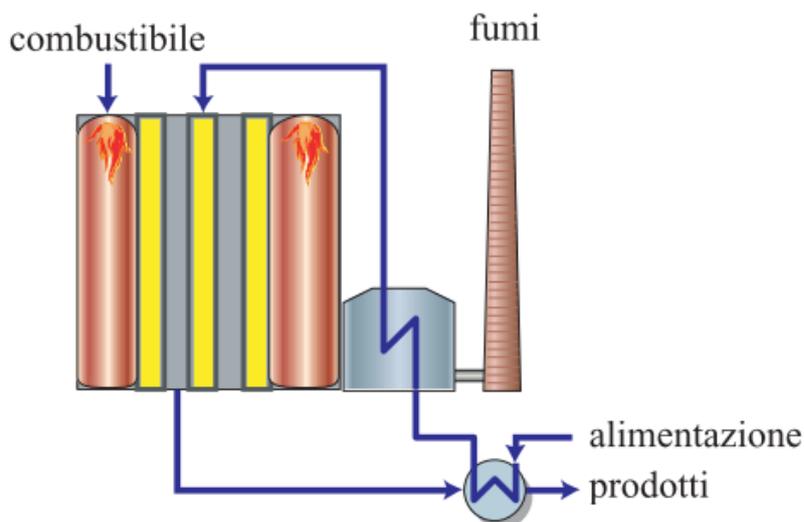


Figura 7 Rappresentazione tecnologia STAR[14]

Un altro processo che utilizza i catalizzatori Pt-Sn è la tecnologia Oleflex, in cui la deidrogenazione del *n*-butano avviene all'interno di quattro reattori adiabatici a letto mobile in serie; all'interno di un quinto reattore avviene la rigenerazione del catalizzatore successivamente rialimentato al primo reattore.[21]

I catalizzatori Pt-Sn in questo processo sono soggetti a disattivazione per sinterizzazione irreversibile e per avvelenamento, tuttavia il tempo di vita è relativamente lungo poiché il catalizzatore riesce a mantenere una discreta attività anche in presenza di piccole quantità di carbone depositati.

## 1.2 Deidrogenazione ossidativa ODH

Nonostante i metodi di produzione descritti nei paragrafi precedenti siano i principali, posseggono alcuni limiti in disaccordo con le crescenti problematiche ambientali che affliggono la società moderna, quali elevate temperature di reazione e utilizzo di materie prime di origine fossile. Per queste ragioni la ricerca scientifica si sta dirigendo verso lo sviluppo di tecnologie di produzione più pulite, più sicure e sostenibili, valutando gli aspetti ambientali, economici e sociali. A questo proposito, la reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano (ODH) è una via di sintesi alternativa.



L'aggiunta di ossigeno (generalmente aria) porta alla formazione di acqua, coprodotto estremamente stabile, e rende il processo esotermico rendendolo quindi più favorevole dal punto di vista termodinamico. In linea di principio, è possibile ottenere una completa conversione del reagente a basse temperature e alte pressioni, guadagnando così grandi vantaggi dal punto di vista economico e di processo. [17][27]

La disattivazione del catalizzatore, oltre ad essere limitata dalle basse temperature di processo richieste, è ulteriormente ridotta dalla possibile rimozione del coke e dei suoi precursori da parte dell'ossigeno.

Nonostante i molteplici vantaggi, la reazione di ODH presenta alcuni limiti tipici dei processi di ossidazione catalitica: a causa della natura esotermica della reazione, sono richieste maggiori attenzioni riguardo la sicurezza dell'impianto, in quanto alcuni intervalli di composizione della miscela alimentata possono essere esplosivi.

Nelle condizioni di reazione, i prodotti devono essere sufficientemente stabili per poter essere separati e rimossi dalla corrente in uscita dal reattore prima che si decompongano o subiscano reazioni consecutive indesiderate.

Come già detto, la fonte di ossigeno generalmente utilizzata nella reazione di ODH è l'aria (circa 21% ossigeno e 78% azoto) prelevata direttamente dall'atmosfera.

L'azoto alimentato agisce come diluente nella miscela di reazione, aiutando a rimuovere, in maniera parziale, il calore generato dalla conversione dei reagenti. Essendo l'azoto un gas inerte, nel corso della reazione non viene convertito, è perciò necessario separarlo a valle del reattore andando ad implementare i costi di separazione.

La possibilità di far reagire il butano (e in generale gli alcani leggeri) con ossigeno puro permette sì di risparmiare i costi separazione del diluente, ma comporta una diminuzione della flessibilità del processo in quanto rinuncia ai benefici della rimozione del calore da parte dell'inerte.[28][29]

Come già accennato, le miscele butano-ossigeno possono essere infiammabili in alcuni intervalli di composizione; è quindi importante definire le condizioni di reazione in termini di concentrazione di ossigeno, temperatura e pressione per poter rimanere all'esterno della regione di infiammabilità durante l'intero processo.

Nella Figura 8 è rappresentato il diagramma di infiammabilità che delimita l'intervallo di concentrazione percentuale massima e minima (limite superiore di infiammabilità  $L_S$  e limite inferiore di infiammabilità  $L_I$ ) di combustibile (butano) e comburente (aria), tra i quali può avvenire infiammabilità. La campana di infiammabilità è inoltre influenzata dal valore di temperatura che provoca un aumento di  $L_S$  e una diminuzione di  $L_I$ , e dal valore di pressione che allarga questi limiti, in quanto rende gli urti tra le molecole più frequenti.

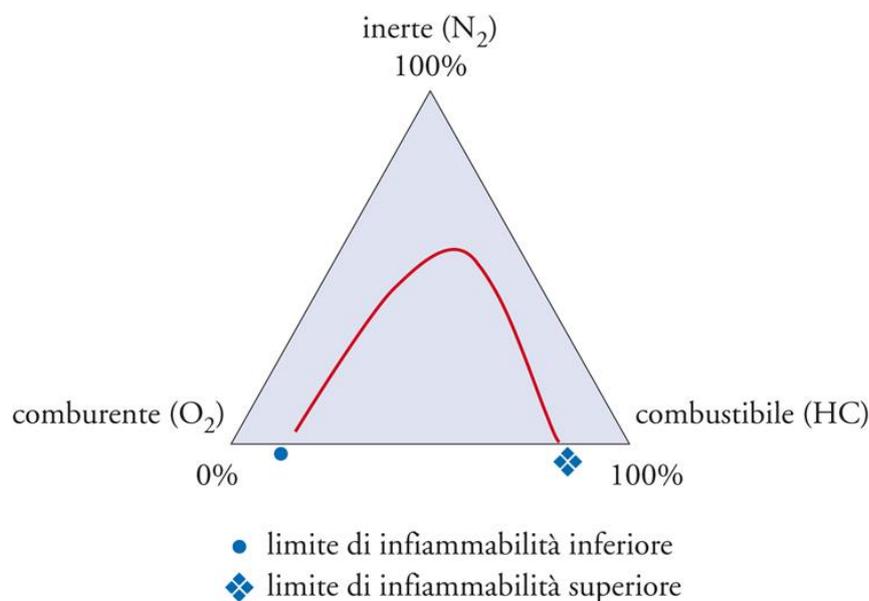


Figura 8 Campana di infiammabilità

Un'altra difficoltà risiede nel fatto che vi sono innumerevoli reazioni collaterali, che portano a prodotti secondari spesso termodinamicamente più favorevoli rispetto alla reazione di ODH desiderata [30] [31].

Una possibile soluzione a tale problema potrebbe essere quella di operare a bassi livelli di conversione, aumentando così i valori di selettività, richiedendo però processi addizionali di separazione e riciclo.

Potrebbero essere utilizzati anche altri agenti di deidrogenazione al posto dell'ossigeno, come ad esempio composti di bromo, zolfo o iodio; tuttavia, la commercializzazione di questi processi è stata ostacolata dalla natura corrosiva dei prodotti di reazione con conseguenti problematiche di tipo ambientali, oltre all'elevato costo dello iodio [32].

L'ossigeno molecolare risulta quindi essere senza dubbio l'ossidante più vantaggioso per applicazioni industriali grazie al suo basso prezzo e ai limitati problemi ambientali.

### ***1.2.1 Sistemi catalitici utilizzati nella reazione ODH del n-Butano***

I primi studi catalitici effettuati sulla reazione ODH del *n*-butano furono eseguiti con il molibdato di cobalto, con cui si scoprì che la produzione di butadiene era maggiormente favorita da parte della deidrogenazione ossidativa e non per semplice deidrogenazione.

La maggior parte dei sistemi catalitici utilizzati nella ODH del *n*-butano sono non supportati.

In letteratura sono stati riscontrati molteplici studi effettuati con catalizzatori V-Mg-O e catalizzatori di molibdato di nichel [33]. Per quanto riguarda le migliori prestazioni ottenute, emergono gli ossidi di vanadio e gli ossidi contenenti nichel. [34][35]

Altri sistemi catalitici non supportati ampiamente utilizzati sono zeoliti contenenti metalli di transizione e ossidi misti di Fe-Zn.[36]

Nella deidrogenazione ossidativa del *n*-butano sono stati utilizzati anche sistemi catalitici contenenti nichel e/o vanadio supportati da silice o allumina. Come supporti sono utilizzati anche ceramiche monolitiche impregnate da metalli nobili.[37][38] In questi sistemi, l'interazione tra la fase attiva e il supporto influenza fortemente i risultati catalitici, in particolare uno dei fattori più importanti del supporto è il carattere acido-base.

Un altro sistema che recentemente ha suscitato grande interesse è il catalizzatore  $\text{MgMoO}_4$  drogato con  $\text{Cs}_2\text{O}$  supportato su  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  impiegati nella ossidazione anaerobica del butano. Questo sistema utilizza l'ossigeno attivo disponibile nel solido con successiva rigenerazione del catalizzatore tramite l'utilizzo di letti catalitici mobili o fluidizzati.

L'utilizzo di reattori a membrana (IMRs) è più recente, si tratta di reattori contenenti una membrana di ceramica inerte che permette una distribuzione controllata di ossigeno, contenente catalizzatori V-Mg-O; nella maggior parte delle condizioni studiate, questa tipologia di reattori si è dimostrata più efficiente dei tradizionali FBRs (Fixed Bed Reactors) oltre che più stabili e sicuri. Utilizzando reattori a membrana inerte con differenti alimentazioni, si ottengono valori di conversione del butano elevate accompagnate da alti valori di selettività.

Con l'intento di migliorare le prestazioni catalitiche nella reazione ODH del *n*-butano sono stati studiati vari promotori, come ad esempio il potassio all'interno di catalizzatori Ni/Sn/P/O o il cesio all'interno di  $\text{V}_2\text{O}_5$  o  $\text{MgMoO}_4$ .

Risultati promettenti per la produzione di butadiene sono stati ottenuti utilizzando elementi alcalino-terrosi come promotori o, in alternativa, metalli alcalini su catalizzatore di molibdato di nichel.[13]

### ***1.2.2 Conversione e selettività nella reazione ODH del n-butano***

Il *n*-butano, rispetto agli alcani più leggeri, ha un maggior numero di atomi di carbonio secondari i quali lo rendono più attivo nei confronti dell'ossigeno gassoso, per questo motivo richiede temperature di reazione più moderate.

Tra i vari prodotti ottenuti quelli di interesse sono buteni e 1,3-butadiene. I prodotti secondari ottenuti, come effetto collaterale della forte esotermicità della reazione (che

porta a successive ossidazioni indesiderate anch'esse esotermiche), sono sia prodotti organici ossigenati (acidi, chetoni o aldeidi) che ossidi di carbonio (CO e CO<sub>2</sub>).

Oltre ai problemi di natura economica, l'interesse a mantenere elevato il valore di selettività nei prodotti desiderati è correlato al pericolo di formazione di punti caldi all'interno del sistema di reazione, poiché, come già detto, la formazione di ossidi di carbonio provoca successive reazioni altamente esotermiche; esistono inoltre varie problematiche ambientali legate alla formazione di prodotti organici pericolosi.

Quando si lavora a bassa conversione di butano, la selettività nell'ODH aumenta poiché la formazione di prodotti di degradazione deriva principalmente dall'attività degli alcheni ottenuti come prodotti. La maggiore attività degli alcheni è dovuta alla forza di legame C-H che risulta essere maggiore nei reagenti rispetto la forza di legame C-H presenti nei prodotti, un esempio è il butene che ha forza di legame C-H pari a 345,2 kJ/mol [39].

Gli studiosi Batiot e Hodnett hanno investigato su possibili relazioni tra le strutture dei reagenti e quelle dei prodotti di ossidazione. Una correlazione interessante osservata dai due autori è correlata all'entalpia di dissociazione del legame C-H o C-C ( $D^{\circ}H_{C-H}$ ):

se  $D^{\circ}H_{C-H}(\text{reagenti}) - D^{\circ}H_{C-H}(\text{prodotto})$  è inferiore a 30 kJ/mol, allora si ottengono selettività elevate a qualsiasi valore di conversione, se invece la differenza è maggiore di 70 kJ/mol, si ottengono sempre selettività basse.

Nella deidrogenazione ossidativa del *n*-butano ci si trova in una situazione intermedia poiché la differenza di  $D^{\circ}H_{C-H}$  tra reagenti e prodotto è di 45,6 kJ/mol, e quindi le selettività variano tra 0% e 100% in funzione della conversione.

Con i dati trovati in letteratura, ottenuti tramite l'utilizzo di differenti sistemi catalitici, si osserva un limite massimo di selettività pari al 55% circa quando la conversione supera il 20%, per valori di conversione inferiore, invece, la selettività raggiunge valori fino al 100%. [40] (Figura 9)

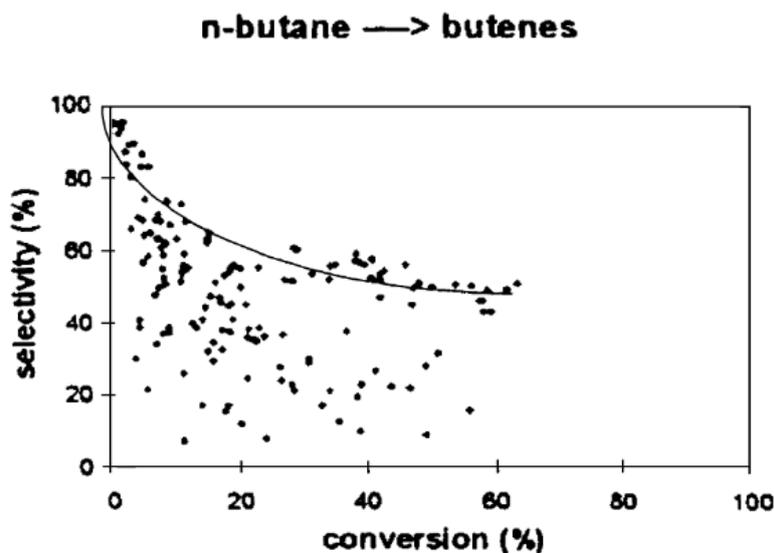


Figura 9 Andamento della selettività in buteni in funzione della conversione dell'*n*-butano nella reazione ODH [40]

### 1.2.3 Ruolo dei catalizzatori a base di ossidi metallici nelle reazioni ODH

La reazione di deidrogenazione ossidativa di alcani viene utilizzata come processo alternativo al processo di deidrogenazione catalitica in quanto è in grado di superare i limiti legati alla termodinamica presenti nel processo di deidrogenazione diretta.[41][42]

Tuttavia, gli alcheni ottenuti risultano essere più reattivi dei loro precursori e tendono quindi a subire ulteriori reazioni che portano alla formazione di sottoprodotti indesiderati, tra cui i  $\text{CO}_x$ .

L'utilizzo dell'ossigeno molecolare, come reagente ossidante, complica i parametri di reazione, in quanto le specie attivate di ossigeno elettrofilo tendono ad attaccare tutte quelle molecole che presentano alta densità elettronica, come ad esempio il doppio legame di un alchene, portando alla formazione di specie epossidiche o perossidiche che, conseguentemente, subiscono reazione di combustione formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [43].

È stato dimostrato che gli ossidi metallici hanno diversi modi di attivare l'ossigeno molecolare e che la capacità dell'ossido metallico di chemisorbire  $\text{O}_2$  influenza la sua attivazione.

I fattori che giocano il ruolo più importante nell'abilità di attivazione dell'ossigeno da parte degli ossidi metallici sono: il potenziale di riduzione, l'acidità superficiale e le proprietà elettroniche dell'ossido.

Modificando opportunamente l'ossido metallico, ad esempio introducendo elementi difettivi all'interno del reticolo cristallino o utilizzando promotori e/o supporti, è possibile diminuire la selettività nei prodotti termodinamicamente più favoriti ma indesiderati.

A seguito di molteplici studi, è stato dimostrato che la reazione di deidrogenazione ossidativa delle paraffine debba possedere sia un potenziale di riduzione che di ossidazione; per questo motivo questo processo viene usualmente catalizzato da ossidi di metalli di transizione.

Per poter comprendere i meccanismi di reazione, è importante comprendere in che modo i catalizzatori a base di ossidi di metalli di transizione influenzino la selettività in  $\text{CO}_x$ . Il fattore che maggiormente contribuisce all'aumento di selettività utilizzando catalizzatori a base di ossidi metallici, è la capacità che questi hanno di riossidarsi al loro stato di ossidazione più alto (e più stabile) durante la reazione; questo meccanismo di ri-ossidazione è differente per ogni ossido metallico.

Il ricercatore Carley ha dimostrato che l'ossigeno molecolare dissociato può formare diversi stati anionici sulla superficie di un ossido metallico, prima di formare la specie nucleofila  $\text{O}^{2-}$  nel reticolo. È stato inoltre scoperto che quando l'ossigeno molecolare viene utilizzato come ossidante nelle ODH, gli ossigeni elettrofilici portano alla formazione di complessi alchene-ossigeno, responsabili della formazione delle specie  $\text{CO}_x$ .

L'attivazione dell'alcano avviene tramite la formazione di un radicale alchilico che ha un'elevata propensione a reagire con le specie elettrofile dell'ossigeno per formare specie ossigenate che portano rapidamente alla formazione di  $\text{CO}_x$ .

I metalli come Ti hanno la capacità di formare ioni con diversi stati di ossidazione, riuscendo a formare ossidi con stechiometria variabile che gli conferiscono caratteristiche di ossidazione parziale uniche.

Gli ossidi metallici che si riducono più facilmente mostrano una selettività più alta verso  $\text{CO}_x$ ; questo avviene grazie alla formazione di una superficie parzialmente ridotta che genera una popolazione più elevata di specie elettrofile in superficie. Questa osservazione suggerisce che maggiore è l'acidità superficiale del catalizzatore, maggiore è il tempo di permanenza dei reagenti sulla superficie dell'ossido metallico, portando così a ossidazioni consecutive indesiderate.

Tuttavia, come mostrato nella Figura 10, questo andamento non è stato riscontrato per tutti gli ossidi metallici:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  non mostrano correlazioni tra selettività e acidità superficiale; questo significa che per questi ossidi l'attività e la selettività sono influenzati da altri parametri come ad esempio le loro capacità redox.[44]

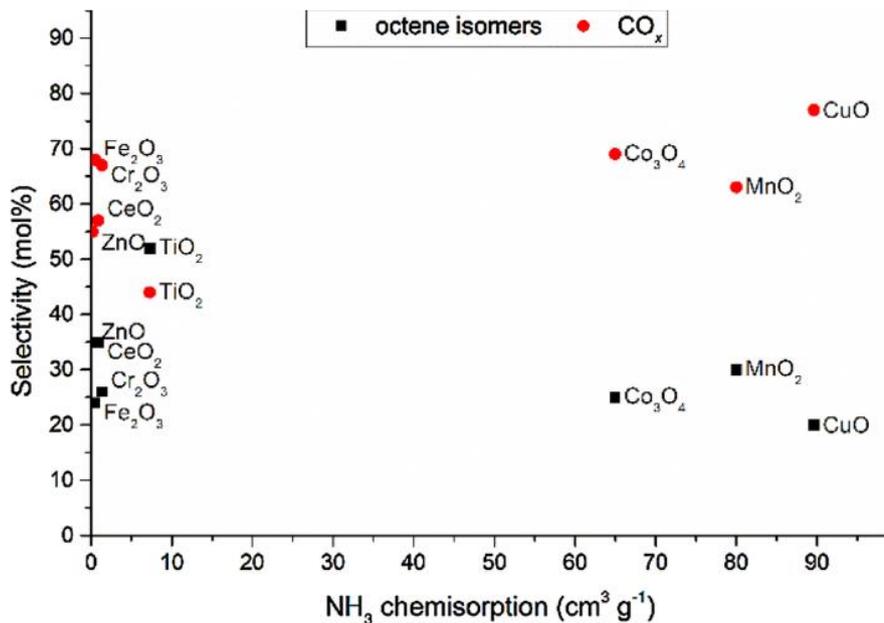


Figura 10 Selettività degli isomeri dell'ottene e dei CO<sub>x</sub> in funzione dell'adsorbimento di NH<sub>3</sub> da parte dell'ossido metallico (direttamente proporzionale all'acidità superficiale)[44]

Un'altra correlazione utile alla comprensione dei meccanismi che influenzano attività e selettività delle reazioni ODH è correlata all'energia di band gap di un ossido metallico. È stato dimostrato che la velocità della reazione aumenta al diminuire del band gap energetico del catalizzatore, mentre la selettività in CO<sub>x</sub> diminuisce in funzione della crescente band gap energetica degli ossidi metallici. Questo è probabilmente dovuto al fatto che la diminuzione energetica porta ad un aumento di velocità di attivazione di ossigeno molecolare che, conseguentemente, porta ad una elevata densità di ossigeno elettrofilo sulla superficie.

