

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

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

Studio dell'effetto di promotori sulle caratteristiche del catalizzatore a base di V/P/O, per l'ossidazione selettiva di *n*-butano

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:

ORIELLA GARONE

Relatore:

Prof. FABRIZIO CAVANI

Correlatori:

Dott.ssa **AURORA CALDARELLI**
Dott.ssa **CARLOTTA CORTELLI**

Sessione I

Anno Accademico 2010-2011

Parole Chiave

Anidride Maleica

n-Butano

δ -VOPO₄

Raman in-situ

Niobio

Pirofosfato di vanadile

SOMMARIO

| | |
|--|------------|
| PREMESSA E SCOPO DEL LAVORO | 1 |
| 1.1 PREMESSA | 1 |
| 1.2 SCOPO DEL LAVORO..... | 4 |
| INTRODUZIONE | 5 |
| 2.1 ANIDRIDE MALEICA: PRODUZIONE E UTILIZZI..... | 5 |
| 2.1.1 Utilizzi dell'anidride maleica | 5 |
| 2.1.2 Produzione industriale di Anidride Maleica..... | 7 |
| 2.2 SISTEMA CATALITICO | 16 |
| 2.2.1 Sintesi del catalizzatore | 16 |
| 2.2.2 Meccanismo di trasformazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 23 |
| 2.2.3 Forme cristalline del pirofosfato di vanadile..... | 31 |
| 2.2.4 Influenza del rapporto P/V | 41 |
| 2.2.5 Influenza dello stato di ossidazione medio del vanadio sulle prestazioni catalitiche di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 45 |
| 2.2.6 Influenza della composizione del gas alimentato sulle caratteristiche e sulle prestazioni catalitiche di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 49 |
| 2.2.7 Sistemi supportati | 54 |
| 2.2.8 recenti sviluppi per migliorare il sistema catalitico..... | 56 |
| 2.2.9 NUOVI SISTEMI CATALITICI | 61 |
| 2.3 MECCANISMO E SCHEMA DI REAZIONE..... | 69 |
| 2.3.1 Meccanismo di reazione | 69 |
| 2.3.2 Natura dei siti attivi | 70 |
| 2.3.3 Schema di reazione..... | 76 |
| PARTE SPERIMENTALE | 81 |
| 3.1 PROVE DI REATTIVITÀ IN MICROREATTORE..... | 81 |
| 3.1.1 Impianto di laboratorio | 81 |
| 3.1.2 Sistema di analisi..... | 85 |
| 3.1.3 Elaborazione dei dati catalitici | 86 |
| 3.1.4 Prove catalitiche | 87 |
| 3.2 STUDIO DELLA REATTIVITÀ DI CATALIZZATORI DROGATI CON NIOBIO..... | 88 |
| 3.2.1 Reattività dei catalizzatori in miscela N-butano/aria. | 89 |
| 3.3 RISULTATI E DISCUSSIONI..... | 90 |
| 3.4 CARATTERIZZAZIONE..... | 92 |
| 3.4.1 Analisi Raman | 93 |
| 3.4.2 Analisi Raman ex-situ | 103 |
| PARTE SPERIMENTALE | 108 |
| 4.1 INTRODUZIONE. | 108 |
| 4.2 SINTESI DI FOSFATI MISTI V/Nb/P/O..... | 109 |
| 4.2.1 Sintesi di $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ VPD | 110 |
| 4.2.2. Sintesi del niobio fosfato riportate in letteratura. | 111 |
| 4.2.3 Sintesi di fosfati misti..... | 112 |
| 4.2.4. Sintesi del fosfato di niobio NP2..... | 113 |
| 4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI | 114 |

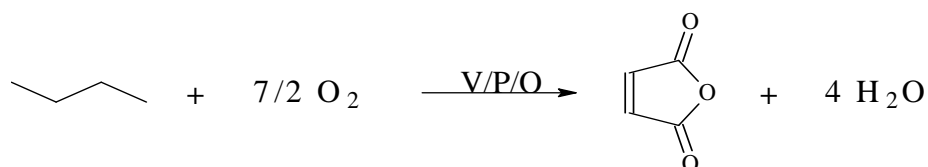
| | |
|--|------------|
| 4.3.1 Analisi Raman in situ del fosfato misto NP4..... | 114 |
| 4.3.2 Analisi Raman in situ del fosfato misto NP5..... | 116 |
| 4.3.3 Analisi Raman ex situ dei fosfati misti..... | 117 |
| CONCLUSIONI..... | 123 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 128 |
| APPENDICE | 135 |

1

PREMESSA E SCOPO DEL LAVORO

1.1 PREMESSA

L'anidride maleica (AM) viene prodotta industrialmente mediante ossidazione selettiva di *n*-butano, utilizzando come catalizzatore un ossido misto di vanadio e fosforo (V/P/O) avente composizione $(VO)_2P_2O_7$, pirofosfato di vanadile (VPP).



Durante la reazione catalitica, il VPP può essere. Nonostante questa reazione sia applicata industrialmente da diversi anni, solo recentemente si è giunti alla comprensione della natura della “fase cataliticamente attiva” che si sviluppa nelle condizioni di reazione all’interfaccia con la fase gas contenente i reagenti e i prodotti della reazione. E’ stato dimostrato che il VPP subisce delle modifiche, con generazione di uno strato superficiale avente caratteristiche differenti dal bulk. Nel corso di precedenti lavori di tesi erano state studiate le possibili trasformazioni del VPP in ambiente di reazione, in funzione della composizione della fase gas e delle caratteristiche del catalizzatore, in particolare, del rapporto atomico P/V utilizzato nella preparazione del catalizzatore. E’ infatti necessario precisare che il catalizzatore pilota contiene un eccesso di P rispetto al valore stechiometrico $P/V=1.0$ del VPP; il rapporto reale è compreso tra

1.10 e 1.20. Tale eccesso è necessario per garantire buone selettività in AM. Mediante prove di reattività condotte in condizioni stazionarie e non stazionarie e prove in cella Raman su catalizzatori scaricati, aventi P/V diverso, al fine di caratterizzare le trasformazioni superficiali simulando le condizioni di reattività, era stato elaborato un modello in grado di descrivere la composizione della superficie attiva del VPP nelle diverse condizioni operative, di spiegare le discrepanze presenti in letteratura in merito alla composizione della fase attiva e di identificarne le caratteristiche che portano alle prestazioni catalitiche migliori.

soggetto a diverse trasformazioni, in funzione delle condizioni di reazione (temperatura, composizione della fase gas) (Figura 1):

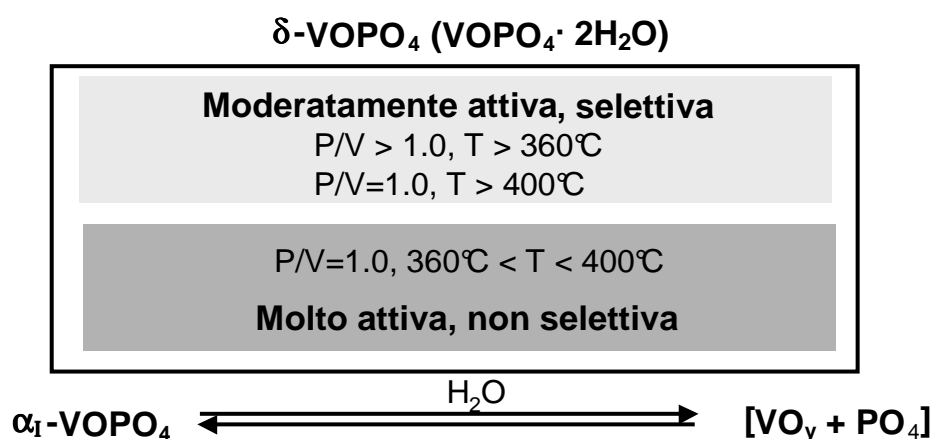


Fig. 1 Schema riassuntivo delle prestazioni catalitiche delle diverse superfici attive del catalizzatore V/P/O.

- Ossidazione del VPP in presenza di ossigeno;** la reazione viene infatti condotta in difetto di n-butano, e quindi la fase gas può essere considerata “ossidante”. Il tipo di fosfato di V(V) che si ottiene è però funzione del rapporto atomico P/V di composizione del catalizzatore; con i catalizzatori aventi eccesso di P si ottiene la formazione di δ -VOPO₄, mentre con i catalizzatori con rapporto (P/V=1.0,

coincidente col rapporto nel VPP) si ha la formazione di α_1 -VOPO₄, composto molto attivo ma non selettivo in AM. Questa differenza ha implicazioni importanti sulla reattività nell'intervallo di temperatura compreso tra 340 e 400°C, alle quali temperature i catalizzatori preparati con diverso rapporto P/V danno reattività completamente differenti tra loro. Ad alta temperatura (400-450°C), invece, i campioni offrono prestazioni simili, a prescindere dal rapporto P/V. Infatti, in queste condizioni viene favorita comunque la formazione di δ -VOPO₄, anche nei campioni aventi rapporto P/V stechiometrico.

2. Idrolisi o idratazione di VOPO₄; è un fenomeno che riguarda soprattutto i catalizzatori con un quantitativo stechiometrico di P, i quali (in aria) sulla superficie catalitica riportano la formazione di fase α_1 -VOPO₄. In presenza di vapore questo composto è facilmente idrolizzabile a V₂O₅ ed acido polifosforico (VO_y + (PO₄)_n). Invece con catalizzatori aventi P/V maggiore di quello stechiometrico si ottiene, nelle stesse condizioni, l'idrolisi della fase δ -VOPO₄ alla corrispondente fase idratata VOPO₄·2H₂O. Queste trasformazioni sono reversibili, e sono ovviamente funzione della pressione parziale dell'acqua (l'acqua è un co-prodotto della reazione di ossidazione, e quindi è presente in ambiente di reazione). Inoltre, questi fenomeni sono importanti per temperature di reazione intermedie (340-400°C), e quindi condizionano le prestazioni del catalizzatore in questo intervallo. Ad alta temperatura, per entrambi i catalizzatori, il composto prevalente, anche in presenza di vapore, è δ -VOPO₄.

1.2 SCOPO DEL LAVORO

Gli studi effettuati in precedenza sono stati svolti per valutare quali fasi e in che condizioni si formano sulla superficie del VPP. La fase di interesse è la fase ossidata e disidratata δ -VOPO₄ che risulta essere selettiva nel prodotto target (AM). Il motivo per cui la fase δ -VOPO₄ offre le prestazioni migliori non sono chiare, ma si ipotizza che ciò sia dovuto alla capacità di tale composto di dare luogo a cicli redox tra V⁵⁺ e V⁴⁺ con cinetiche veloci, grazie al fatto che ha similarità strutturali con il pirofosfato di vanadile. La formazione di questa fase avviene più facilmente in presenza di un eccesso di P come dimostrato da Cavani *et al.* [1,2] confrontando due catalizzatori: uno con rapporto stechiometrico (P/V=1.0) ed uno con un leggero eccesso di P (P/V=1.2).

Oltre al rapporto P/V, un altro fattore che influisce sulla prestazioni catalitiche del VPP è la presenza di droganti. Tra questi, il Nb è risultato essere uno dei più importanti (cap 2.2.9.2); per cui si è ipotizzato che la presenza di niobio potesse favorire in qualche modo la formazione di fase δ -VOPO₄.

L'obiettivo del mio lavoro di tesi è stato quindi, quello di cercare di dimostrare una correlazione tra l'effetto del Nb e la formazione della fase δ -VOPO₄. Per poterlo fare, si è deciso di partire dal VPD (VOPO₄·2H₂O) perché, così come dimostrato nel lavoro di Cavani *et al.* [1,2] e sopra qui riassunto, il precursore della fase δ -VOPO₄ nel catalizzatore (VPP) con rapporto P/V maggiore dello stechiometrico, è proprio la fase VPD, che si disidrata a fase δ -VOPO₄ a bassa temperatura. Lo scopo è quindi quello di cercare di replicare questa trasformazione, partendo dal VPD bulk e non in-situ generato su VPP. Si è quindi drogato il VPD con diversi quantitativi di Nb.

L'evoluzione della superficie catalitica del precursore VOPO₄·2H₂O drogato è stata monitorata lavorando in cella Raman, impiegando atmosfere diverse e incrementando la temperatura al fine di verificare la formazione superficiale della fase δ -VOPO₄.

2

INTRODUZIONE

2.1 ANIDRIDE MALEICA: PRODUZIONE E UTILIZZI

Nel corso dell'ultimo decennio la produzione mondiale delle anidridi è progressivamente aumentata a causa del consumo sempre maggiore dei loro derivati (negli Stati Uniti il fattore di crescita si è attestato intorno al 4% annuo). Le anidridi più richieste dal mercato sono l'anidride maleica (AM) e l'anidride ftalica (AF) in virtù della loro varietà di impiego: si spazia, infatti, dalla produzione di plasticizzanti e additivi per oli a quella di detergenti e resine alchidiche.

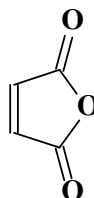


Fig. 2.1 Anidride Maleica.

2.1.1 Utilizzi dell'anidride maleica [3]

La produzione mondiale ed il consumo di anidride maleica nel 2010 sono stati entrambi di circa 1,7 Mtonn. La capacità produttiva globale di anidride maleica a partire da n-butano è stata del 65% nel 2010, in leggero aumento rispetto all'anno precedente. Il consumo di anidride maleica si stima sia cresciuto del 5,7% nel 2010, ed è prevista una crescita media del 5,6% l'anno dal 2010 al 2015, e del 3,5% l'anno dal 2015 al 2020.

La peculiarità dell'anidride maleica è quella di essere un composto polifunzionale con due gruppi carbossilici ed un doppio legame, quindi può essere utilizzata come monomero sia nelle poliaddizioni che nelle policondensazioni.

Buona parte dell'anidride maleica viene utilizzata nella produzione di resine poliesteri insature e resine alchidiche modificate: le prime sono usate per ottenere plastiche termoindurenti, le seconde sono una classe di leganti nell'industria delle vernici.

L'anidride maleica può condensare, attraverso una reazione di tipo Diels-Alder (fig. 2.2), con il butadiene formando l'anidride cis-1,2,3,6-tetraidroftalica che, idrogenata, porta all'anidride esaidroftalica.

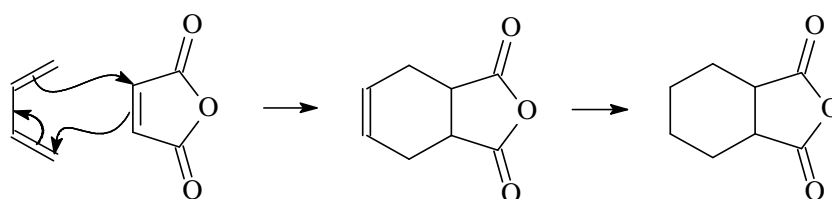


Fig. 2.2 Schema della reazione di Diels-Alder tra butadiene e anidride maleica.

Allo stesso modo AM ed isoprene generano l'anidride metil-esaidroftalica che insieme all'anidride esaidroftalica sono usate come agenti vulcanizzanti e come indurenti di resine epossidiche. Una parte della produzione di AM è trasformata in acido maleico ed in acido fumarico (fig. 2.3), entrambi impiegati nell'industria alimentare come additivi per regolare il sapore acido.

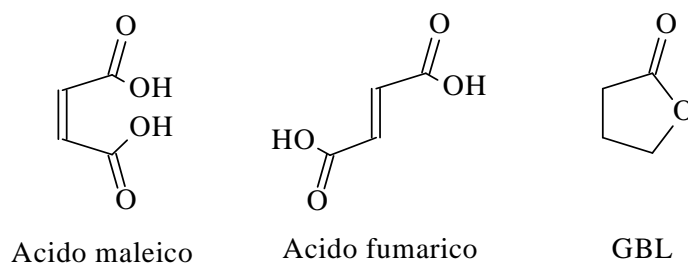


Fig. 2.3 Strutture acido maleico, acido fumarico, γ -butirrolattone.

L'anidride maleica può essere idrogenata selettivamente ad anidride succinica che, a sua volta, può essere idrolizzata ad acido succinico,

utilizzato per avere γ -butirrolattone (GBL), tetraidrofurano (THF) e 1,4-butandiolo (BDO).

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

| Utilizzi | Percentuale |
|------------------------------------|-------------|
| Resine poliesteri insature | 63 |
| Prodotti chimici per l'agricoltura | 9 |
| Acido fumario | 8 |
| Varie | 20 |

Tabella 2.1 Utilizzi percentuali dei derivati di AM negli USA.

2.1.2 Produzione industriale di Anidride Maleica

Industrialmente l'anidride maleica può essere prodotta attraverso due processi: l'ossidazione del benzene e l'ossidazione selettiva del n-butano.

La reazione di ossidazione del benzene [3] viene condotta in fase gas ad una temperatura di 400-450°C in reattori a letto fisso a fascio tubiero; si utilizza un catalizzatore supportato in cui la fase attiva (un ossido misto di V_2O_5 e MoO_3) è applicata su un materiale inerte. La reazione di ossidazione del benzene e le reazioni non desiderate di ossidazione totale sono fortemente esotermiche e generano *hot spots* di 340-500°C sulla superficie del catalizzatore. In generale, la quantità di calore prodotta durante il processo è molto grande: circa 27MJ di calore dissipato per tonnellata di benzene reagito, che corrisponde a quasi 10 ton di vapore saturo. Il sistema di raffreddamento è costituito da una miscela di sali fusi circolanti attorno ai tubi del reattore e che a loro volta sono raffreddati con acqua in un secondo scambiatore di calore. Una parte del vapore generato viene utilizzato per la produzione di AM

e una parte alimenta compressori ad aria in modo che circa l'80% del vapore è recuperato. Il principale vantaggio di questo processo è la conversione quasi totale del benzene (si arriva al 96%) e selettività del 73%. Il benzene non reagito è recuperato attraverso un sistema di adsorbimento e riciclato; le emissioni di benzene, classificato come cancerogeno, non devono infatti essere superiori a 5mg/m^3 nel gas di scarico.

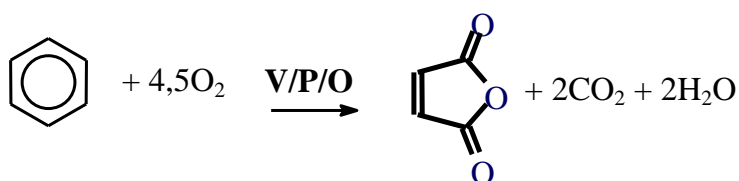


Fig. 2.4 Reazione di ossidazione del benzene per produrre anidride maleica.

Agli inizi degli anni '70 il gruppo di ricerca guidato dal professor Trifirò ha iniziato lo studio della sintesi di anidride maleica da buteni e/o butadieni. I risultati raggiunti, però, non erano soddisfacenti in termini di selettività, e quindi si tentò l'impiego di n-butano, il quale effettivamente esibì una reazione più pulita e quindi rese più elevate in AM, nonostante fosse meno disponibile ed economico dei buteni.

Dal 1974 il n-butano si è imposto come valida alternativa al benzene come materia prima nella produzione di anidride maleica [4]. La reazione è condotta in fase gas ad una temperatura di 400°C utilizzando come catalizzatore un ossido misto di vanadio e fosforo.

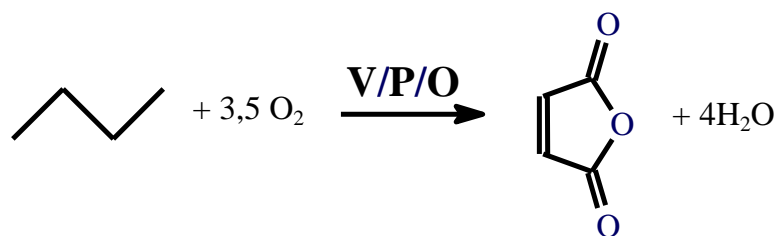


Fig. 2.5 Reazione di ossidazione selettiva di n-butano ad anidride maleica.

I vantaggi nell'impiego del processo di ossidazione selettiva del n-butano sono legati a:

1. il minor costo del n-butano, che si ottiene prevalentemente dal gas naturale e dallo *steam-cracking* del petrolio, ed è quindi maggiormente disponibile del benzene;
2. migliore efficienza atomica: si parte da butano con 4 atomi di carbonio per ottenere anidride maleica che ha 4 atomi di carbonio; utilizzando benzene si spreca due carbonii per ogni molecola di reagente con coproduzione di CO₂
3. il minor impatto ambientale in quanto il benzene è un accertato cancerogeno;
4. il minor costo di separazioni e/o purificazioni a valle del reattore, perché il benzene dà sottoprodotti pesanti, come anidride ftalica e benzochinone;
5. La reazione è meno esotermica, quindi si hanno costi minori per la rimozione del calore e minori *hot spots* nel reattore.

L'ossidazione del n-butano costituisce, insieme alla reazione di ossidazione selettiva di etano ad acido acetico, costituiscono gli unici esempi di applicazione industriale di ossidazione selettiva di una paraffina. Il suo successo è legato allo sviluppo di un catalizzatore specifico ed altamente selettivo quale il pirofosfato di vanadile. Tale sistema catalitico è formato da ossidi misti di fosforo e vanadio(IV), ma può contenere anche elementi droganti, fasi cristalline diverse da quella principale, oppure può essere caratterizzato da differenze morfologiche a seconda del tipo di procedura utilizzata per sintetizzarlo (vedi cap.2.2).

Attualmente il 70% dell'anidride maleica prodotta è ottenuta a partire da n-butano. Va tuttavia considerato che, in futuro, questa percentuale potrebbe ridimensionarsi. La gran parte della produzione di AM da benzene viene effettuata in Cina dove il costo del benzene, e anche del prodotto, sono minori rispetto ai costi degli stessi in Europa, ed in generale in Occidente. Per questo, qui è preferita la produzione di AM da n-butano.

Vi sono alcune problematiche generali legate alle reazioni di ossidazione selettiva:

1. La selettività del catalizzatore: non sono infatti da trascurare le reazioni consecutive e parallele di combustione e quindi la formazione di CO e CO₂ (prodotti cineticamente e termodinamicamente favoriti); per questo motivo la conversione del butano non deve superare l'80% per evitare l'ossidazione totale dell'anidride maleica;
2. L'esotermicità della reazione: è importante rimuovere efficientemente il calore di reazione e controllare la temperatura per evitare il *run-away*;
3. Sicurezza del processo: trattandosi di una reazione di ossidazione si ha la contemporanea presenza di un ossidante e di un combustibile (il butano). È quindi necessario evitare la formazione di miscele infiammabili in ogni unità di processo controllando che la composizione delle miscele non rientri nella campana di infiammabilità, riportata in figura 2.6 [5].

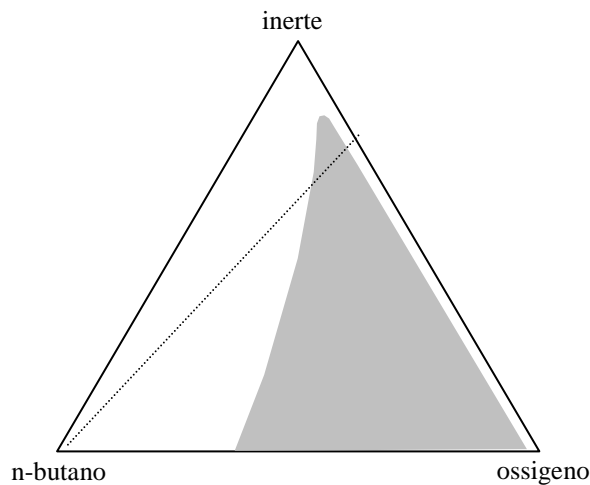


Fig. 2.6 Campana di infiammabilità. [5]

Le tecnologie di processo per la produzione di AM da n-butano impiegate nell'industria sono diverse e si distinguono principalmente per:

1. il tipo di reattore (letto fisso, letto fluidizzato, letto trasportato);

2. il metodo di recupero dell'anidride maleica (acquoso o anidro) da cui dipendono il sistema di purificazione e il grado di purezza del prodotto;
3. la composizione della fase gas (nei reattori a letto fisso la concentrazione di butano non deve essere superiore all'1,8-2% in aria, nei reattori a letto fluidizzato del 3,6-5% in aria; può essere più alta del 4% nei reattori a letto trasportato)
4. la preparazione, l'attivazione, il tipo di promotori aggiunti e la rigenerazione del catalizzatore.