### 1.3 Difetti puntuali

In un cristallo perfetto, tutti gli atomi dovrebbero trovarsi nella loro posizione reticolare corretta, questa situazione si verifica soltanto alla temperatura dello zero assoluto (0 K). Al di sopra degli 0 K, si generano difetti all'interno della struttura reticolare di un cristallo. Questi difetti possono essere estesi, come dislocazioni o difetti di grano, da cui ne dipende molto la resistenza di un materiale, oppure possono essere difetti puntuali, ovvero generate in una posizione atomica isolata. I difetti puntuali possono essere dovuti alla presenza di un atomo estraneo in un determinato sito, o ad una vacanza in cui normalmente ci si aspetterebbe di trovare posizionato un atomo.

I difetti si dividono in due categorie principali: difetti intrinseci, che sono parte integrante del cristallo, chiamati anche difetti stechiometrici in quanto non cambiano la loro composizione complessiva, e difetti estrinseci, che si creano quando un atomo estraneo viene inserito nel reticolo.

### 1.3.1 Difetti intrinseci

I difetti intrinseci possono a loro volta essere suddivisi in due differenti categorie: difetti di Schottky (che consistono in vacanze all'interno del reticolo) e difetti di Frenkel (in cui le vacanze sono create da un atomo o da uno ione che si sposta in una posizione interstiziale).

Per un solido di tipo MX, i difetti di Schottky consistono in una coppia di siti vacanti: una vacanza anionica e una vacanza cationica (vedi Figura 11).

Un difetto di Schottky per un materiale di tipo  $\text{MX}_2$  sarà costituito da una vacanza cationica  $\text{M}^{2+}$  e da due vacanze anioniche  $\text{X}^-$ , in modo da avere un bilanciamento delle cariche elettriche.

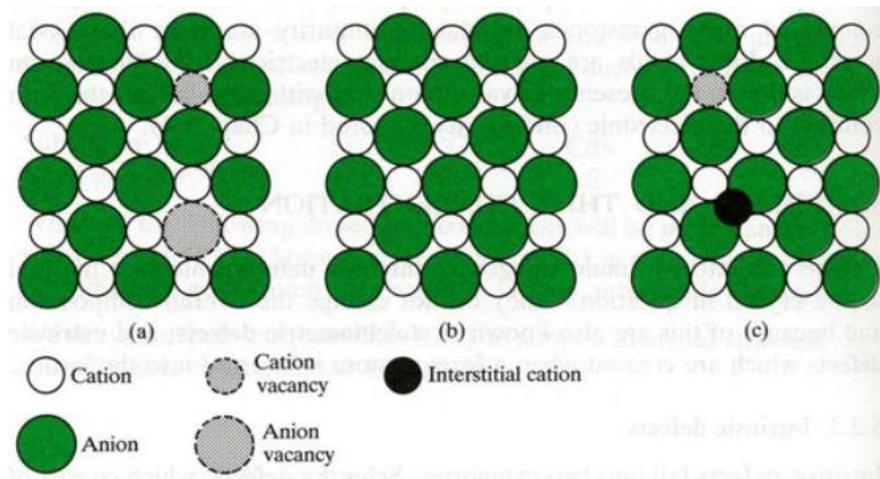


Figura 11 Rappresentazione schematica di difetti puntuali intrinseci all'interno di un cristallo di tipo MX: difetti di Schottky, (a), Cristallo perfetto (b), difetti di Frenkel (c)

Questi difetti sono generalmente riscontrabili in campioni con stechiometria 1 : 1, esempi di cristalli possono essere: NaCl, ZnS e CsCl.

Un difetto di tipo Frenkel, invece, generalmente si verifica in un sottoreticolo di un cristallo e consiste nel movimento di un atomo o un anione da una posizione interstiziale all'altra, creando così vacanze.

Questi tipi di difetti sono creati più comunemente dal movimento di un catione piuttosto che dal movimento di un anione, poichè gli anioni hanno generalmente dimensioni

maggiori dei cationi, per tanto è più difficile per un anione entrare in un sito interstiziale a basso numero di coordinazione.

La formazione di difetti all'interno di un reticolo è un processo endotermico. Nonostante la formazione di difetti costi energia, essi si formano nei cristalli anche a basse temperature, grazie al guadagno di entropia.

L'entalpia di formazione dei difetti è quindi bilanciata dal guadagno di entropia tale che, all'equilibrio, la variazione complessiva di energia libera di Gibbs del cristallo dovuta alla formazione del difetto è uguale a zero, secondo l'equazione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Questo significa che, a qualsiasi intervallo di temperatura, all'interno del reticolo di un cristallo ci sarà una quantità di difetti di equilibrio.

Il numero dei difetti di Schottky in un cristallo di tipo MX è calcolato mediante la seguente equazione:

$$n_s \approx N \exp \frac{-\Delta H_s}{2kT} \quad (5)$$

in cui,  $n_s$  è il numero di difetti di Schottky per unità di volume alla temperatura T (K), in un cristallo con N siti cationici e N siti anionici per unità di volume e  $\Delta H_s$  è l'entalpia richiesta per formare un difetto.

## 1.4 Vacanze di ossigeno

Le vacanze di ossigeno sono la classe principale dei difetti puntiformi all'interno degli ossidi metallici.

Per tanti anni le vacanze di ossigeno sono state definite “agenti invisibili delle superfici degli ossidi metallici” poiché era conosciuta la loro esistenza e il loro ruolo nella chimica, ma nessuno era mai stato in grado di identificarle e tracciarne la reattività in maniera diretta.

Flemming Besenbacher e i suoi collaboratori sono stati in grado, per la prima volta, di studiare la migrazione di vacanze di ossigeno sulla superficie dell'ossido di titanio.

Questo è stato possibile attraverso esperimenti di microscopia a scansione a effetto tunnel (STM), determinando il sito superficiale responsabile della dissociazione delle molecole d'acqua adsorbite sullo  $\text{TiO}_2$  rutilo (110).

È stato dimostrato che le vacanze di ossigeno, nello strato superficiale, dissociano una molecola d'acqua attraverso il trasferimento di un protone ad un atomo di ossigeno vicino, formando così due gruppi idrossilici. La quantità di dissociazione dell'acqua è dunque limitata dalla densità di vacanze di ossigeno presenti sulla superficie. [45][46]

Nel corso del secolo scorso, e in particolare negli ultimi decenni, è stato scoperto che molte proprietà dei materiali solidi sono controllate non tanto dalla loro geometria o dalla loro struttura elettronica, ma dai loro difetti strutturali.[47]

Ad esempio, il colore di alcune pietre preziose è direttamente correlato alla presenza di impurità all'interno del reticolo; anche le proprietà dei semiconduttori presenti all'interno dei dispositivi elettronici sono collegati al livello di drogaggio dovuto gli atomi di impurità inseriti nella loro struttura.

Inoltre, i difetti sono responsabili di fenomeni come la corrosione e della catalisi da parte di alcuni ossidi che, in assenza di elementi difettivi, non avrebbero alcuna attività catalitica. Questo significa che non esiste alcun aspetto della chimica e della fisica dei solidi che non sia fortemente influenzata dalla presenza dei difetti nel materiale.

Per questi motivi appena elencati, lo studio delle proprietà chimiche, elettriche ed ottiche dei materiali difettivi ha suscitato un sempre maggiore interesse nella scienza dei materiali moderni, ad un punto tale che è emersa una nuova disciplina chiamata “defect engineering”.

L'ingegneria dei difetti è finalizzata a manipolare la natura e la concentrazione dei difetti in un materiale, in modo da sintonizzarne le proprietà nel modo desiderato e generare comportamenti completamente nuovi ed inaspettati.

Ad esempio, modificando la concentrazione dei difetti, è possibile trasformare un materiale incolore isolante in un materiale nero con conduttività metallica, o trasformare un ordinario ossido di rame in un superconduttore ad alta temperatura.

Nel campo della catalisi le vacanze di ossigeno giocano un ruolo fondamentale agendo su più campi:

- introducono livelli di energia aggiuntivi al materiale;
- agiscono come siti di reazione per alcune molecole;
- causano un aumento delle velocità di reazioni chimiche grazie al trasferimento di carica tra elettroni e lacune elettroniche;

- migliorano la conduttività elettrica per i materiali.

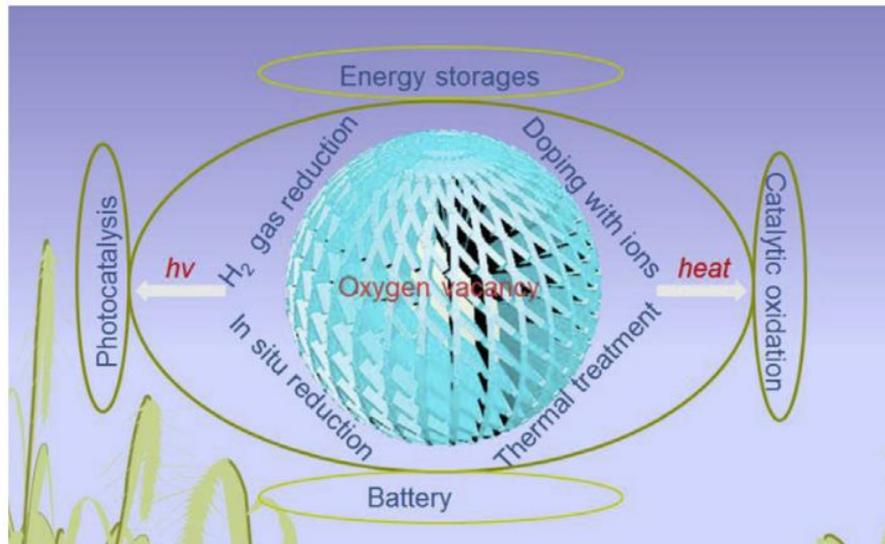


Figura 12 Illustrazione delle applicazioni delle vacanze di ossigeno

#### **1.4.1 Vacanze di ossigeno sulla superficie di ossidi metallici**

La conoscenza delle vacanze di ossigeno nei materiali di tipo bulk è ormai consolidata, solo recentemente invece è stata posta l'attenzione sul ruolo dei difetti superficiali.

Un difetto superficiale in un ossido metallico può consistere in un'impurità all'interno della composizione, o a anche in un'irregolarità morfologica come ad esempio bordi, pieghe e gradini in cui gli ioni superficiali sono poco coordinati.

Sono state trovate recentemente nuove applicazioni tecnologiche per le superfici degli ossidi metallici, quali: la protezione alla corrosione, rivestimenti per applicazioni termiche, utilizzo in catalisi come supporti inerti o come catalizzatori stessi.

Per tutti i motivi appena descritti, la ricerca scientifica si sta focalizzando sullo studio di metodi di caratterizzazione superficiale di ossidi o dell'interfaccia tra un ossido e un altro materiale.

La maggior parte della chimica superficiale degli ossidi metallici è dovuta alla presenza di siti difettosi altamente reattivi; tra tutti i difetti indentificati sulle superfici degli ossidi metallici la vacanza di ossigeno è una delle più importanti. In base al materiale, la struttura e le proprietà delle vacanze di ossigeno possono variare considerevolmente, come se le vacanze di ossigeno costituissero una sorta di impronta digitale della struttura elettronica del materiale.

Variando la concentrazione di vacanze di ossigeno, la chimica superficiale di un materiale come MgO può cambiare completamente.[48]

Un esempio di quanto appena detto può essere riscontrato confrontando il comportamento inerte di un singolo cristallo di MgO, privo di difetti, nei confronti del monossido di carbonio, con il comportamento di un campione di MgO policristallino difettivo, che reagisce con CO anche a basse temperature, formando così una specie di carbonato complesso.[49][50]

In MgO questi posti vacanti sono classificati come centri F quando l'atomo mancante corrisponde all'ossigeno, oppure centri V quando ad essere rimosso è un atomo di Mg.

I centri F e V sono naturalmente presenti nel MgO, ma la loro concentrazione può essere notevolmente aumentata utilizzando ad esempio raggi  $\gamma$  o un'irradiazione neutronica.[51][52]

Le vacanze di ossigeno superficiali possono essere create anche in condizioni di alto vuoto (UHV), a causa dall'impatto di ioni  $Ar^+$ , con un'energia cinetica compresa tra 500 e 200 eV.

Nei materiali policristallini di MgO, le vacanze di ossigeno superficiali possono essere generate per deidrossilazione ad alte temperature: la migrazione dei protoni può generare una situazione in cui due idrossili si formano uno di fianco all'altro, causando un desorbimento dell'acqua[53]. (vedi Figura 13)

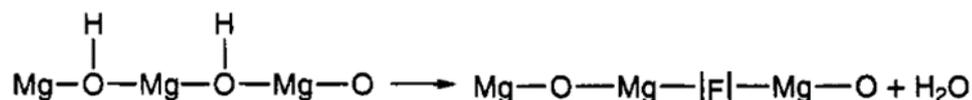


Figura 13 Formazione di un centro difettivo F tramite migrazione protonica e desorbimento di una molecola d'acqua[54]

Una volta che le vacanze di ossigeno sono state formate, la natura elettronica può essere modificata aggiungendo o rimuovendo elettroni. Le tecniche più comuni per farlo sono riferite ai centri F.

Ad esempio, l'utilizzo di raggi  $\gamma$  provoca l'eccitazione degli ioni di valenza ottenendo così un difetto "carico".

Un'altra tecnica è il comune doping della superficie mediante vapor deposition di metalli con basso potenziale di ionizzazione (solitamente metalli alcalini e alcalino-terrosi), i quali donano i loro elettroni di valenza alla superficie in cui poi vengono intrappolati all'interno di vacanze di tipo anioniche [55].

In base alla loro carica, i centri F e V possono essere classificati come  $F^{2+}$ ,  $F^+$ ,  $F^-$ ,  $V^{2-}$ ,  $V^-$  e  $V^+$ .

In Figura 14 viene mostrata una rappresentazione grafica della densità elettronica totale (sopra) e della differenza di densità elettronica (sotto) di vacanze di ossigeno di tipo F.

La prima immagine a sinistra raffigura una vacanza di ossigeno neutra con due elettroni intrappolati al suo interno (cavità F); al centro viene rappresentata una vacanza di ossigeno con un elettrone intrappolato all' interno (cavità  $F^+$ ); mentre la figura di destra rappresenta una vacanza di ossigeno doppiamente carica senza elettroni intrappolati (cavità  $F^{2+}$ ) [54].

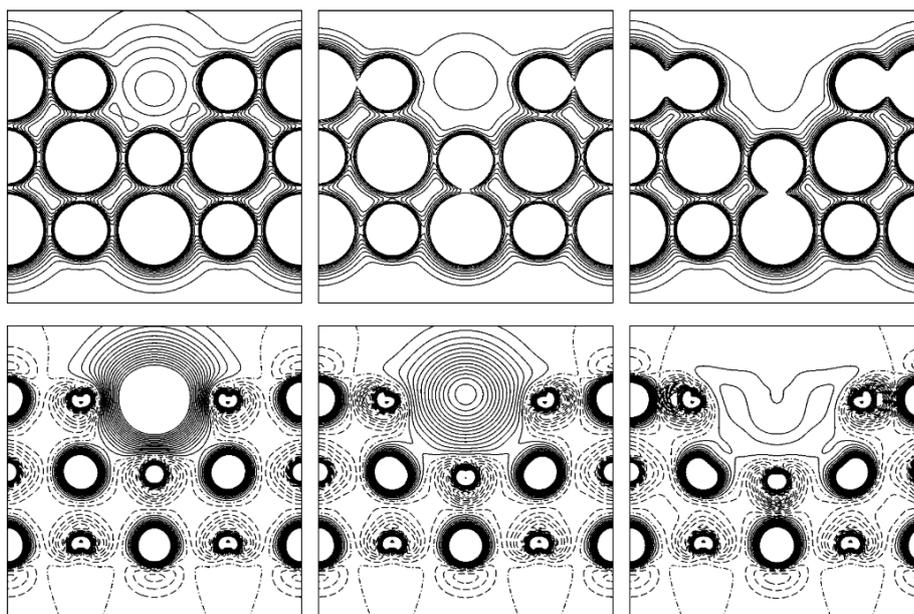


Figura 14 rappresentazione grafica delle vacanze di ossigeno di tipo F,  $F^+$  e  $F^{2+}$ . [56]

Come già detto, a seconda del materiale, la struttura e le proprietà delle vacanze di ossigeno possono variare in maniera consistente.

Facciamo riferimento adesso a due ossidi metallici binari come MgO e SiO<sub>2</sub>.

Nell'ossido di magnesio un atomo di ossigeno mancante nel bulk o nella superficie si traduce in due elettroni intrappolati e localizzati al centro della cavità (vedi Figura 15).

La forza trainante per la localizzazione di elettroni nella cavità è il potenziale di Madelung del cristallo. In questo modo, il posto occupato dall'anione O<sup>2-</sup> nel reticolo regolare viene preso da due elettroni liberi nel cristallo difettivo, e il costo energetico della formazione della vacanza di ossigeno viene così minimizzata.

Per la stesse ragione, la rimozione di un atomo neutro di ossigeno dalla superficie di MgO provoca un rilassamento locale molto piccolo (il potenziale cristallino viene perturbato solo in maniera moderata). [48]

Gli elettroni intrappolati all'interno di una vacanza di ossigeno danno origine ad eccitazioni tipiche nella regione del visibile dello spettro, che fanno sì che il colore del materiale difettoso vari. Per questo motivo questi centri sono chiamati centri F da "frabe", parola tedesca per indicare la parola "colore".

Se invece si prende in considerazione il  $\text{SiO}_2$ , in cui il solido (in forma amorfa o cristallina) è caratterizzato da un legame di tipo covalente polare, la rimozione di un atomo di ossigeno comporta la rottura di due legami Si-O che poi devono ricombinarsi per formare un legame covalente tra i due atomi di silicio Si-Si, come mostrato in Figura 15.

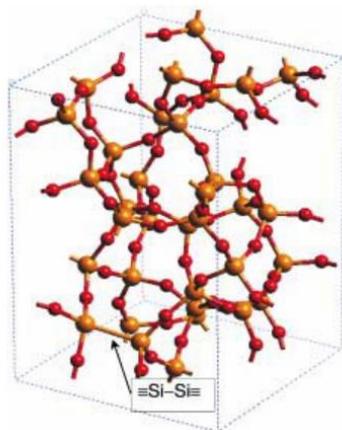


Figura 15 Rappresentazione grafica della formazione del legame covalente Si-Si a seguito della rimozione di un atomo di ossigeno.[57]

Questo processo è accompagnato da una forte relazione geometrica attorno al difetto (la distanza di legame Si-Si diminuisce da 3.06 Å in un reticolo regolare a 2.4-2.5 Å in un reticolo difettoso).[57]

Da queste osservazioni si deduce, quindi, che la natura delle vacanze di ossigeno nei due ossidi è completamente differente, come risultato di una differente struttura elettronica e di una differente struttura di legame tra i due materiali (legame fortemente ionico nel caso del MgO e covalente polare nel caso di  $\text{SiO}_2$ ).

#### **1.4.2 Vacanze di ossigeno nel $\text{TiO}_2$ e sue proprietà**

La fotocatalisi ha attirato l'attenzione dei ricercatori di tutto il mondo in quanto permette di affrontare i problemi energetici e ambientali attraverso il trattamento fotocatalitico dell'aria e dell'acqua. La fotocatalisi eterogenea ha prospettive più ampie rispetto alle convenzionali tecnologie di trattamenti delle acque come processi chimici.[58][59]

Il  $\text{TiO}_2$  è uno degli ossidi più studiati proprio grazie al fatto che può essere utilizzato sia come supporto per catalizzatori metallici sia come fotocatalizzatore o elettrocatalizzatore.

[60][61]

I fotocatalizzatori a base di biossido di titanio sono al centro dell'attenzione nella ricerca scientifica grazie all'ampia disponibilità e basso costo, bassa tossicità, stabilità chimica, buona trasparenza ottica e alto indice di rifrazione.[62][63]

L'ossido di titanio ha dei legami che sono una via di mezzo tra l'essere completamente ionico ( $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ ) e completamente covalente, una stima approssimativa indica una carica di  $2^+$  sul titanio e di  $1^-$  sull'ossigeno.[64]

Per questi motivi, oltre alla caratteristica dei metalli di transizione di poter cambiare il loro stato di ossidazione, la creazione di una vacanza di ossigeno sull'ossido di titanio è una situazione piuttosto diversa da quelle descritte nel paragrafo 1.4.1 per gli ossidi di metalli di non transizione ( $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$ ).

Nel  $\text{TiO}_2$ , infatti, gli elettroni associati all'atomo di ossigeno rimosso dal reticolo non sono né intrappolati nella cavità (come nel caso di  $\text{MgO}$ ) né portano alla formazione di un nuovo legame metallo-metallo (come nel caso di  $\text{SiO}_2$ ). Piuttosto, vengono trasferiti ai livelli 3d vuoti della banda di conduzione appartenente all'atomo di Ti.

Poiché gli stati 3d sono piuttosto localizzati, questo porta ad un cambiamento dello stato di ossidazione formale da  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$ .

Il cambiamento dello stato di ossidazione si traduce a sua volta in due conseguenze osservabili: cambiamento delle energie di legame degli atomi di Ti ridotti, e la presenza di un elettrone spaiato nel guscio 3d, con formazione di un centro paramagnetico.[45]

Il termine "black  $\text{TiO}_2$ " è stato coniato dopo la sua scoperta a causa del suo aspetto nero in netto contrasto con il solito colore bianco del  $\text{TiO}_2$  puro.[65]

Generalmente il  $\text{TiO}_2$  nero è caratterizzato dalla presenza di difetti sulla superficie delle particelle, la struttura del core invece è intatta senza difetti al suo interno.

In realtà, il grado di colorazione nera della titania difettiva varia a seconda dei metodi utilizzati durante la sua sintesi e anche al variare dei parametri di processo dello stesso metodo, per questo motivo viene spesso chiamato in maniera più generale "TiO<sub>2</sub> difettivo".[66]

Le tecniche più frequentemente utilizzate per la formazione di vacanze di ossigeno e/o difetti puntuali nel reticolo cristallino del  $\text{TiO}_2$  sono rappresentate in maniera schematica nella Figura 16.

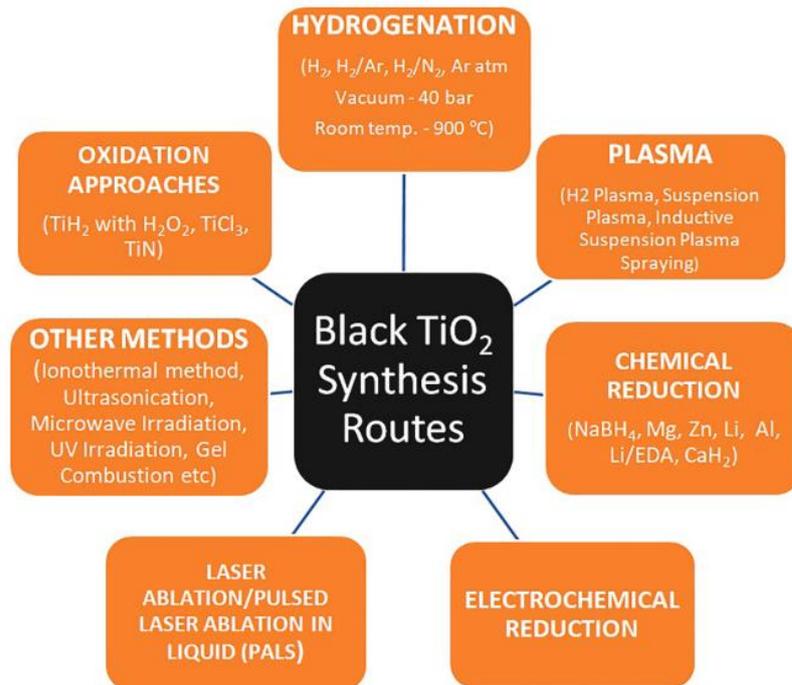


Figura 16 Rappresentazione schematica dei vari metodi di sintesi del black TiO<sub>2</sub>[67]

Siccome le proprietà del TiO<sub>2</sub> difettivo cambiano drasticamente con il processo di sintesi utilizzato, una delle sfide più intriganti per la ricerca scientifica risiede nel comprendere la variazione del comportamento del TiO<sub>2</sub> al variare della procedura di sintesi.[67]

L'attività fotocatalitica dell'ossido di titanio è influenzata dalla presenza delle specie difettose al suo interno: vacanze di ossigeno, legami Ti-OH e Ti-H e specie Ti<sup>3+</sup>. [68]

I difetti superficiali Ti<sup>3+</sup> possono essere indotti dalla riduzione dei cationi Ti<sup>4+</sup> utilizzando la radiazione UV senza alcun processo di riduzione.

Un'altra via di formazione del TiO<sub>2</sub> difettivo è il trattamento con idrogeno a temperature maggiori di 300 °C: gli elettroni vengono trasferiti dall'atomo di idrogeno all'atomo di ossigeno presente nel reticolo del TiO<sub>2</sub>, in questo modo l'ossigeno si combina con due atomi di idrogeno liberando una molecola di H<sub>2</sub>O che lascia una vacanza di ossigeno. Utilizzando temperature più elevate, invece, il trasferimento di elettroni avviene tra l'atomo di idrogeno e lo ione Ti<sup>4+</sup>, andando così a formare l'elemento difettivo Ti<sup>3+</sup> all'interno del reticolo cristallino.

Aumentando ulteriormente la temperatura (fino a 600 °C), gli elettroni che occupano le vacanze di ossigeno migrano verso gli ioni Ti<sup>4+</sup> per formare altre specie Ti<sup>3+</sup> andando così a diminuire il numero di vacanze di ossigeno.

Altri studi hanno suggerito che, oltre alla concentrazione dei difetti, anche la loro posizione nel reticolo cristallino gioca un ruolo fondamentale nella variazione delle attività fotocatalitiche.

I difetti cristallini possono essere classificati come difetti “bulk” o difetti di “superficie” in base alla loro posizione nella particella.

In particolare è stato dimostrato sperimentalmente che un alto rapporto tra difetti di superficie e difetti bulk incrementa le attività fotocatalitiche del  $\text{TiO}_2$  idrogenato.

Tuttavia, uno sguardo più attento rivela che la semplice presenza di vacanze di ossigeno non porta necessariamente al miglioramento delle prestazioni, infatti talvolta i difetti possono avere impatti negativi. Diversi fattori, come la concentrazione e posizione delle vacanze di ossigeno, i processi di sintesi e il rapporto tra le fasi anatasio/rutilo, giocano un ruolo chiave nei meccanismi di reazione del  $\text{TiO}_2$ .

Il ruolo del  $\text{Ti}^{3+}$  come difetto nel reticolo del diossido di titanio ha mostrato talvolta effetti negativi negli studi catalitici; questo è dovuto al fatto che i siti  $\text{Ti}^{3+}$ , quando si trovano a concentrazioni molto elevate, agiscono da centri di ricombinazione per le lacune vicine, abbassando così l'attività del catalizzatore.

Il ricercatore Wang e i suoi collaboratori nei loro studi hanno riportato la presenza di una condizione ottimale sul  $\text{TiO}_2$  difettivo, sintetizzato con una riduzione magnesiotermica che introduce nel reticolo cristallino vacanze di ossigeno e  $\text{Ti}^{3+}$ . Aumentando la quantità molare di magnesio si incrementa la formazione di stati  $\text{Ti}^{3+}$ , che, agendo da centri di ricombinazione diminuiscono l'attività fotocatalitica.[69]

### ***1.4.3 Caratterizzazione delle vacanze di ossigeno***

Le vacanze di ossigeno giocano un ruolo importante in molti campi della chimica, tuttavia, i meccanismi di azione delle vacanze di ossigeno sono ancora molto dibattuti.

Per poter acquisirne una maggiore comprensione, è fondamentale studiare la relazione tra la struttura e le proprietà dei materiali a livello atomico, attraverso l'utilizzo di tecnologie per l'identificazione di vacanze di ossigeno.

In questo paragrafo verranno descritti i metodi utilizzati recentemente per la caratterizzazione di vacanze di ossigeno; in particolare, verranno descritte le tecniche di risonanza elettronica paramagnetica, raggi X, spettroscopia Raman e spettroscopia di annichilazione di positroni.[70]

- *Risonanza paramagnetica elettronica (EPR)*

La risonanza paramagnetica elettronica è un metodo di tecnologia avanzata impiegata per individuare e caratterizzare specie chimiche contenenti uno o più elettroni spaiati (specie paramagnetiche).

L'analisi EPR è in grado di fornire un'impronta digitale degli elettroni spaiati presenti sulla superficie e nel bulk del materiale in analisi, i segnali così ottenuti possono corrispondere alla presenza delle vacanze di ossigeno.[71]

Il campione paramagnetico irradiato assorbe le radiazioni elettromagnetiche sotto un opportuno campo magnetico, questo fenomeno avviene a specifiche sequenze che dipendono dalla seguente equazione (4):

$$h\nu = g\beta B \quad (6)$$

in cui  $h$  è la costante di Planck,  $\nu$  è la frequenza richiesta,  $\beta$  è il magnetone di Bohr,  $B$  è il campo magnetico applicato e  $g$  una costante che dipende dalla natura della sostanza paramagnetica in analisi.

Per i materiali contenenti vacanze di ossigeno, la costante  $g$  assume un valore di circa 2,00, dato utilizzato in questa analisi per poter riconoscere la presenza di vacanze di ossigeno.[72]

Un esempio di individuazione di vacanze di ossigeno è stato riportato dal ricercatore Xiong e i suoi collaboratori, i quali hanno effettuato l'analisi EPR su un campione difettivo di  $WO_3$ , gli spettri ottenuti sono riportati nella Figura 17. Il valore di  $g$  ottenuto mediante questa analisi è pari a 2,002, valore tipico per ossidi metallici difettivi. L'assorbimento della risonanza è permesso dalle vacanze di ossigeno presenti nel campione. [73]

La risonanza paramagnetica elettronica rappresenta, dunque, una tecnica diretta ed efficiente nell'identificazione di difetti all'interno di un reticolo cristallino; tuttavia, non permette di distinguere il tipo di difetto presente: vacanza anionica, cationica o vuota.

Inoltre, l'analisi EPR non è in grado di distinguere un difetto se trova sulla superficie nel bulk del campione.[70]

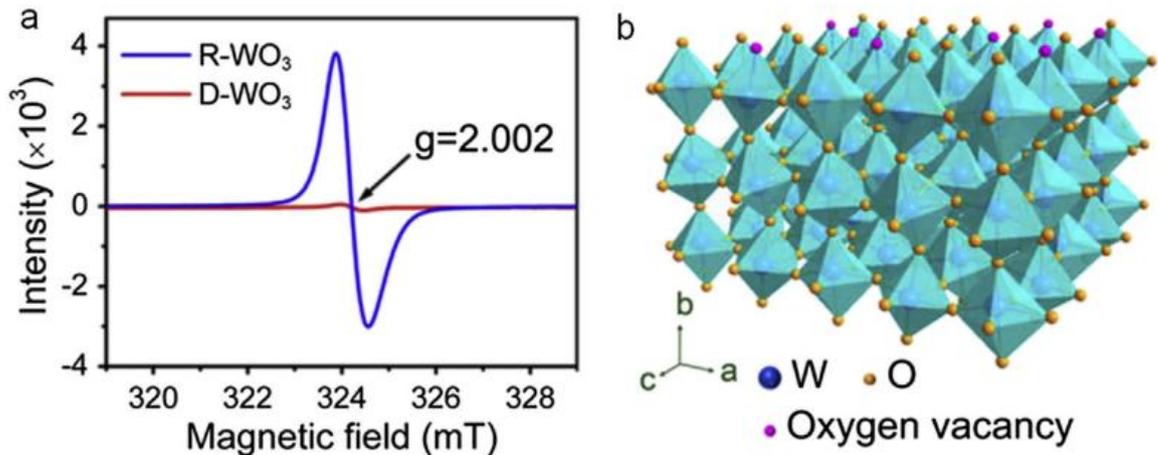


Figura 17 la figura a rappresenta lo spettro EPR effettuato a temperatura ambiente, dove D-WO<sub>3</sub> rappresenta il materiale in difetto di vacanze di ossigeno e R-WO<sub>3</sub> rappresenta il materiale ricco di vacanze di ossigeno; la figura b è una illustrazione schematica della posizione delle vacanze di ossigeno all'interno del reticolo cristallino del R-WO<sub>3</sub>[73]

- *Spettroscopia di annichilazione di positroni (PLAS)*

La spettroscopia PLAS è una tecnica spettroscopica non distruttiva utilizzata per l'identificazione di lacune e elementi difettivi nei solidi.

Quando un positrone si avvicina ad un elettrone avviene il fenomeno di annichilazione (distruzione totale e scomparsa del positrone) che libera energia sottoforma di radiazione gamma  $\gamma$ .



Questa tecnica funziona iniettando un positrone all'interno del materiale e poi testando il tempo di vita di questo fino al momento in cui si annichilisce con uno degli elettroni presenti all'interno del campione, liberando così raggi gamma.

Il tempo di vita del positrone è una misura della densità elettronica locale nel punto in cui avviene l'annichilazione, il positrone reagisce preferenzialmente nelle regioni del materiale a più bassa densità di elettroni, come ad esempio in prossimità delle vacanze di ossigeno.

- *Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)*

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica utilizzata per sondare le superfici dei materiali, consentendo di conoscere gli elementi chimici che costituiscono la superficie di un materiale e di determinarne eventualmente lo stato di legame.

I difetti causano una diminuzione di numero di coordinazione negli atomi all'interno della struttura del materiale, cambiandone inoltre le energie di legame, può essere osservato mediante questa tecnica di analisi dalla comparsa di nuovi picchi o dallo spostamento di segnali già presenti.[73]

Pertanto, l'analisi XPS può essere utilizzata per rilevare atomi di ossigeno o siti insaturi, comprando gli spettri ottenuti da materiali puri con gli spettri ottenuti con gli stessi materiali difettivi.[74][75]

Un esempio di identificazione di vacanze di ossigeno mediante questa tecnica può essere fatto riportano lo studio condotto da Wenjie Fan e i suoi collaboratori i quali hanno effettuato e comparato le analisi XPS sul BiOI puro e sul BiOI ricco di difetti di ossigeno.[70]

Come mostrato nella Figura 18, la presenza di vacanze di ossigeno è confermata dagli spettri O 1s del BiOI difettivo (etichettato dagli autori dell'esperimento come R-BiOI); i picchi individuati a 529,5 eV sono attribuiti all'ossigeno reticolare, mentre i picchi a 531,5 eV vengono attribuiti alle specie di ossigeno chemisorbite nei siti di vacanza di ossigeno.[76]

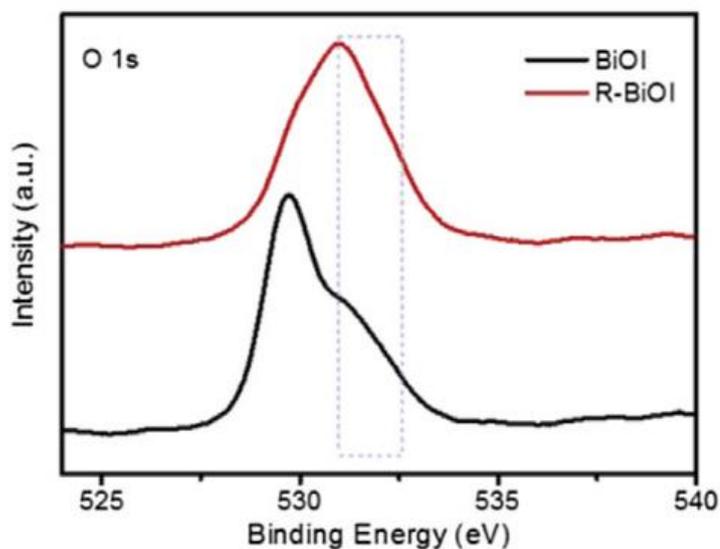


Figura 18 Confronto dello spettro O 1s del BiOI puro (linea nera) e R-BiOI (linea rossa) [76]

#### - Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è uno strumento analitico per lo studio della struttura molecolare, che permette di ottenere informazioni sui moti vibrazionali e rotazionali delle molecole.[77]

Il cambiamento dell'energia vibrazionale molecolare, i legami chimici e il disordine del reticolo portano ad avere diversi modi vibrazionali che saranno poi riflessi dal Raman shift. Negli ossidi metallici, in particolare, dopo la rimozione di un atomo di ossigeno, gli atomi del metallo più vicini tendono a distendersi lontano dallo spazio vacante per rafforzare i loro legami con il resto del reticolo, provocando uno spostamento Raman o la comparsa di nuovi picchi.

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 Materiali e reagenti utilizzati

Nella Tabella 1 vengono riportati i materiali utilizzati per la sintesi dei catalizzatori usati nella reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano.

Le soluzioni acquose sono state preparate utilizzando acqua distillata.

Composto	Stato fisico	PM(g/mol)	Purezza(%)	Produttore
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solido bianco	325,81	≥99,9	TCI Europe N.V
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Solido giallo	181,88	98,0	Acros Organics
TiO <sub>2</sub>	Solido bianco	79,866	-	TP-Hombikat
CeO <sub>2</sub>	Solido giallo pallido	172,115	-	Sigma Aldrich
Mg	Solido nero	24,305	>99,0	Sigma Aldrich
HCl	Soluzione acquosa	36,458	-	Fisher Scientific

Tabella 1 : Materiali e soluzioni utilizzate

### 2.2 Preparazione dei catalizzatori

I catalizzatori impiegati per lo studio della reazione di deidrogenazione ossidativa (ODH) del *n*-butano sono stati sintetizzati miscelando manualmente ossidi metallici M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>) con del magnesio metallico in polvere e successivamente ridotti termicamente all'interno di un forno tubolare in presenza di un'atmosfera composta da H<sub>2</sub> al 5% in argon, con l'obiettivo di creare vacanze di ossigeno all'interno del reticolo cristallino dell'ossido metallico, per poi studiarne l'effetto sull'attività e selettività nella reazione ODH.

Infatti, durante il trattamento, il Mg metallico agisce da riducente nei confronti degli ossidi metallici, con formazione di MgO, che però in presenza di H<sub>2</sub> viene nuovamente ridotto a Mg.

Il forno tubolare è stato settato in modo tale da effettuare una rampa di riscaldamento in cui la temperatura è stata incrementata con una velocità di 5 °C/min fino al raggiungimento dei 650 °C; il sistema viene poi lasciato a temperatura costante per un tempo di 5 ore.

Il prodotto risultante da questo trattamento viene aggiunto ad una soluzione HCl (1 M) all'interno di un matraccio e lasciato sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 h, con

l'intento di rimuovere il magnesio metallico. [78]

Il precipitato è stato poi filtrato utilizzando un filtro Buchner e abbondantemente lavato con acqua distillata, ed infine essiccato in forno alla temperatura di 80 °C per 12 h. Questo procedimento è stato ripreso dalla letteratura scientifica.[78]

Per poter studiare l'attività e selettività dei catalizzatori al variare della concentrazione di vacanze di ossigeno, i catalizzatori sono stati preparati utilizzando differenti rapporti molari di ossido metallico e magnesio, ed etichettati con:  $M_xO_y$ -Mg-1.0 quando in rapporti equimolari,  $M_xO_y$ -Mg-0.5 e  $M_xO_y$ -Mg-0.2 quando il rapporto molare  $M_xO_y : Mg$  utilizzato è 2 : 1 e 5 : 1 rispettivamente, come mostrato nella Tabella 2.

<b>Sigla catalizzatore</b>	<b>Rapporto molare <math>M_xO_y : Mg</math></b>
TiO <sub>2</sub> -Mg-1.0	1 : 1
TiO <sub>2</sub> -Mg-0.5	2 : 1
TiO <sub>2</sub> -Mg-0.2	5 : 1
TiO <sub>2</sub> -R	-
CeO <sub>2</sub> -Mg-1.0	1 : 1
CeO <sub>2</sub> -Mg-0.5	2 : 1
CeO <sub>2</sub> -Mg-0.2	5 : 1
CeO <sub>2</sub> -R	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Mg-0.5	2 : 1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg-0.5	2 : 1

Tabella 2: Elenco catalizzatori sintetizzati e testati nella reazione di deidrogenazione ossidativa del n-butano. I catalizzatori sono stati siglati  $M_xO_y$ -Mg se sono stati ridotti termicamente all'interno del forno tubolare in presenza di magnesio metallico;  $M_xO_y$ -R se sono stati ridotti termicamente all'interno del forno tubolare in assenza di magnesio metallico.

Con l'obiettivo di comprendere il ruolo del magnesio metallico nella formazione di difetti e/o vacanze di ossigeno negli ossidi metallici, l'ossido di titanio e l'ossido di cerio sono stati trattati col medesimo procedimento ma in assenza di magnesio metallico (questi catalizzatori sono stati siglati nella Tabella 2 come TiO<sub>2</sub>-R e CeO<sub>2</sub>-R).

## 2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

### 2.3.1 Diffrazione a raggi X

La diffrazione a raggi X (radiazioni elettromagnetiche molto penetranti di lunghezza d'onda compresa tra 10nm e 0,01 nm) è una tecnica che permette di ottenere informazioni in maniera non distruttiva sulle fasi cristalline ed elementi strutturali che costituiscono il campione in esame. È stata inventata da Debye e Scherrer nel 1915.[79]

Questa tecnica si basa sul principio della diffusione della radiazione X da parte di centri diffusori disposti in maniera regolare nello spazio, con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione incidente: quando un fascio di raggi X colpisce un solido cristallino induce la vibrazione degli elettroni che circondano gli atomi che, a loro volta, emettono una radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda  $\lambda$  in tutte le direzioni.