Nella tabella 2.2 sono riportati i principali processi industriali [4][6]:

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

Tabella 2.2 Tecnologie industriali per la produzione di AM.

Processi a letto fisso. In questo tipo di processo il catalizzatore viene caricato all'interno di reattori a fascio tubiero simili a quelli usati nell'ossidazione del benzene. Il catalizzatore utilizzato nei reattori a letto fisso è in forma di *pellets* cilindrici, ma sono possibili anche altre forme. La concentrazione di idrocarburo nella miscela gassosa di reazione è leggermente inferiore al limite di esplosività (pari al 1.85% mol in aria (fig. 2.6)) ma si può raggiungere anche la concentrazione del 2% considerando però che, in tal caso, si dovrà rendere più efficiente il sistema di smaltimento del calore (problematica non trascurabile dei reattori a fascio

tubiero). Gli effluenti in uscita dal reattore vengono recuperati con un assorbimento in acqua, che comporta la formazione di acido maleico. In seguito si fa evaporare l'acqua in un bollitore disidratando l'acido maleico ad una temperatura che non deve superare i 130°C, per evitare la reazione di isomerizzazione ad acido fumarico. Infine, l'anidride maleica grezza è raffinata attraverso una distillazione sotto vuoto. In alternativa, l'anidride maleica può essere fatta assorbire in un solvente organico, come ad esempio 2-etil-esil ftalato, o in generale esteri dell'o-xilene, che permette di recuperare il 98% di anidride maleica senza la formazione di quantità considerevoli di acido fumarico.

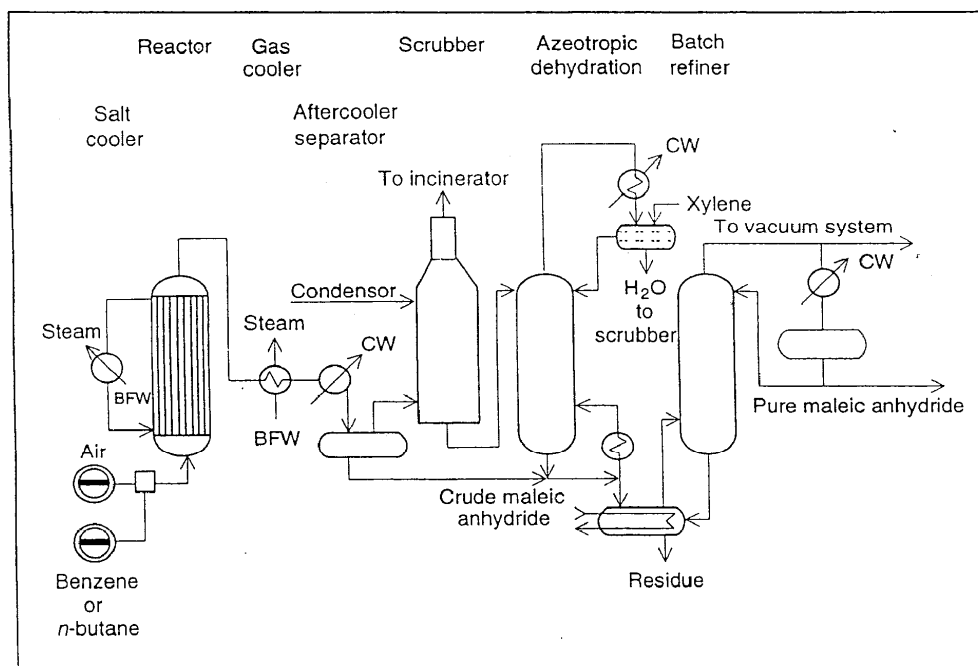


Fig. 2.7 Flow sheet semplificato del processo Denka-Scientific Design.

Lo schema sopra riportato (fig. 2.7) rappresenta un impianto basato su tecnologia a letto fisso, messo a punto nel 1980 dalla Denka-Scientific Design. Il reattore opera a $T=390-400^{\circ}\text{C}$ con una alimentazione pari a 1.7% mol. di n-butano in aria, con rese in anidride maleica del 54% e conversioni in n-butano dell'83%. In questo processo l'acido maleico si ottiene tramite gorgogliamento dei prodotti di reazione in acqua; in seguito l'anidride maleica

grezza viene recuperata attraverso una distillazione azeotropica con o-xilene in cui si realizza la disidratazione dell'acido.

Processi a letto fluido. Questo tipo di tecnologia presenta, rispetto al letto fisso, diversi vantaggi, che possono essere così riassunti:

1. elevata selettività, dovuta al profilo termico uniforme, garantito dalla dissipazione ottimale del calore. L'assenza di *hot spots* di rilievo minimizza la formazione di sottoprodotti;
2. elevata produttività, grazie alla possibilità di lavorare ad alta percentuale di idrocarburo, ovvero all'interno della campana di infiammabilità. Il letto fluido infatti costituisce un'efficace barriera contro la propagazione di onde esplosive eventualmente innescate dall'accensione della miscela di reazione.

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

1. impregnazione dei componenti attivi in un supporto o in una matrice inerte con buone proprietà di fluidizzazione e di resistenza all'attrito;
2. addizione di additivi al precursore;
3. incapsulazione della fase attiva in una struttura di silice.

Il processo ALMA (Alusuisse Italia-Lummus Crest) (fig. 2.8) è uno dei processi più avanzati fra quelli che utilizzano il reattore a letto fluido. Il catalizzatore è in forma di microsferiche non supportate, preparate con il metodo dello *spray drying*, con piccole quantità di

additivi. Si lavora con un'alimentazione 4% molare di n-butano in aria, con conversioni dell'80-85% e rese molari in anidride maleica del 50%. Gli effluenti del reattore, dopo la separazione del catalizzatore, sono raffreddati a 200°C, filtrati per rimuovere le particelle più fini ed inviati ad un sistema di recupero per l'anidride maleica. Per recuperare l'anidride maleica grezza senza la condensazione di acqua è utilizzato un solvente organico non aromatico (estere ciclo alifatico); i composti organici gassosi (*light ends*), insieme al butano non convertito, sono bruciati in un inceneritore.

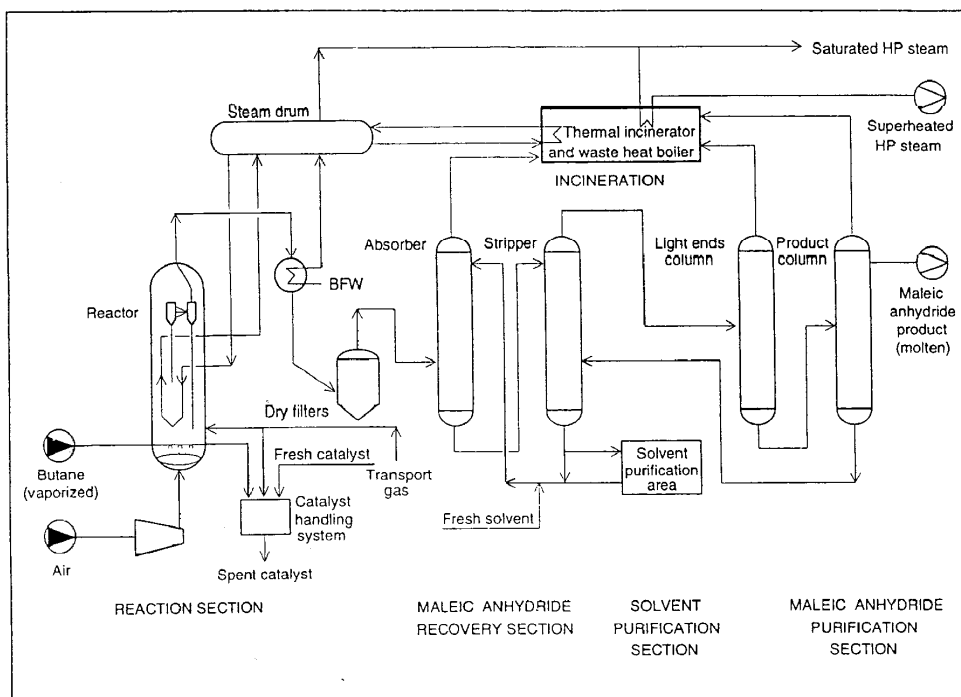


Fig. 2.8 Flow sheet del processo ALMA.

Processo a letto trasportato. Questo processo, non più operativo da alcuni anni, era stato sviluppato congiuntamente da Monsanto e Du-Pont per la produzione di tetraidrofurano (THF) (fig.2.9).

Il nucleo dell'impianto è costituito da due reattori: nel primo avviene la reazione vera e propria, mentre nel secondo si rigenera il catalizzatore spento mediante ossigeno atmosferico. Il catalizzatore rigenerato (ossidato) è quindi reintrodotta nel primo reattore

insieme al n-butano, dove ha luogo la formazione di anidride maleica.

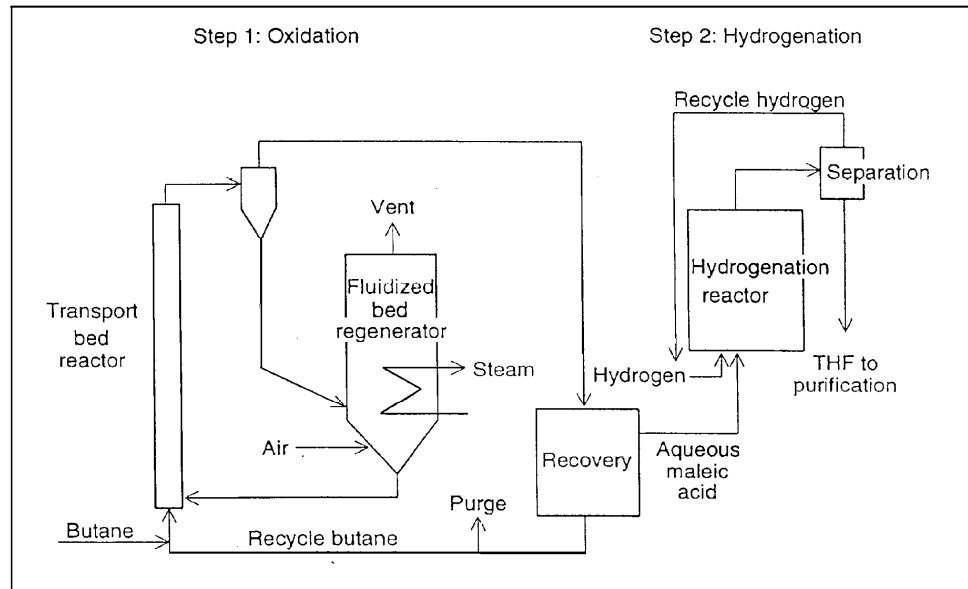


Fig. 2.9 Flow sheet semplificato del processo Du Pont per la sintesi di THF.

La particolarità di questo processo consiste nell'assenza di ossigeno atmosferico nell'alimentazione grazie alla presenza di ossigeno sul catalizzatore. I gas in uscita dal secondo reattore sono fatti gorgogliare in H_2O per recuperare l'AM; l'acido maleico acquoso è ridotto a THF nel reattore di idrogenazione.

Le concentrazioni di idrocarburo in alimentazione sono comprese fra 1 e 50%, la conversione di n-butano è del 50%, le rese in AM sono del 37.5% e le selettività in AM del 75%. Questo tipo di tecnologia ha avuto successo grazie all'impiego di catalizzatori resistenti all'attrito preparati rivestendo i componenti attivi con silice. La silice forma una struttura porosa che conferisce alta resistenza meccanica senza causare una diminuzione di selettività.

Il consumo di energia per il processo di sintesi dell'anidride maleica da n-butano è mostrato in figura 2.10, per i processi a letto fluido ed a letto fisso sono anche inclusi i consumi di energia relative all'alimentazione in un sistema di scambio di calore ottimizzato attraverso la *pinch analysis*. [6].

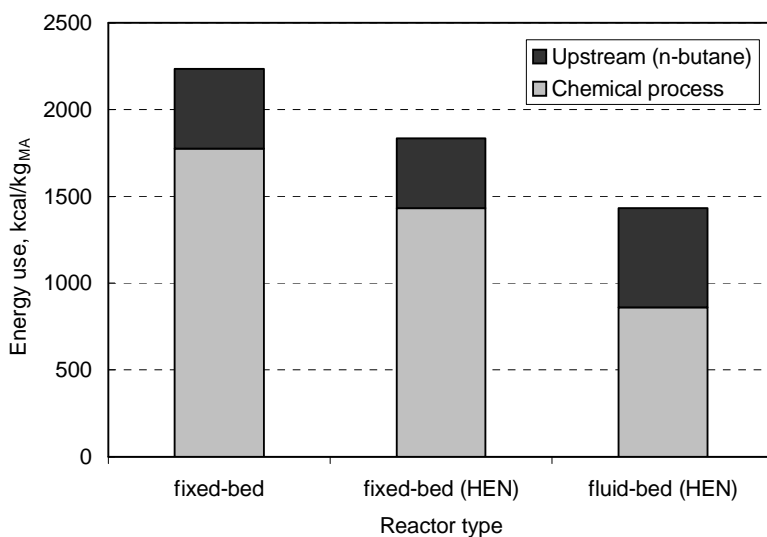


Fig. 2.10 Confronto del consumo di energia tra diversi reattori per l'ossidazione di *n*-butano ad AM. HEN=optimum heat-exchange-network

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

2.2 SISTEMA CATALITICO

2.2.1 Sintesi del catalizzatore

Tutti i processi industriali che producono anidride maleica partendo da *n*-butano utilizzano lo stesso tipo di catalizzatore, che è costituito da una miscela di ossidi di vanadio e fosforo [4,7-9]. In letteratura scientifica e brevettuale sono riportati diversi metodi di

preparazione del sistema catalitico V/P/O e tutti giungono alla fase attiva finale attraverso i seguenti stadi:

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

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

L'ortofosfato acido di vanadile emiidrato viene preparato per riduzione di V^{5+} (generalmente V_2O_5) a V^{4+} , seguita da addizione di H_3PO_4 . Tale riduzione può avvenire in mezzo acquoso o in mezzo organico: nel primo caso si usano HCl o idrazina come agenti riducenti, nel secondo caso un alcol o una miscela di diversi alcoli sono impiegati sia come solventi sia come agenti riducenti. Le principali differenze tra i due precursori derivano dalla morfologia dei cristalliti di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: il precursore preparato in mezzo acquoso è più cristallino, mentre l'utilizzo di una miscela di alcol benzilico ed isobutilico porta alla formazione di un $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ con difetti strutturali dovuti all'alcol intrappolato fra i piani del precursore [1]. Il catalizzatore migliore si ottiene da una preparazione con un leggero eccesso di P ($\text{P/V}=1,1$)[7,10,11].

Le più vecchie preparazioni utilizzavano un solvente acquoso mentre i più recenti brevetti per quasi tutte le preparazioni industriali preferiscono solventi organici perché in mezzo anidro si generano catalizzatori più attivi e più selettivi. In figura 2.10 è riportata l'attività specifica, normalizzata rispetto all'area superficiale, in funzione della temperatura di reazione. Come si può vedere, i catalizzatori preparati in mezzo organico hanno una reattività specifica più alta, presentando non solo un'area superficiale più elevata, ma anche una maggiore densità dei siti attivi.

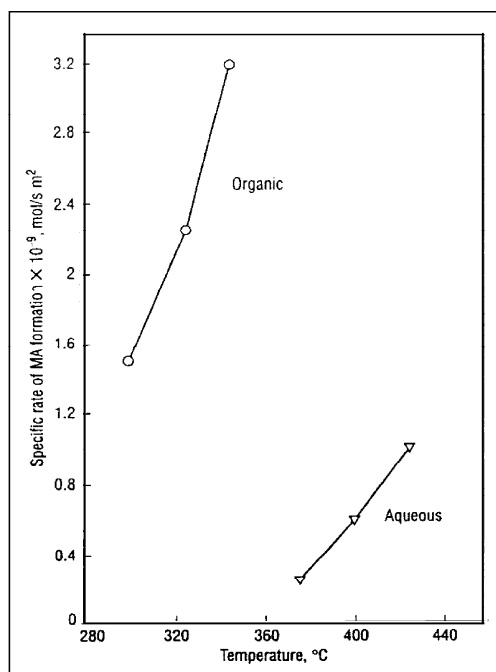


Figura 2.10 Andamento della velocità specifica di formazione di AM in funzione della temperatura [4]

In entrambe le preparazioni si osserva la formazione di una sola fase di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e soltanto con un forte eccesso di fosforo ($\text{P/V} > 2$) si può osservare la presenza di una fase $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Una riduzione incompleta del V^{5+} conduce alla formazione di piccole quantità di V_2O_5 , che influenzano la natura dei prodotti ottenuti dopo calcinazione.

La preparazione del precursore in mezzo acquoso avviene attraverso i seguenti stadi:

- riduzione di V_2O_5 a V^{4+} solubile per mezzo di HCl o idrazina;
- addizione di H_3PO_4 (le forti condizioni acide impediscono la precipitazione);
- formazione di $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ e di un'altra fase amorfa spuria in seguito all'evaporazione completa del solvente;
- cristallizzazione di $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ puro per addizione di acqua quando la soluzione è molto concentrata (cioè viscosa) o per germinazione in condizioni idrotermali (cioè ad alte temperature e pressioni di vapore)[7,12,13].

La preparazione del precursore in mezzo organico avviene attraverso i seguenti stadi:

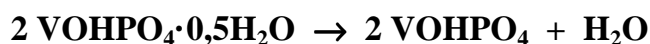
- solubilizzazione di V^{5+} in un alcol attraverso la formazione di alcolati di vanadio o di $VOCl_3$, nel caso in cui HCl sia il riducente[14];
- riduzione dell'alcolato, in fase liquida, a V_2O_4 solido, per mezzo dei composti organici presenti (il solvente stesso o un altro alcool più reattivo come l'alcol benzilico, che si ossidano ad aldeidi o chetoni), o per mezzo di un riducente inorganico come HCl;
- reazione superficiale di V_2O_4 con H_3PO_4 con formazione di $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ all'interfaccia liquido-solido;
- separazione del precursore per filtrazione, centrifugazione, decantazione ed evaporazione, o per estrazione del solvente con un solvente più volatile, seguita da distillazione sotto vuoto. In alternativa, il precursore è lavato con acqua in modo tale da permettere allo strato organico di separarsi dallo strato acquoso. Il precursore è poi recuperato tramite essiccamento.

Il tipo di alcool usato determina la temperatura alla quale avviene la riduzione del vanadio. La differenza di temperatura durante la preparazione influenza, probabilmente, la morfologia del

precursore, e quindi le caratteristiche del catalizzatore finale [15]. Infatti sono state condotte delle preparazioni del precursore utilizzando alcoli contenenti quattro o più atomi di C: i precursori derivanti da 1-alcoli C₄-C₈ sono cristalli di VOHPO₄·0,5H₂O diversi da quelli dei precursori derivanti da 2-alcoli C₄-C₈. E' possibile che gli alcoli vengano incorporati nella struttura del precursore e perciò che la diversità di quest'ultima sia correlata ad un fattore di natura sterica [16,17].

Trattamento termico del precursore

L'ortofosfato acido di vanadile emiidrato è sottoposto a trattamento termico per ottenere la fase attiva del catalizzatore, (VO)₂P₂O₇ (pirofosfato di vanadile, VPP). Durante questa trasformazione si ha la perdita formale di due molecole di acqua [12]:



La prima disidratazione genera un composto intermedio amorfo o microcristallino che mantiene ancora i gruppi funzionali tipici dell'ortofosfato acido di vanadile. La seconda corrisponde alla condensazione dei gruppi ortofosfato e alla formazione del pirofosfato di vanadile. Le due trasformazioni possono avvenire simultaneamente, se si lavora ad alta temperatura, oppure in due stadi distinti. In ogni caso, il grado di cristallinità del precursore influenza la temperatura alla quale avviene ciascuna trasformazione e la quantità di calore che deve essere fornita.

Generalmente il trattamento termico del precursore è realizzato con un procedimento multistadio. Inizialmente si esegue un essiccamento a temperature inferiori a 300°C per eliminare i residui organici o gli ioni cloro dal precursore senza che vi sia disidratazione; quindi sono possibili diversi tipi di disidratazione termica. I principali sono:

- disidratazione all'interno del reattore: si parte da temperature basse (280°C), in un flusso povero della miscela reagente ed avente basse velocità, sino al raggiungimento delle condizioni operative standard (il processo avviene in un giorno);
- disidratazione in atmosfera priva di ossigeno a temperature superiori a 400°C, seguita dall'introduzione della miscela reagente (n-butano in aria). Con questa procedura, dopo il primo stadio si ottiene $(VO)_2P_2O_7$ cristallino, che in seguito all'introduzione della miscela reagente può rimanere invariato oppure essere parzialmente o totalmente riossidato ad una fase contenente V^{5+} [18][19];
- calcinazione in aria in uno o più stadi fino a temperature più basse di 400°C e poi introduzione della miscela reagente [20][21];
- metodo idrotermale: consiste in un trattamento a 275°C in aria ed H_2O (precalcinazione), seguito da una calcinazione in azoto a 390°C.

In letteratura si trovano ipotesi contrastanti riguardo alla trasformazione del precursore nella fase attiva. Ciò dipende dal fatto che la natura delle fasi coinvolte dipende da numerosi parametri [22]:

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

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

Attivazione in ambiente di reazione

L'attivazione del catalizzatore avviene lasciando il composto ad una prolungata esposizione nell'atmosfera di reazione. Durante questo periodo si verificano cambiamenti sia nel comportamento catalitico che nelle proprietà chimico fisiche.

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

Il catalizzatore equilibrato ha uno stato di ossidazione medio del vanadio di 4.00-4.04, un'area superficiale di 16-25 m^2/g ed un rapporto P/V di 1.5-3.0 [4] ed inoltre non è soggetto ad ossidazione in aria a 400°C, dato che è costituito da V^{4+} stabile (i catalizzatori non equilibrati possono essere ossidati facilmente a questa temperatura). Nell'attivazione in presenza di aria e n-butano, l'attività diminuisce ma aumenta la resa in AM, perché il catalizzatore può lavorare a più alte temperature e conversioni, pur mantenendo un'elevata selettività.

Il catalizzatore non equilibrato è molto più attivo di quello equilibrato ma ha basse selettività in anidride maleica, soprattutto a conversioni elevate, perché il V^{4+} è più facilmente ossidabile a V^{5+} nella parte finale del reattore, dove diminuisce la concentrazione del n-butano, mentre quella dell'ossigeno rimane in eccesso rispetto al rapporto stechiometrico [22]. Recentemente sono stati proposti trattamenti di attivazione in condizioni idrotermali, cioè utilizzando aria e vapore acqueo in condizioni controllate di riscaldamento, che

favoriscono lo sviluppo di un $(VO)_2P_2O_7$ ben cristallizzato e riducono la durata dell'attivazione [23].

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

La trasformazione del precursore, ortofosfato acido di vanadile emiidrato, a pirofosfato di vanadile, fase attiva nell'ossidazione selettiva del n-butano ad AM, è stata oggetto di molti studi [18, 24-26]. La fase del precursore è a strati, mentre il vanadil pirofosfato, ottenuto dopo trattamento termico e disidratazione del medesimo precursore, è legato covalentemente nelle tre dimensioni. Le relazioni strutturali esistenti tra precursore e fase attiva, per quanto concerne dimensioni atomiche e microcristalline, sono state messe in evidenza dalle analisi di diffrazione ai raggi X con la tecnica del cristallo singolo [27]. D'altra parte esiste anche una analogia strutturale morfologica, come sottolineato da Bordes [28] che, attraverso analisi di microscopia a trasmissione elettronica (TEM), a scansione elettronica (SEM) e tramite i risultati di diffrazione elettronica, ha descritto una relazione pseudomorfica tra il $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ ed il $\gamma-(VO)_2P_2O_7$. Bordes [28] e Torardi e Calabrese [27] hanno proposto un semplice meccanismo di conversione strutturale nel quale tutta la struttura costituita dai legami V-O e P-O rimane intatta mentre sono rotti i deboli legami V-OH₂, e P-OH₂. I gruppi HPO₄ condensano nelle unità pirofosfato (il numero dei gruppi P₂O₇ risultanti è, ovviamente, la metà dei gruppi HPO₄) attraverso un'inversione del fosforo centrale senza slittamento dei *layers* del precursore.