La legge di Bragg descrive l'interferenza costruttiva che vi è tra i raggi X che vengono diffusi dai piani atomici di un cristallo:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (8)$$

dove  $n$  rappresenta l'ordine di diffrazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione X incidente,  $d_{hkl}$  è la distanza che intercorre tra due piani reticolari paralleli caratterizzati da una terna numerica di Miller ( $hkl$ ) e  $\theta$  è l'angolo d'incidenza formato dalla radiazione incidente e dai piani considerati. (Figura 19)

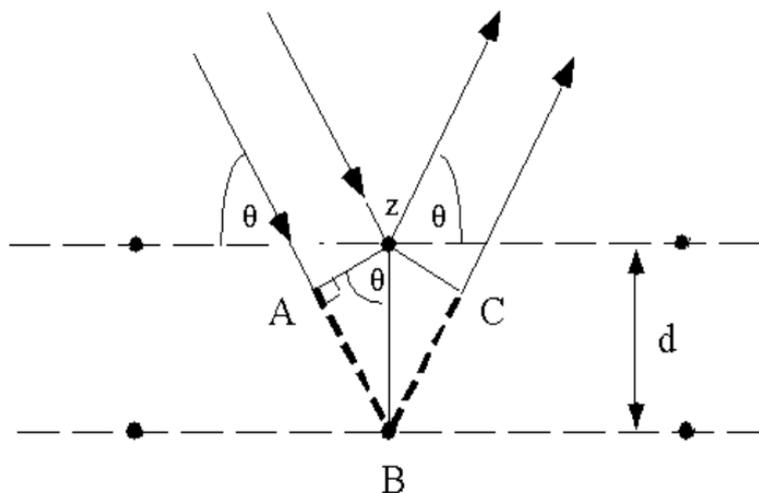


Figura 19 : Rappresentazione grafica della legge di Bragg

L'analisi di diffrazione a raggi X fornisce spettri costituiti da una serie di picchi, in cui ognuno di questi è caratterizzato da un determinato valore di intensità, ampiezza e posizione.

L'identificazione del materiale analizzato può avvenire tramite il confronto delle posizioni e delle intensità dei picchi presenti nello spettro di diffrazione ottenuto dall'analisi, con i picchi presenti negli spettri di riferimento.

Utilizzando l'equazione di Debye Scherrer è possibile stimare la dimensione di una particella metallica su una superficie:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

in cui D è il diametro medio dei cristalliti, k è una costante specifica del metallo (0,9),  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione X,  $\theta$  è l'angolo che definisce la posizione del picco nello spettro di diffrazione ( $2\theta$ ) e  $\beta$  è la larghezza a metà altezza del picco più intenso nello spettro corrispondente al metallo.

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati con un diffrattometro MiniFlexII, questo utilizza la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  filtrata al Ni da un tubo a raggi X funzionante a 30kV e 15mA.[80]

Il campione viene applicato sottoforma di polvere fine, misurando angoli di diffrazione da  $20^\circ$  a  $90^\circ$ ,  $2.5^\circ/\text{min}$  e step 0.05.

### **2.3.2 Spettroscopia Raman**

La spettroscopia Raman, a differenza della spettroscopia ad infrarossi che si basa sull'assorbimento della luce da parte del campione, si basa sull'effetto della diffusione (scattering) anelastica dei fotoni da parte delle molecole in analisi. Tale tecnica sfrutta una radiazione laser che, interagendo con i moti vibrazionali delle molecole, provoca un'emissione di luce con lunghezze d'onde che caratterizzano specifici gruppi atomici.

Questa analisi fornisce informazioni sulla composizione molecolare, sui legami, ambiente chimico e sulla struttura cristallina dei campioni in esame, per questo motivo questa tecnica è adatta all'analisi di materiali allo stato gas, liquidi, solidi amorfi e cristallini.

Una radiazione monocromatica coerente emessa da una sorgente laser di frequenza  $\nu_0$  può interagire con una molecola in diversi modi: può essere assorbita se ha energia pari ad una

possibile transizione tra due livelli elettronici, vibrazionali o rotazionali.

Quando una radiazione interagisce con una molecola che si trova nel suo livello vibrazionale fondamentale, il fotone con energia pari a  $h\nu_0$  può essere assorbito dalla molecola che a quel punto aumenterà la sua energia di una quantità pari all'energia del fotone secondo la legge di Planck:

$$E=h\nu \quad (10)$$

Dopo l'interazione con la radiazione elettromagnetica, le molecole tendono a ritornare al livello vibrazionale dello stato fondamentale in cui si trovavano attraverso una diffusione elastica, definita come diffusione Rayleigh (cioè la radiazione diffusa ha la stessa frequenza  $\nu_0$  della luce incidente), o ad un altro livello vibrazionale attraverso una diffusione anelastica in cui la luce viene diffusa con una frequenza minore  $\nu_0 - \nu_1$  (effetto Stokes) o con una frequenza maggiore  $\nu_0 + \nu_1$  (effetto anti-Stokes) rispetto alla radiazione eccitatrice. (vedi Figura 20)

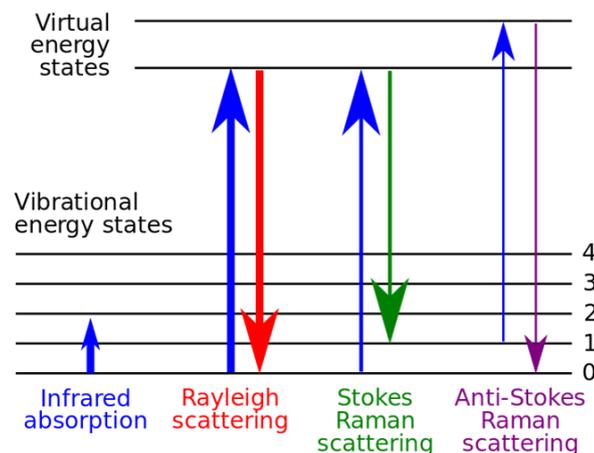


Figura 20 Illustrazione dei fenomeni Rayleigh scattering, Stokes scattering e anti-stokes scattering

La diffusione elastica è la transizione che avviene con maggiore probabilità, ragione per cui si osservano picchi più alti e più intensi in corrispondenza della frequenza  $\nu_0$ .

Nella Figura 21 viene illustrato un tipico spettro Raman in cui è possibile notare che le bande Stokes sono più intense di quelle di tipo anti-stokes, questo è dovuto alla distribuzione di popolazione nei vari livelli vibrazionali secondo la legge di Boltzmann (lo stato vibrazionale fondamentale è più popolato dei livelli eccitati).

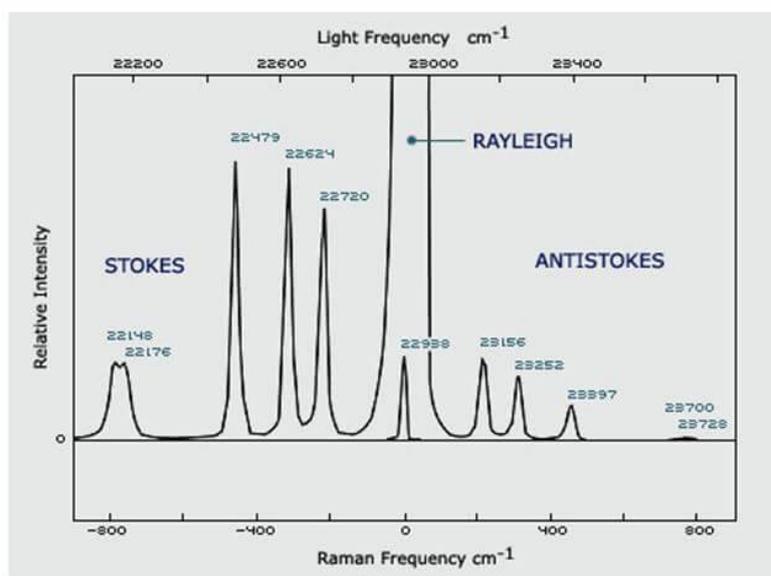


Figura 21 Illustrazione di un tipico spettro Raman, confronto tra le intensità tra le bande di tipo Stokes e bande di tipo anti-Stokes

Il sistema per spettroscopia Raman è composto da una sorgente Laser che può essere scelto con lunghezze d'onda che cadono nell'UV, nel visibile e nel vicino infrarosso, un apparato di campionamento che permette di inviare il fascio laser sul campione e di raccogliere il segnale, un apparato per separare il segnale Raman dalla componente di luce in modo quasi elastico e un sistema di rivelazione.

Gli spettri Raman effettuati durante questo progetto sono stati registrati a 523 nm utilizzando un microscopio InVia Reflex Raman Reinshaw (Wottonunder-Edge, Regno Unito) con una sorgente di eccitazione Nd:YAG a frequenza doppia di 532 nm in combinazione con un reticolo da 1880 linee  $\text{mm}^{-1}$  e un reticolo Peltier-rivelatore CCD raffreddato a 203 K. Lo strumento include un microscopio ottico Leica con obiettivo ad aria 50x. Per verificare la calibrazione spettrale del sistema è stato utilizzato uno standard di silicio avente un Raman shift di  $521 \text{ cm}^{-1}$ .

In questo progetto di ricerca la tecnica di analisi Raman è stata utilizzata per investigare la presenza di vacanze di ossigeno, in quanto la spettroscopia Raman è in grado di fornire informazioni sui difetti puntiformi introdotti nel reticolo, studiando il cambiamento degli spettri.

A seguito di molteplici studi è stato dimostrato che in presenza di difetti puntiformi all'interno del reticolo, gli spettri Raman subiscono la comparsa di nuovi picchi attribuibili a modi vibrazionali locali relativi ai posti vacanti di ossigeno.[81] [82]

### 2.3.3 TPR (Temperature Programmed Reduction)

L'analisi TPR è una tecnica che permette di caratterizzare materiali solidi, attraverso l'utilizzo di agenti riducenti (generalmente  $H_2$ ) permette la determinazione delle specie riducibili e la loro temperatura di riduzione.

L'analisi in programmata di temperatura è una tecnica molto utile anche per la caratterizzazione di catalizzatori a base di ossidi metallici poiché permette di ottenere informazioni sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti all'interno del catalizzatore in analisi. Il campione viene inserito in un reattore a letto fisso nel quale viene fatta fluire la miscela del gas riducente che può essere scaldato da temperatura ambiente fino a diverse centinaia di °C.

Durante la riduzione una parte di idrogeno viene consumato, un rilevatore di conducibilità termica (TCD) misura il contenuto rimanente di idrogeno da cui è possibile calcolare la quantità di  $H_2$  utilizzato.

Durante questo progetto le analisi di riduzione a temperatura programmata sono state condotte utilizzando un TPDRO serie 1100 di Thermo Scientific. I campioni sono stati posizionati all'interno di un reattore tubolare di quarzo con un diametro interno di 4 mm, è stato applicato un flusso di 10 mL composto dal 5% di  $H_2$  in argon. Il sistema viene scaldato con una velocità di 5 °C/min fino a 900 °C a pressione atmosferica.

Nella Figura 22 seguente viene illustrato schematicamente lo strumento utilizzato per le analisi TPR.

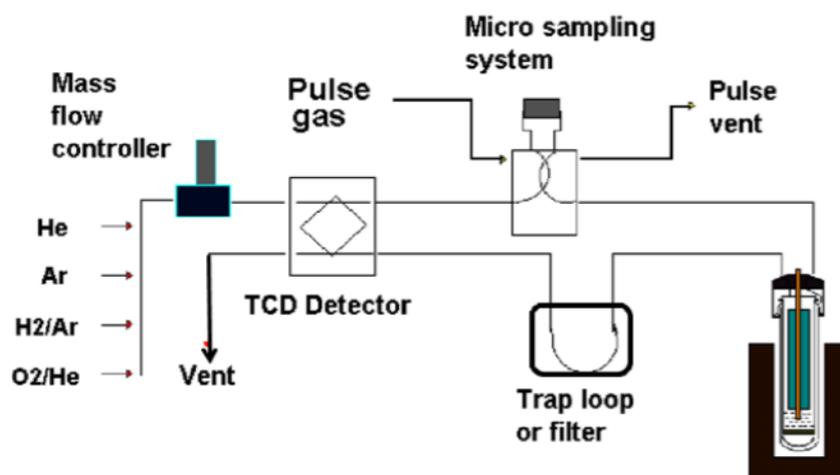


Figura 22 Schema dello strumento di analisi TPR

## 2.4 Prove catalitiche nella reazione di deidrogenazione ossidativa del n-Butano

I catalizzatori preparati ( $M_xO_y$ -Mg-X) sono stati testati in un reattore *six - flow* che incorpora sei reattori tubolari di quarzo con un diametro interno di 4 mm, come mostrato schematicamente nella Figura 23.[80]

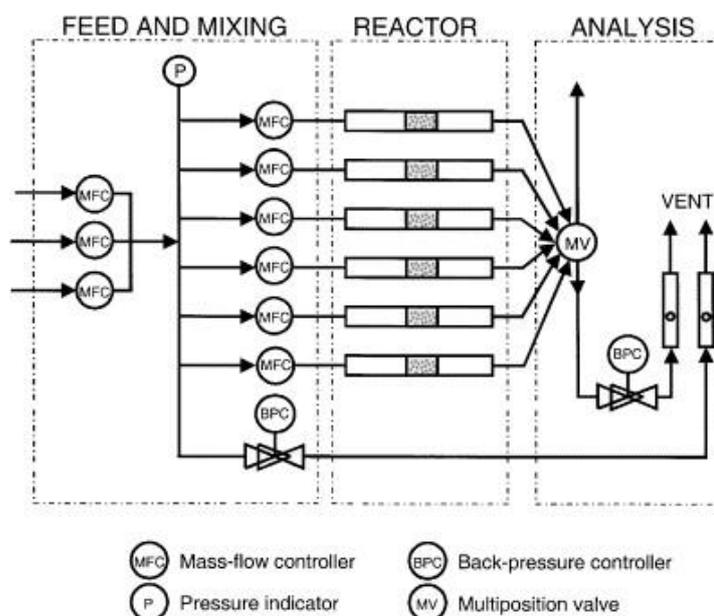


Figura 23 Illustrazione schematica del reattore Six-flow per lo screening di catalizzatori e studi cinetici [83]

Questo reattore permette di raggiungere temperature fino a 800 °C, il sistema funziona a pressione atmosferica.

Il letto catalitico è costituito da pellets di catalizzatore di dimensioni comprese tra 750 e 1000  $\mu\text{m}$ , disposti su una fritta di quarzo all'interno del reattore tubolare in quarzo.

I gas uscenti dal reattore sono stati analizzati con un gascromatografo CompactGC di Global Analyzer Solutions. Questo utilizza un TCD per rilevare CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> ed un rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID) per le specie organiche.

Tutte le specie rilevate dal gascromatografo sono elencate nella Tabella 3.

Per la separazione del gas, prima del rilevatore TCD viene utilizzata una colonna RT-Q di tre metri seguita da una colonna Carboxen 1010 di quindici metri. I composti organici vengono separati da una colonna Wax 1,8 cm lunga quattro metri seguita da una colonna RTX lunga 0,5 metri e una colonna RT-AOX/NaSO<sub>4</sub> lunga dieci metri. Tutte le colonne hanno un diametro interno di 0,32 mm.

Species	Detector
Ethen	FID
Ethane	FID
n-Propane	FID
Propylene	FID
Acetylene	FID
iso-Butane	FID
n-Butane	FID
trans-2-Butene	FID
1-Butene	FID
iso-Butylene	FID
cis-2-Butene	FID
iso-Pentane	FID
n-Pentane	FID
1,3-Butadiene	FID
t-2-Pentene	FID
2-m-2-Butene	FID
1-Pentene	FID
c-2-Pentene	FID
H <sub>2</sub>	TCD
CO	TCD
CH <sub>4</sub>	TCD
CO <sub>2</sub>	TCD

Tabella 3 Elenco delle specie rilevate dal GC

I test catalitici sono stati effettuati con uno screening di temperatura da 400 °C a 500 °C. I gas reagenti (ossigeno e *n*-butano) sono stati addizionati in quantità equimolare e diluiti con argon, la miscela di gas complessiva è quindi costituita dall'88% di argon, 6% di ossigeno e 6% di *n*-butano.

Le reazioni sono state condotte con un flusso totale costante entrante di 30 mL/min e una quantità di 0,30 g di catalizzatore.

Sono stati eseguiti studi di stabilità a lungo termine dei catalizzatori più performanti nella reazione di ODH, utilizzando temperature costanti di 450 °C o 500 °C per 10 ore.

Ogni catalizzatore è stato dunque testato utilizzando gli stessi parametri di reazione per poter permettere il confronto delle attività e selettività catalitiche di ognuno di questi, per poi selezionare i più promettenti e analizzarli in maniera approfondita.

Talvolta, per poter comparare in maniera coerente le selettività ottenute è stato necessario ottenere valori simili di conversione, modificando il tempo di contatto di reazione

(variando la quantità di pellet caricati nel reattore e mantenendo il flusso invariato).

Per ogni temperatura (e per ogni intervallo di tempo per le prove catalitiche di stabilità a lungo termine) sono state calcolate conversioni, selettività e bilanci al carbonio nel seguente modo:

$$\text{Conversione Butano (\%)} = \frac{\text{moli di butano entranti} - \text{moli di butano uscenti}}{\text{moli di butano entranti}} \times 100 \quad (11)$$

$$\text{Selettività prodotto X (\%)} = \frac{\text{moli di prodotto X formate}}{\Sigma \text{moli prodotti formati}} \times 100 \quad (12)$$

$$\text{Bilancio al Carbonio (\%)} = \frac{\text{moli di carbonio uscenti}}{\text{moli di carbonio entranti}} \times 100 \quad (13)$$

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONI

Nel seguente capitolo verranno elaborati ed analizzati i risultati della reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano condotta con uno screening di temperatura dai 400°C ai 500°C, catalizzata con catalizzatori difettivi a base di ossido metallico sintetizzati con un trattamento di riduzione termica in presenza di magnesio metallico. (Vedi Schema reazione 1)

Inizialmente verranno confrontate le attività catalitiche dei quattro ossidi metallici selezionati, ovvero La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, ridotti termicamente a 650°C in atmosfera 5% H<sub>2</sub>/Ar in presenza di magnesio metallico con un rapporto molare M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> : Mg = 2 : 1 all'interno di un forno tubulare. Questi catalizzatori vengono etichettati con le seguenti sigle: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg-0.5, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mg-0.5, CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5.

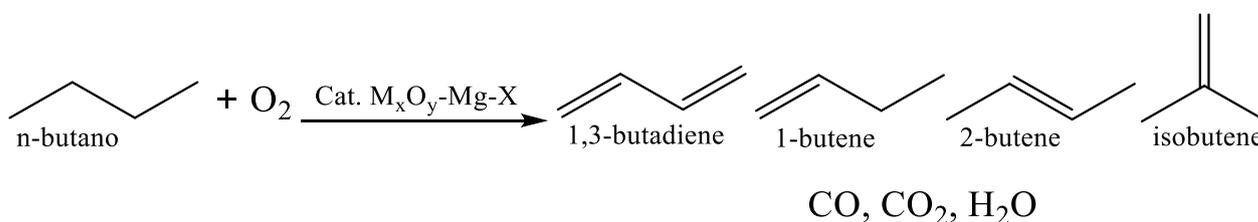
Vengono quindi selezionati gli ossidi metallici aventi le migliori prestazioni catalitiche: TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>.

Con l'obiettivo di comprendere il ruolo delle vacanze di ossigeno nella reazione studiata, verranno analizzati i risultati ottenuti utilizzando catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> trattati con magnesio mantenendo invariata procedura utilizzata in precedenza, variando però il rapporto molare Mg/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, in particolare verranno utilizzati rapporti molari 1 : 1, 5 : 1 e in assenza di magnesio.

Questi catalizzatori sono stati etichettati con le seguenti sigle: TiO<sub>2</sub>-Mg-1.0, TiO<sub>2</sub>-Mg-0.2, TiO<sub>2</sub>-R, CeO<sub>2</sub>-Mg-1.0, CeO<sub>2</sub>-Mg-0.2 e CeO<sub>2</sub>-Mg-R.

Verrà infine esaminata la stabilità dei catalizzatori più performanti nella ODH del *n*-butano per lunghi tempi a temperatura costante di 450°C o 500 °C.

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati prima e dopo reazione mediante diffrazione di raggi X (XRD). I catalizzatori CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 sono stati analizzati anche con tecnica Raman e H<sub>2</sub>-TPR.



Schema reazione 1 Reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano catalizzata da ossidi di metalli difettivi.

### 3.1 Confronto delle prestazioni dei catalizzatori nella reazione di deidrogenazione ossidativa del n-butano

Nei seguenti paragrafi verranno messe a confronto le prestazioni dei catalizzatori testati per la reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano. Questi verranno caratterizzati con tecnica XRD sia pre- che post- reazione, al fine di identificare eventuali variazioni avvenute sul reticolo cristallino di questi. I catalizzatori più performanti verranno analizzati con tecnica Raman e H<sub>2</sub>-TPR per poter valutare la presenza di difetti e/o vacanze di ossigeno a seguito del processo di sintesi dei catalizzatori.

#### 3.1.1 Confronto delle prestazioni dei catalizzatori $M_xO_y$ -Mg-0.5

Al fine di studiare l'attività di quattro differenti ossidi metallici su cui sono state introdotte vacanze di ossigeno, a seguito di un trattamento termico in presenza di magnesio metallico, sono state condotte quattro prove catalitiche all'interno di un reattore continuo adiabatico a letto fisso con le seguenti condizioni di reazione:

- Rapporto molare *n*-butano : ossigeno = 1 : 1 (diluiti in 88% di argon)
- Massa del catalizzatore: 0,3 g
- Flusso totale entrante nel reattore: 30 mL/min
- Screening della temperatura: 400 °C → 450 °C → 500 °C

I gas uscenti dal reattore vengono monitorati con gascromatografo ad ogni intervallo di temperatura.

Nei grafici sottostanti (Figura 24) vengono mostrati e confrontati i risultati delle quattro prove effettuate con i catalizzatori a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>.

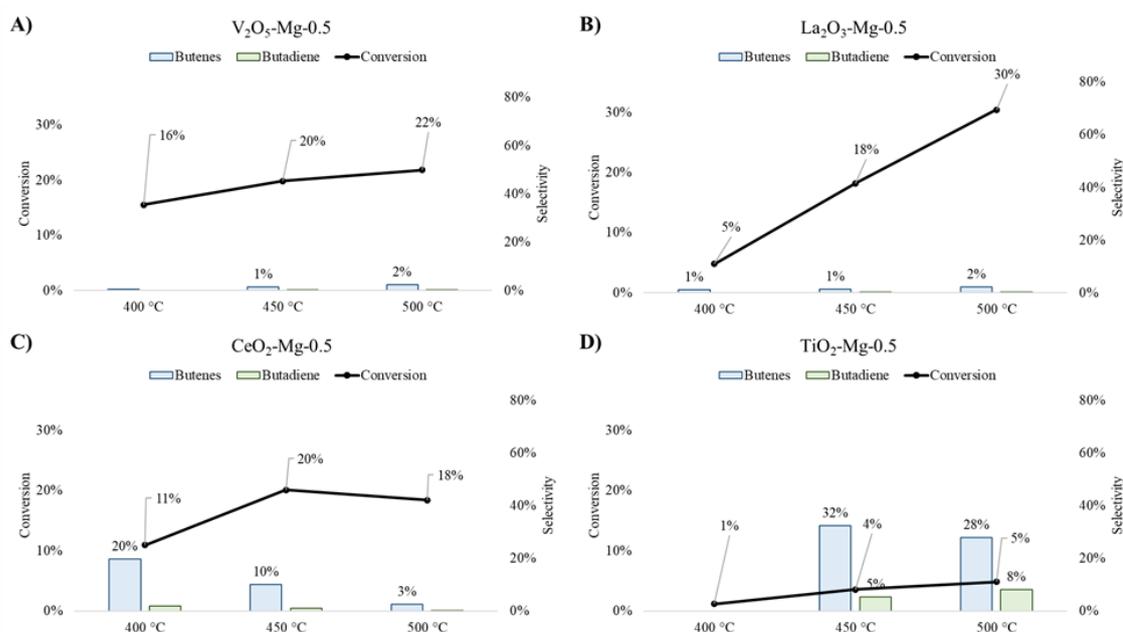


Figura 24 Confronto dell'attività dei catalizzatori  $V_2O_5$ -Mg-0.5,  $La_2O_3$ -Mg-0.5,  $CeO_2$ -Mg-0.5 e  $TiO_2$ -Mg-0.5 per ogni temperatura nella reazione di ODH del butano. Colonna azzurra: selettività complessiva in buteni (ovvero: 1,2butene, 2,3-trans-butene, 2,3-cis-butene, isobutene); colonna verde: selettività in 1,3 butadiene; linea nera: conversione.

Nella Figura 24 viene raffigurato lo studio dell'attività dei catalizzatori  $V_2O_5$ -Mg-0.5,  $La_2O_3$ -Mg-0.5,  $CeO_2$ -Mg-0.5 e  $TiO_2$ -Mg-0.5. Come si può notare il catalizzatore a base di ossido di titanio (Figura 24D) risulta essere il migliore in termini di selettività in buteni e butadiene, ottenendo valori fino a oltre il 30% in buteni e 8% in butadiene, con conversioni pari a circa il 5% a 450 °C e 500 °C; a 400 °C, invece, il catalizzatore non si mostra attivo. Il catalizzatore  $CeO_2$ -Mg-0.5 (Figura 24C) risulta avere anch'esso buone prestazioni: a 400 °C il valore di conversione è pari all'11%, con una selettività del 20% circa in buteni; aumentando la temperatura a 450 °C il catalizzatore esibisce ancora buone prestazioni con una conversione del 20% e una selettività in buteni del 10%; una volta raggiunta la temperatura di 500 °C, la conversione rimane circa invariata (8%), ma la selettività diminuisce. Il catalizzatore a base di ossido di cerio non mostra selettività nei confronti dell'1,3-butadiene.

I catalizzatori  $V_2O_5$ -Mg-0.5 e  $La_2O_3$ -Mg-0.5 (Figura 24A e 24B), invece, risultano essere attivi nella reazione a tutte le temperature, raggiungendo valori di conversione fino al 22% il primo, e 30% il secondo, senza mostrare però alcuna selettività significativa in buteni e butadiene. Tutto il reagente trasformato nelle reazioni catalizzate da  $V_2O_5$ -Mg-0.5 e  $La_2O_3$ -Mg-0.5 viene infatti convertito in  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . I catalizzatori che dunque hanno mostrato le migliori prestazioni catalitiche, sia in termini di attività che selettività sono  $CeO_2$ -Mg-0.5 e  $TiO_2$ -Mg-0.5.

### 3.1.2 Confronto delle prestazioni dei catalizzatori $CeO_2-Mg-0.5$ e $TiO_2-Mg-0.5$

I catalizzatori che dunque hanno mostrato avere le migliori performance catalitiche, sia in termini di attività che selettività, sono  $CeO_2-Mg-0.5$  e  $TiO_2-Mg-0.5$ .

Avendo però questi due catalizzatori valori di conversione molto differenti tra loro (20% il primo e 5% il secondo a 450 °C) risulta difficile poter affermare quale abbia migliori prestazioni. Pertanto sono stati effettuati test catalitici diminuendo la quantità di catalizzatore  $CeO_2-Mg-0.5$  caricate all'interno del reattore mantenendo costante il valore della portata volumetrica del sistema, con lo scopo di diminuire il tempo di contatto e di conseguenza diminuire la conversione, così da poter confrontare coerentemente le selettività. Nella Tabella 4 seguente vengono riportati i valori di conversione ottenuti utilizzando 0.15g e poi 0.075g di catalizzatore  $CeO_2-Mg-0.5$ .

Massa catalizzatore $CeO_2-Mg-0.5$ (g)	Conversione		
	400 °C	450 °C	500 °C
0,15	5%	10%	14%
0,075	1%	4%	15%

Tabella 4 Confronto attività del catalizzatore  $CeO_2-Mg-0.5$  variandone la quantità caricata nel reattore

Caricando nel reattore una quantità pari a 0,15g di catalizzatore  $CeO_2-Mg-0.5$  la conversione risulta essere ancora troppo elevata rispetto alla conversione ottenuta con 0,3g di  $TiO_2-Mg-0.5$ ; utilizzando invece 0,075g di  $CeO_2-Mg-0.5$ , si ottengono valori di conversione adeguati per poter effettuare un confronto delle selettività dei due catalizzatori in esame, come mostrato nella Figura 25 seguente.

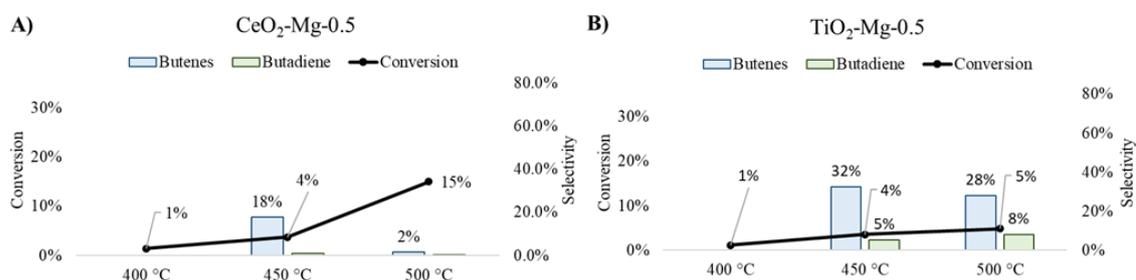


Figura 25 confronto delle attività dei catalizzatori  $CeO_2-Mg-0.5$  (grafico A) e  $TiO_2-Mg-0.5$  (grafico B)

A conversioni comparabili, il catalizzatore  $TiO_2-Mg-0.5$  appare più performante nella reazione ODH in quanto mantiene buoni valori di selettività durante lo screening della temperatura, a differenza del  $CeO_2-Mg-0.5$  che presenta valori di selettività decrescenti

all'aumentare della temperatura. A 450 °C, dove la conversione del butano è la medesima con entrambi i catalizzatori, il TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 ha una selettività del 32% e 4% (in buteni e butadiene rispettivamente) contro una selettività del 18% e 1% del CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5.

Inoltre, il catalizzatore a base di ossido di titanio mantiene una buona selettività anche a 500 °C (28% in butani e 8% in butadiene) a differenza del CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 che non risulta essere selettivo a tale temperatura.

Nonostante il catalizzatore a base di cerio mostri prestazioni inferiori nella ODH del *n*-butano, si è deciso di continuare gli studi catalitici sia sul CeO<sub>2</sub> che TiO<sub>2</sub> così da poter avere un confronto.

### **3.2 Studio del ruolo delle vacanze di ossigeno nella reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano**

Al fine di comprendere il ruolo non ancora noto delle vacanze di ossigeno nelle reazioni catalitiche, sono stati effettuati test nella reazione ODH utilizzando catalizzatori a base di ossido di cerio e ossido di titanio, riducendoli con un flusso al 5% di H<sub>2</sub> in Argon alla temperatura di 650 °C, utilizzando i seguenti rapporti molari Mg/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: 1.0, 0.5 e 0.2.

Questi catalizzatori verranno etichettati come M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mg-1.0, M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mg-0.2 e M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mg-0.2.

Inoltre, per poter fornire prova del beneficio della presenza del magnesio nel processo di formazione delle vacanze di ossigeno, i due migliori catalizzatori selezionati precedentemente (CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>) sono stati trattati in assenza di magnesio, utilizzando le medesime condizioni. Questi due catalizzatori sono etichettati come CeO<sub>2</sub>-R e TiO<sub>2</sub>-R rispettivamente.

Tutte le prove catalitiche che verranno esaminate nei prossimi paragrafi sono state effettuate utilizzando le condizioni di reazione indicate di seguito.

- Rapporto molare *n*-butano : ossigeno= 1 : 1 (diluiti in 88% di argon)
- Massa del catalizzatore: 0,3 g
- Flusso totale entrante nel reattore: 30 mL/min
- Screening della temperatura: 400 °C → 450 °C → 500 °C

### ***3.2.1 Confronto delle prestazioni dei catalizzatori a base di TiO<sub>2</sub> al variare del trattamento di riduzione***

In Figura 26 viene mostrata la variazione di selettività del catalizzatore TiO<sub>2</sub> trattato in assenza di magnesio, utilizzato come riferimento, e con rapporti molare TiO<sub>2</sub>/Mg pari a 0.2 (Figura 26B), 1.0 (Figura 26C) e 0.5 (Figura 26D).

Dai dati raccolti si evince che il magnesio metallico influenza la formazione dei siti attivi sulla superficie del catalizzatore durante il trattamento di riduzione termica, in quanto il TiO<sub>2</sub>-R non presenta alcuna attività nella ODH.

Osservando la Figura 26C si nota che il catalizzatore TiO<sub>2</sub>-Mg-1.0 è attivo soltanto alla temperatura di 500 °C con un valore di conversione del 4% e selettività in buteni e butadiene del 26% e 7% rispettivamente; confrontando questi dati con quelli ottenuti con il catalizzatore TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5, se ne desume che aumentando la quantità di magnesio durante il trattamento di sintesi, il catalizzatore diminuisce la propria attività.

A tal proposito si è eseguito un altro test catalitico utilizzando il TiO<sub>2</sub>-Mg-0.2, quest'ultimo si mostra attivo già a 400 °C con una conversione del 16% e selettività complessiva in buteni e butadieni oltre il 15%; inoltre la conversione viene incrementata all'aumentare della temperatura raggiungendo valori fino al 31%, al contempo mantenendo costanti le selettività nei prodotti di interesse (14% in buteni e 7% in butadiene).

Alla luce di questi risultati si presume che la quantità di siti attivi nel catalizzatore (attribuibili alle vacanze di ossigeno) raggiunga una concentrazione ottimale, quando il catalizzatore viene tratto con basse quantità di magnesio.

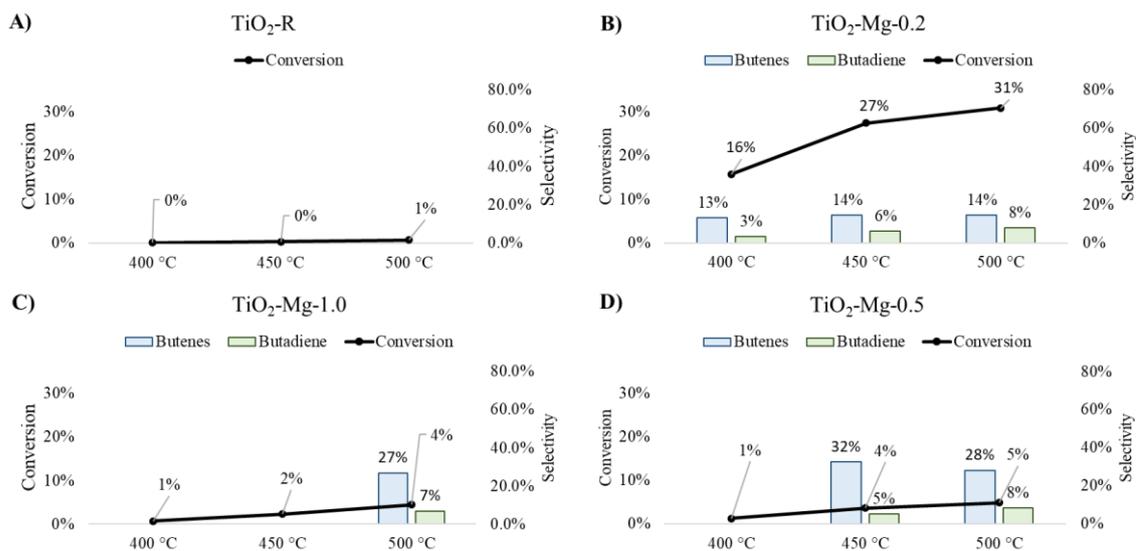


Figura 26 Confronto attività catalitica nella reazione ODH del *n*-butano utilizzando i seguenti catalizzatori: TiO<sub>2</sub>-R (grafico A), TiO<sub>2</sub>-Mg-0.2 (grafico B), TiO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (grafico C), TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (grafico D)

### 3.2.2 Confronto delle prestazioni dei catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub> al variare del trattamento di riduzione

Gli stessi test catalitici sono stati effettuati utilizzando catalizzatori di CeO<sub>2</sub>.

Come mostrato nella Figura 27A, il catalizzatore CeO<sub>2</sub>-R perde completamente selettività nei prodotti di interesse, dimostrando ancora una volta che il magnesio metallico partecipa attivamente e positivamente al processo di formazione di siti attivi sulla superficie degli ossidi metallici studiati.

I catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub>, a differenza di quanto osservato con gli esperimenti effettuati con il TiO<sub>2</sub>, mantengono invariata la loro attività al variare del rapporto molare CeO<sub>2</sub>/Mg. I catalizzatori CeO<sub>2</sub>-Mg-0.2 (Figura 27B), CeO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (Figura 27C) e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Figura 27D) mostrano conversione pari a circa il 10% a 400 °C con selettività in buteni del 20-30% (la selettività in butadiene è praticamente nulla a tutte le temperature).

Le conversioni vengono incrementate raggiungendo valori del 20% aumentando la temperatura, mentre la selettività decresce fino ad arrivare al 2% a 500 °C.

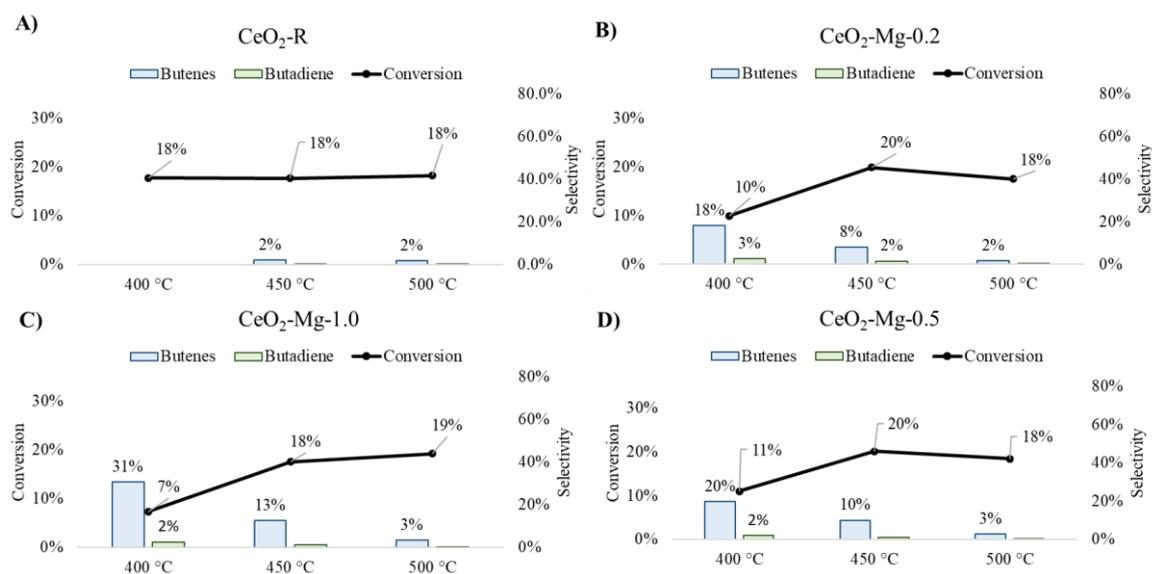


Figura 27 Confronto attività catalitica nella reazione ODH del butano utilizzando i seguenti catalizzatori: CeO<sub>2</sub>-R (grafico A) CeO<sub>2</sub>-Mg-0.2 (grafico B), CeO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (grafico C), CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (grafico D)

### 3.2.3 Confronto dell'attività catalitica degli ossidi metallici pre- e post- riduzione termica

Per poter provare che l'attività catalitica dei catalizzatori a base di TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> nella reazione di ODH del *n*-butano è riconducibile alla formazione di vacanze di ossigeno, sono state confrontate le loro prestazioni catalitiche pre- e post- riduzione termica.

Nella Figura 28 vengono riportate le attività del TiO<sub>2</sub> pre-riduzione (Figura 28A), TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Figura 28B), CeO<sub>2</sub> pre-riduzione (Figura 28C) e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Figura 28D).

L'ossido di titanio puro non presenta alcuna attività nella reazione di ODH (conversione pari allo 0% a tutte le temperature), l'ossido di cerio pre- riduzione, invece, si mostra attivo (conversione costante del 17% circa) ma non risulta selettivo nei prodotti di interesse; in particolare il reagente viene convertito in CO<sub>2</sub> (selettività 85%).

Le distribuzioni di selettività nei vari prodotti ottenuti nelle prove catalitiche descritte fino ad ora, vengono mostrate nella sezione *Appendice I*.