Per comprendere il meccanismo della trasformazione del $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ a $(VO)_2P_2O_7$ attraverso un'analisi microstrutturale è necessario conoscere la struttura della fase di partenza e di quella di arrivo.

Nella figura 2.11 è raffigurata la struttura del vanadil ortofosfato acido emiidrato, visto dal basso rispetto l'asse c , cioè perpendicolarmente agli strati [27]. La struttura cristallina del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ è costituita da *layers* di vanadil idrogeno fosfato sovrapposti lungo l'asse c e uniti da legami idrogeno interstrato.

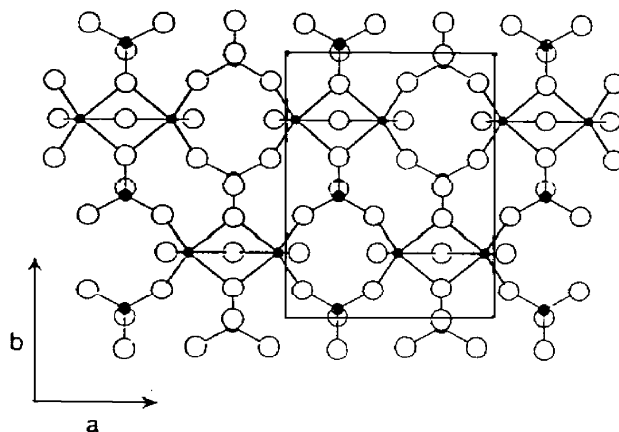


Figura 2.11 Schema di un *layer* della struttura del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Ogni strato individuale contiene coppie di ottaedri VO_6 con una faccia in comune; l'atomo di ossigeno apicale, presente sulla faccia condivisa, appartiene ad una molecola di H_2O che lega a ponte i due atomi di vanadio ed è localizzato in trans rispetto agli atomi di ossigeno del gruppo vanadilico ($\text{V}=\text{O}$). I quattro atomi di ossigeno rimanenti di ogni ottaedro sono condivisi ad angolo con la base del O_3POH tetraedrico. Ogni tetraedro è orientato con la terna di assi perpendicolari al piano dei *layers*, e solo i tre atomi di ossigeno basali sono condivisi con il vanadio. Gli atomi di idrogeno sono legati agli atomi di ossigeno apicali dei gruppi fosfati. Poiché i *layers* si sovrappongono direttamente gli uni sugli altri, i tetraedri di O_3POH si legano con ogni unità OH lungo la direzione c , puntando nella stessa direzione (tutti in direzione $-c$ o tutti in direzione $+c$).

Nella figura 2.12 è raffigurata la struttura del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ vista dal basso rispetto l'asse c , cioè perpendicolarmente agli strati [27].

Il pirofosfato, a differenza del precursore, è legato in maniera covalente nelle tre direzioni; coppie di ottaedri condivisi per i vertici sono legati lungo l'asse c in modo da formare doppie catene di ottaedri VO_6 che, a loro volta, condividono ossigeni opposti ai vertici.

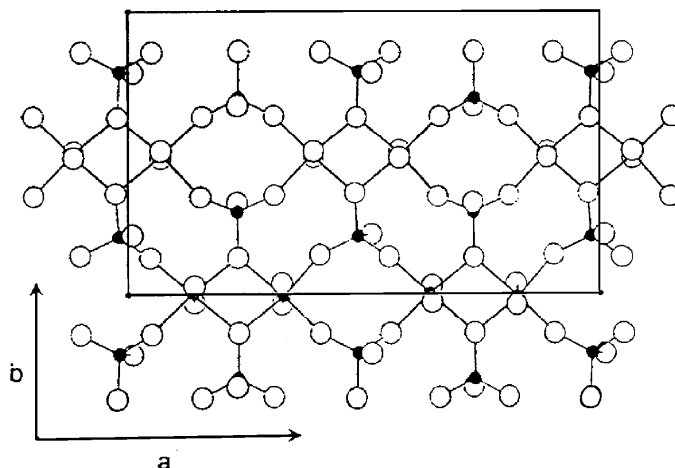


Figura 2.12 Schema di un *layer* della struttura del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Lungo queste catene si alternano legami V-O doppi e singoli, lunghi rispettivamente 1.60 \AA e 2.30 \AA . All'interno delle coppie di ottaedri i doppi legami del vanadio con l'ossigeno sono orientati in un arrangiamento *up-down* (in direzione c). I gruppi pirofosfato collegano le doppie catene in una struttura tridimensionale attraverso legami a ponte fosforo.

Una delle spiegazioni plausibili a conferma dell'ipotesi di trasformazione topotattica da $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ è stata data da Torardi *et al.* [29] attraverso l'analisi della trasformazione di un cristallo singolo di ortofosfato acido di vanadile emiidrato ad uno pseudomorfo di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Mentre a livello macroscopico i cristalli trasformati mostrano piccolissimi cambiamenti o addirittura non vi sono modificazioni nelle dimensioni e nella forma del cristallo (a parte qualche cricca o qualche vuoto), a livello atomico si osservano cambiamenti significativi, soprattutto nelle dimensioni dell'unità di cella (ortorombica). Quando il

precursore perde l'acqua ed i gruppi OH i *layers* condensano in una struttura pirofosfato tridimensionale, generando una riduzione della lunghezza dell'asse *c*, nell'unità di cella, del 32%. Si verifica inoltre una espansione dell'asse *a* del 12%, e tutto questo nonostante le dimensioni macroscopiche restino immutate. Poiché l'espansione della struttura lungo *a* non può verificarsi lungo l'intera lunghezza del cristallo, i microcristalli che si formano sono lentamente “shiftati” dentro e fuori dal piano *ab*. La forte contrazione della struttura atomica lungo *c* causa cricche e vuoti dentro al cristallo, permettendo allo spessore macroscopico dello pseudomorfo di restare immutato. L'orientazione dei microcristalli di pirofosfato è tale per cui le direzioni assiali dell'unità di cella ortorombica coincidono essenzialmente con gli assi dell'unità di cella del cristallo singolo ortorombico del precursore.

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

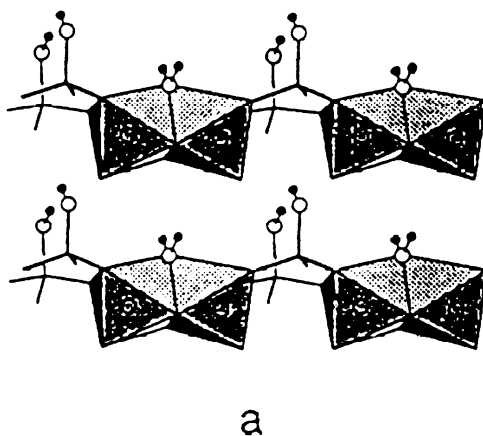


Figura 2.13 Sezione di due *layers* adiacenti di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Nella figura 2.13 è rappresentata una sezione di due *layers* adiacenti del precursore, orientati orizzontalmente. Coppie di ottaedri VO_6 , che condividono una faccia in un *layer*, si dispongono direttamente sopra le coppie di ottaedri VO_6 del *layer* sottostante.

Ogni coppia di vanadio è circondata da sei gruppi O_3POH ; quattro di essi puntano in una direzione e due in direzione opposta. Si nota molto bene l'atomo di ossigeno della faccia condivisa dalla coppia di ottaedri e appartenente alla molecola di H_2O .

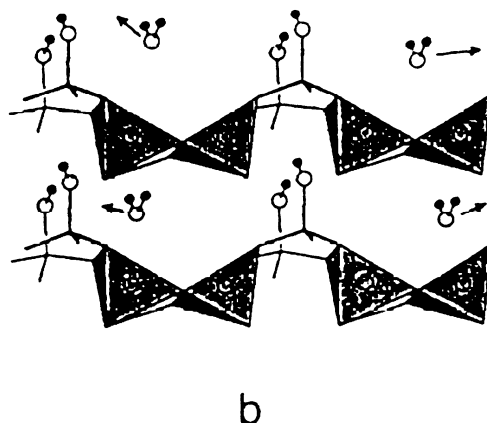


Figura 2.14 Disidratazione del precursore.

La figura 2.14 raffigura la perdita delle molecole di H_2O legate alle coppie di atomi di vanadio, che porta alla formazione dei gruppi VO_5 condivisi per uno spigolo e alla risultante diminuzione nella spaziatura interstrato.

Successivamente, le coppie VO_5 con lo spigolo condiviso subiscono un riarrangiamento in cui tutti i legami $V=O$ si dispongono approssimativamente paralleli (fig. 2.15).

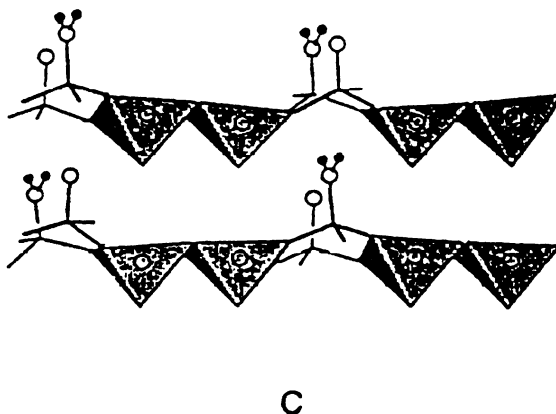
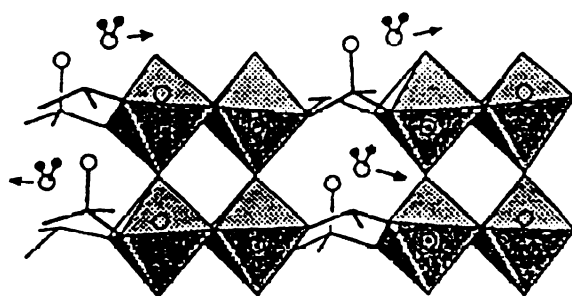


Figura 2.15 Riarrangiamento del precursore disidratato.

Questo movimento di espansione dei *layers* nella direzione assiale a è responsabile dell'aumento del 12% del parametro reticolare a . I protoni del O_3POH sono trasferiti ad altri gruppi O_3POH per creare formalmente unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^{3-}$ e $[\text{O}_3\text{-P-OH}_2]^-$. In realtà questo fenomeno non è del tutto chiaro, ma probabilmente avviene la diffusione dei protoni all'interno delle loro rispettive regioni interlayer fra gruppi O_3POH vicini.

La perdita di H_2O crea unità $[\text{O}_3\text{P}]^{1-}$ e permette ai *layers* di condensare completamente in una struttura tridimensionale (fig. 2.16).



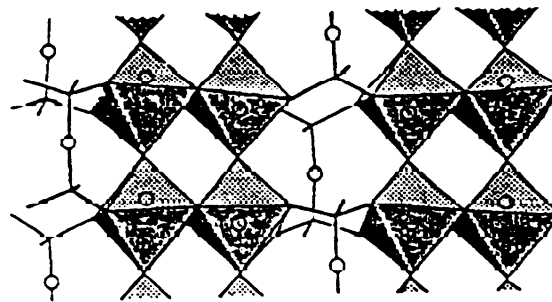
d

Figura 2.16 Condensazione dei *layers* del precursore.

Le coppie di piramidi a base quadrata del VO_5 di un *layer* si collegano con quelle di un *layer* adiacente attraverso lo spostamento in direzione c di uno degli atomi di vanadio, che si muove in modo tale da favorire la condivisione dell'ossigeno apicale. Ciò porta ad un arrangiamento di legami V-O di tipo lungo-corto in direzione c e ad una orientazione dei legami vanadilici di tipo *up-down* all'interno di ogni coppia di ottaedri. Questa orientazione *up-down* dei nuovi legami vanadilici creati può verificarsi casualmente fra una doppia catena $\text{V}=\text{O}$ ed un'altra. A questo punto le unità coordinativamente insature $[\text{O}_3\text{P}]^-$ possono

dare facilmente inversione attraverso il movimento dell'atomo di P lungo la direzione c (attraverso il piano descritto dai tre atomi di ossigeno basali) al fine di legarsi alle unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^{3-}$, localizzate alternativamente sopra o sotto il *layer* originale.

La figura 2.17 mostra la struttura interconnessa finale del pirofosfato. In seguito all'inversione di un atomo di fosforo può essere generato un disordine nei nuovi gruppi P_2O_7 creati. Ad alte temperature i gruppi pirofosfati riarrangiano, per rottura e riformazione dei legami P-O-P, probabilmente attraverso inversione, in un arrangiamento ordinato tridimensionale.



e

Figura 2.17 Struttura cristallina del pirofosfato di vanadile (VPP).

Nell'ambito della teoria di inversione dell'atomo di fosforo proposta da Torardi e Calabrese [27] non sorprende la degradazione della cristallinità o la comparsa di un intermedio amorfo, dal momento che nel *range* di temperature in cui si verifica la conversione a pirofosfato gli atomi sono in movimento e può svilupparsi un disordine cristallografico ad ampio spettro, come descritto dal meccanismo precedente (fig. 2.18).

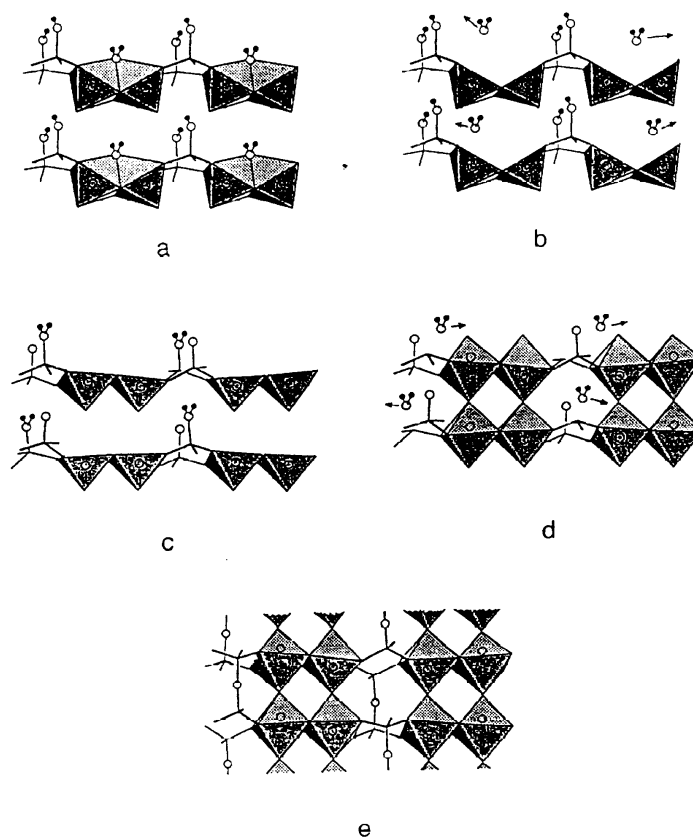


Figura 2.18 Meccanismo riassuntivo di trasformazione del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

La costituzione della fase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ può dipendere da un grande numero di variabili, come la temperatura, il tempo, l'atmosfera del trattamento di riscaldamento e dalle proprietà del precursore stesso. Quest'ultimo aspetto è molto importante perché il disordine del precursore genera un disordine associato nel prodotto pirofosfato e probabilmente favorisce la formazione di un intermedio altamente disordinato. In gran parte della letteratura sono riportati riferimenti relativi alla comparsa, come fase di transizione, di un intermedio amorfo privo di ogni ordine macroscopico: in questi studi, però, il precursore usato deriva dalla sintesi in mezzo organico, per cui il disordine cristallografico mostrato dipende dal contenuto di alcol trattenuto. Nello studio condotto da Torardi *et al.* [29] sono state osservate le trasformazioni caratteristiche, in atmosfera inerte, di un

precursore sintetizzato in un mezzo acquoso e non è stata osservata alcuna fase amorfa. Infatti è stato possibile notare la contemporanea presenza di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, entrambi completamente cristallini. L'unico disordine che si può presentare è quello relativo al $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, in particolare lungo l'asse c , quello più soggetto a modifiche ad alte temperature, dove le unità P_2O_7 riarrangiano con inversione lungo la direzione c . Va infine notato che la dettagliata descrizione del meccanismo di trasformazione del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ fornita da Torardi *et al.* [29] si riferisce ad un caso particolare, in cui il precursore di partenza è preparato in mezzo acquoso (quindi altamente cristallino), la trasformazione avviene senza le interferenze dovute alle reazioni competitive di ossidazione ed i grandi cristalli di ortofosfato acido di vanadile emiidrato sono ottenuti in condizioni particolarmente drastiche e difficilmente applicabili a casi reali.

2.2.3 Forme cristalline del pirofosfato di vanadile

E' riportato in letteratura scientifica che il pirofosfato di vanadile può cristallizzare in due forme diverse. Bordes e Courtine [30] per primi scoprirono l'esistenza di almeno due forme cristalline, classificate come γ e β - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. La prima struttura si ottiene nella trasformazione del precursore a catalizzatore quando la disidratazione è effettuata con metodologia standard, sia in azoto sia in aria. La seconda si ottiene dalla riduzione di β - VOPO_4 a temperature superiori ai 700°C . La struttura del γ - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ possiede una morfologia stratificata, dà luogo ad uno spettro IR semplice e ad alcune linee di diffrazione aggiuntive rispetto al diffrattogramma caratteristico del pirofosfato di vanadile [31]; può essere ossidata reversibilmente a γ - VOPO_4 . Il ciclo di ossidazione/riduzione del γ - VOPO_4 dà luogo alla formazione del β - VOPO_4 che, in condizioni riducenti, si trasforma in β - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

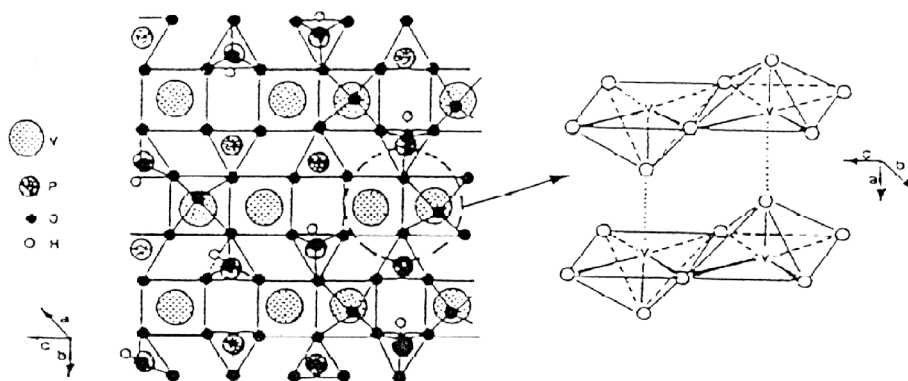


Figura 2.19 Rappresentazione del sistema $(VO)_2P_2O_7$.

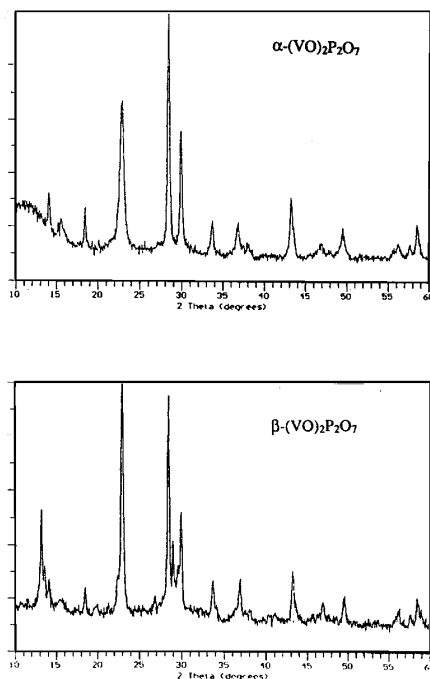


Figura 2.20 Spettri XRD della forma cristallina α e β del $(VO)_2P_2O_7$.

Le due forme cristalline del pirofosfato di vanadile non possono essere interconvertite. Strutturalmente, la forma beta è caratterizzata da una minore esposizione del piano cristallografico (010) rispetto alla forma gamma, mentre sono presenti gli altri piani di *cleavage* come (100), (011) e (110) (Fig. 2.20). Questo giustifica le migliori prestazioni catalitiche, sia in termini di attività che di

selettività, della forma gamma: infatti la coppia di ottaedri di vanadio presente sulla superficie del piano (010) costituisce il sito attivo capace di deidrogenare il n-butano ad olefina. Questi concetti sono stati in seguito ripresi da Matsuura e Yamazaki [32], i quali sono riusciti a preparare tre differenti forme cristalline (α , γ , e β - $(VO)_2P_2O_7$) del pirofosfato di vanadile, usando diverse procedure di preparazione.

Questi tre composti differiscono nell'intensità delle linee di diffrazione del piano cristallografico (200) (a volte indicato (020) a seconda del sistema di riferimento usato). Un'alta intensità di questo piano corrisponde a quella che Bordes e Courtine [30] indicano come l'esposizione preferenziale del piano (010) (la serie (0k0) nella notazione dei piani cristallografici secondo Miller indica una famiglia di piani paralleli). La forma β - $(VO)_2P_2O_7$, secondo Matsuura e Yamazaki [32], presenta una debole riflessione relativa al piano (200), in accordo con le indicazioni di Bordes e Courtine, che hanno determinato per questa fase una minore esposizione del piano (010), mentre le forme α e γ , che possiedono diffrattogrammi molto simili, rivelano invece una riflessione più alta, più intensa anche di quella corrispondente al piano (024), e sono caratterizzate da una cosiddetta *thinner lamellar morphology* lungo il piano (200).

Gli spettri IR delle forme α e γ sono simili, mentre quello della forma β presenta uno sdoppiamento della banda relativa allo *stretching* del legame V=O; vi sono poi differenze minori che riguardano la presenza di una banda di assorbimento aggiuntiva a 1266 cm^{-1} e 1166 cm^{-1} .

Lo sdoppiamento della banda indicata è dovuto alla presenza di due vanadili aventi diversa forza di legame; dato che i due strati nella struttura sono collegati con un legame O-V=O, si può supporre che i diversi legami vanadilici riflettano differenze nel riarrangiamento strutturale [10, 19].

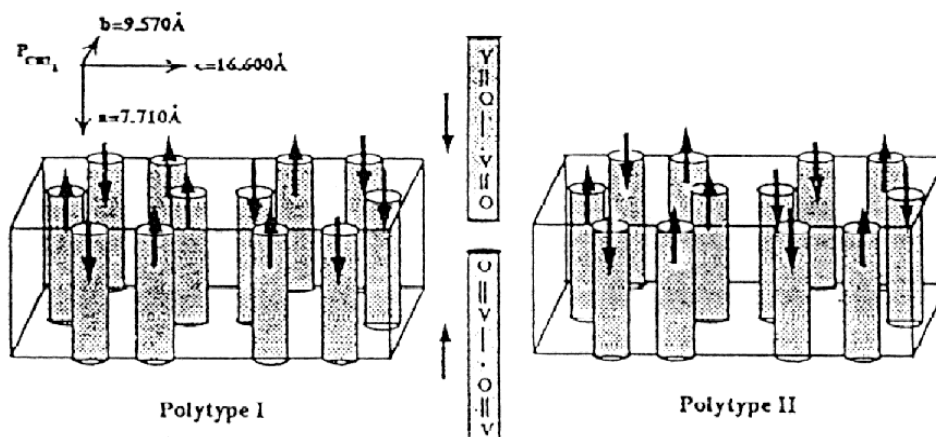


Figura 2.21 Orientazione relativa dei gruppi V=O.

Gli autori hanno testato la reattività delle diverse forme cristalline del pirofosfato di vanadile: la forma β è la più attiva (raggiunge infatti conversioni dell'82% di n-butano a 360°C); la forma α è la più selettiva e la meno attiva.