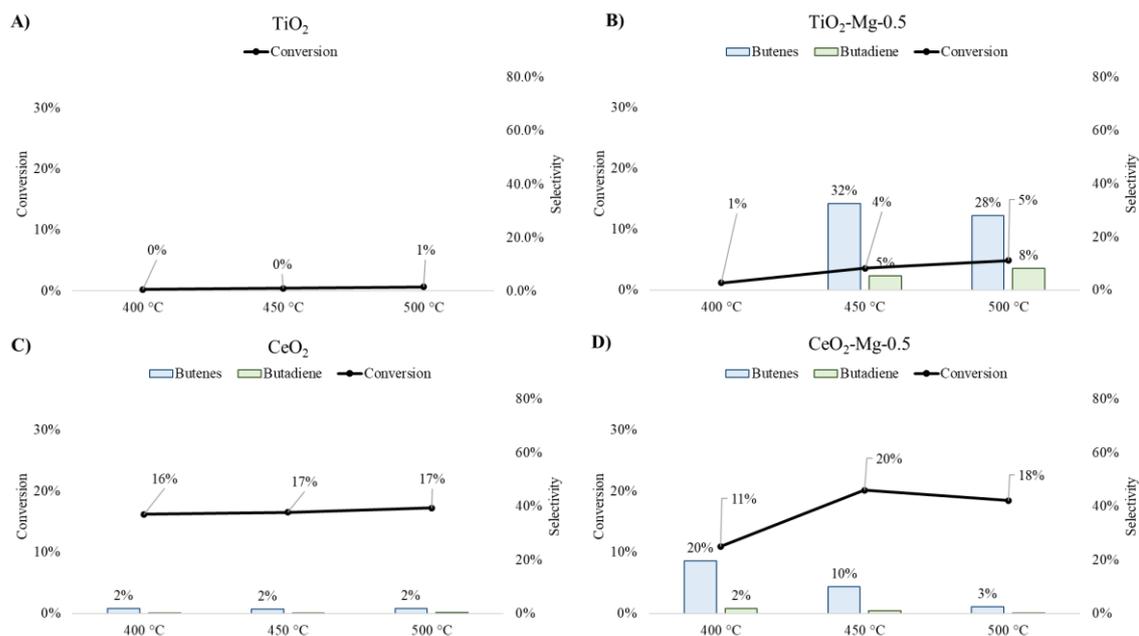


Figura 28 Confronto attività catalitica nella reazione ODH del butano utilizzando i seguenti catalizzatori: TiO<sub>2</sub>-Puro (grafico A), TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (grafico B), CeO<sub>2</sub>-Puro (grafico C) e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (grafico D)

### 3.3 Prove di stabilità a lungo termine

A seguito di molteplici test catalitici sono stati selezionati i catalizzatori più promettenti nella reazione di deidrogenazione ossidativa del butano ed effettuati test di stabilità a lungo termine, l'analisi dell'elaborazione dati verranno discusse in questo capitolo.

La reazione verrà eseguita utilizzando le seguenti condizioni di reazione:

- Rapporto molare butano/ossigeno: 1:1
- Massa del catalizzatore: 0,3 g
- Flusso totale entrante nel reattore: 30 mL/min
- Tempo di reazione: 10h
- Temperatura: 450 °C (per M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mg-0.5) e 500 °C (per M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Mg-0.2)

Per monitorare l'andamento della reazione nel tempo vengono effettuati prelievi dalla miscela di reazione ogni 30 minuti (20 prelievi totali) ed analizzati con un gascromatografo.

I catalizzatori scelti per questo studio sono: TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5, TiO<sub>2</sub>-Mg-0.2, CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5.

### - $TiO_2$ -Mg-0.5

In Figura 29 vengono mostrati i risultati del test di stabilità a lungo termine nella reazione ODH alla temperatura di 450 °C catalizzata da  $TiO_2$ -Mg-0.5.

La conversione del butano nel tempo per la reazione catalizzata da  $TiO_2$ -Mg-0.5 presenta un valore costante del 9% circa, l'andamento della selettività nel tempo è anch'esso stabile con un valore medio del 24% in buteni e del 5% in 1,3-butadiene.

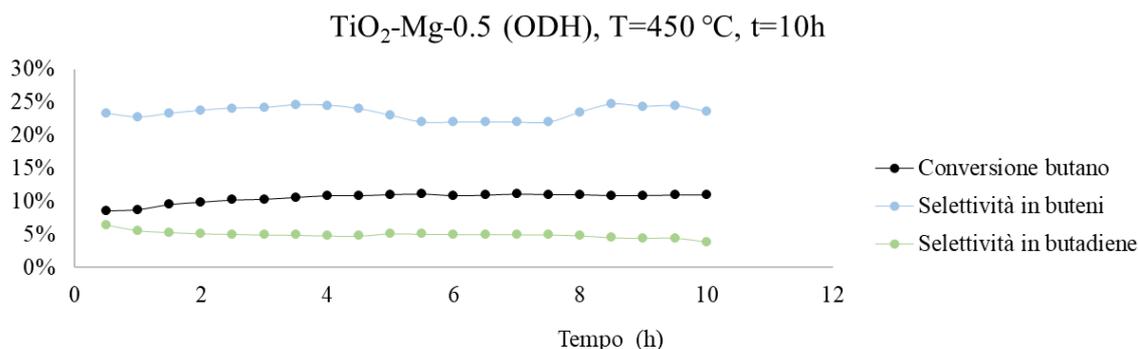


Figura 29 Rappresentazione grafica della conversione del butano (in nero), della selettività in buteni (in azzurro) e della selettività in butadiene (in verde) nella prova di stabilità a lungo termine della reazione ODH catalizzata da  $TiO_2$ -Mg-0.5; T=450 °C t=10h

### - $TiO_2$ -Mg-0.2

Il test di stabilità a lungo termine per il catalizzatore  $TiO_2$ -Mg-0.2, mostrato in Figura 30, restituisce valori costanti pari al 33% per la conversione del butano, e 19% e 9% per la selettività in buteni e 1,3-butadiene rispettivamente.

I dati ottenuti dall'analisi di stabilità per i catalizzatori a base di  $TiO_2$  sono in accordo con i valori ottenuti dai test di screening della temperatura.

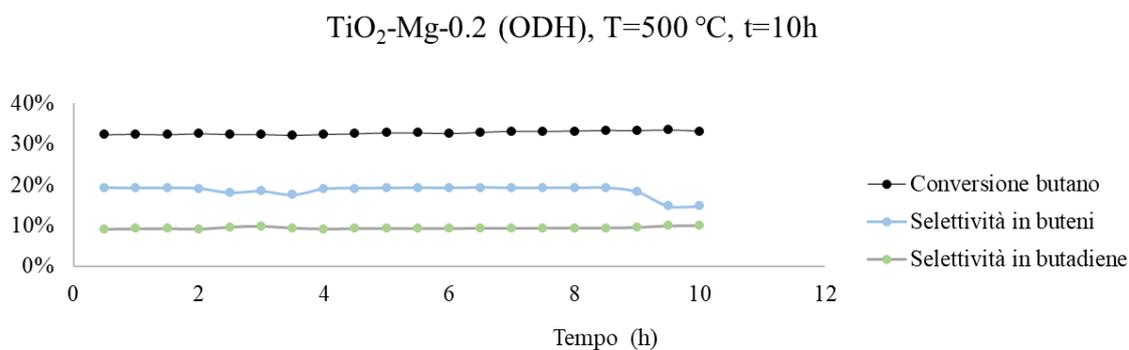


Figura 30 Rappresentazione grafica della conversione del butano (in nero), della selettività in buteni (in azzurro) e della selettività in butadiene (in verde) nella prova di stabilità a lungo termine della reazione ODH catalizzata da  $TiO_2$ -Mg-0.2; T=500 °C t=10h

-  $CeO_2-Mg-0.5$

Nella Figura 31 vengono mostrati i risultati del test di stabilità a lungo termine nella reazione di ODH alla temperatura di 450 °C catalizzata da  $CeO_2-Mg-0.5$ .

Sebbene l'andamento della conversione sia costante nel tempo (valori intorno al 20%), esibisce valori di selettività più instabili.

Nello specifico la selettività in buteni dimezza dopo tre ore di reazione, mentre la selettività in 1,3 butadiene è nulla per tutto il decorso della reazione.

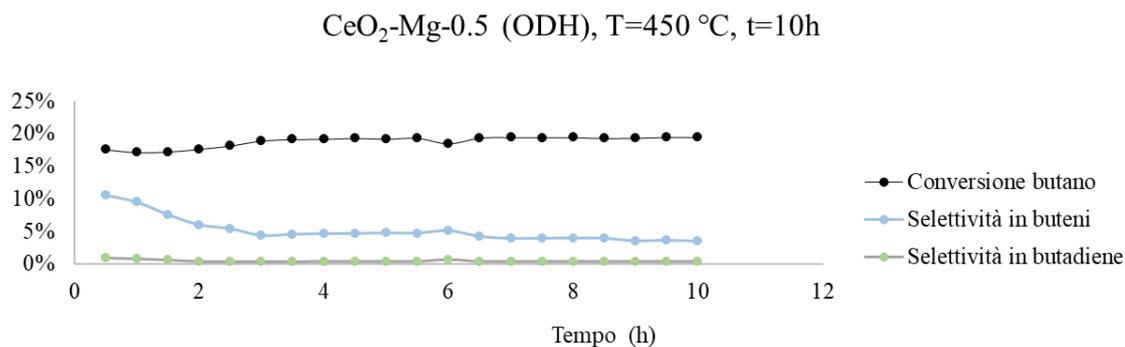


Figura 31 Rappresentazione grafica della conversione del butano (in nero), della selettività in buteni (in azzurro) e della selettività in butadiene (in verde) nella prova di stabilità a lungo termine della reazione ODH catalizzata da  $CeO_2-Mg-0.5$ ; T=500 °C t=10h

### 3.4 Test di riproducibilità

Con lo scopo di verificare la riproducibilità dei dati raccolti durante questo progetto di ricerca, alcuni dei catalizzatori che hanno mostrato risultati significativi, sono stati sintetizzati ex novo mantenendo invariate le procedure di sintesi, e successivamente sono stati testati nella ODH del *n*-butano.

Come mostrato nella Figura 32A e 32B, le prestazioni catalitiche del TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e TiO<sub>2</sub>-Mg-1.0, sintetizzati per la seconda volta, hanno riportato valori analoghi a quelli dei campioni precedenti. Anche i risultati ottenuti con il catalizzatore CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Figura 32C) sono simili.

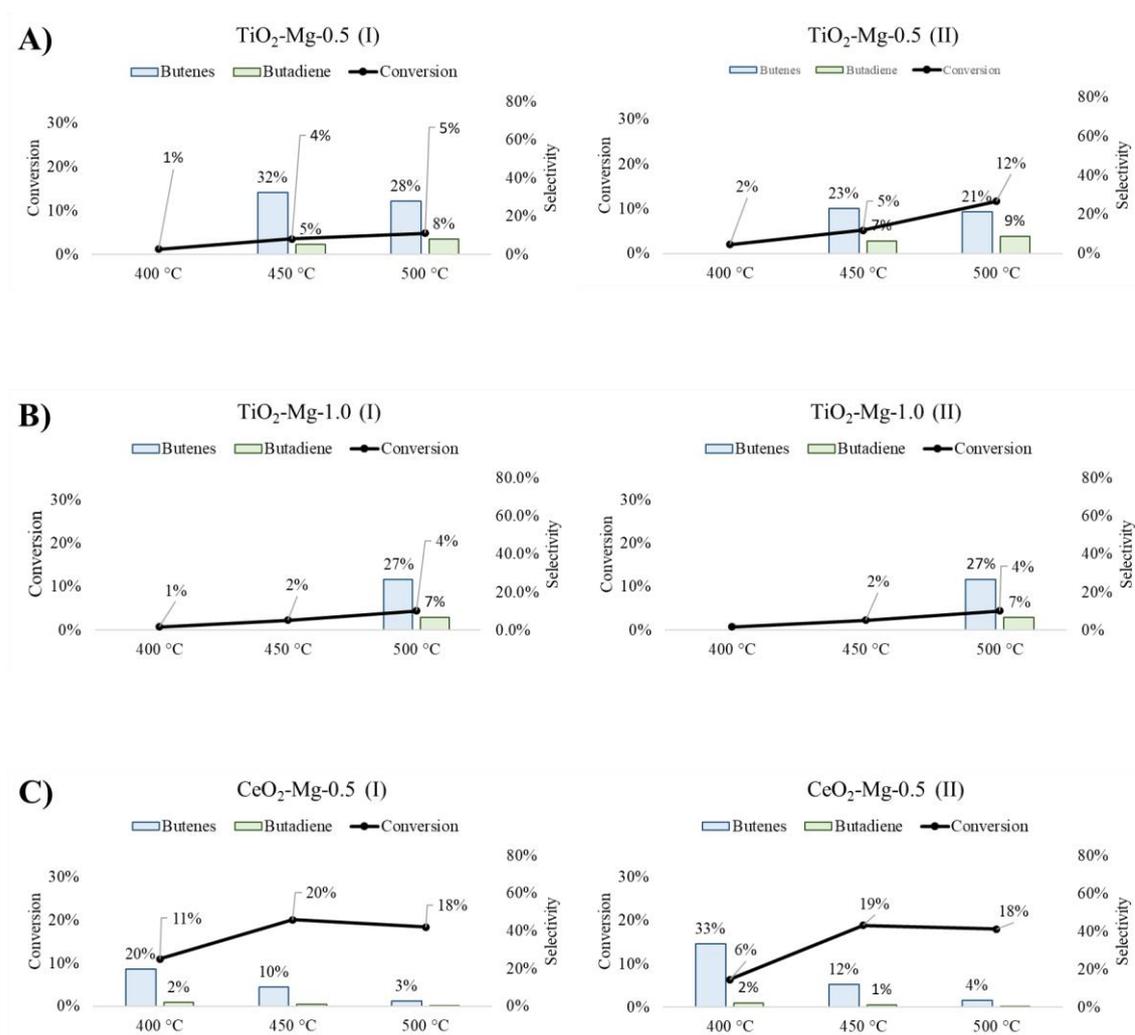


Figura 32 Test di riproducibilità nella reazione ODH del butano del catalizzatore TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (grafico A), TiO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (grafico B) e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (grafico C). Campioni (I): prima prova; campioni (II): seconda prova.

## 3.5 Caratterizzazioni dei catalizzatori

### 3.5.1 Caratterizzazione XRD dei catalizzatori $TiO_2$ -Mg-X pre-reaione

La Figura 33 rappresenta i diffrattogrammi XRD delle polveri dei catalizzatori a base di  $TiO_2$ , ognuno di questi sintetizzato utilizzando rapporti molar di Mg/ $TiO_2$  differenti, a 650 °C per 5 h sotto atmosfera di 5%  $H_2/Ar$ .

Nei diffrattogrammi relativi ai catalizzatori  $TiO_2$ -R e  $TiO_2$ -Mg-0.2 è possibile identificare, in accordo con la bibliografia [84][85], riflessi caratteristici a 25°, 38°, 48°, 53° e 55° assegnabili ai piani (101), (004), (200), (105) e (211) identificativi del diossido di titanio nella forma di anatasio.

I diffrattogrammi relativi ai catalizzatori  $TiO_2$ -Mg-0.5 e  $TiO_2$ -Mg-1.0 presentano invece riflessi a 27°, 36° e 55° assegnabili ai piani (110), (101) e (211), caratteristici del rutilo che quindi coesiste assieme all'anatasio.

La transizione anatasio-rutilo avviene in maniera più significativa all'aumentare della quantità di magnesio metallico utilizzata nella fase di riduzione termica; questo è probabilmente dovuto al fatto che le particelle metalliche di magnesio fungono da centri di nucleazione per la formazione di cristalli rutilo.

In alternativa, è possibile ipotizzare che la relazione tra Mg e  $TiO_2$  anatasio sia esotermica, e una maggiore quantità di Mg porti quindi ad un innalzamento della temperatura locale tale da favorire la trasformazione rutilo.

È interessante notare come nonostante i catalizzatori siano stati tutti preparati alla temperatura di 650 °C, temperatura alla quale la trasformazione di fase anatasio-rutilo sarebbe dovuta avvenire, i picchi relativi alla fase cristallografica rutilo non sono presenti nei catalizzatori  $TiO_2$ -R e  $TiO_2$ -Mg-0.2 (sintetizzati il primo in assenza di magnesio metallico, e il secondo con una quantità di magnesio pari a un quinto di quella della titania). A questo proposito sono state calcolate le dimensioni dei cristalliti del  $TiO_2$  puro e del catalizzatore  $TiO_2$ -Mg-0.5 utilizzando la formula di Debye Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

in cui  $k=0.9$ ,  $\lambda=0,154$  nm,  $\beta= 1,4$  e  $2\theta= 25^\circ$ .

La formula di Scherrer ha fornito una dimensione  $D=7,70$  nm per il  $TiO_2$  puro e  $D= 5,81$  nm per il  $TiO_2$ -Mg-0.5; la persistenza della fase anatasio dopo il trattamento ad alta temperatura è probabilmente dovuta al fatto che le dimensioni nanometriche incrementano la stabilità termodinamica della fase anatasio.[86]

Inoltre, nei diffrattogrammi dei catalizzatori non si identifica mai la presenza di riflessi attribuibili a Mg o MgO, evidenza che ci permette di escludere che tracce di questo metallo possano essere rimaste nel campione dopo il trattamento di rimozione effettuato mediante lavaggi con HCl (1 M).

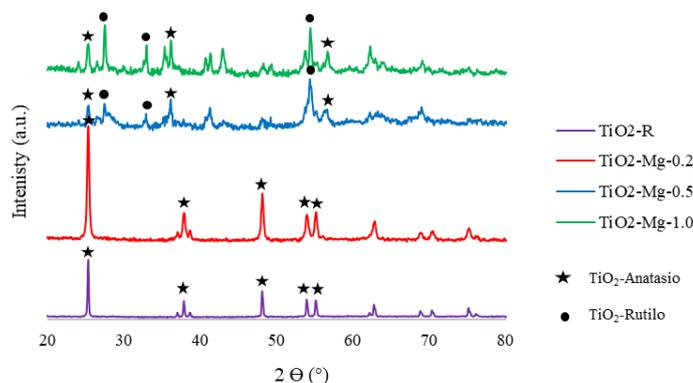


Figura 33 Confronto spettri XRD dei catalizzatori di ossido di titanio preparati con differenti quantità di magnesio: TiO<sub>2</sub>-R (in viola), TiO<sub>2</sub>-Mg-0.2 (in rosso), TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (in blu) e TiO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (in verde)

### 3.5.2 Caratterizzazione XRD dei catalizzatori CeO<sub>2</sub>-Mg-X pre-reazone

La Figura 34 riporta il confronto dei diffrattogrammi per i catalizzatori a base di ossido di cerio, dal quale non si riscontrano differenze al variare della quantità di magnesio utilizzata nella fase di trattamento dei catalizzatori in esame.

In accordo con la bibliografia si identificano tutti i riflessi caratteristici dell'ossido di cerio a: 28°, 33°, 47°, 56°, 59°, 70° e 77° assegnabili ai piani (111), (200), (220), (311), (222), (400) e (331). [87]

Inoltre, anche per i catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub>, nei diffrattogrammi non si identifica mai la presenza di riflessi attribuibili a Mg o MgO.

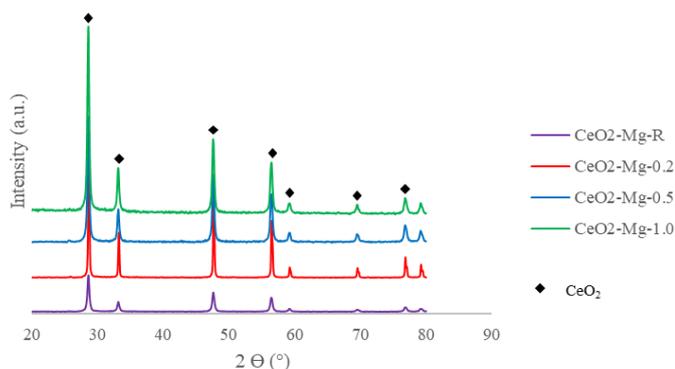


Figura 34 Confronto spettri XRD dei catalizzatori di ossido di cerio preparati con differenti quantità di magnesio: CeO<sub>2</sub>-R (in viola), CeO<sub>2</sub>-Mg-0.2 (in rosso), CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (in blu) e CeO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (in viola).

### 3.5.3 Caratterizzazione XRD dei catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 post-reazione

In questa sezione vengono analizzati i diffrattogrammi dei catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Figura 35A) e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Figura 35B) post-reazione, al fine di verificare eventuali cambiamenti avvenuti nel corso della reazione. Dal confronto dei diffrattogrammi del catalizzatore TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 pre- e post-reazione si osserva un incremento di intensità dei picchi relativi alla fase rutilo, probabilmente correlato all'utilizzo prolungato di elevate temperature di reazione che favoriscono la transizione di fase anatasio-rutilo.

Dal confronto dei diffrattogrammi del catalizzatore CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 invece, non si osservano differenze significative tra i campioni pre- e post-reazione.

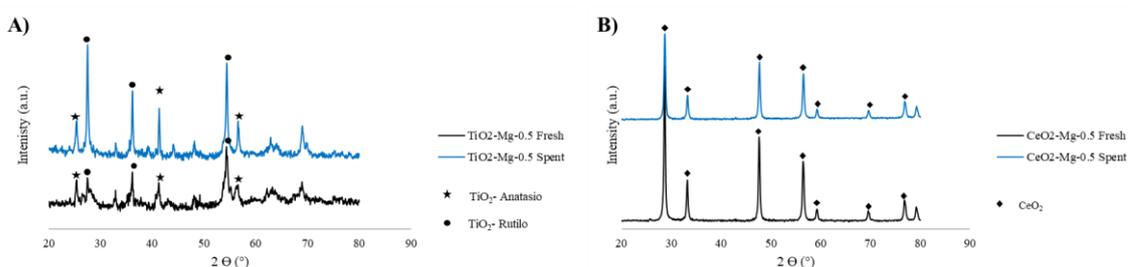


Figura 35 Caratterizzazione XRD dei catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 pre-reazione (linee nere) e post-reazione (linee blu)

### 3.5.4 Caratterizzazione Raman sui catalizzatori TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 e CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5

Al fine di individuare la presenza di vacanze di ossigeno nella struttura cristallina degli ossidi metallici, trattati con riduzione termica in presenza di magnesio, sono stati analizzati mediante spettroscopia Raman i catalizzatori TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> pre- e post-trattamento.

Dal confronto degli spettri Raman di TiO<sub>2</sub> puro e TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Figura 36 A) non si identifica la comparsa di nessun picco di primo ordine attribuibile a moti vibrazionali locali relativi ai posti vacanti di ossigeno.

In entrambi gli spettri si individuano bande Raman a 151 (E<sub>g</sub>), 203 (E<sub>g</sub>), 409 (B<sub>1g</sub>), 515 (A<sub>1g</sub>) e 633 (E<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup> assegnabili alla fase cristallina anatasio predominante. [88]

Il picco più intenso a 151 cm<sup>-1</sup> e il meno intenso a 203 cm<sup>-1</sup> sono attribuibili ai modi vibrazionali E<sub>g</sub> causati dalle vibrazioni simmetriche di stretching degli atomi di ossigeno nel legame O-Ti-O.

I modi B<sub>1g</sub> e A<sub>1g</sub> sono dovuti alle vibrazioni di bending simmetriche e antisimmetriche dei legami O-Ti-O nella fase anatasio del biossido di titanio.

La Figura 36 B mostra lo spostamento del picco più intenso (E<sub>g</sub>) verso un numero d'onda

più alto, da  $151\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{TiO}_2$  puro a  $153\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.5}$ , indice della presenza di vacanze di ossigeno all'interno del reticolo cristallino del catalizzatore ridotto termicamente. Tuttavia, poiché lo shift del segnale è di pochi  $\text{cm}^{-1}$ , lo spostamento potrebbe anche essere dovuto alla risoluzione dello strumento.

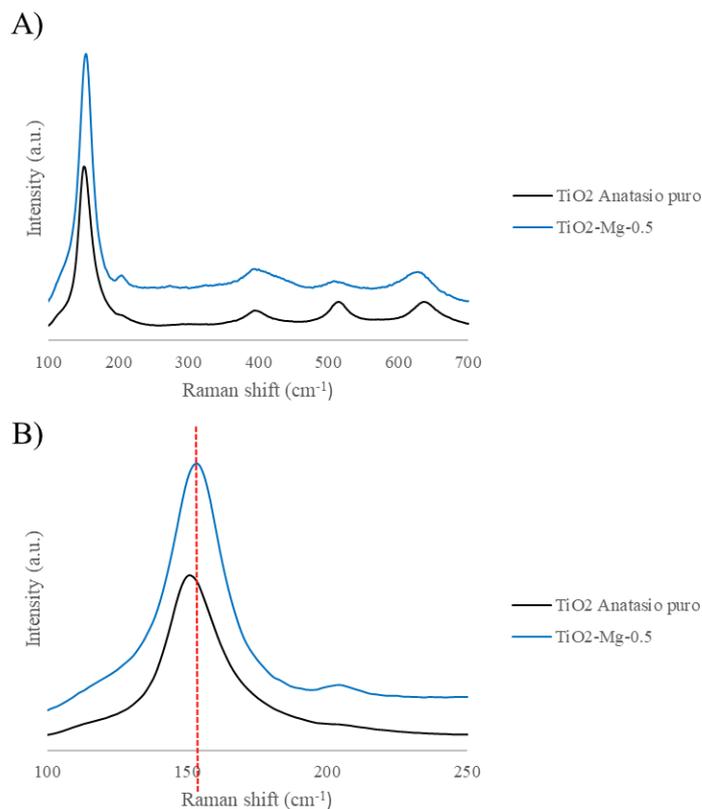


Figura 36 Confronto analisi Raman del  $\text{TiO}_2$  puro (linea nera) e  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.5}$  (linea blu)

In Figura 37 sono rappresentati gli spettri Raman del  $\text{CeO}_2$  puro e  $\text{CeO}_2\text{-Mg-0.5}$  da cui è possibile identificare la banda  $\text{F}_{2g}$  a  $463\text{ cm}^{-1}$  caratteristica del  $\text{CeO}_2$ . [89]

Per il  $\text{CeO}_2\text{-Mg-0.5}$  non si osservano nuovi segnali o Raman shift riconducibili alla formazione di difetti di ossigeno nel catalizzatore trattato.

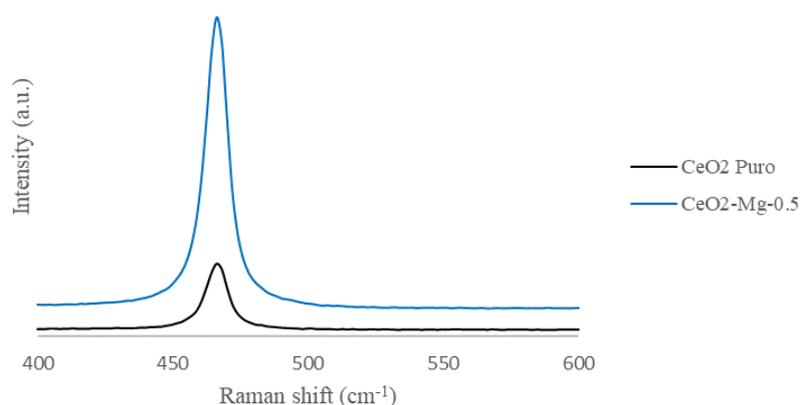


Figura 37 Confronto analisi Raman del  $\text{CeO}_2$  puro (linea nera) e  $\text{CeO}_2\text{-Mg-0.5}$  (linea blu)

### 3.5.5 Analisi $\text{H}_2$ -TPR dei catalizzatori dei catalizzatori $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.5}$ e $\text{CeO}_2\text{-Mg-0.5}$

Sono stati acquisiti i profili di riduzione in programmata di temperatura (TPR) sugli ossidi metallici  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  pre- e post- trattamento di riduzione termica, in presenza di un rapporto molare  $\text{Mg}/\text{M}_x\text{O}_y$  pari a 0.5, al fine di identificare eventuali variazioni di riducibilità da poter ricondurre alla formazione di vacanze di ossigeno.

La Figura 38 sottostante mostra i profili TPR dell'ossido di titanio puro (in nero) e del  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.5}$  (in blu). Si può innanzitutto notare che i profili TPR sono influenzati dal trattamento di riduzione termica in presenza di magnesio metallico, indice di una variazione mobilità dell'ossigeno nel reticolo dell'ossido di titanio.

L'ossido di titanio puro mostra un picco di consumo di idrogeno nel range di temperatura 250-580 °C, che, confrontati con la letteratura, sembrerebbero attribuibili alla riduzione dell'ossido metallico da  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$ .

Inoltre, è possibile notare come l'analisi condotta sul catalizzatore  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.5}$  fornisca un segnale di riduzione tra 250 °C e 650 °C (quindi un range di temperatura più ampio) più intenso di quello osservato dall'analisi dell'ossido di titanio puro; un aumento del consumo di  $\text{H}_2$  da parte del campione durante l'analisi TPR, corrisponde ad un incremento del numero di specie riducibili.

Questo probabilmente è dovuto al fatto che, nonostante il  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.5}$  abbia già subito un processo di riduzione durante il processo di sintesi, la formazione di vacanze di ossigeno induce una reattività superficiale che lo rende ancora più riducibile rispetto all'ossido di titanio puro.

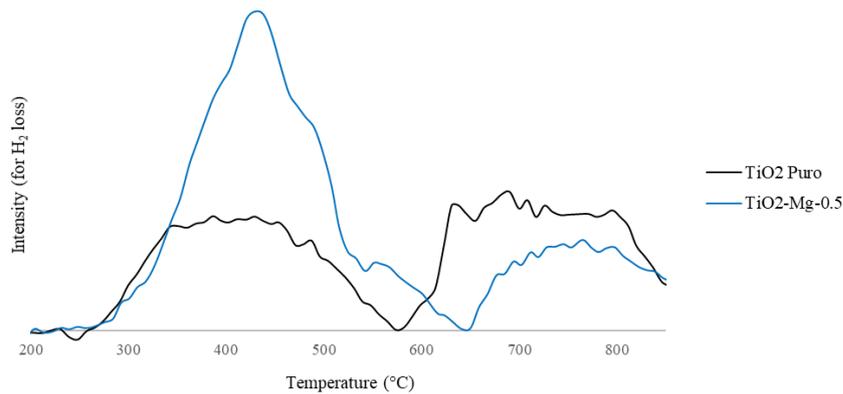


Figura 38 profilo di riduzione in programmata di temperatura ( $H_2$ -TPR) del  $TiO_2$  puro (linea nera) e del  $TiO_2$ -Mg0.5 (linea blu).

Per quanto riguarda invece lo studio effettuato per indagare l'effetto del trattamento di riduzione termica sull'ossido di cerio, i profili di riduzione ottenuti sul  $CeO_2$  pre- e post-trattamento, mostrati in Figura 39, risultano pressoché identici, questo significa che la quantità di specie  $Ce^{4+}$  ridotte a  $Ce^{3+}$  sono indipendenti dal trattamento effettuato.

Il profilo  $H_2$ -TPR ottenuto mostra una riduzione in due fasi, il primo con un massimo a circa 350 °C e il secondo (più intenso) con un massimo a 800 °C, i quali corrispondono rispettivamente alla riduzione dell'ossigeno superficiale e di bulk del  $CeO_2$  [90]. Questo è dovuto al fatto che gli atomi di ossigeno nel bulk sono legati più fortemente con il Ce nella struttura del  $CeO_2$ , rispetto agli atomi di ossigeno che si trovano in superficie (e quindi più reattivi), reagendo così con  $H_2$  a temperature più elevate.

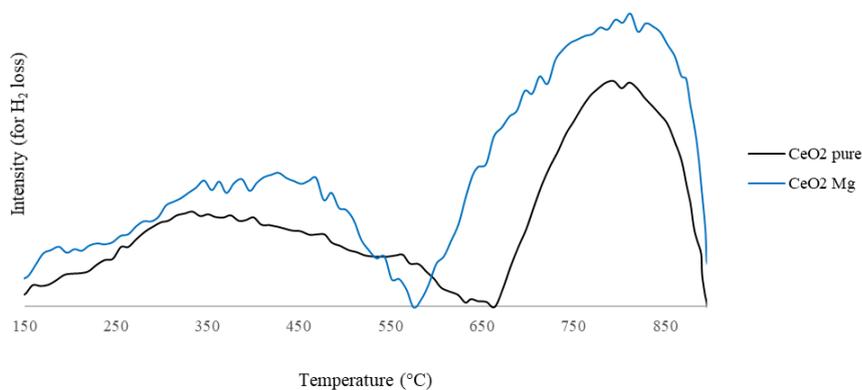


Figura 39 profilo di riduzione in programmata di temperatura ( $H_2$ -TPR) del  $CeO_2$  puro (linea nera) e del  $CeO_2$ -Mg0.5 (linea blu)

I dati ottenuti dalle analisi TPR effettuate sui catalizzatori a base di ossido di titanio e ossido di cerio sono in accordo con i dati ottenuti dai test catalitici effettuati, i quali mostrano come l'attività dei catalizzatori a base  $\text{TiO}_2$  nella reazione ODH del *n*-butano sia maggiormente influenzata dalla presenza del magnesio metallico durante il trattamento di riduzione termica.

Inoltre, anche gli andamenti dei risultati ottenuti con le caratterizzazioni XRD e Raman, analizzate nei paragrafi precedenti, mostravano una maggiore influenza del trattamento di riduzione termica in presenza di Mg metallico da parte dei catalizzatori  $\text{TiO}_2\text{-Mg-X}$  rispetto ai catalizzatori  $\text{CeO}_2\text{-Mg-X}$  che si sono mostrati indipendenti dal trattamento di sintesi effettuato.

## 4. CONCLUSIONI

Dei quattro ossidi metallici inizialmente selezionati, solo il  $\text{TiO}_2$  (anatasio) ha esibito buone prestazioni nella reazione di deidrogenazione ossidativa del *n*-butano. L'utilizzo del magnesio metallico nel processo di riduzione termica dell'ossido di titanio facilita la transizione anatasio- rutilo, e genera vacanze di ossigeno e difetti reticolari probabilmente situati all'interfaccia tra le due fasi. L'aggiunta del magnesio durante la sintesi del catalizzatore si è dimostrato un metodo efficace per la generazione di siti attivi.

A seguito di vari test catalitici condotti variando il rapporto molare  $\text{Mg}/\text{TiO}_2$ , si evince che al diminuire di questo rapporto il catalizzatore inizia la sua attività a temperature minori (la reazione catalizzata da  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.2}$  converte il reagente a partire da  $400\text{ }^\circ\text{C}$  mentre nel caso della reazione catalizzata da  $\text{TiO}_2\text{-Mg-1.0}$  si osserva conversione del reagente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Al variare della quantità di magnesio utilizzato durante la sintesi, l'attività catalitica e la struttura dell'ossido di cerio, invece, non hanno subito modifiche tali da essere rilevabili mediante XRD.

I catalizzatori  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.5}$  e  $\text{TiO}_2\text{-Mg-0.2}$  sono risultati essere stabili per tempi di reazione pari ad alcune ore alle temperature di  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , il primo, e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , il secondo.

Nonostante i dati ottenuti siano interessanti, sono necessarie ulteriori studi per poter comprendere i meccanismi di reazione e quindi la natura di questi risultati.

**Appendice 1: Distribuzione dei valori di selettività nei prodotti e sottoprodotti ottenuti nelle reazioni di ODH del butano catalizzate**

Confronto delle distribuzioni di selettività nella reazione ODH del *n*-butano dei catalizzatori  $M_xO_y$ -Mg-0.5. (Figura 40)

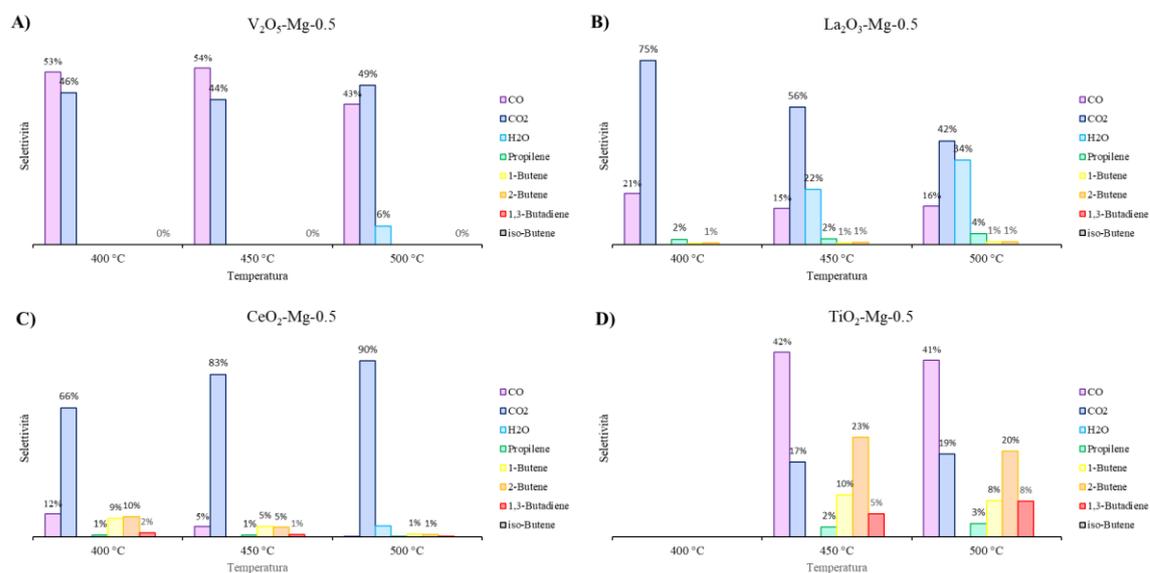


Figura 40 Rappresentazione in grafico dei valori di selettività ottenuti con uno screening di temperatura nella reazione di ODH del *n*-butano catalizzata da  $V_2O_5$ -Mg-0.5 (Grafico A),  $La_2O_3$ -Mg-0.5 (Grafico B),  $CeO_2$ -Mg-0.5 (Grafico C), e  $TiO_2$ -Mg-0.5 (Grafico D)

Confronto delle distribuzioni di selettività nella reazione di ODH del *n*-butano dei catalizzatori di TiO<sub>2</sub> al variare della concentrazione delle vacanze di ossigeno. (Figura 41)

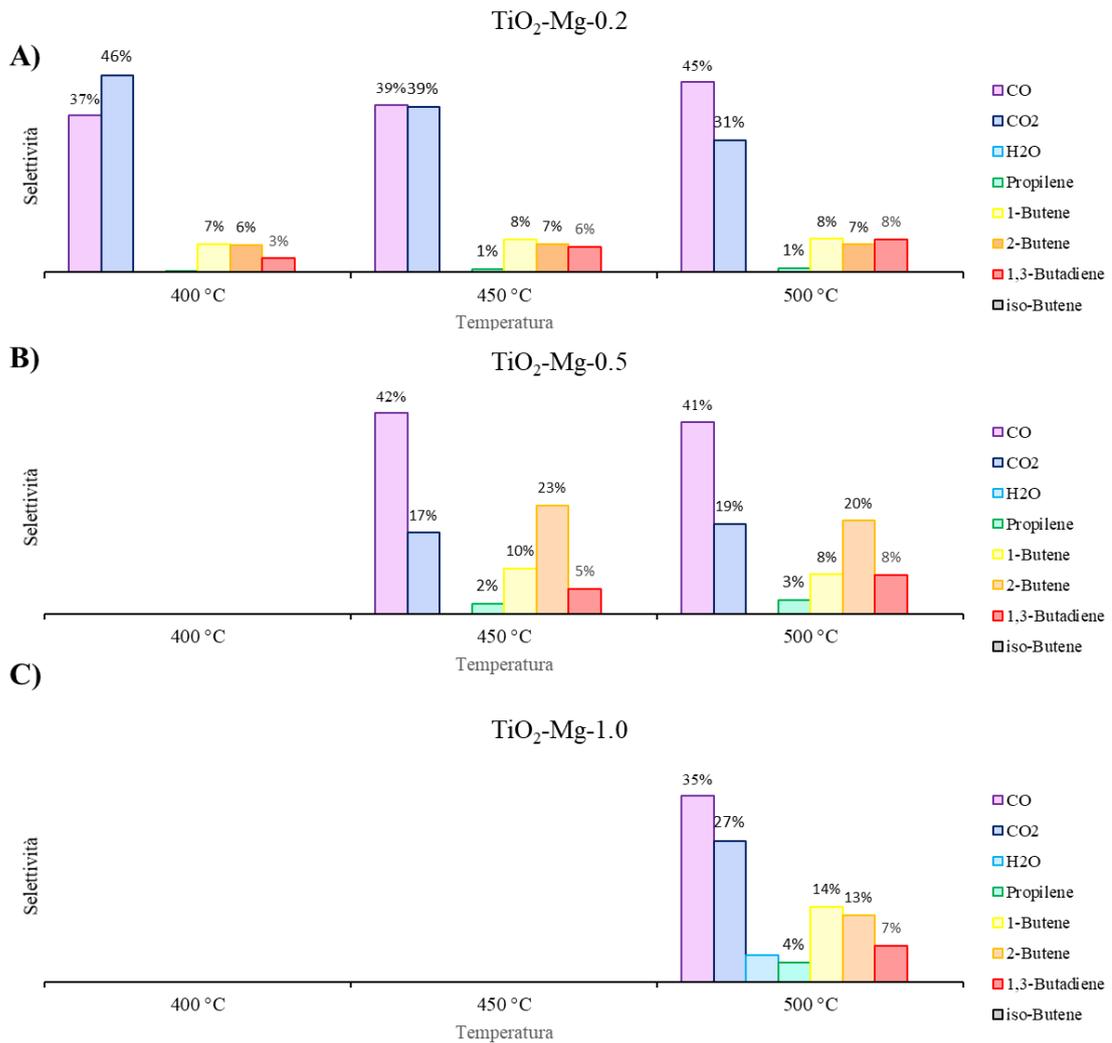


Figura 41 Rappresentazione in grafico dei valori di selettività ottenuti con uno screening di temperatura nella reazione di ODH del *n*-butano catalizzata da TiO<sub>2</sub>-Mg-0.2 (Grafico A), TiO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Grafico B), TiO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (Grafico C).