Ebner e Thompson hanno solidificato dei microcristalli fusi di catalizzatore, in condizioni di pressione di ossigeno controllata, in modo da ottenere dei cristalli singoli utilizzabili per l'affinamento strutturale [19, 33]. E' stato notato che i cristalli singoli avevano un colore diverso e sono stati classificati come due diverse forme cristalline del pirofosfato di vanadile: *emerald green*, ottenuto a basse pressioni di ossigeno (circa 0.001 atm.), e *red brown*, ottenuto ad alte pressioni di ossigeno. I due tipi di cristalli sono caratterizzati da un diverso diffrattogramma a causa dei diversi parametri di reticolo della cella ortorombica, ma soprattutto per l'intensità relativa delle principali righe di diffrazione. Confrontando il diffrattogramma ottenuto da Ebner e Thompson per il cristallo singolo con quello riportato da Matsuura [32] è possibile osservare che il composto *emerald green* può corrispondere alla forma β , mentre il composto *red brown* alla forma α o γ . Le due strutture, indicate dagli autori come politipi, differiscono nel riarrangiamento spaziale del doppio legame V=O all'interno della cella, analogamente a quello che aveva proposto Matsuura. In letteratura sono state trovate differenze notevoli fra le

forme β e γ e non sembrano essere solo di natura morfologica. Infatti, ipotizzando che il cristallo singolo sviluppato da Ebner e Thompson rappresenti il modello per le polveri microcristalline studiate da Matsuura e da Bordes e Cortine [31], si potrebbe dedurre l'esistenza di differenze anche strutturali, legate alla orientazione relativa dei legami vanadilici nella cella ortorombica. Non è noto, però, se le differenze morfologiche sono collegate a quelle strutturali (fig. 2.21). Le varie forme cristalline del pirofosfato di vanadile differiscono nella reattività verso il n-butano. La forma più attiva è quella che mostra la più alta esposizione del piano (100), cioè la forma γ (il catalizzatore ottimale per Bordes e Courtine), mentre per Matsuura la forma β ha un'attività catalitica superiore (il catalizzatore, però, è stato preparato in soluzione organica e quindi è intrinsecamente più attivo). Le diverse forme sono state preparate con procedure diverse, perciò i campioni sono difficilmente paragonabili; infatti, fino ad ora, non è stato possibile ottenere due diverse forme cristalline del $(VO)_2P_2O_7$ dallo stesso precursore. Quindi non è possibile sapere se le due diverse preparazioni (in ambiente acquoso o organico) portano alla sintesi di due forme cristalline diverse o se generano precursori con distinte caratteristiche chimico-fisiche, poi conservate sino alla formazione del pirofosfato di vanadile. Nguyen e Sleight [34] hanno ipotizzato che l'elevata concentrazione di difetti nei cristalli fino ad ora ottenuti abbia oscurato certi dettagli della struttura ideale di $(VO)_2P_2O_7$; inoltre, utilizzando un modello di diffrazione preso su una camera di precessione, hanno dimostrato che i cristalli verdi sono qualitativamente migliori da un punto di vista diffrattometrico. La struttura ideale secondo Sleight è simile a quella descritta precedentemente, a parte il valore di distanza di legame V-O. L'autore ha però analizzato un $(VO)_2P_2O_7$ senza una forte concentrazione di difetti, per cui la struttura ideale che è stata descritta non corrisponde ad una struttura posseduta "normalmente" da un sistema catalitico V-P-O, che presenta invece un elevato

numero di difetti. Tutto ciò ha condotto molti ricercatori a pensare che i catalizzatori V-P-O non siano costituiti da una singola fase, anche se un V-P-O ottimale dovrebbe esserlo. E' necessario quindi comprendere quali tipi di difetti sono presenti e come sia possibile controllarne la concentrazione. Dal confronto di risultati elaborati da un *software* Diffax e spettri di diffrazione ai raggi X ricavati sperimentalmente si sono ipotizzati due tipi di difetti (fig. 2.23), dei quali è poi stato anche possibile tracciare lo spettro XRD calcolato. Vi è una correlazione tra la concentrazione dei difetti e lo stato di ossidazione medio del vanadio e questo porta a concludere che il V^V presente nella struttura può essere associato ad uno o entrambi i difetti riportati in fig. 2.22.

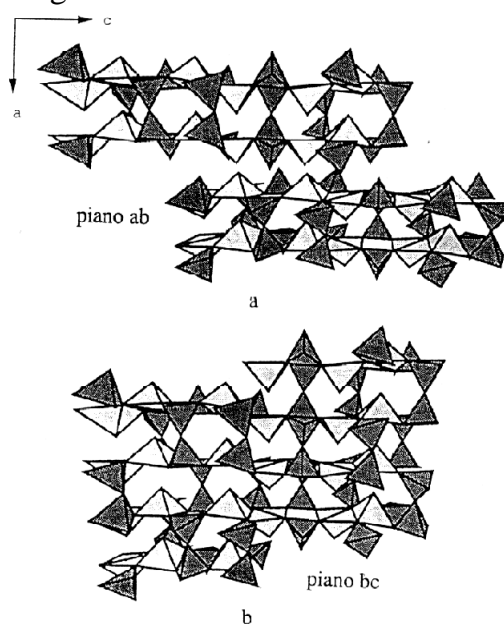


Figura 2.22 a,b Struttura del $(VO)_2P_2O_7$ con difetti nei piani ab (fig. a) e bc (fig. b).

I difetti della figura 2.22a non dovrebbero modificare la stechiometria o lo stato di ossidazione del vanadio, quelli della figura 2.22b dovrebbero invece causare un cambio della stechiometria, con un'inevitabile conversione di molti gruppi P_2O_7 a gruppi PO_4 .

Quindi Sleight e Nguyen [34] sostengono che non esistono due fasi di $(VO)_2P_2O_7$ ma un'unica struttura cristallina, con un solo tipo di

legame V-O, associabile alla forma *emerald green* di Ebner e Thompson. La specie V^V sembra essere responsabile della presenza di difetti, assenti nella struttura ideale. Un contributo forse decisivo alla soluzione del problema è stato recentemente dato da Bordes *et al.* [35], i quali sono riusciti ad ottenere le forme γ e β dallo stesso precursore. L'ortofosfato acido di vanadile viene convertito topotatticamente nella struttura tridimensionale del pirofosfato di vanadile mediante disidratazione (con 'topotassia' si intende la trasformazione di una fase cristallina in un'altra secondo una relazione definita e riproducibile). Torardi ha recentemente notato che il catalizzatore è formato da microcristalli altamente ordinati e che il collasso della struttura in direzione perpendicolare al piano basale genera delle cricche nel cristallo.

Bordes *et al.* [36] hanno studiato l'effetto della temperatura del processo di disidratazione del precursore, con particolare attenzione agli aspetti morfologici.

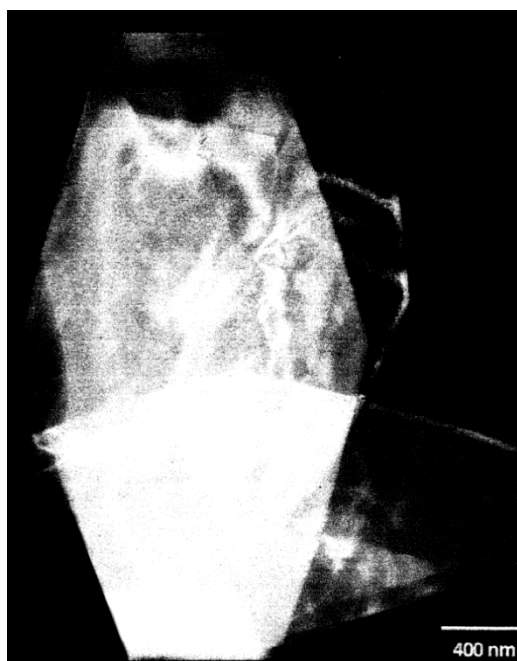


Figura 2.23 SEM del $VOHPO_4 \cdot 0,5 H_2O$.

Nel loro studio aliquote di un precursore ben cristallizzato sono state disidratate a 420°C, 750°C e 870°C (pyro420, pyro750 e pyro870, rispettivamente). Lo studio del precursore mediante SEM (microscopia elettronica a scansione) e TEM (microscopia elettronica a trasmissione) ha messo in luce una struttura costituita da monoliti monocristallini bitrapezoidali.

La relazione pseudomorfica tra precursore e pyro420 e pyro750 è evidente mediante SEM, mentre tale relazione non è più riscontrabile nel pyro870, in cui non vi è più né ritenzione di forma, né di dimensione (fig.2.23).

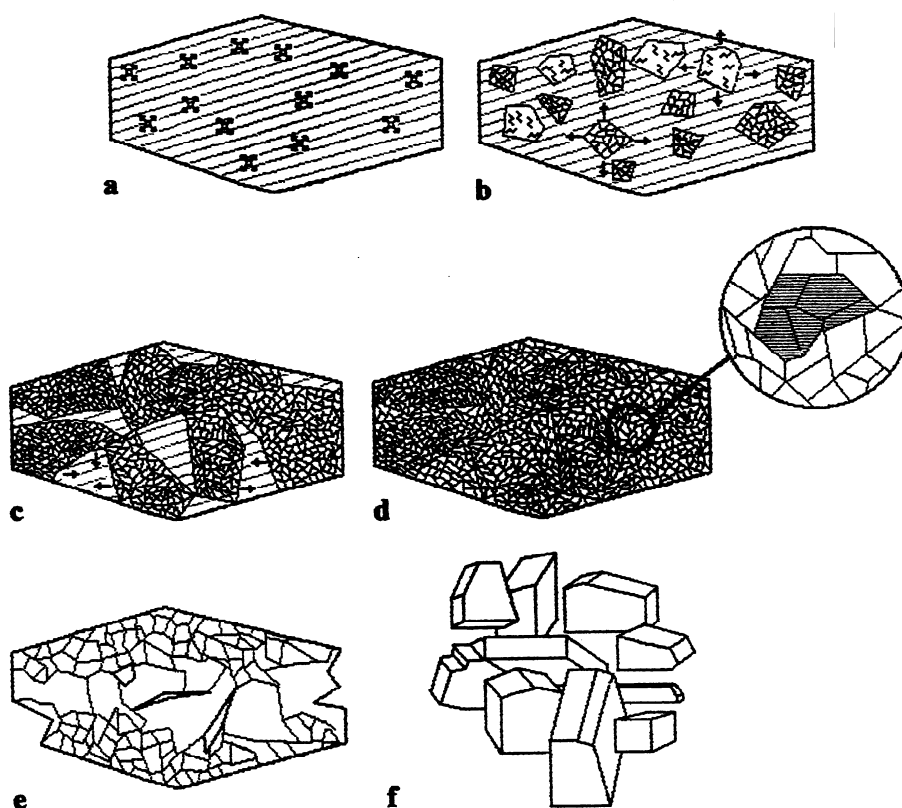


Figura 2.24 Schema della trasformazione topotattica del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

La nucleazione iniziale (a) avviene sul piano (001) del precursore, dando luogo ad un accrescimento topotattico (b-c). Le zone tra i cristalliti risultano non organizzate, e sono responsabili delle tensioni interne del cristallo. A bassa temperatura si forma la già

citata struttura a mosaico (d), mentre a temperature più elevate avviene la fusione e sinterizzazione dei domini coerenti. In un primo momento l'evoluzione della cristallinità non induce variazioni morfologiche evidenti. In seguito si manifestano, a partire dal centro del cristallo, cricche e buchi (e) che possono portare alla rottura del cristallo stesso e, al limite, all'assunzione della struttura termodinamicamente favorita, ovvero quella prismatica del pyro870 (f).

Studi successivi degli stessi autori [36] hanno evidenziato un nesso tra prestazioni catalitiche e struttura microcristallina. Pyro420 fornisce la resa in anidride maleica più elevata, mentre l'attività specifica è simile per il pyro420 e pyro750. Pyro870 mostra invece attività e selettività nel prodotto molto basse. Sono state inoltre condotte sui campioni misure termogravimetriche (TGA) per verificare la velocità di ossidazione e la capacità di assorbimento di ossigeno molecolare. Pyro420 ha mostrato la capacità di assorbimento di ossigeno più elevata, mentre pyro750 ha una velocità di ossidazione superiore. Entrambi i campioni iniziano ad ossidarsi a 530°C. Pyro870, invece, si ossida in due step, il primo dei quali a temperatura inferiore rispetto agli altri campioni (480°C).

Tenendo presente che secondo il meccanismo di Mars e van Krevelen lo stadio lento del ciclo catalitico è la riossidazione del pirofosfato di vanadile e che alcuni autori [35] sostengono che le prestazioni catalitiche dipendono dalla quantità di O^{2-} immagazzinata nella struttura, risulta possibile razionalizzare i dati sopra riportati.

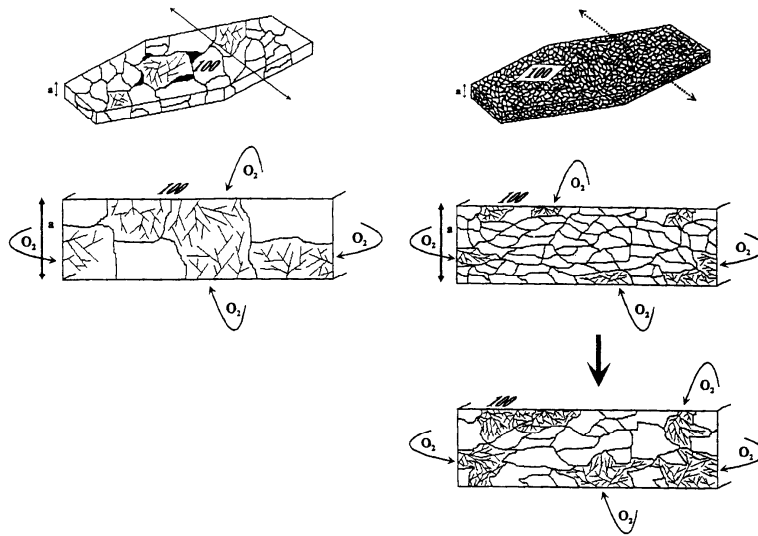


Figura 2.25 Modello per l'ossidazione del pyro750 (sinistra) e del pyro420 (destra).

Il fatto che la velocità di ossidazione sia superiore per il pyro750, mentre è il pyro870 a iniziare per primo il processo ossidativo, indica che l'ossidabilità dipende dalla nanostruttura più che dal grado di disordine. Il pyro750 è formato da particelle spesse non più di un paio di cristallini: questo implica l'assenza di zone difettive che possano ostacolare la diffusione di ossigeno (fig.2.25). Zone di questo tipo sono molto reattive e tendono a saturarsi, formando una specie di barriera che ostacola la diffusione all'interno del campione. Il pyro420 è costituito da particelle spesse diversi cristalliti e, per il fenomeno appena esposto, solo gli strati superficiali si ossidano velocemente.

Il comportamento del pyro870 si comprende notando che alla struttura prismatica si accompagna una superficie delle facce laterali molto più elevata rispetto agli altri campioni (fig.2.26). Pare che l'ossidazione delle facce laterali abbia luogo a 480°C, mentre l'ossidazione dei piani (100) cominci solo a 530°C, formando rispettivamente β -VOPO₄ e γ -VOPO₄. È importante notare che questo campione si ossida molto velocemente, rendendo

ragionevole ipotizzare che la diffusione di ossigeno nella massa avvenga più facilmente attraverso le facce laterali.

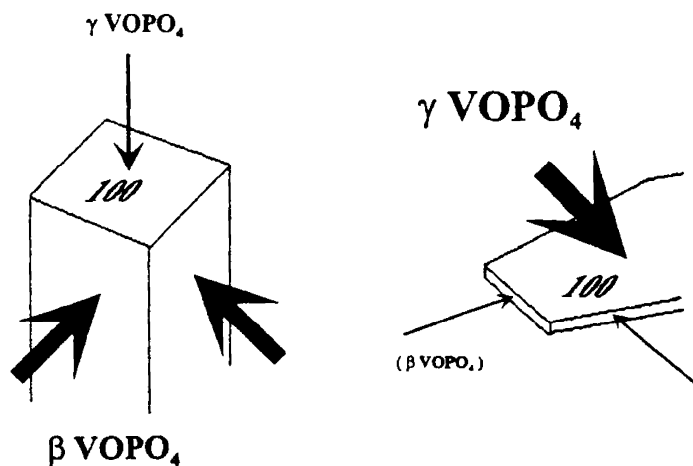


Figura 2.26 Meccanismi di ossidazione prevalenti per le due forme di pirofosfato di vanadile.

Ciò contribuisce a spiegare perché pyro750 si ossida più velocemente di pyro420: le cricche e i buchi presenti sul primo aumentano l'esposizione delle facce laterali.

2.2.4 Influenza del rapporto P/V

La composizione del catalizzatore ottimale presenta un leggero eccesso di fosforo rispetto al valore stechiometrico del precursore; il rapporto P/V sembra inoltre essere maggiore sulla superficie rispetto al *bulk*. Si suppone che un alto rapporto P/V eviti l'ossidazione del V^{4+} nel $(VO)_2P_2O_7$ stabilizzando tale composto in condizione di reazione. Nella figura 2.20 è riportato l'andamento della resa in AM a partire da n-butano in funzione del rapporto atomico P/V [4]: un basso rapporto superficiale P/V genera un catalizzatore attivo ma non selettivo, un elevato valore di P/V in superficie produce un catalizzatore poco attivo.

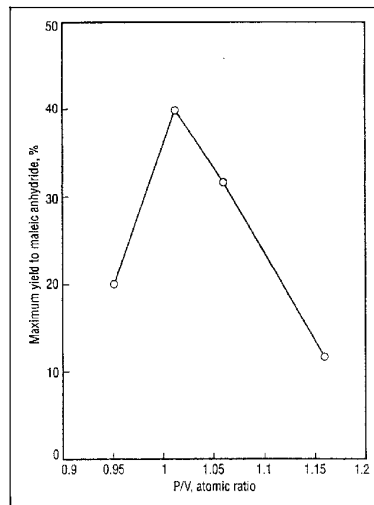


Fig. 2.20 Resa in AM in funzione del rapporto P/V.

Nel grafico di figura 2.21 vengono riportate le percentuali di V^{5+} presente nel catalizzatore dopo calcinazione in aria e le percentuali di V^{3+} presente dopo la riduzione con H_2 in funzione del rapporto P/V del *bulk*. Entrambi i trattamenti sono stati condotti a $400^\circ C$ per 30 minuti.

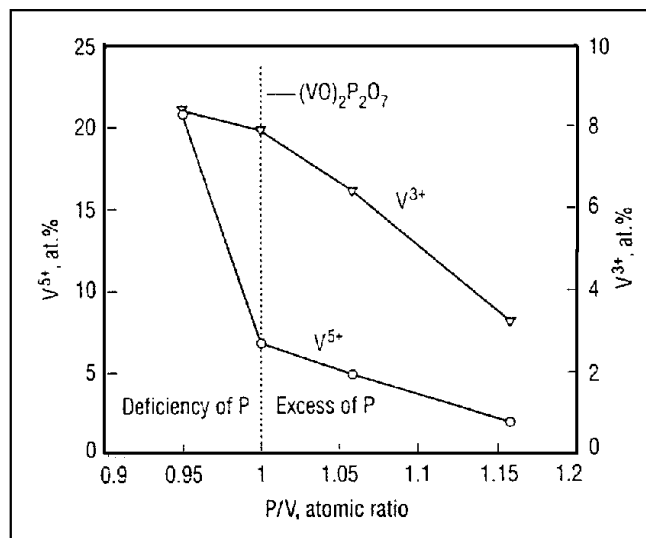


Fig. 2.21 Percentuale di V^{5+} in funzione del rapporto P/V.

I risultati ottenuti mettono in evidenza la predisposizione del catalizzatore verso l'ossidazione o la riduzione. Nei catalizzatori con un leggero difetto di P ($P/V=0.95$) l'ossidazione avviene più

facilmente rispetto al caso in cui $P/V=1$, mentre la riducibilità del sistema rimane elevata. Per rapporti P/V maggiori di 1.00 sia la riossidabilità che la riducibilità diminuiscono considerevolmente.

Si è supposto che alte quantità di V^{5+} facciano aumentare l'attività e diminuire la selettività, mentre la scarsa riducibilità di V^{4+} è indice di bassa attività. I catalizzatori con un leggero eccesso di P ($P/V=1.05$) rappresentano un giusto compromesso che permette di ottenere elevate attività e selettività. In accordo con le teorie di Matsuura e Yamazaki [31], l'eccesso di fosforo evita l'ossidazione del catalizzatore tramite la formazione, sul profilo del piano (100), di una fase $(VO)(PO_3)_2$ caratterizzata da una bassa ossidabilità. Perciò il rapporto P/V controlla l'attività e la selettività del catalizzatore, influenzando le proprietà redox della superficie catalitica. Il fosforo può venire perso dalla superficie durante il processo catalitico attraverso reazioni di idrolisi e probabilmente di esterificazione con i prodotti e gli intermedi di reazione, e può essere ripristinato tramite addizioni controllate di composti del fosforo. Un lavoro approfondito sugli effetti del rapporto P/V sulle prestazioni catalitiche di sistemi $V/P/O$ è stato recentemente svolto da Cavani *et al.* [37].

Un eccesso di fosforo rispetto allo stechiometrico, ha implicazioni importanti sulle prestazioni catalitiche soprattutto in un intervallo di temperatura intermedio ($340-400^\circ\text{C}$). In queste condizioni, i catalizzatori preparati con rapporto $P/V=1.0$ e con rapporto $P/V=1.2$, danno reattività completamente differenti tra loro. I catalizzatori con leggero eccesso di P mostrano un aumento nella conversione di n-butano all'aumentare della temperatura e una leggera diminuzione della selettività in AM. I catalizzatori con P stechiometrico mostrano, invece, un comportamento anomalo: la conversione aumenta nell'intervallo $340-360^\circ\text{C}$ per poi restare costante fino a 400°C e aumentare di nuovo. La selettività, invece, ha una caduta a 340°C e presenta un minimo a 360°C e ha un aumento fino a 440°C . In ogni caso, entrambi i campioni offrono prestazioni simili ad alta temperatura ($400-440^\circ\text{C}$) e a bassa

temperatura (320-340°C), a prescindere dal rapporto P/V. Tutto questo suggerisce che il comportamento anomalo del catalizzatore con rapporto P/V=1.0 è dovuto alle modifiche superficiali che si verificano nelle condizioni di reazione: nel range intermedio di temperature, si sviluppa uno strato molto attivo ma poco selettivo diverso da quello che si forma nelle stesse condizioni sul catalizzatore con rapporto P/V=1.2.

Per motivare le differenze anche significative emerse fra i diversi modelli di fase attiva proposti in letteratura per sistemi VPO si è ipotizzato che la natura della fase attiva che si sviluppa in ambiente di reazione dipenda dalle condizioni operative (nello studio l'attenzione si è focalizzata sulla temperatura) oltre che dalle caratteristiche del catalizzatore (nello studio l'attenzione si è focalizzata sul rapporto P/V). Su catalizzatori con diverso rapporto P/V sono stati indotti dei cambiamenti della fase attiva tramite dei trattamenti di ossidazione od idrolisi superficiale. Tali cambiamenti sono stati studiati mediante prove di reattività in condizioni non stazionarie, arrivando a definire un modello concettuale che correla lo svilupparsi o meno di diversi tipi di fase attiva con la temperatura di reazione ed il rapporto P/V del catalizzatore. Si è visto che con i catalizzatori aventi una quantità stechiometrica di P (P/V=1.0, coincidente col rapporto nel VPP), si ottiene la formazione di una fase attiva dapprima ossidata, (α_1 -VOPO₄) quindi molto attiva e poco selettiva, che solo a temperature più alte viene idrolizzata dall'acqua coprodotta in reazione arrivando così alla fase attiva composta da V₂O₅ e specie polifosforiche. Dal punto di vista catalitico questa fase ossidata e quindi ricca di ioni V⁵⁺ è molto più attiva rispetto al VPP (fase attiva a temperature inferiori). Gli ioni V⁵⁺ sono infatti ritenuti responsabili dell'attivazione dell'alcano e di alcuni eventi di inserzione di ossigeno; questo si traduce nell'ottenimento di conversioni di n-butano maggiori rispetto all'andamento atteso (ossia un aumento direttamente proporzionale alla temperatura di reazione). Contemporaneamente la selettività ad AM diminuisce; tale diminuzione è così marcata in

campioni con rapporto P/V stechiometrico da non essere riconducibile unicamente ad un incremento della conversione, che peraltro porta ad un aumento delle reazioni consecutive di combustione e quindi un intrinseco calo della selettività verso il prodotto target. Il crollo di selettività osservato nei sopraccitati campioni è tanto rilevante da indicare la presenza di una fase diversa dal VPP, molto più attiva; la reazione quindi non riesce a “fermarsi” ai prodotti di ossidazione parziale, che una volta formati vengono a loro volta ossidati completamente a CO, CO₂, abbassando la selettività complessiva del processo.