Confronto delle distribuzioni di selettività nella reazione di ODH del *n*-butano dei catalizzatori di CeO<sub>2</sub> al variare della concentrazione delle vacanze di ossigeno. (Figura 42)

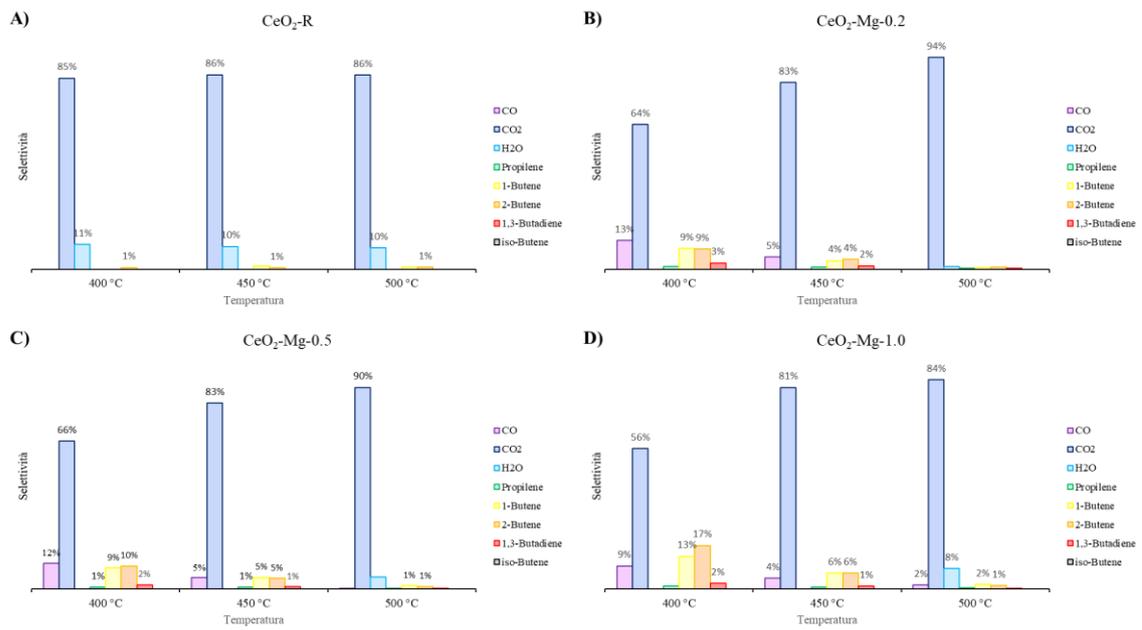


Figura 42 Rappresentazione in grafico dei valori di selettività ottenuti con uno screening di temperatura nella reazione di ODH del *n*-butano catalizzata da CeO<sub>2</sub>-R (Grafico A), CeO<sub>2</sub>-Mg-0.2 (Grafico B), CeO<sub>2</sub>-Mg-0.5 (Grafico C) e CeO<sub>2</sub>-Mg-1.0 (Grafico D)

## Appendice 2: Bilanci al carbonio

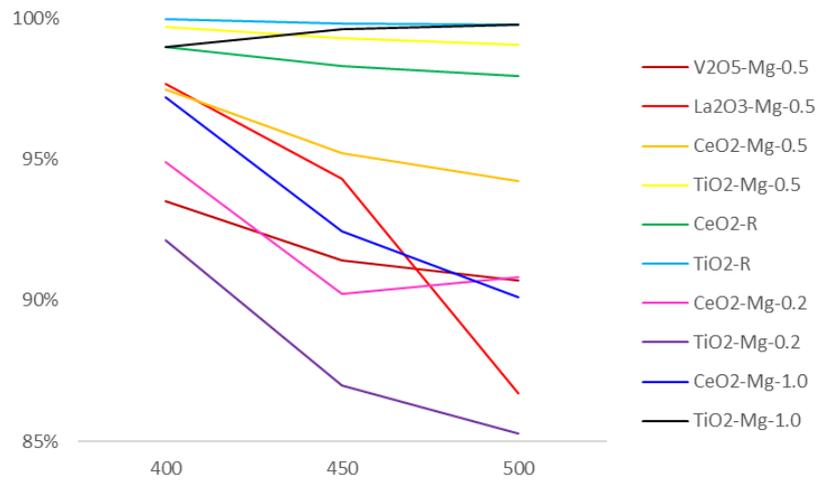


Figura 43 Andamento del bilancio al carbonio per ogni catalizzatore usato nello screening di temperatura della reazione ODH

## ***Bibliografia***

- [1] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degrève, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, “Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7917–7953, 2014, doi: 10.1039/c4cs00105b.
- [2] W. C. White, “Butadiene production process overview,” *Chem. Biol. Interact.*, vol. 166, no. 1–3, pp. 10–14, 2007, doi: 10.1016/j.cbi.2007.01.009.
- [3] S. Park, Y. Lee, G. Kim, and S. Hwang, “Production of butene and butadiene by oxidative dehydrogenation of butane over carbon nanomaterial catalysts,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 12, pp. 3417–3424, 2016, doi: 10.1007/s11814-016-0206-3.
- [4] Y. Yoshimura *et al.*, “Catalytic cracking of naphtha to light olefins,” *Catal. Surv. from Japan*, vol. 4, no. 2, pp. 157–167, 2001, doi: 10.1023/A:1011463606189.
- [5] American Chemistry Council’s Olefins Panel Butadiene Product Stewardship Task Group, “Product Stewardship guidance manual: Butadiene,” 2001.
- [6] E. Worrell, L. Price, M. Neelis, C. Galitsky, and Z. Nan, “World Best Practice Energy Intensity Values for Selected Industrial Sectors,” *Lawrence Berkeley Natl. Lab.*, no. February, p. 51, 2007.
- [7] H. Kurokawa *et al.*, “Dehydrogenation of n-Butane to Butenes and 1,3-Butadiene over PtAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Catalysts in the Presence of H<sub>2</sub>,” *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 06, no. 07, pp. 16–24, 2018, doi: 10.4236/msce.2018.67003.
- [8] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, and P. R. Pujadó, “Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 397–419, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00816-X.
- [9] R. L. Mehlberg, P. R. Pujadó, and D. J. Ward, “Olefin Condensation BT - Handbook of Petroleum Processing,” S. A. Treese, D. S. Jones, and P. R. Pujado, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 1–18.
- [10] J. G. Tsikoyiannis, D. L. Stern, and R. K. Grasselli, “Metal oxides as selective hydrogen combustion (SHC) catalysts and their potential in light paraffin dehydrogenation,” *J. Catal.*, vol. 184, no. 1, pp. 77–86, 1999, doi: 10.1006/jcat.1998.2363.

- [11] C. Dehydrogenation, "CATOFIN® Dehydrogenation," pp. 3–4.
- [12] J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, and B. M. Weckhuysen, "Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 20, pp. 10613–10653, 2014, doi: 10.1021/cr5002436.
- [13] L. M. Madeira, "Catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 44, no. 2, pp. 247–286, 2002, doi: 10.1081/CR-120001461.
- [14] AA.VV., "Enciclopedia Degli Idrocarburi Treccani," *Encicl. degli Idrocarb. TRECCANI*, vol. II, pp. 687–700, 2003.
- [15] T. F. Narbeshuber, A. Brait, K. Seshan, and J. A. Lercher, "Dehydrogenation of light alkanes over zeolites," *J. Catal.*, vol. 172, no. 1, pp. 127–136, 1997, doi: 10.1006/jcat.1997.1860.
- [16] E. A. Mamedov and V. Cortés Corberán, "Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 1–40, 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00056-9.
- [17] Journa', "Selective Oxidative Dehydrogenation over V-Mg-O Catalysts," *J. Catal.*, vol. 467, pp. 463–467, 1988.
- [18] J. Wu, Z. Peng, P. Sun, and A. T. Bell, "N-Butane dehydrogenation over Pt/Mg(In)(Al)O," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 470, pp. 208–214, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.10.058.
- [19] D. Shee and A. Sayari, "Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 389, no. 1–2, pp. 155–164, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.09.013.
- [20] B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al-Zahrani, and A. E. Abasaheed, "Oxidative dehydrogenation of isobutane on chromium oxide-based catalyst," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, no. 8, pp. 835–840, 2005, doi: 10.1016/j.cep.2004.08.013.
- [21] D. Sanfilippo and I. Miracca, "Dehydrogenation of paraffins: Synergies between catalyst design and reactor engineering," *Catal. Today*, vol. 111, no. 1–2, pp. 133–139, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.012.
- [22] F. M. Ashmawy, "Surface composition and catalytic activity of chromia-alumina catalysts," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 76, pp. 2096–2101, 1980, doi: 10.1039/F19807602096.
- [23] W. Won, K. S. Lee, S. Lee, and C. Jung, *Repetitive control and online optimization*

- of Catofin propane process*, vol. 7, no. PART 1. IFAC, 2009.
- [24] Uhde, “The STAR process ® by Uhde,” 2016.
- [25] R. Burch and L. C. Garla, “Platinum-Tin Reforming Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 71, pp. 360–372, 1981.
- [26] H. Lieske, A. Sárkány, and J. Völter, “Hydrocarbon adsorption and coke formation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 30, no. 1, pp. 69–80, 1987, doi: 10.1016/S0166-9834(00)81012-X.
- [27] Y. Moro-Oka and W. Ueda, “Partial oxidation and ammoxidation of propane: Catalysts and processes,” pp. 223–245, 2007, doi: 10.1039/9781847553232-00223.
- [28] J. S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, and R. Quintana-Solórzano, “Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes Industry Perspectives: Modelling as an Intellectual Property Resource,” *Catal. Rev.*, vol. 31, no. August, p. 10, 2018.
- [29] A. L. Imbault and R. Farnood, “Selective oxidation of crude glycerol to dihydroxyacetone in a biphasic photoreactor,” *Catalysts*, vol. 10, no. 4, 2020, doi: 10.3390/catal10040360.
- [30] S. Oxidations, *Selective Oxidations SUBSTRATE*, vol. 2, no. i. .
- [31] W. D. Harding, H. H. Kung, V. L. Kozhevnikov, and K. R. Poepelmeier, “Phase Equilibria and Butane Oxidation Studies of the MgO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> System,” *Journal of Catalysis*, vol. 144, no. 2. pp. 597–610, 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1356.
- [32] X. Liu, “„ Carbon nanotubes as catalysts in the catalytic oxidation of C<sub>4</sub> hydrocarbons ” vorgelegt von,” no. September, 2008.
- [33] D. L. Stern, J. N. Michaels, L. DeCaul, and R. K. Grasselli, “Oxydehydrogenation of n-butane over promoted Mg-V-oxide based catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 21–30, 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(97)80115-9.
- [34] R. M. Martin-Aranda, M. F. Portela, L. M. Madeira, F. Freire, and M. Oliveira, “Effect of alkali metal promoters on nickel molybdate catalysts and its relevance to the selective oxidation of butane,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 127, no. 1–2, pp. 201–217, 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00037-2.
- [35] L. M. Madeira, M. F. Portela, and C. Mazzocchia, “Nickel molybdate catalysts and their use in the selective oxidation of hydrocarbons,” *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 46, no. 1, pp. 53–110, 2004, doi: 10.1081/CR-120030053.
- [36] J. A. Toledo, H. Armendariz, and E. López-Salinas, “Oxidative dehydrogenation of n-butane: A comparative study of thermal and catalytic reaction using Fe-Zn mixed

- oxides,” *Catal. Letters*, vol. 66, no. 1–2, pp. 19–24, 2000, doi: 10.1023/a:1019062531620.
- [37] S. Govender and H. B. Friedrich, “Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation,” *Catalysts*, vol. 7, no. 2, 2017, doi: 10.3390/catal7020062.
- [38] K. Seshan, *Oxidative conversion of lower alkanes to olefins*. 2010.
- [39] M. C. Kung and H. H. Kung, “Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over vanadate catalysts,” *J. Catal.*, vol. 128, no. 1, pp. 287–291, 1991, doi: 10.1016/0021-9517(91)90084-H.
- [40] C. Batiot and B. K. Hodnett, “The role of reactant and product bond energies in determining limitations to selective catalytic oxidations,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 137, no. 1, pp. 179–191, 1996, doi: 10.1016/0926-860X(95)00322-3.
- [41] C. A. Gärtner, A. C. vanVeen, and J. A. Lercher, “Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects,” *ChemCatChem*, vol. 5, no. 11, pp. 3196–3217, 2013, doi: 10.1002/cctc.201200966.
- [42] V. D. B. C. Dasireddy, S. Singh, and H. B. Friedrich, “Oxidative dehydrogenation of n-octane using vanadium pentoxide-supported hydroxyapatite catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 421–422, pp. 58–69, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.01.034.
- [43] C. K. Westbrook, W. J. Pitz, O. Herbinet, H. J. Curran, and E. J. Silke, “A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane,” *Combust. Flame*, vol. 156, no. 1, pp. 181–199, 2009, doi: 10.1016/j.combustflame.2008.07.014.
- [44] D. Padayachee, A. S. Mahomed, S. Singh, and H. B. Friedrich, “Selected metal oxides for C–H bond activation of n-octane and propensity for CO<sub>x</sub> formation: An empirical study,” *Mol. Catal.*, vol. 464, no. October 2018, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2018.12.008.
- [45] R. Schaub *et al.*, “Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO<sub>2</sub>(110),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 26, pp. 266104-1-266104-4, 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.266104.
- [46] R. E. Tanner, P. Meethunkij, and E. I. Altman, “Identification of alcohol dehydration sites on an oxide surface by scanning tunneling microscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 51, pp. 12315–12323, 2000, doi: 10.1021/jp003217o.
- [47] C. R. Henry, “Surface studies of supported model catalysts,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 31, no. 7–8, pp. 231–233, 1998, doi: 10.1016/S0167-5729(98)00002-8.

- [48] G. Pacchioni, "Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces," *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 10, pp. 1041–1047, 2003, doi: 10.1002/cphc.200300835.
- [49] H. J. Freund and G. Pacchioni, "Oxide ultra-thin films on metals: New materials for the design of supported metal catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 10, pp. 2224–2242, 2008, doi: 10.1039/b718768h.
- [50] E. Giamello, D. Murphy, L. Marchese, G. Martra, and A. Zecchina, "Electron paramagnetic resonance investigation of the interaction of CO with the surface of electron-rich magnesium oxide: Evidence for the CO<sup>-</sup> radical anion," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 20, pp. 3715–3722, 1993, doi: 10.1039/FT9938903715.
- [51] V. T. Coon, "SURFACE SCIENCE LETTERS CHEMISORPTION Victoria T. COON," vol. 88, pp. 42–50, 1979.
- [52] D. D. Eley and M. A. Zammit, "Spin centers and catalysis on magnesia," *J. Catal.*, vol. 21, no. 3, pp. 377–383, 1971, doi: 10.1016/0021-9517(71)90157-6.
- [53] E. Giamello, A. Ferrero, S. Coluccia, and A. Zecchina, "Defect centers induced by evaporation of alkali and alkaline-earth metals on magnesium oxide: An EPR study," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 23, pp. 9385–9391, 1991, doi: 10.1021/j100176a064.
- [54] A. M. Ferrari and G. Pacchioni, "Electronic structure of F and V centers on the MgO surface," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 46, pp. 17010–17018, 1995, doi: 10.1021/j100046a029.
- [55] Maiti and Bidinger, "A novel trapped electron center on sodium vapor doped magnesium oxide," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 1981.
- [56] E. Scorza, U. Birkenheuer, and C. Pisani, "The oxygen vacancy at the surface and in bulk MgO: An embedded-cluster study," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 22, pp. 9645–9658, 1997, doi: 10.1063/1.475260.
- [57] G. Pacchioni and G. Ieranò, "Computed Optical Absorption and Photoluminescence Spectra of Neutral Oxygen Vacancies," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 4, pp. 753–756, 1997.
- [58] A. O. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications," *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [59] M. Sillanpää, M. C. Ncibi, and A. Matilainen, "Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A

- comprehensive review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 208, pp. 56–76, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.12.009.
- [60] Y. He, O. Dulub, H. Cheng, A. Selloni, and U. Diebold, “Evidence for the predominance of subsurface defects on reduced anatase TiO<sub>2</sub>(101),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 10, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.106105.
- [61] H. Kisch and W. Macyk, “Visible-light photocatalysis by modified titania,” *ChemPhysChem*, vol. 3, no. 5, pp. 399–400, 2002, doi: 10.1002/1439-7641(20020517)3:5<399::AID-CPHC399>3.0.CO;2-H.
- [62] A. J. Haider, R. H. Al-Anbari, G. R. Kadhim, and C. T. Salame, “Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles,” *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 332–345, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.117.
- [63] F. Fresno, R. Portela, S. Suárez, and J. M. Coronado, “Photocatalytic materials: Recent achievements and near future trends,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 9, pp. 2863–2884, 2014, doi: 10.1039/c3ta13793g.
- [64] T. Bredow and G. Pacchioni, “Electronic structure of an isolated oxygen vacancy at the TiO<sub>2</sub>(1 1 0) surface,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 355, no. 5–6, pp. 417–423, 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)00259-2.
- [65] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, “Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals,” *Science (80-. )*, vol. 331, no. 6018, pp. 746–750, 2011, doi: 10.1126/science.1200448.
- [66] S. G. Ullattil, S. B. Narendranath, S. C. Pillai, and P. Periyat, “Black TiO<sub>2</sub> Nanomaterials: A Review of Recent Advances,” *Chem. Eng. J.*, vol. 343, no. February, pp. 708–736, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.069.
- [67] T. S. Rajaraman, S. P. Parikh, and V. G. Gandhi, “Black TiO<sub>2</sub>: A review of its properties and conflicting trends,” *Chem. Eng. J.*, vol. 389, no. July 2019, p. 123918, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123918.
- [68] J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, and X. Cao, “Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: Anatase versus rutile,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 26, pp. 10978–10988, 2013, doi: 10.1039/c3cp50927c.
- [69] X. Wang *et al.*, “Black TiO<sub>2</sub> synthesized via magnesiothermic reduction for enhanced photocatalytic activity,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 20, no. 4, 2018, doi: 10.1007/s11051-018-4188-4.
- [70] K. Ye *et al.*, “An overview of advanced methods for the characterization of oxygen

- vacancies in materials,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 116, pp. 102–108, 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.05.002.
- [71] M. J. Davies, “Detection and characterisation of radicals using electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping and related methods,” *Methods*, vol. 109, pp. 21–30, 2016, doi: 10.1016/j.ymeth.2016.05.013.
- [72] A. Antuzevics, M. Kemere, G. Kriekē, and R. Ignatans, “Electron paramagnetic resonance and photoluminescence investigation of europium local structure in oxyfluoride glass ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 72, pp. 749–755, 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.07.024.
- [73] N. Zhang *et al.*, “Oxide Defect Engineering Enables to Couple Solar Energy into Oxygen Activation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 28, pp. 8928–8935, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b04629.
- [74] Y. Huang, Y. Yu, Y. Yu, and B. Zhang, “Oxygen Vacancy Engineering in Photocatalysis,” *Sol. RRL*, vol. 4, no. 8, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1002/solr.202000037.
- [75] W. Qiu, Y. Huang, S. Tang, H. Ji, and Y. Tong, “Thin-Layer Indium Oxide and Cobalt Oxyhydroxide Cobalt-Modified BiVO<sub>4</sub> Photoanode for Solar-Assisted Water Electrolysis,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 32, pp. 17150–17159, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06407.
- [76] W. Fan *et al.*, “Boosting the photocatalytic performance of (001) BiOI: Enhancing donor density and separation efficiency of photogenerated electrons and holes,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 30, pp. 5316–5319, 2016, doi: 10.1039/c6cc00903d.
- [77] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. Van Duyne, “Surface-enhanced Raman spectroscopy,” *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 601–626, 2008, doi: 10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814.
- [78] A. Sinhamahapatra, J. P. Jeon, and J. S. Yu, “A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 3539–3544, 2015, doi: 10.1039/c5ee02443a.
- [79] A. F. Wacha, “PhD Thesis Nanostructure Research by Small-Angle X-Ray Scattering : From Instrument Design to New Insights in Materials Sciences,” 2016.
- [80] “transfer\_853887\_files\_aa5c2dc5 (2).zip.”
- [81] D. Chapron, F. Cordero, and M. D. Fontana, “Characterization of oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub> by means of anelastic and Raman spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 126,

- no. 15, 2019, doi: 10.1063/1.5115106.
- [82] D. A. Tenne *et al.*, “Raman study of oxygen reduced and re-oxidized strontium titanate,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 2, pp. 1–7, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.024303.
- [83] J. Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, “Six-flow reactor technology a review on fast catalyst screening and kinetic studies,” *Catal. Today*, vol. 60, no. 1, pp. 93–109, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00321-7.
- [84] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, “Phase characterization of TiO<sub>2</sub> powder by XRD and TEM,” *Kasetsart J.(Nat. Sci.)*, vol. 42, no. 5, pp. 357–361, 2008.
- [85] H. Ijadpanah-Saravy, M. Safari, A. Khodadadi-Darban, and A. Rezaei, “Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater,” *Anal. Lett.*, vol. 47, no. 10, pp. 1772–1782, 2014, doi: 10.1080/00032719.2014.880170.
- [86] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [87] J. Wang *et al.*, “Enhanced NH<sub>3</sub> gas-sensing performance of silica modified CeO<sub>2</sub> nanostructure based sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, no. August, pp. 862–870, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.08.149.
- [88] F. Hardcastle, “Raman Spectroscopy of Titania (TiO<sub>2</sub>) Nanotubular Water-Splitting Catalysts,” *J. Ark. Acad. Sci.*, vol. 65, pp. 43–48, 2011.
- [89] N. Kainbayev *et al.*, “Raman study of nanocrystalline-doped ceria oxide thin films,” *Coatings*, vol. 10, no. 5, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3390/COATINGS10050432.
- [90] A. Jan *et al.*, “Promotion of Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst by hydrogen treatment for low-temperature CO oxidation,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 46, pp. 27002–27012, 2019, doi: 10.1039/c9ra05965b.