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

2.2.5 Influenza dello stato di ossidazione medio del vanadio sulle prestazioni catalitiche di (VO)₂P₂O₇

Nonostante la complessa natura del sistema VPO, sembra chiaro che un’altra variabile chiave delle sue prestazioni catalitiche sia lo stato di ossidazione del vanadio. Il catalizzatore è infatti costituito nel *bulk* da (VO)₂P₂O₇, mentre sulla superficie di catalizzatori non equilibrati, oltre a questa fase di V⁴⁺, possono essere presenti diverse quantità di V³⁺ e di V⁵⁺ sotto forma di fosfati amorfi o cristallini o di difettosità del pirofosfato di vanadile. La procedura adottata per il trattamento termico è particolarmente importante nel determinare il rapporto tra questi diversi composti all’interno del

sistema catalitico. In realtà anche un catalizzatore equilibrato può avere sulla superficie fasi di vanadio ridotto o ossidato rispetto al VPP a seconda delle condizioni di reazione a cui è sottoposto.

In generale si ritiene che nei catalizzatori non equilibrati la presenza di piccole quantità di V^{5+} possa avere un effetto positivo sulla selettività in anidride maleica (K. Ait-Lachgar *et al.* [38]). Al contrario, quando la percentuale di V^{5+} è grande al punto da sviluppare quantità considerevoli di fosfati cristallini di V^{5+} , le prestazioni diventano peggiori soprattutto in termini di selettività in anidride maleica. Ciò è dovuto al fatto che un'alta concentrazione di ioni vanadio ossidati catalizza le reazioni di combustione sia dell'anidride maleica sia del n-butano.

Meno chiaro, invece, è il ruolo di queste specie più o meno ossidate nei catalizzatori equilibrati. Infatti, lo stato di ossidazione medio del vanadio nei catalizzatori sottoposti ad un'atmosfera ossidante (povera in idrocarburo) per centinaia di ore può essere leggermente più alto di 4, evidenziando la presenza di piccole quantità di V^{5+} (attorno all'1% rispetto al vanadio totale), mentre in altri casi il catalizzatore equilibrato mostra uno stato di ossidazione medio del vanadio leggermente inferiore a 4, indicando la presenza di uno 0,5-1% di V^{3+} .

E' possibile che queste discrepanze derivino dal fatto che lo sviluppo di specie di vanadio sia ridotte sia ossidate dipenda dalla morfologia del pirofosfato di vanadile (*bulky* o *plate-like*). I piani cristallografici esposti preferenzialmente possono reagire in modo differente verso l'idrocarburo o verso l'ossigeno molecolare.

Ad ogni modo, la presenza di un pirofosfato di vanadile totalmente stechiometrico, che non contenga né fasi di V^{5+} né di V^{3+} , non esclude la possibilità che queste fasi si sviluppino sulla superficie del catalizzatore in opportune condizioni di reazione.

Ait-Lachgar *et al.* [38] hanno notato che composti parzialmente ossidati, contenenti quantità di V^{5+} maggiori del 13%, sono più selettivi in anidride maleica. Questi risultati però sono stati ricavati operando con conversioni di n-butano pari a 10-15%, ossia

considerevolmente inferiori a quelle raggiunte industrialmente e che quindi non prendono in considerazione reazioni consecutive di combustione dell'anidride maleica, la cui velocità è notevolmente influenzata dallo stato di ossidazione del vanadio.

Cavani *et al.* [39], confrontando la reattività e le caratteristiche di alcuni catalizzatori equilibrati con diverso contenuto di V^{5+} , hanno dedotto che le fasi di V^{5+} sono molto reattive: infatti la loro percentuale diminuisce notevolmente in un periodo di tempo molto breve. Inoltre, dai risultati catalitici ottenuti in un intervallo di conversione compreso tra 20 e 60%, si è visto che:

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

Per quanto riguarda i catalizzatori contenenti specie di V^{3+} sono disponibili poche informazioni. In un recente articolo, Rodemerck *et al.* [40] riportano che catalizzatori con uno stato di ossidazione medio del vanadio compreso tra 3,96 e 4,02 mostrano tutti lo stesso comportamento catalitico, essendo tutti meno attivi di un catalizzatore con stato di ossidazione medio pari a 4,10. Gai e Kourtakis [41] evidenziano come lavorando in condizioni riducenti (alimentazione ricca in idrocarburo) si possano formare delle vacanze anioniche sulla superficie catalitica dovute alla rimozione di O^{2-} reticolare. Queste vacanze si possono estendere dalla superficie al *bulk* del catalizzatore tramite un meccanismo *shear-plane*. In questo modo è possibile raggiungere stati di ossidazione del vanadio pari a 3,7. Nonostante ciò, la struttura principale del pirofosfato di vanadile è mantenuta. L'attività di questi catalizzatori parzialmente ridotti risulta essere maggiore rispetto a quelli non ridotti dal momento che le vacanze anioniche sono siti acidi di tipo Lewis molto forti. In alternativa, è possibile ipotizzare che queste vacanze anioniche siano siti di adsorbimento e di attivazione di O_2 con sviluppo di specie O^- particolarmente efficaci nel processo di attivazione del n-butano. Cavani *et al.* [42] hanno confrontato le

caratteristiche chimico-fisiche e la reattività di due catalizzatori contenenti rispettivamente il 9% (campione 1) e il 5% (campione 2) di V^{3+} ottenuti in due modi completamente diversi. Nel primo il V^{3+} si è formato durante il trattamento termico in azoto a causa dell'interazione tra il catalizzatore e i composti organici in esso intrappolati. In questo modo si è verificata una distribuzione più omogenea del V^{3+} all'interno del catalizzatore. Nel secondo invece, il V^{3+} è originato dall'interazione tra la superficie catalitica e un flusso di idrogeno gassoso.

Dagli spettri FT-IR, XRD e Raman eseguiti su entrambi i campioni si evidenzia che nel primo campione il V^{3+} è presente come fase amorfa, mentre nel secondo come difettosità sviluppate su un pirofosfato di vanadile ben cristallizzato. Con il primo campione di catalizzatore si nota una diminuzione iniziale dell'attività (dovuta all'ossidazione del V^{3+}) ed un suo successivo aumento (legato al progressivo aumento di cristallinità del pirofosfato di vanadile inizialmente amorfo). Questo aumento di cristallinità spiega anche l'andamento leggermente crescente della selettività in anidride maleica.

Il secondo campione, sottoposto ad un lungo periodo di equilibrizzazione (a 400°C, alimentando 1,7% di n-butano, 17% di ossigeno, inerte a bilancio), mostra un andamento crescente della selettività, mentre la conversione diminuisce progressivamente per aumentare poi nuovamente di pochi punti percentuali. Questo comportamento conferma il ruolo del V^{3+} come specie particolarmente attiva nella conversione del n-butano; la diminuzione della conversione è dovuta alla progressiva ossidazione del V^{3+} a V^{4+} . L'aumento di selettività può essere attribuito semplicemente al minore contributo della reazione consecutiva di combustione dell'anidride maleica correlato ai valori di conversione inferiori.

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

L'ambiente di reazione, inteso come composizione della corrente gassosa alimentata e temperatura di reazione, influenza fortemente sia le caratteristiche chimico-fisiche sia il comportamento catalitico del pirofosfato di vanadile.

In genere, in molti laboratori dove si utilizza il reattore a letto fisso, si cerca di lavorare in condizioni tali da mantenere costante l'atmosfera di reazione in contatto con il catalizzatore.

Lavorando con valori molto alti di W/F (dove W è la massa del catalizzatore e F è il flusso del gas alimentato) si verifica invece una variazione significativa delle condizioni di reazione lungo il reattore: il rapporto ossigeno/idrocarburo (dove per idrocarburo si intende non solo il n-butano ma anche i prodotti di reazione come buteni, butadiene e anidride maleica) è più alto all'inizio del letto catalitico e va diminuendo in direzione assiale man mano che l'ossigeno viene consumato. Si verifica quindi un aumento del carattere riducente dell'atmosfera lungo il reattore. Mallada *et al.* [43] hanno svolto uno studio relativo a queste particolari condizioni di reazione in cui cercano di correlare i cambiamenti dell'atmosfera di reazione lungo il reattore con le proprietà chimico-fisiche e la reattività del catalizzatore.

Il sistema utilizzato, mostrato in figura 2.22, è costituito da un reattore suddiviso in quattro piccoli letti fissi. Il flusso in uscita da ognuno può essere diretto verso un gascromatografo *on-line* per effettuare le analisi.

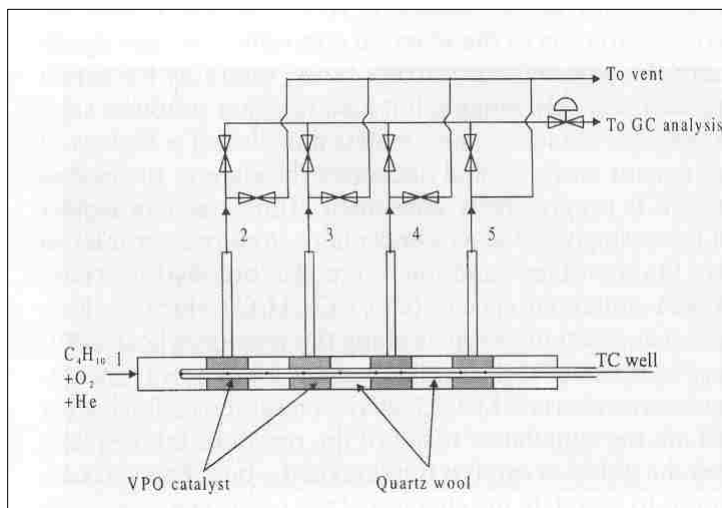


Fig. 2.22 Schema del reattore.

Sono state condotte due diverse serie di prove: la prima in condizioni ossidanti (cioè alimentando un flusso gassoso ricco in ossigeno), la seconda in condizioni riducenti (cioè alimentando un flusso gassoso ricco in idrocarburo).

I risultati ottenuti evidenziano che lavorando in condizioni ossidanti si ottengono prestazioni catalitiche migliori sia in termini di conversione sia di selettività ed è possibile mantenere pressoché omogenee le proprietà catalitiche lungo tutto il reattore.

Operando invece in condizioni riducenti si verificano variazioni importanti nelle caratteristiche dei campioni di catalizzatore relativi alle diverse posizioni lungo il reattore.

Le caratterizzazioni ottenute mediante HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) mostrano che i campioni utilizzati in condizioni ossidanti hanno un aspetto molto simile a quello del catalizzatore fresco, mentre i campioni utilizzati in condizioni riducenti non sono omogenei. I campioni relativi alle ultime posizioni del reattore mostrano l'introduzione progressiva di difetti di tipo *planar shear* lungo due *sets* di piani $\{012\}^{\text{piro}}$ che intersecano il piano (100). Si ritiene che questi difetti siano generati dalla perdita di ossigeno reticolare, che è il primo stadio nella trasformazione del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ in VPO_4 (una fase di V^{3+}).

Questa trasformazione topotattica mantiene le stesse orientazioni delle due strutture cristalline: $[100]^{\text{piro}} // [110]\text{VPO}_4$ e

[001]piro//[001]VPO₄ e coinvolge la propagazione di difetti *glide/shear* lungo i piani (012)piro seguita da *shearing* cristallografico nelle direzioni (010).

Simili difetti sono stati trovati precedentemente grazie ad uno studio TEM in situ del (VO)₂P₂O₇ sottoposto ad una atmosfera altamente riducente, svolto da Gai e Kourtakis.

La tecnica di analisi XRD non è in grado di identificare la formazione di VOPO₄ o di VPO₄ ma risulta utile nel mostrare l'evoluzione del pirofosfato lungo il reattore. Gli spettri XRD dei diversi campioni rivelano che in condizioni ossidanti la cristallinità del pirofosfato di vanadile si mantiene alta in ogni posizione del reattore mentre in condizioni riducenti questa tende a diminuire lungo il reattore a causa di una progressiva disorganizzazione del pirofosfato di vanadile.

I risultati ottenuti dalle diverse tecniche di caratterizzazione indicano che lavorare in condizioni riducenti porta alla formazione di un catalizzatore progressivamente ridotto lungo il letto catalitico fino a presentare fasi di V³⁺ in superficie. Allo stesso tempo, nella parte finale del reattore, si verifica la deposizione di quantità notevoli di prodotti carboniosi sulla superficie catalitica.

Mota *et al.* [44] ritengono che una delle cause di diminuzione della selettività sia proprio la presenza di questi prodotti carboniosi che, depositandosi sulla superficie catalitica, riducono l'accesso ai siti responsabili della selettività in anidride maleica. Un modo per superare questo problema è l'aggiunta di additivi che mantengano alto lo stato di ossidazione del V (probabilmente con la formazione di specifici composti).

Riuscire a risolvere i problemi relativi all'ossidazione del butano condotta in ambiente riducente è molto importante per l'industria: infatti operare con un'alta concentrazione di butano può risultare vantaggioso sia dal punto di vista economico sia della sicurezza.

Con concentrazioni di butano pari a 1-2% (solitamente usate nei processi che utilizzano reattori a letto fisso) il recupero del reagente non è economicamente realizzabile e il butano non convertito viene

bruciato. L'uso di concentrazioni maggiori di idrocarburo rende possibile il riciclo del butano, riducendo così i costi operativi del processo e aumentando la produttività in anidride maleica a parità di volume; si ottengono inoltre correnti di vapore con una maggiore concentrazione di prodotto, rendendo più facile il recupero di AM. Per lavorare in condizioni di sicurezza è necessario alimentare concentrazioni di butano più alte del limite superiore di infiammabilità; quando però le concentrazioni di butano sono alte (superiori al 5-6%) si ha la formazione di prodotti pesanti [45]. In condizioni di conversione totale di O₂ la reazione di Diels-Alder tra un intermedio insaturo C₄ e AM diventa una reazione competitiva alla produzione di AM si ha così la formazione di anidride ftalica e tetraidroftalica. Inoltre contribuiscono alla conversione del n-butano anche reazioni omogenee che avvengono in fase gas che incidono sul tipo di prodotti ottenuti. Per ridurre la presenza di questi sottoprodotti è necessario mantenere lungo tutto il reattore residui di O₂ non convertito. E' perciò evidente che un sistema VPO non è veramente in grado di lavorare in condizioni di butano ricco; comunque la disponibilità di ossigeno sia in forma molecolare adsorbita sia ionica può essere controllata da fenomeni di trasferimento di massa e di calore, perciò utilizzando materiali con buone capacità termiche (come β-SiC) è possibile ottenere alte rese in AM [46].

Kamiya *et al.* [42] hanno cercato di individuare le cause dei problemi relativi alle prove condotte in ambiente riducente confrontando le proprietà catalitiche di tre catalizzatori aventi cristalliti con diversa microstruttura: petali di rosa (catalizzatore A), piatti (catalizzatore B), blocchi (catalizzatore C). Dall'analisi termogravimetrica di questi tre catalizzatori risulta evidente che il catalizzatore A ha una velocità di riduzione e di ri-ossidazione molto più alta rispetto a quella degli altri due catalizzatori. E' proprio grazie a questa caratteristica che il catalizzatore A risulta essere il più attivo e il più selettivo all'aumentare della concentrazione di butano alimentato. Infatti le prestazioni meno

soddisfacenti di un catalizzatore che lavora in ambiente riducente sono legate principalmente alla difficile ri-ossidazione del catalizzatore. Kamiya ritiene che le migliori proprietà redox del catalizzatore A siano legate ad un maggiore disordine strutturale (evidenziato sia dagli spettri XRD sia dagli spettri IR).

Deve essere considerato che nell'ambiente di reazione vengono prodotti anche composti non idrocarburici contenenti ossigeno come CO, CO₂, H₂O la cui influenza sulle caratteristiche catalitiche è ancora poco nota. Studi recenti hanno dimostrato gli effetti positivi sulla selettività e resa in AM dell'addizione di CO₂ alla alimentazione entrante [43]; questo risultato è stato dapprima correlato alle migliori proprietà di conduzione del calore di CO₂ e più tardi è stato dimostrato essere dovuto all'ossidazione del catalizzatore da parte di CO₂ in grado di rendere il VPO più selettivo; questi vantaggi sono infatti più evidenti in condizioni di butano ricco.

Altri importanti effetti da considerare sono le trasformazioni del VPO causate dalla presenza di acqua, coprodotto di reazione, che tende ad idrolizzare la fase attiva formando una struttura sulla superficie a due dimensioni contenente una maggiore concentrazione di O (come è stato dimostrato da immagini HRTEM e analisi in-situ XAS e XPS); queste tecniche hanno messo in evidenza sulla superficie del VPO equilibrato la formazione di uno strato non cristallino dello spessore di 1 nm costituito da un ossido binario V_xO_y la cui crescita è impedita dalla presenza di gruppi fosfato [47, 48]. Risultati contrastanti sono stati riportati da Gulians *et al.* che, utilizzando tecniche in-situ Raman e XRD, ha osservato la formazione sul VPO fresco di uno strato disordinato dello spessore di 2 nm che scompare durante l'equilibratura producendo un solido con ottime proprietà catalitiche [49].

2.2.7 Sistemi supportati

Per migliorare le prestazioni catalitiche sono stati studiati sistemi supportati, in cui la fase attiva è dispersa sulla superficie di ossidi.

Il supporto utilizzato deve presentare alcune caratteristiche:

1. Buone proprietà meccaniche in modo da rendere il catalizzatore più resistente alle abrasioni e agli urti;
2. Alta conducibilità termica in modo da evitare la formazione di *hot spots* superficiali che favoriscano le reazioni di ossidazione totale;
3. Area superficiale non eccessivamente alta in modo da evitare tempi lunghi di permanenza dei reagenti all'interno dei pori del catalizzatore favorendo la formazione dei prodotti di ossidazione totale;
4. Inerzia chimica nei confronti dei reagenti e della fase attiva in modo da non alterare le prestazioni catalitiche.

Per la reazione di ossidazione parziale di n-butano ad anidride maleica l'approccio iniziale è stata l'indagine di catalizzatori VPO depositati su supporti "classici" quali SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 . La natura del supporto, la superficie coperta da fase attiva, e le proprietà acide degli ossidi sono fattori determinanti per l'attività e selettività dei sistemi supportati [50]. Di seguito vengono riportate le principali caratteristiche del pirofosfato di vanadile supportato.

VPO supportato su TiO_2 : la fase di VPO precipitata sul supporto in titanio è amorfa e ben dispersa sulla superficie; lo spessore dello strato di fase attiva è stato calcolato essere compreso tra 0.7-2.7 nm. In ambiente di reazione la fase di VPO interagisce fortemente con il supporto e il grado di dispersione tende ad aumentare; dopo un breve periodo di equilibratura lo stato di ossidazione medio del vanadio rimane costante e l'ossigeno strutturale del VPO non è coinvolto nell'ossidazione n-butano; la reazione quindi non sembra seguire il meccanismo di Mars-Van Krevelen, come dimostra anche l'assenza di variazioni nello stato di ossidazione del vanadio.

Questi sistemi supportati mostrano una attività e selettività più bassa del VPO commerciale: per esempio un catalizzatore con 2.9% in peso di V e $P/V=2.0$ ha una selettività in AM del 50% per conversioni di n-butano del 10%.

L'attività di VPO supportato su TiO_2 è influenzata da parecchi fattori:

- L'alta area superficiale;
- La forte interazione tra la fase attiva e il supporto;
- Lo stato di ossidazione medio degli ioni vanadio presenti sulla superficie.

VPO supportato su SiO_2 : la fase di VPO (in forma di $VOPO_4$) è ben dispersa sulla superficie del supporto e si generano solo deboli interazioni tra fase attiva e supporto. Questi sistemi, confrontati con VPO supportati su titanio, hanno minore attività ma maggiore selettività in AM; le diverse prestazioni per i sistemi VPO-silice probabilmente possono essere attribuite a un più alto rapporto P/V sulla superficie del catalizzatore.

VPO supportato su Al_2O_3 : a causa dell'alta affinità di Al nei confronti dei fosfati la fase di VPO dispersa sulla superficie del supporto è minore di quella teorica; si ottengono perciò sistemi che hanno scarse proprietà catalitiche.

VPO supportato su $AlPO_4$: la fase di VPO è presente principalmente come pirofosfato di vanadile disperso su $AlPO_4$ nella forma di tridimite. E' stato dimostrato che questi sistemi migliorano sia le prestazioni catalitiche che il tempo di attivazione del catalizzatore: si raggiungono conversioni di n-butano del 90% e selettività in AM del 42%; il tempo di attivazione per raggiungere prestazioni costanti è di circa 20 ore, molto più basso rispetto al tempo di equilibrizzazione del catalizzatore in *bulk* (circa 100 ore) [51, 52].

2.2.8 recenti sviluppi per migliorare il sistema catalitico

Le migliori prestazioni catalitiche riportate in letteratura raggiungono rese molari in AM comprese tra il 53-65%: nei reattori a letto fisso la resa non supera il 65%, nei reattori a letto fluido è leggermente inferiori a causa di fenomeni di *back-mixing*, con conversioni del butano non superiori a 85-86%. Risultati migliori si ottengono in reattori con riciclo, in cui la resa è superiore al 70% [53].

La produzione di AM è limitata da due fattori:

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

Sono perciò stati studiati nuovi sistemi per migliorare le prestazioni catalitiche modificando sia le caratteristiche del catalizzatore che il tipo di reattore. I fattori su cui è possibile intervenire sono diversi:

1. aggiunta di dopanti per alterare le proprietà redox e acido-basiche del catalizzatore o lo studio di nuove procedure per la preparazione che potrebbero modificare le caratteristiche chimico-fisiche o morfologiche del precursore;
2. supportazione della fase attiva utilizzando materiali con buone capacità termiche in modo da ottenere una migliore distribuzione del calore e temperature più omogenee sulla superficie delle particelle;
3. sviluppo di nuovi sistemi catalitici in cui la fase attiva non è più costituita da ioni V⁴⁺;
4. controllo della concentrazione di ossigeno all'interno del letto catalitico in modo da mantenere sempre alto il rapporto idrocarburo-ossigeno.

Aggiunta di dopanti

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

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

Negli anni '80 si pensava che tutti i possibili promotori (come Co, Fe e Bi [39, 58-63]) fossero già stati studiati [53-57]. Grazie alle più approfondite conoscenze delle proprietà fisiche del catalizzatore è stato possibile comprendere meglio il ruolo dei dopanti perchè il loro effetto su conversione e selettività può essere differente. Ad esempio è stato osservato che la presenza di Co cambia le proprietà superficiali modificando le proprietà redox del catalizzatore VPO che si traduce in un più facile desorbimento di AM e una più alta selettività. L'effetto del drogaggio del Fe è stato comparato a quello del Co in un'alimentazione povera di butano: entrambi i droganti migliorano la selettività in AM, ma il Co decresce la conversione del n-butano mentre il Fe l'aumenta. Questo diverso comportamento può essere spiegato da una diversa dispersione delle fasi VOPO₄/VPP durante il periodo di attivazione del precursore. Grazie alle più approfondite conoscenze delle proprietà fisiche del catalizzatore è stato possibile capire meglio il ruolo dei droganti e studiarne altri come il Nb [64-66] che è stato visto essere in grado promuovere l'attività del catalizzatore generando sulla superficie delle difettività con carattere acido secondo Lewis che facilitano l'attivazione dell'alcano.

I risultati relativi all'utilizzo di diversi dopanti riportati nelle più recenti pubblicazioni vengono schematizzati in tabella 2.4:

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

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

Modifica delle proprietà chimico-fisiche della fase attiva

Variando la procedura di preparazione la morfologia del precursore può essere modificata e quindi anche le sue prestazioni catalitiche.

L'aggiunta di glicole polietilenico come additivo porta alla formazione di un catalizzatore altamente attivo e selettivo [67, 68] grazie all'aumento dell'area superficiale da 16 m²/g per la preparazione convenzionale a 41 m²/g. Le rese massime ottenute sono del 65% e rappresentano un netto miglioramento rispetto alla preparazione convenzionale.

Per aumentare l'area superficiale e ridurre le dimensioni delle particelle possono essere formate piccole palline di precursore (ball milling) [16]. Il tipo di trattamento e l'energia utilizzata portano

alla formazione di imperfezioni nella struttura del precursore che influenzano le prestazioni finali del catalizzatore rendendolo più attivo e selettivo [69, 70].

Possono essere aggiunti nella preparazione anche altri composti organici (es: ammine, alcoli) che vanno ad inserirsi tra gli strati del $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; la procedura prevede quindi la esfoliazione di tale composto con solventi polari e l'impregnazione su silice [71-73]. Questa procedura ha lo scopo di ridurre il $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [70-75] per ottenere un precursore con una più alta area superficiale ed attività e selettività superiori rispetto al pirofosfato di vanadile preparato con la procedura convenzionale (conversione del 60%, selettività del 78% a 390°C) [73].

Supportazione della fase attiva

Ledoux *et al.* [76, 77] hanno studiato l'impiego di nuovi supporti che avessero buone proprietà di trasferimento di calore come β -SiC, Si_3N_4 e BN. Essi hanno una conducibilità termica rispettivamente di:

140-270 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ per β -SiC

6 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ per Si_3N_4

31 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ per BN

Questi supporti hanno un'area superficiale adeguata per le reazioni di ossidazione selettiva (β -SiC ha area superficiale $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$), sono inerti chimicamente nei confronti del precursore e del pirofosfato di vanadile (a differenza di altri supporti studiati che alterano le proprietà chimiche della fase attiva) [78, 79] e sono in grado di controllare la temperatura sulla superficie del catalizzatore incrementando la produzione di AM in reattori a letto fisso. Catalizzatori a base di VPO supportati da β -SiC (30% in peso di fase attiva) hanno una selettività in AM per alte conversioni di n-butano superiore rispetto al catalizzatore non supportato. In particolare operando in condizioni di butano ricco si raggiungono le

migliori prestazioni mai documentate in queste condizioni: a 485°C la conversione del butano è del 72% e la selettività in AM è del 54%.

Nuovi catalizzatori per l'ossidazione selettiva di n-butano

Sono stati studiati nuovi sistemi catalitici a base di P/Mo/V (derivati da poliossometallati di tipo Keggin) costituiti prevalentemente da un ossido amorfo di Mo che è attivo e selettivo nelle reazioni di ossidazione del n-butano ad anidride maleica e del propano ad acido acrilico [80-82]. In particolare il precursore è un sale dell'acido molibdovanadofosforico (con contro-ione piridina) e per ottenere le migliori prestazioni catalitiche deve presentare alcune caratteristiche:

1. lo sviluppo di specie ridotte di Mo^{5+} e Nb^{4+} , se si vuole lavorare ad alte concentrazioni di butano, essendo stabili in tali condizioni
2. la contemporanea presenza di piridina, P, Nb (la piridina agisce come agente riducente del Mo^{6+} durante il trattamento termico).

Catalizzatori di questo tipo sono attivi sia in condizioni di butano ricco sia povero ma le migliori prestazioni si ottengono a 380°C con una conversione di butano del 15% e selettività in AM del 90% in butano ricco e un completo consumo di O_2 , mentre in condizioni di butano povero a 340°C la conversione è del 62% con selettività del 46%.

Utilizzo di reattori a membrana

L'utilizzo di reattori a membrana, in cui il flusso di O_2 passa attraverso una membrana ceramica, ha il principale vantaggio di separare l'alimentazione dell'idrocarburo e dell'ossigeno e di conseguenza, potendo controllare la concentrazione di O_2 lungo tutto il letto catalitico, permette di lavorare con miscele altrimenti infiammabili (se l'idrocarburo e O_2 fossero alimentati insieme) [83].

Sono stati a lungo studiati parametri come la differenza di pressione alle due interfacce della membrana e il rapporto idrocarburo/O₂ [84]. Santamaria *et al.* [85-89] hanno studiato un tipo di membrana mesoporosa costituita da tubi di Al₂O₃ impregnati con sol di silice (o con boemite) e sali di Li per ridurre l'acidità: la membrana permette la permeazione del flusso di O₂ ed evita la retropermeazione dell'idrocarburo.

Esistono varie configurazioni di reattori, le principali sono:

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

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

2.2.9 NUOVI SISTEMI CATALITICI

2.2.9.1 Fasi VOPO₄·2H₂O e α₁-VOPO₄

Sintesi del VOPO₄·2H₂O (VPD)

L'ortofosfato di vanadile diidrato VOPO₄·2H₂O (V⁵⁺), denominato anche in questa tesi come “VPD”, è stato preparato partendo dai reagenti pentossido di vanadio (V₂O₅, 99%wt) ed acido fosforico (H₃PO₄, 85%wt); la soluzione acquosa ottenuta è stata portata alla temperatura di ebollizione del solvente e lasciata a riflusso per 17 ore; la soluzione di color giallo intenso risultante è stata successivamente filtrata a caldo sotto vuoto e la torta ottenuta lavata con acqua e acetone. Al fine di ottenere un campione più cristallino, la filtrazione è effettuata il giorno successivo alla sintesi,

dando quindi più tempo alla cristallizzazione della fase VPD; inoltre il filtrato è lasciato asciugare all'aria per un giorno.

Struttura del $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ed $\alpha\text{-VOPO}_4$

Il fosfato di vanadile diidrato ha una struttura tetragonale ed è composto da strati in cui sono alternati tetraedri PO_4 legati ad ottaedri distorti VO_6 i quali hanno in condivisione con i tetraedri gli ossigeni equatoriali. Il numero di coordinazione dell'ottaedro VO_6 è completato dagli ossigeni assiali; uno di questi è un ossigeno del vanadile e l'altro appartiene alla molecola d'acqua intercalata coordinata al vanadio.

L'arrangiamento delle molecole d'acqua nel fosfato di vanadile diidrato $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ è illustrato in figura 2.20.

Nella struttura la prima molecola di acqua (W_1) è esattamente legata ad un atomo di vanadio dell'ottaedro, in posizione opposta al legame corto $\text{V}=\text{O}$. La rete di legami a idrogeno è marcata con linee tratteggiate.

Si può notare il sistema regolare di legami a idrogeno $\text{W}_2\text{-O}$ tra la molecola di acqua più debolmente legata (W_2) e gli atomi di ossigeno (O) dei tetraedri di PO_4 (fig.2.21) ed il sistema di legami a idrogeno $\text{W}_2\text{-W}_1$ tra due distinte molecole di acqua (fig.2.22). I legami a idrogeno $\text{W}_2\text{-W}_1$ sono più deboli rispetto ai legami $\text{W}_2\text{-O}$ di PO_4 [90].

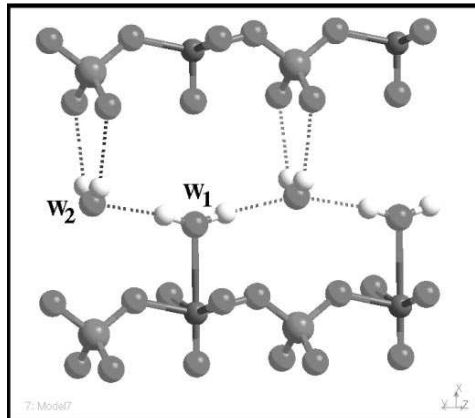


Fig. 2.20 Posizione delle molecole di acqua adiacenti agli strati di VOPO₄ nel VOPO₄·2H₂O [90]

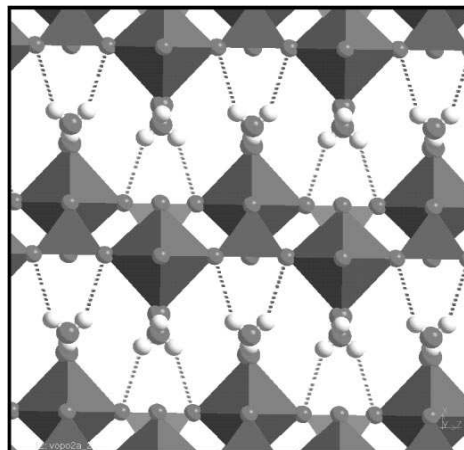


Fig. 2.21 La struttura a strati di VOPO₄·2H₂O presenta un sistema di legami a idrogeno fra la molecola di acqua più debolmente legata e gli atomi di ossigeno dei tetraedri di PO₄⁻ [90]

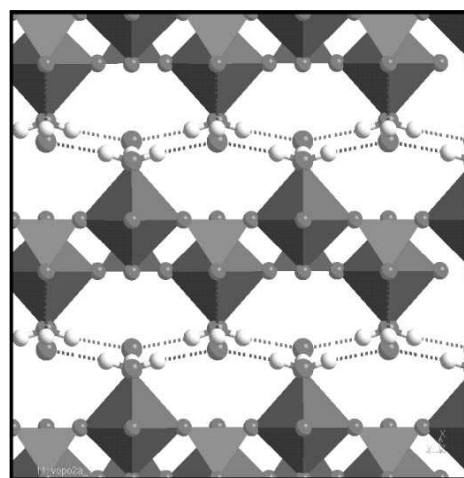


Fig. 2.22 La struttura a strati di VOPO₄·2H₂O presenta un sistema di legami a idrogeno fra due tipi diversi di molecole di acqua [90]

Lo spettro IR del fosfato di vanadile anidro α_1 -VOPO₄, la cui struttura è riportata in figura 2.23, differisce molto dallo spettro del fosfato di vanadile diidrato (VPD). L'assenza di acqua nella struttura anidra porta ad uno spostamento della banda del vanadile V=O ad energia maggiore come si può verificare dalla Tabella 1 [90]:

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

Tabella 1. Assegnazione delle bande di vibrazione osservate per le due fasi. α_1 -VOPO₄, VOPO₄·2H₂O [90].

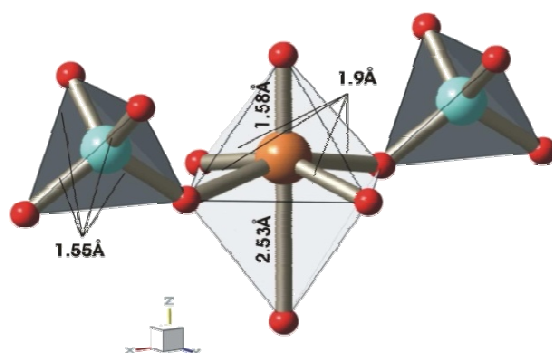


Fig.2.23 Struttura del reticolo cristallino tetragonale dell' α_1 -VOPO₄ ortofosfato di vanadile [91]

Le differenze tra le diverse forme allotropiche di VOPO₄ sono principalmente dovute ai diversi arrangiamenti degli ottaedri all'interno degli strati oppure relativi ai tetraedri.

Nella struttura tetragonale, della fase α_1 -VOPO₄ (fig.2.23) i legami V=O, contenenti gli ossigeni assiali, sono diretti verso l'interno dello strato composto da catene alternate di ottaedri e tetraedri, questi sono legati tra di loro sul piano equatoriale tramite i quattro ossigeni equatoriali di VO₆ e due ossigeni di PO₄ formando così lo

strato (“layer”), mentre gli ossigeni assiali di VO_6 (un legame corto $\text{V}=\text{O}$ ed uno più lungo $\text{V}\cdots\text{O}$) si legano all’ottaedro dello strato superiore e a quello dello strato inferiore.

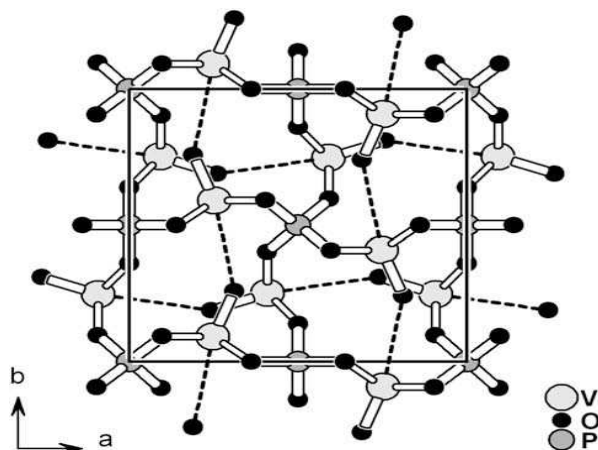


Fig. 2.24 Struttura cristallina del $\delta\text{-VOPO}_4$ [92]

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

Rispetto alla maggior parte degli polimorfi VOPO_4 , la struttura $\delta\text{-VOPO}_4$, dispone di una distanza tra $\text{V}\cdots\text{O}$ insolitamente lunga, pari a 3.1 Å. Inoltre l’angolo del legame $\text{O}=\text{V}\cdots\text{O}$ di 168° si discosta significativamente da quello delle altre strutture VOPO_4 . Queste distorsioni indicano che la struttura $\delta\text{-VOPO}_4$ è significativamente più tesa degli altri polimorfi VOPO_4 , ciò potrebbe spiegare la reattività del $\delta\text{-VOPO}_4$ per quanto riguarda l’idratazione.

Recentemente Bruckner *et. al* [93] hanno paragonato le due strutture proposte dai gruppi di E.Bordes e J.C.Volta ed hanno

concluso che l'attuale struttura della fase δ -VOPO₄ differisce in modo significativo dalle previsioni originarie per diversi aspetti, ma soprattutto è tetragonale, come quella delle fasi VPD, α_I -VOPO₄ e α_{II} -VOPO₄.

Il primo modello prevedeva coppie di ottaedri VO₆ che condividevano uno spigolo, motivo simile a quello della struttura del VPP. In realtà ora risulta chiaro che nessuna delle fasi VOPO₄ ha una struttura in cui vengono condivisi gli spigoli. La sola connessione tra gli ottaedri VO₆ si ha mediante condivisione di un vertice, che è realizzato attraverso l'interazione asimmetrica vanadile V=O---V che porta alla formazione di catene infinite di ottaedri che condividono il vertice in trans.

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

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

2.2.9.2 Catalizzatori a base di VPP drogati con Niobio.

L'aggiunta di un drogante come il niobio, porta ad un miglioramento nelle prestazioni catalitiche del VPP per la reazione di ossidazione selettiva del n-butano ad AM [94]. Quello che avviene è la formazione di una soluzione solida tra il VPP e l'elemento drogante per formare composti del tipo ((VO)_xM_{1-x})₂P₂O₇ in cui M indica l'elemento promotore. Il niobio migliora le prestazioni catalitiche del VPP provocando:

- L'aumento di attività (correlata alla presenza di forti siti acidi di Lewis) e di selettività in AM;
- La diminuzione del tempo di attivazione del catalizzatore;
- Il controllo del rapporto superficiale V^{5+}/V^{4+} .

Il niobio, come elemento drogante del VPP, favorisce anche un certo quantitativo di fase ossidata sulla superficie catalitica, e anche per questo è ipotizzabile l'esistenza di un legame tra quest'elemento e la formazione di fase δ -VOPO₄.

Il niobio possiede tre stati di valenza stabili, 3+, 4+ e 5+ per cui può formare con il vanadio composti misti di diverso tipo quali VNbO₄ (in cui il vanadio è presente prevalentemente come ione V^{3+} e il niobio come ione Nb^{5+}) e VNbO₅ (in cui entrambi gli ioni sono presenti nello stato di ossidazione 5+). Possono formare anche ossidi misti con rapporti non equiatomici. Il niobio è il drogante ottimale proprio perchè come ione ospite influenza le caratteristiche di reattività dello ione ospitante formando con esso composti intermetallici a composizione definita.

L'aggiunta di Nb^{5+} e l'incorporazione di questo nella struttura del VPP può favorire la formazione di ioni V^{3+} , ma può anche creare una soluzione solida tra il pirofosfato di vanadile e l'ortofosfato di niobio per dare $[(VO)_{2-x}Nb_x^{5+}(P_2O_7)_{1-x}(PO_4)_{2x}]$ [35]. Il niobio potrebbe entrare in struttura anche come Nb^{4+} .

Inoltre una ricerca sul tipo di composti misti che si formano tra i due ioni, ha evidenziato che esiste la possibilità di formazione di fosfati misti di V^{5+} ed Nb^{5+} in un ampio intervallo di composizione proprio in virtù delle simili caratteristiche che possiedono i due ioni. In questo caso si arriverebbe alla formazione di $(VO)_{1-x}(NbO)_xPO_4$. Lo ione Nb^{5+} potrebbe stabilizzare la fase VOPO₄ (V^{5+}) in forma ossidata appunto, mediante la formazione di un fosfato misto.

2.2.9.3 Fosfati costituiti da ossidi misti a base di V/Nb/P/O

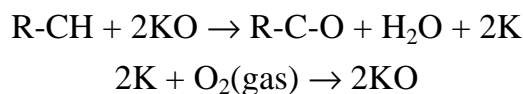
Il Nb, se presente in alte concentrazioni e quindi non entrando in struttura con il VPP, può generare superficialmente al VPP, fosfato di niobio NbOPO₄. L'effetto di questo promotore può essere dovuto al fatto che NbOPO₄ è isostrutturale a VOPO₄. Infatti i composti con formula MOXO₄ (M= V,Nb,Ta; X= P,As) costituiscono una serie isomorfica. La forma tetragonale di MOPO₄ consiste di catene di ottaedri MO₆ che dividono un vertice e che corrono paralleli all'asse c. Nel piano ab ogni ottaedro MO₆ condivide vertici con quattro tetraedri PO₄ che collegano tra loro le catene ottadriche ottenendo così un reticolo tridimensionale. I 6 atomi di ossigeno che circondano il metallo formano un ottaedro abbastanza regolare, ma il fatto che l'atomo di metallo è allontanato dal centro dell'asse c, dà luogo a due tipi di legami M-O, lunghi o corti a seconda della loro orientazione. In ogni caso i legami corti hanno una lunghezza tipica dei legami M=O, mentre i legami lunghi hanno una lunghezza maggiore rispetto a quella di un legame M-O per cui sono più deboli del normale. Procedendo lungo la serie V-Nb-Ta, le differenze tra legami corti e lunghi si abbassano e l'angolo O-M=O decresce. Queste caratteristiche determinano se è possibile o meno ottenere degli idrati stabili. Quando la lunghezza dei due legami assiali è la stessa, è impedito l'ingresso di acqua; questo spiega il perchè non sono stati trovati idrati di TaOPO₄. Quando i due legami non hanno la stessa lunghezza, le molecole di acqua possono coordinare i cationi M⁵⁺ impedendo la formazione di catene ottaedriche. I fosfati idrati di V e Nb sono formati in questo modo, e di conseguenza la loro struttura diviene lamellare. La presenza di molecole di acqua interlayers riduce la coesione tra i layers così che si possono formare composti intercalati con sostanze polari come alcoli, ammine o ammidi [74]. Chernorukov et al. hanno proposto per l'ortofosfato di niobio idrato una struttura simile a quella del fosfato di vanadile idrato [114]. È proprio per l'isostrutturalità che

presentano i due fosfati puri che si può facilmente formare una soluzione solida.

2.3 MECCANISMO E SCHEMA DI REAZIONE

2.3.1 Meccanismo di reazione

Il catalizzatore per ossidare selettivamente il n-butano ad AM segue un meccanismo redox chiamato ciclo di Mars Van Krevelen. Tale ciclo catalitico può essere distinto in due fasi: uno stadio di riduzione in cui gli ioni ossigeno del reticolo cristallino sono utilizzati per ossidare il n-butano ad AM mentre gli ioni V^{4+} del pirofosfato di vanadile sono ridotti a V^{3+} , ed uno stadio di riossidazione del catalizzatore ad opera dell'ossigeno gassoso coalimentato. In particolare il catalizzatore cede 7 ioni O^{2-} : 4 di essi vanno a formare H_2O , coprodotto di reazione, ed altri 3 vengono inseriti selettivamente nella molecola di n-butano per formare AM; l'ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie è probabilmente responsabile delle reazioni di ossidazione non selettiva. Durante lo stadio di ossidazione l'ossigeno alimentato ossida gli ioni V^{3+} a V^{4+} e forma ioni O^{2-} che sono incorporati nelle vacanze della struttura del catalizzatore generate nello stadio di riduzione. Il ciclo catalitico può essere così schematizzato:



dove R-CH e R-C-O sono rispettivamente il reagente e il prodotto di reazione, mentre KO e K sono la forma ossidata e ridotta del catalizzatore. Allo stato stazionario la velocità di riduzione del catalizzatore dovrebbe eguagliare quella di riossidazione, ma generalmente ciò non avviene; quale delle due prevale sull'altra dipende dalle condizioni di reazione. È stato verificato che i catalizzatori VPO reagiscono seguendo effettivamente questo

meccanismo redox effettuando delle prove catalitiche in condizioni anaerobiche, ossia inviando sul catalizzatore solo l'idrocarburo, senza coalimentare ossigeno. In queste condizioni, seguendo il ciclo di Mars – van Krevelen, il n-butano si trasforma selettivamente in anidride maleica consumando l'ossigeno superficiale (O^{2-}) del catalizzatore. Le vacanze create dal consumo di ossigeno vengono riempite dall'ossigeno contenuto nel *bulk* del catalizzatore finché la reazione non si blocca a causa dell'eccessiva riduzione del catalizzatore.

Guiliants [50] riporta alcune ricerche sull'ossidazione di n-butano con catalizzatori VPO supportati in condizioni spinte di reazione e ad alta conversione di butano (riproducendo le condizioni industriali).

In tutti i casi si ottenevano sia prodotti di ossidazione parziale quali anidride maleica sia prodotti di ossidazione totale quali CO_x ; inoltre l'andamento della reazione di ossidazione parziale era proporzionale alla presenza di $V^{5+}=O$ e quindi in accordo con il meccanismo di Mars-Van Krevelen, che vede l'ossigeno $V=O$ terminale attivo.

Recenti studi riguardo alle proprietà elettroniche del pirofosfato di vanadile superficiale, condotti usando il metodo DFT o il modello del cluster, eseguiti da Hodnett *et al.* [85-88], concludono che il V superficiale agisce come sito di chemioadsorbimento mentre gli ossigeni nucleofili terminali P-O rendono selettiva la oxo-funzionalizzazione del reagente.

2.3.2 Natura dei siti attivi

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

- il prodotto desiderato è più reattivo del reagente (questo implica bassa selettività perché, ad esempio, nelle ossidazioni la reazione procede fino a CO_x);

- la bassa reattività delle paraffine obbliga ad adottare condizioni di reazione piuttosto drastiche, ma soprattutto rende necessario l'utilizzo di catalizzatori che siano in grado di promuovere un meccanismo di attivazione selettiva.

Una selettività accettabile si può ottenere solo mediante catalizzatori multifase, che riescano sia ad attivare il legame C-H che ad effettuare l'ossidazione multielettronica e l'inserzione di ossigeno. E' quindi evidente che il catalizzatore ottimale debba essere polifunzionalizzato, ossia dotato di proprietà sia acide sia redox, oltre a permettere un veloce desorbimento del prodotto [15] in modo che questo non possa subire reazioni di ossidazione successiva. I sistemi catalitici eterogenei denominati V-P-O (vanadio-fosforo-ossigeno) catalizzano diversi tipi di reazioni come è schematizzato in tab. 2.4.

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

Tabella 2.4 Classi di reazioni catalizzate dal pirofosfato di vanadile.

Le elevate attività e selettività mostrate dal catalizzatore in queste reazioni sono, probabilmente, dovute alle sue proprietà multifunzionali. Il sistema catalitico V-P-O possiede [89]:

- siti capaci di realizzare deidrogenazioni ossidative di paraffine, pur non essendo questo catalizzatore il migliore per la sintesi di olefine leggere da paraffine;
- centri capaci di effettuare ossidazioni alliliche con elevata selettività. Per questo motivo il pirofosfato di vanadile non produce olefine con alta selettività durante l'ossidazione delle paraffine: il desorbimento delle olefine intermedie non è veloce e queste sono subito trasformate nei prodotti ossigenati;
- centri in grado di inserire ossigeno in substrati ricchi di elettroni;
- centri acidi capaci di attivare le paraffine, facilitare il desorbimento dei prodotti acidi e accelerare le trasformazioni specifiche su intermedi reattivi [96];
- centri in grado di favorire le reazioni di condensazione bimolecolari non direttamente acido-catalizzate, ma accelerate da una corretta geometria dei siti sui quali le molecole si adsorbono. Questa proprietà è importante nel meccanismo di AF da n-pentano [97, 98].

La polifunzionalità del sistema VPO è determinata dai diversi tipi di siti attivi sulla superficie del $(VO)_2P_2O_7$ costituiti, in particolare, da siti acidi (Brönsted e Lewis) e specie ossidate (V^{3+} , V^{4+} e V^{5+}) (tab. 2.5).

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

Tabella 2.5 Siti attivi nel catalizzatore pirofosfato di vanadile

Siti acidi di Lewis: sono stati identificati attraverso l'analisi FT-IR di molecole basiche adsorbite. La maggior parte dei siti acidi presenti è di tipo Lewis (il loro numero è quasi il doppio di quello di Brönsted).

I siti acidi di Lewis vengono attribuiti a ioni vanadio coordinativamente insaturi presenti alla sfaldatura dei piani paralleli al piano (100).

Nei catalizzatori preparati in un mezzo organico i siti di Lewis sono più attivi di quelli osservati nei catalizzatori preparati in un mezzo acquoso.

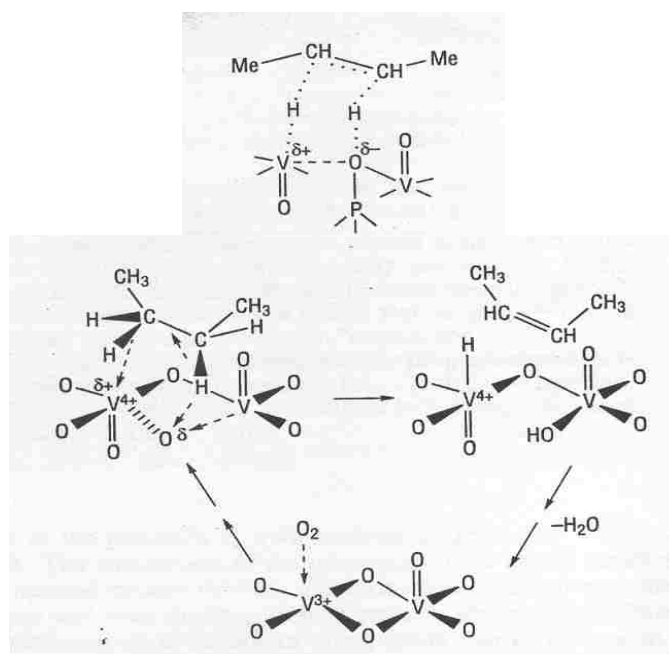


Fig. 2.23 Meccanismo per l'attivazione del n-butano su $(VO)_2P_2O_7$.

Il ruolo dei siti acidi di Lewis è quello di estrarre, con un ossigeno basico, due atomi di idrogeno da due gruppi $-CH_2-$ della paraffina mediante un meccanismo concertato [4]. L'intermedio olefinico così formato viene velocemente ossidato ad anidride maleica dagli atomi di ossigeno circostanti.

Siti acidi di Brönsted: sono stati determinati attraverso spettroscopia FT-IR ed attribuiti ai gruppi P-OH, appartenenti a legami P-O rotti in posizione terminale nei tetraedri di fosforo.

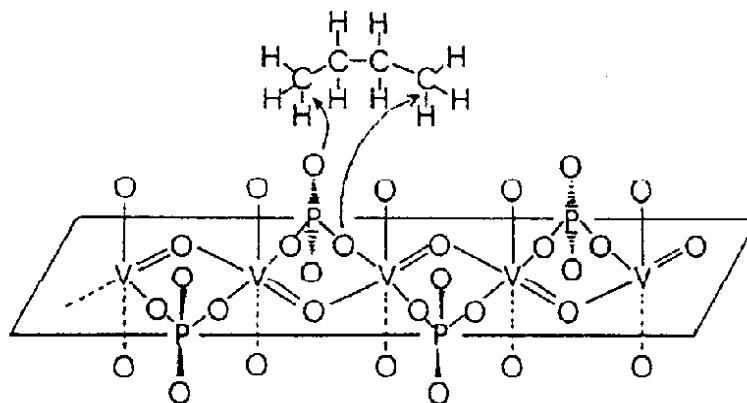


Fig. 2.24 Siti acidi di Brønsted.

Le principali funzioni dei gruppi P-OH superficiali sono [4, 99]:

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

Specie V⁵⁺: lo stato di ossidazione del vanadio nel *bulk* del catalizzatore è +4, ma in superficie può essere presente una certa quantità di vanadio ossidato. La percentuale di V⁵⁺ può essere compresa tra il 20 ed il 100% del vanadio totale superficiale e questo dipende dai metodi di preparazione del catalizzatore (per esempio la calcinazione in aria favorisce la formazione di VOPO₄), dai differenti drogaggi e dalle condizioni di reazione. Le specie V⁵⁺ isolate e le specie (V=O)³⁺ partecipano all'inserzione dell'ossigeno nelle paraffine attivate per dare anidride maleica, ma provocano anche l'ossidazione totale a CO e CO₂. Perciò una quantità limitata di V⁵⁺ isolato sulla superficie del catalizzatore è necessaria per ottenere elevate selettività in anidride maleica ma un eccesso di V ossidato favorisce le reazioni consecutive. Per ottenere le migliori prestazioni è stato stimato da Volta e al. che il rapporto ottimale V⁵⁺/V⁴⁺ deve essere di 0,25 [100-104].

Specie V⁴⁺: sono responsabili dell'attivazione del butano. La specie (V=O)²⁺, presente in corrispondenza delle sfaldature dei piani

(100), è coinvolta nell'estrazione di H dalla paraffina e nell'ossidazione allilica [4]. Ebner e Thompson hanno suggerito che le specie V^{4+} siano coinvolte nella reazione di inserzione dell'ossigeno sul butadiene con la formazione di specie cicliche a 5 elementi.

Specie V^{3+} : il suo ruolo è difficile da spiegare univocamente; è chiaro che la formazione di composti $V^{3+}/P/O$ è dannosa per la selettività, ma la generazione di una piccola quantità di queste specie e quindi delle vacanze anioniche associate può avere un ruolo positivo sull'attività catalitica [105-108]. La quantità di specie V^{3+} presente è funzione del tipo di trattamento termico e della quantità di composti organici trattenuti dal precursore.

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

Ossigeno molecolare adsorbito: l'ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie del catalizzatore non è selettivo in quanto tende a formare specie elettrofile che ossidano totalmente il n-butano. L'ossigeno molecolare può essere adsorbito in due modi diversi, la specie η^1 -superossido e la specie η^2 -perossido; queste, interagendo con un gruppo $V=O$ adiacente, possono probabilmente partecipare all'attivazione del butano [109].

In fig. 2.25 sono rappresentati i diversi tipi di siti attivi del $(VO)_2P_2O_7$

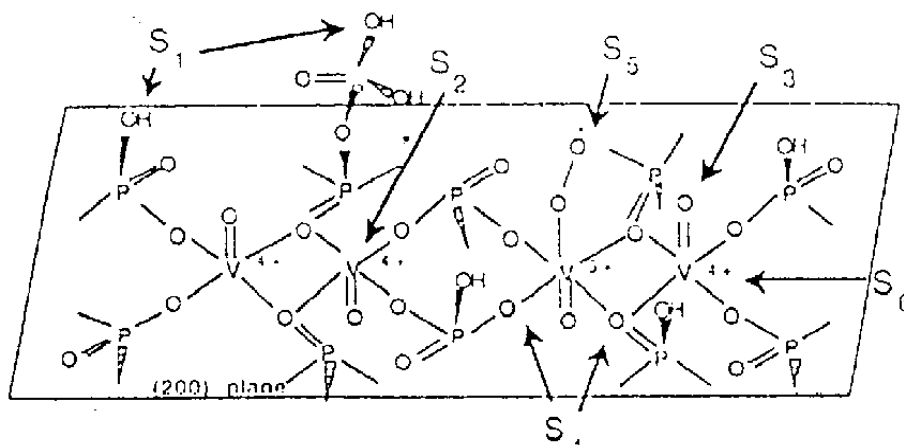


Fig. 2.25 Siti attivi presenti sul pirofosfato di vanadile: (S1) siti acidi di Bronsted; (S2) siti acidi di Lewis; (S3) ossigeni terminali; (S4) ossigeni a ponte; (S5) siti η^2 -superossido o η^1 -perossido; (S6) coppie redox V^{5+}/V^{4+} .

2.3.3 Schema di reazione

Lo studio dello schema di reazione risulta particolarmente difficoltoso a causa dell'assenza di sottoprodotti che possano fornire informazioni sugli intermedi possibili; inoltre questi hanno una reattività maggiore di quella del n-butano e sono quindi convertiti ad anidride maleica prima che abbiano il tempo di desorbire in fase gas, perciò non sono stati osservati nelle usuali condizioni di reazione. Molti aspetti relativi al meccanismo di formazione di AM non sono pertanto ancora conosciuti e quindi è possibile formulare solo ipotesi riguardo allo schema di reazione.

In letteratura sono stati proposti numerosi schemi di reazione; quello più frequente prevede che la trasformazione di n-butano ad AM avvenga secondo stadi successivi di deidrogenazione ossidativa e ossidazione per inserzione di ossigeno, schematizzati in fig.2.26 [4, 7, 37]:

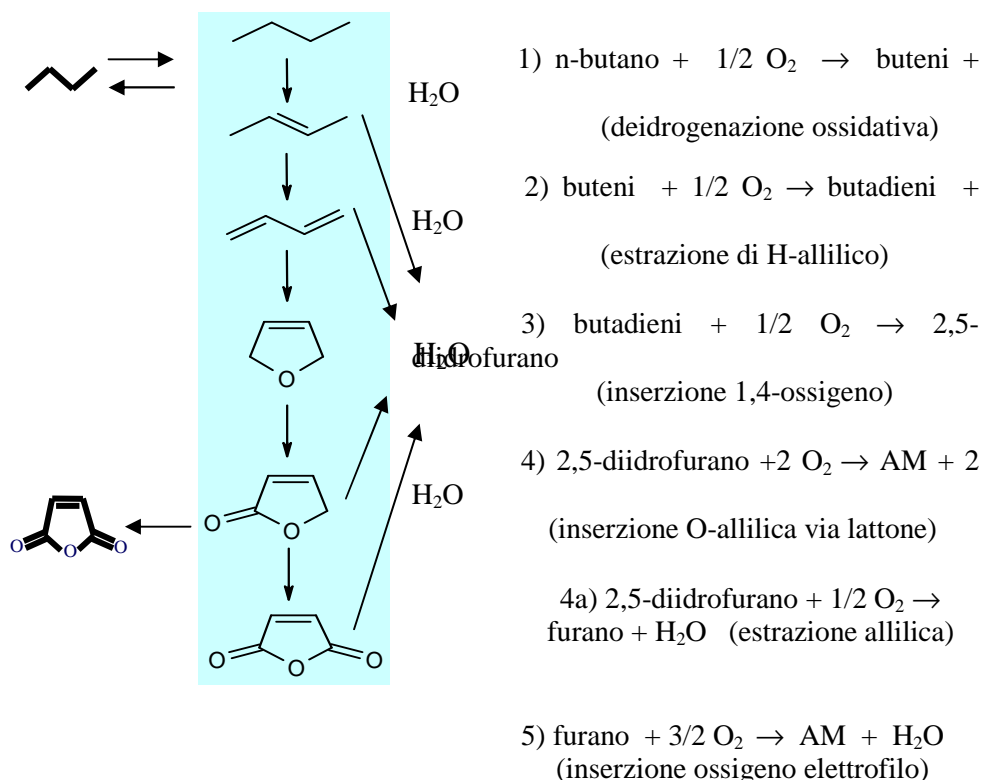


Fig. 2.26 Schema di reazione.

Lo stadio lento, cineticamente determinante, è la reazione di deidrogenazione ossidativa del n-butano a buteni, ossia l'attivazione del substrato saturo. Questo meccanismo è stato confermato attraverso l'isolamento di alcuni prodotti ottenuti in condizioni inusuali (ad alti rapporti idrocarburo/ossigeno ed a bassi tempi di contatto) [110-112]. Mediante prove condotte da Kubias *et al.* [40] a pressione inferiore a quella atmosferica sono stati individuati alcuni intermedi della trasformazione che risultano effettivamente essere n-buteni, butadiene e furano. Inoltre gli intermedi olefinici sono ritenuti essere i primi prodotti nelle reazioni di trasformazione di alcani $\text{C}_3\text{-C}_5$ ai corrispondenti composti ossigenati [111]. Per ottenere un'alta selettività in AM il catalizzatore V-P-O deve promuovere le reazioni di deidrogenazione ossidativa e di inserzione di ossigeno nella giusta sequenza; in particolare, la velocità di deidrogenazione deve essere maggiore di quella di inserzione di ossigeno nei buteni. Infatti, per

ottenere anidride maleica, l'intermedio olefinico deve subire una deidrogenazione ossidativa che lo trasformi in un composto di tipo dienico adsorbito. Se invece la reazione di inserzione di ossigeno è più veloce potrebbero formarsi composti come crotonaldeide, metilvinilchetone, prodotti di rottura ossidativa del doppio legame carbonio-carbonio, tutti potenziali precursori di CO_x .

Nuove informazioni riguardo lo schema di reazione sono fornite da analisi in situ tramite spettroscopia FT-IR, una delle poche tecniche in grado di studiare le specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore in ambiente di reazione [113]. A causa della complessità della reazione, anche sfruttando tale tecnica è molto difficile identificare tutti i possibili intermedi adsorbiti partendo solo da n-butano. Sono state perciò condotte delle prove facendo adsorbire sulla superficie del VPO composti attesi come possibili intermedi come 1-butene, 1,3-butadiene, furano, anidride maleica. Da questi studi si è concluso che già a basse temperature (inferiori a 100°C) il n-butano è attivato sulla superficie del VPO e forma composti insaturi come buteni e 1,3-butadiene; le specie adsorbite predominanti per l'ossidazione di n-butano sono composti carbonilici insaturi non ciclici che sono i precursori nella formazione di AM

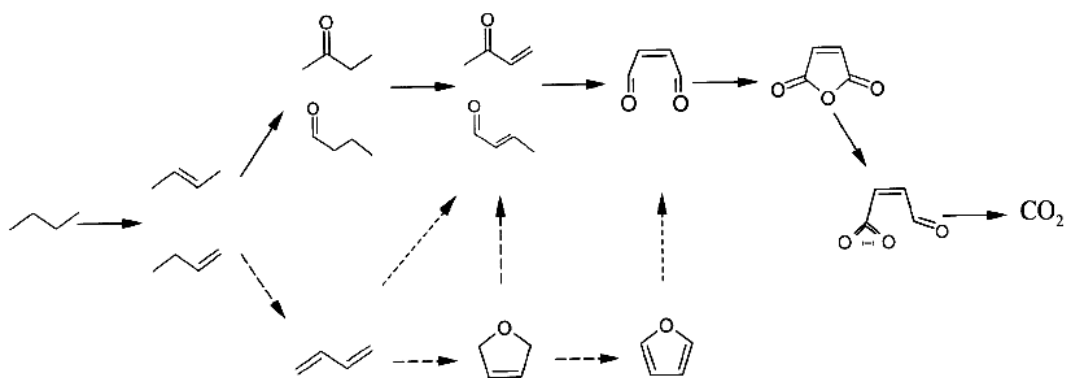


Fig. 2.27 Schema di reazione per la formazione di anidride maleica attraverso intermedi carbonilici.

Nella figura 2.27 è proposto uno schema di reazione che prevede l'attivazione dell'alcano sulla superficie del VPO con formazione di composti olefinici (questi appaiono essere i primi intermedi di reazione); successivamente l'ossidazione di questi composti insaturi produce intermedi carbonilici non ciclici che subiscono inserzione di O e ciclizzazione formando AM.

Recenti calcoli computazionali [85-88] hanno trovato una grande differenza nell'interazione tra 1-butene e VPO e tra n-butano e VPO; questo potrebbe indicare che il butene in realtà non è un intermedio di reazione.

3

PARTE SPERIMENTALE

3.1 PROVE DI REATTIVITÀ IN MICROREATTORE

3.1.1 Impianto di laboratorio

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

- 1) zona di alimentazione
- 2) zona di reazione
- 3) zona di raccolta e prelievo dei prodotti, e dei reagenti non convertiti

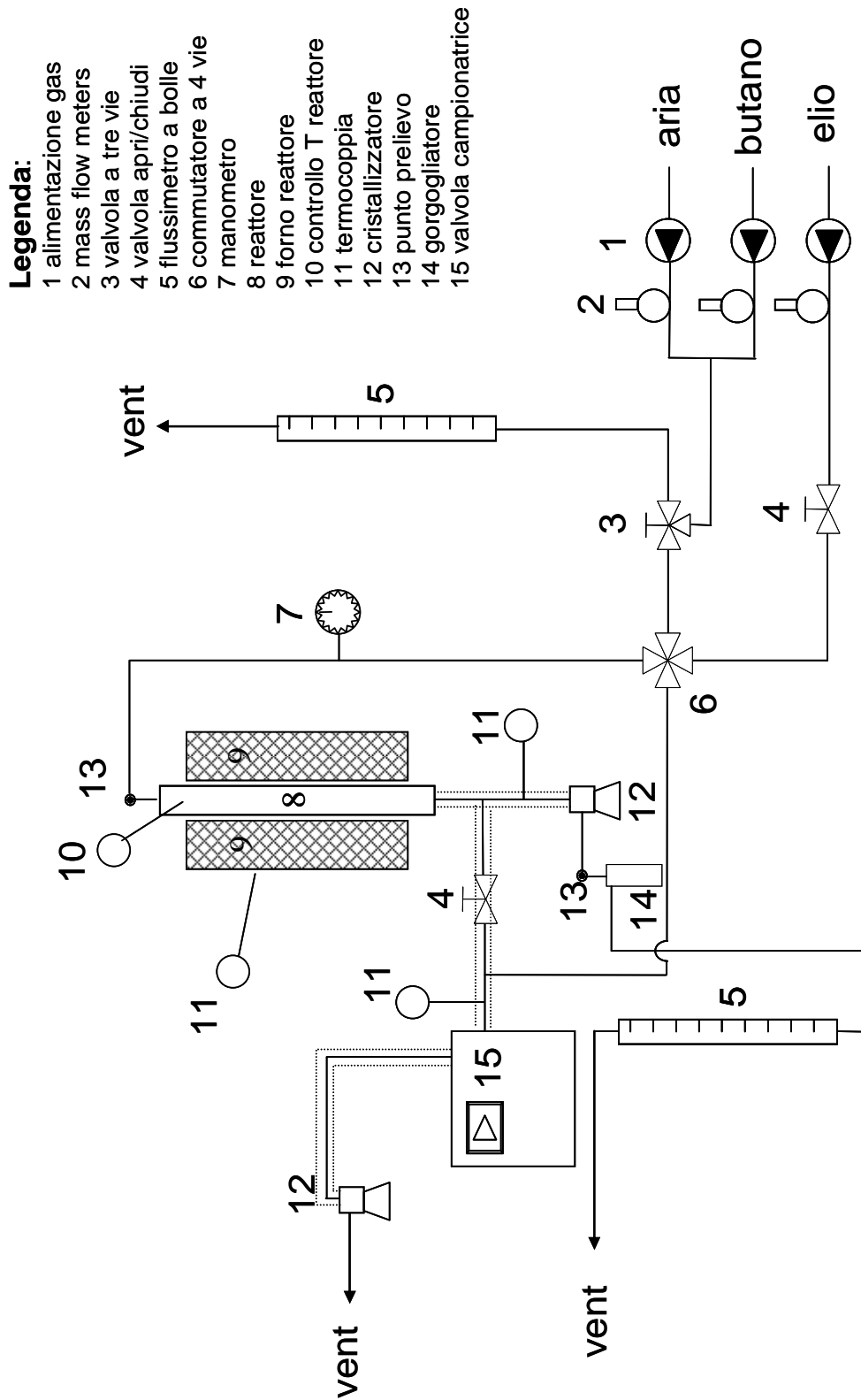


Fig. 3.1 Schema dell'impianto usato per le prove catalitiche da n-butano ad AM.

1) **Zona di alimentazione** per un impianto di produzione di AM a partire da n-butano/aria. I reagenti gassosi provengono da bombole poste all'interno di armadi appositi di sicurezza. La zona di alimentazione è progettata in modo tale da permettere l'eventuale alimentazione di tre flussi gassosi diversi (n-butano, aria, elio) e regolare le loro percentuali tramite tre mass-flowmeter (1). La linea di elio è indipendente; i flussi di n-butano ed aria vengono riuniti e possono poi essere inviati, attraverso una valvola a tre vie (3), direttamente al reattore oppure al flussimetro a bolle con il quale viene misurato il flusso in entrata (5). Dopo la valvola a tre vie è posto un commutatore a quattro vie (6) con il quale è possibile inviare la miscela di n-butano ed aria al reattore o al gascromatografo, dove tramite campionamento on-line, avviene l'analisi sul FID delle moli di n-butano entrante. Contemporaneamente al campionamento della miscela entrante sul gascromatografo, grazie al commutatore a quattro vie, è possibile inviare elio sul reattore.

2) **Zona di reazione** Il reattore (8) è di tipo tubolare ed opera a pressione atmosferica; è costituito da un tubo di vetro lungo 43 cm e di diametro pari a 0.8 cm. Sulla testa del reattore è presente un setto in gomma attraverso il quale è possibile campionare i gas alimentati utilizzando una siringa per gas. Il letto catalitico viene caricato circa a metà altezza nella zona isoterma del reattore, stabilita facendo il profilo termico del letto catalitico, dove il tubo ha un diametro maggiore pari a 1.8 cm. Questa parte più larga si estende per 6 cm e termina con un setto poroso che permette il passaggio dei gas ma non il trascinamento delle particelle di catalizzatore in pellets caricato all'interno. Al centro del reattore è sistemato un altro piccolo tubo, porta termocoppia, del diametro di 0.3 cm, all'interno del quale è posizionata appunto la termocoppia di controllo (10) che permette la lettura della temperatura effettiva di reazione al centro del letto catalitico. Il reattore è avvolto da un

cilindro di rame (9), in modo da minimizzare le dispersioni e uniformare la temperatura lungo la direzione assiale; il cilindro di rame è circondato da una resistenza che regola la temperatura attraverso un termoregolatore che ha una termocoppia posta all'interno della resistenza stessa. Il reattore è poi isolato dall'ambiente esterno mediante coibentazione con perlite, il tutto è racchiuso in un cilindro di alluminio. All'uscita del reattore si trova una fascia riscaldante che viene mantenuta, attraverso un altro termoregolatore, a 220°C in modo da evitare la cristallizzazione dei prodotti più pesanti sulle pareti interne.

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

3.1.2 Sistema di analisi

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

1) Colonna semicapillare CP-Sil 5CB, lunga 30 m, con diametro interno di 0.53 mm con una fase stazionaria di dimetilpolisilossano dello spessore di 3.00 μm e che opera in un range di temperatura compreso tra 0-375°C. In questa colonna sono separati l'anidride maleica, i sottoprodotti (acido acetico, acido acrilico, altri sottoprodotti) e il n-butano entrante ed uscente dal reattore; il detector collegato a questa colonna è un detector a ionizzazione di fiamma (FID).

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

Il carrier gas per entrambe le colonne è elio.

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

Sulla colonna del FID il campionamento è effettuato on-line, attraverso una valvola campionatrice dotata di un loop di volume pari a circa 580 μl . La valvola è dotata di tre entrate e tre uscite collegate tra loro in maniera diversa a seconda del suo posizionamento; può essere infatti mantenuta in due posizioni: carica (fig 3.2 destra), quando i gas in uscita dal reattore riempiono il loop, e campionamento (fig 3.2 sinistra) in cui la miscela di gas da analizzare presente nel loop viene inviata alla colonna cromatografica mentre il gas uscente dal reattore passa attraverso un secondo cristallizzatore dove solidifica l'anidride maleica e

viene poi allontanato come vent. La valvola è mantenuta a 200°C per evitare la condensazione dell'anidride maleica.

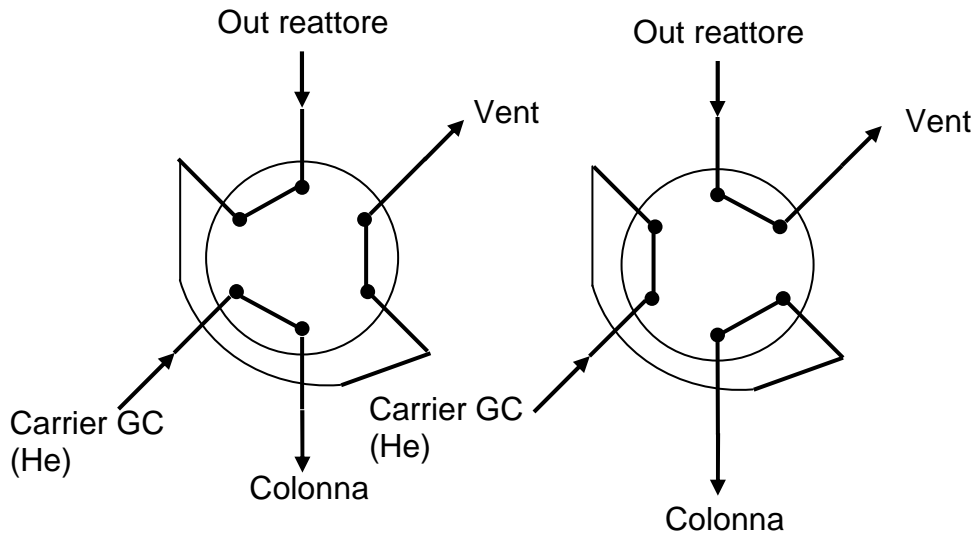


Fig. 3.2 Schema della valvola campionatrice. Sinistra: posizione di carica del loop; destra: posizione di campionamento.

Il campionamento on-line permette di determinare direttamente l'anidride maleica in fase gas e analizzare sempre un volume costante. I composti incondensabili (CO , CO_2 , O_2 non convertito ed N_2) e H_2O vengono invece prelevati con una siringa da gas da 500 μl per mezzo del setto in gomma posto nel cristallizzatore; essi vengono iniettati nella colonna impaccata collegata al TCD.

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

3.1.3 Elaborazione dei dati catalitici

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

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

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

$$\text{Selettività} = \frac{\text{RESA}}{\text{CONVERSIONE}} \times 100$$

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

3.1.4 Prove catalitiche

La reattività dei catalizzatori sintetizzati è stata studiata seguendo il comportamento di questi in condizioni stazionarie con lo scopo di individuare le correlazioni tra i risultati catalitici e la composizione del catalizzatore.

Le prove stazionarie vengono condotte in miscela di reazione costituita da 1.7 mol% butano, 17 mol% O₂ e resto inerte. Per ogni catalizzatore sintetizzato sono caricati in reattore 0.8 g di pellets del catalizzatore, in modo da ottenere un tempo di contatto pari a 1.33 g·s·ml⁻¹, ed è studiata la reattività in un intervallo di temperatura compreso tra 360°C e 420°C.

3.2 STUDIO DELLA REATTIVITÀ DI CATALIZZATORI DROGATI CON NIOBIO

Le prove di reattività sono di fondamentale importanza poiché è proprio durante questa fase che è possibile risalire ai valori di resa, conversione e selettività, che rappresentano le grandezze caratteristiche delle prove catalitiche.

Le prove catalitiche sono state effettuate su quattro catalizzatori a diverso rapporto molare V/Nb:

- Nb=0;
- V/Nb=160;
- V/Nb=46;
- V/Nb=17.

Sono 4 catalizzatori drogati con valori crescenti di niobio. Di questi, i primi due (Nb=0 e V/Nb=160) sono catalizzatori pilota per cui contengono altri droganti oltre al niobio e sono calcinati in maniera differente, ovvero con un trattamento idrotermale che permette di ottenere un catalizzatore già “equilibrato” (un catalizzatore si definisce “equilibrato” quando ha subito un periodo di attivazione, in genere di almeno 100 ore in presenza di aria e n-butano e raggiunge un comportamento catalitico stabile). Gli ultimi due, invece, sono stati sintetizzati in laboratorio. In questo caso è stato utilizzato niobio pentacloruro puro (NbCl_5) come fonte di niobio e oltre all’isobutanolo, è stato aggiunto 1,4-butandiolo (20% vol. totale solvente). L’utilizzo dei glicoli era stato studiato per tentare di modificare la morfologia del precursore e quindi del VPP. Su questi campioni è stato eseguito un trattamento termico differente da quello pilota e più facilmente realizzabile in laboratorio: precalcinazione in aria per 6 ore a 300°C e trattamento termico in azoto per 6 ore a 550°C.

3.2.1 Reattività dei catalizzatori in miscela N-butano/aria.

In figura 3.3 viene riportata la curva di riferimento con l'andamento relativo alla conversione del n-butano in funzione della temperatura, per i quattro catalizzatori a base di pirofosfato di vanadile a diverso drogaggio di niobio.

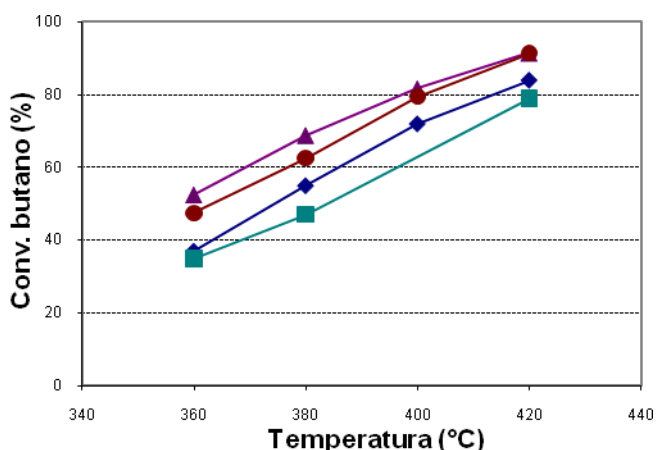


Figura 3.3 Andamento della conversione in funzione della temperatura per i quattro catalizzatori testati. Miscela 1.7% n-butano in aria, W/F: 1.3 g*s*ml⁻¹. Simboli: conversione del catalizzatore Nb=0 (◆), conversione del catalizzatore V/Nb=160 (■), conversione del catalizzatore V/Nb=46 (●), conversione del catalizzatore V/Nb=17 (▲).

Dal grafico sopra riportato si nota che, come andamento generale, per tutti i catalizzatori la conversione del n-butano aumenta con l'aumentare della temperatura; ma soprattutto si nota che all'aumentare del contenuto di niobio, si ha un forte aumento dell'attività e quindi della conversione.

In figura 3.4 vengono riportati gli andamenti di selettività dei diversi catalizzatori nel prodotto target (AM) in funzione della temperatura.

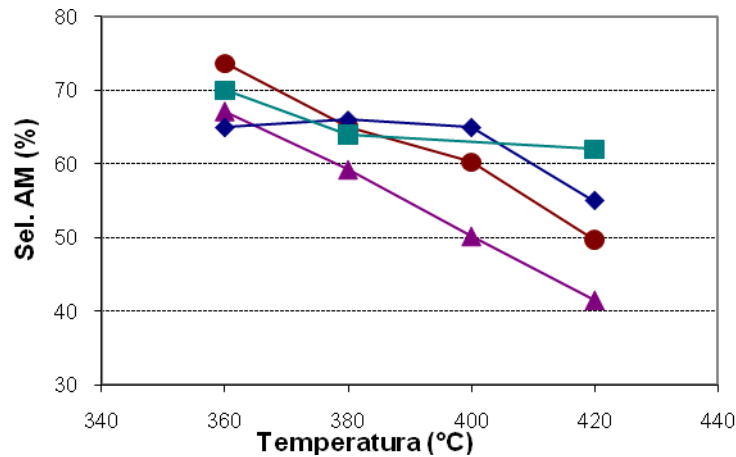


Figura 3.4 Andamento della selettività in funzione della temperatura per i quattro catalizzatori testati. Miscela 1.7% *n*-butano in aria, W/F: 1.3 g*s*ml⁻¹. Simboli: conversione del catalizzatore Nb=0 (◆), conversione del catalizzatore V/Nb=160 (■), conversione del catalizzatore V/Nb=46 (●), conversione del catalizzatore V/Nb=17(▲).

Dal grafico sopra riportato si nota che il catalizzatore che porta a valori peggiori in selettività è il catalizzatore drogato con il maggiore contenuto di niobio, mentre il catalizzatore che presenta valori abbastanza elevati di selettività in un'ampio range di temperatura è il catalizzatore pilota Nb=0. I campioni V/Nb=17 e V/Nb=46 mostrano un calo brusco della selettività all'aumentare della temperatura a differenza di V/Nb=160 e Nb=0. Ad alta temperatura il campione migliore è quello con un contenuto molto basso di Nb (V/Nb=160) ma non nullo, mentre a bassa temperatura un contenuto alto di Nb (V/Nb=46), ma non eccessivo, permette un notevole guadagno in selettività rispetto agli altri campioni.

3.3 RISULTATI E DISCUSSIONI

Il grafico 3.4 può essere suddiviso in due zone: una a bassa temperatura (360°C) in cui l'effetto del niobio è positivo e si ha la massima selettività per il campione V/Nb=46 e una ad alta temperatura (420°C) in cui si vede ancora un effetto positivo del niobio, ma solo se presente in piccola quantità; se invece, ad alta

temperatura, si aumenta molto il suo contenuto l'effetto risulta addirittura negativo con un crollo nella selettività in AM. In questo caso il campione che porta al valore di selettività più alto è il campione $V/Nb=160$ seguito di pochi punti percentuali dal secondo campione $Nb=0$. Il campione che ha il maggiore contenuto di niobio presenta un crollo nella selettività.

Questo effetto si può vedere in maniera più marcata nel grafico 3.5 in cui si riportano i valori di conversione e di selettività ad alta (420°C) e a bassa temperatura (360°C) per tutti e 4 i catalizzatori studiati.

| CATALIZZATORI | Nb/(Nb+V) % |
|-----------------|-------------|
| VPP (Nb=0) | 0 |
| VPP (V/Nb =160) | 0,62 |
| VPP (V/Nb =46) | 4 |
| VPP (V/Nb =17) | 11 |

Tabella1: calcolo del contenuto molare di niobio rispetto alle moli totali (niobio e vanadio) per i 4 catalizzatori.

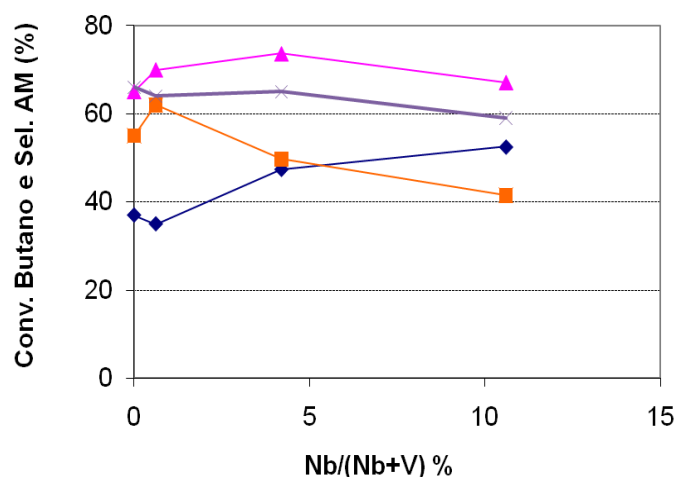


Figura 3.5 Andamento della selettività e della conversione ad alta (420°C) e a bassa temperatura (360°C) in funzione del contenuto di niobio (espresso come moli di niobio su moli totali %) per i quattro catalizzatori testati. Miscela 1.7% *n*-butano in aria, W/F: $1.3 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{ml}^{-1}$. Simboli: conversione *n*-butano a 360°C (◆), selettività AM a 360°C (■), selettività AM a 380°C (X), selettività AM a 420°C (▲).

Questo andamento conferma le conclusioni tratte per il grafico 3.4: l'effetto del niobio è positivo sia alle alte che alle basse temperature con l'unica differenza che alle alte temperature ne occorre una piccola quantità altrimenti la superficie catalitica risulta troppo ossidata (formazione di fase α_1 -VOPO₄, ma anche di fasi ossidate miste V/Nb/P) e quindi più attiva ma meno selettiva (catalizzatore con rapporto V/Nb=17 già a 360°C). Alle basse temperature, invece, l'effetto positivo si riscontra con un maggiore contenuto di niobio (V/Nb=46), ma non troppo, in quanto la formazione di fase δ -VOPO₄ è più difficile e la presenza del Nb sembra favorire il suo sviluppo. Ad alta temperatura tutti i catalizzatori sviluppano superficialmente la fase δ -VOPO₄ perchè è la favorita come già precedentemente dimostrato nel lavoro di Cavani *et al.* [1,2]

Inoltre c'è da considerare un effetto negativo dato dall'eccessivo drogaggio di niobio che può spiegare il comportamento del catalizzatore V/Nb=17: il niobio sottrae il fosforo, che sappiamo essere leggermente superiore al valore stechiometrico, e potrebbe da questo dipendere l'aumento di attività e il crollo in selettività. È stato dimostrato [2] da studi precedenti che l'impoverimento di P porta ad un aumento nell'attività catalitica, mentre la selettività in AM diminuisce considerevolmente con corrispondente aumento della selettività nei sottoprodotti. Inoltre, con il fosforo sottratto, è probabile che avvenga la formazione di fosfati di niobio o fosfati misti Nb/V che possono causare un ulteriore effetto negativo nella selettività.

3.4 CARATTERIZZAZIONE

Per verificare che il Niobio migliori le prestazioni catalitiche del VPP favorendo lo sviluppo superficiale della fase δ -VOPO₄, si sono effettuate prove in cella Raman a diverse temperature in atmosfera ossidante.

3.4.1 Analisi Raman

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

3.4.1.1 ANALISI RAMAN IN SITU

Al fine di seguire in tempo reale le trasformazioni che avvengono sulla superficie del catalizzatore è stata utilizzata la tecnica spettroscopica Raman *in situ*.

Questa strumentazione permette infatti di eseguire un'analisi in situ in quanto è possibile riprodurre l'ambiente di reazione, variando la temperatura e l'atmosfera della cella appositamente impiegata per questa tecnica; tutto ciò utilizzando una piccola quantità di campione.

Uno svantaggio di questa tecnica è che la temperatura effettiva sulla superficie del campione non è esattamente nota in quanto non è possibile una misura diretta di essa.

In cella Raman la temperatura viene incrementata molto più velocemente di quanto accade in reattore ed in muffola ed anche il tempo di contatto è diverso.

In cella si può decidere di inviare:

- un flusso di sola aria, impostato a circa 50 ml/min (grazie ad un rotometro) per riprodurre l'ambiente ossidante o in difetto di n-butano;
- un flusso di aria e vapore: l'acqua viene inviata in cella come vapore ovvero sovra-saturando il flusso gassoso in condizioni ambiente. Il flusso d'aria viene fatto passare all'interno di un gorgogliatore pieno d'acqua posto a bagnomaria (ca.70°C), in questo modo la percentuale d'acqua è stimata essere pari a 10. Anche in questo caso viene simulato l'ambiente di reazione; infatti l'acqua è presente essendo un coprodotto della reazione di sintesi di AM;
- Un flusso di azoto, impostato anch'esso a circa 50 ml/min, per riprodurre l'ambiente riducente.

Vengono eseguiti gli spettri Raman da temperatura ambiente fino alla temperatura di inizio isoterma che varia a seconda delle condizioni più o meno spinte che vogliamo adottare per verificare la formazione o meno della fase δ -VOPO₄. Sono inoltre raccolti spettri, ad intervalli di tempo regolari, una volta raggiunta la temperatura di inizio isoterma: lo scopo è quello di seguire le trasformazioni superficiali del campione, ovvero del pirofosfato di vanadile drogato con diverso quantitativo di Nb.

3.4.1.1.1 CATALIZZATORE PILOTA NB=0

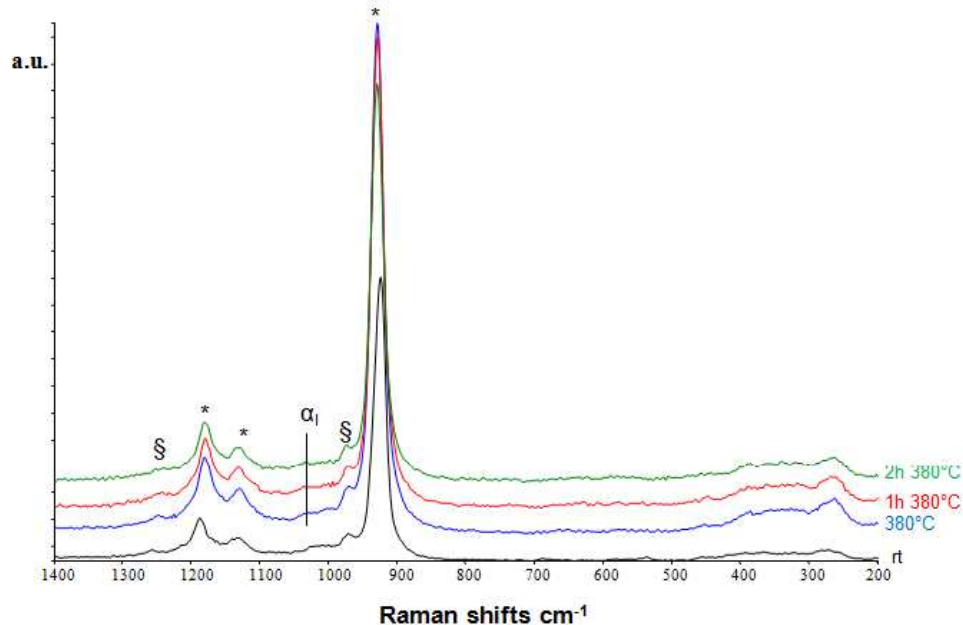


Figura 3.6 spettri Raman del campione Nb=0 raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e durante isoterma a 380°C in flusso d'aria. Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, $\alpha_1 = \alpha_1-VOPO_4$, § = $VO(PO_3)_2$.

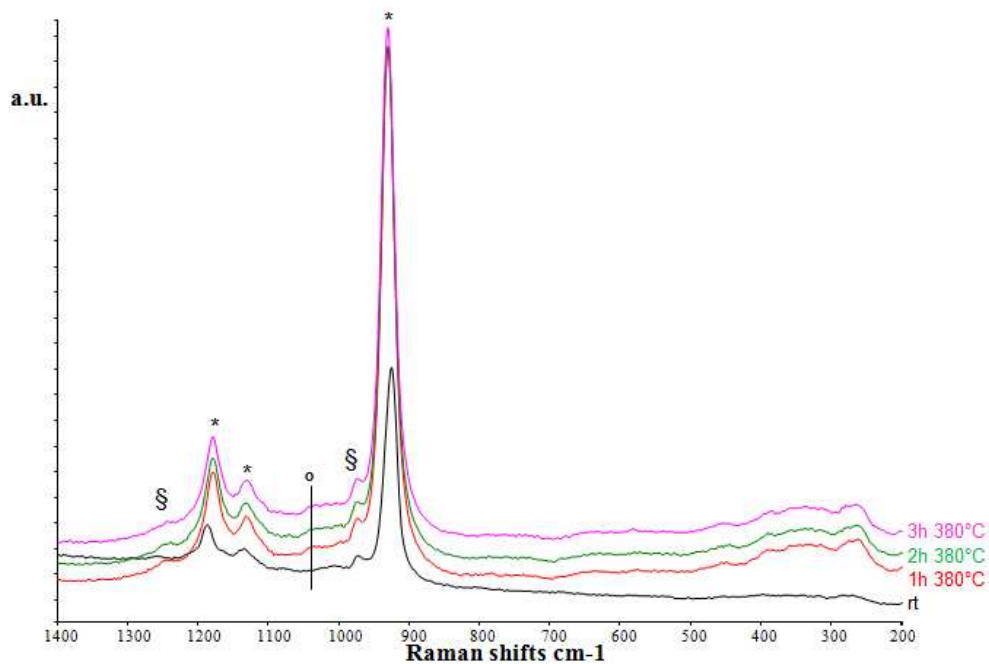


Figura 3.7 spettri Raman del campione Nb=0 raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e durante isoterma a 380°C in flusso d'aria e vapore. Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, o = $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, § = $VO(PO_3)_2$.

Gli spettri sono stati registrati ponendosi in un punto in cui fosse presente principalmente fase VPP e in cui non ci fosse la presenza di fasi ossidate, perchè se ne vuole appunto verificare la formazione. Inoltre si utilizzano solo campioni scaricati dopo reattività, in modo da avere la fase VPP abbastanza cristallina e perciò stabile. Nei catalizzatori pilota, aventi eccesso di P maggiore di quelli sintetizzati in laboratorio, è presente talvolta anche fase metafosfato di vanadile, $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$, che è una fase di V^{4+} come il VPP. Nel caso del catalizzatore $\text{Nb}=0$, a bassa temperatura (380°C) non si nota la formazione di fase δ - VOPO_4 , ma compaiono le bande attribuibili alla fase ossidata α_1 - VOPO_4 (in flusso di sola aria) o $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in flusso di aria e vapore). Ad alta temperatura (440°C), invece sempre in aria secca, dopo circa un'ora in isoterma si ha la formazione di fase δ - VOPO_4 .

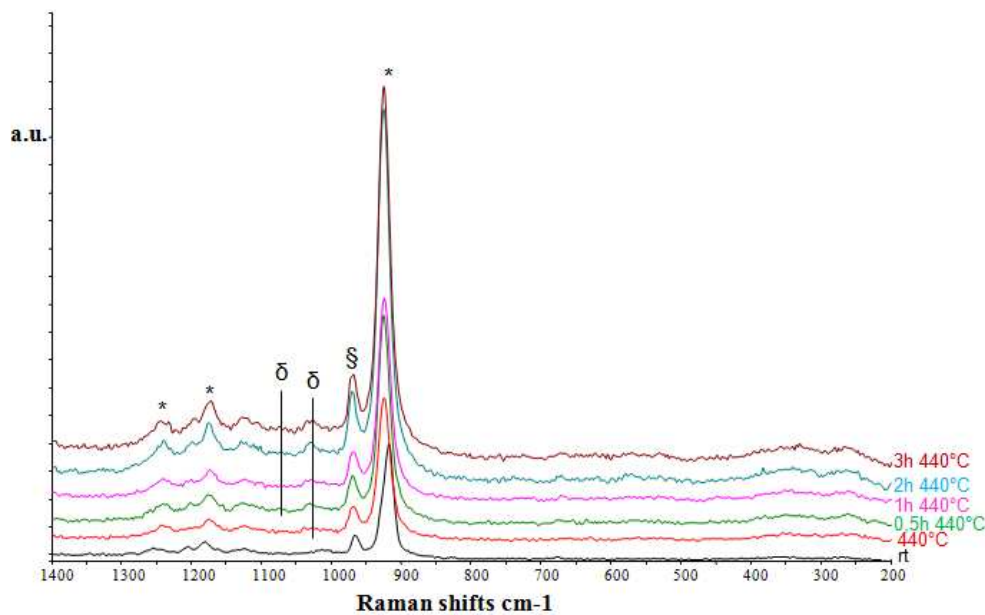


Figura 3.8 spettri Raman del campione $\text{Nb}=0$ raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e durante isoterma a 440°C in flusso d'aria. Simboli: * = $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, δ = δ - $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, § = $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$.

Questo effetto è comunque poco marcato e non viene facilitato nè alimentando vapore, nè portandosi in condizioni spinte (500°C). In

quest'ultimo caso si vede la fase δ -VOPO₄ appena accennata, dopo molte ore (Fig.3.9).

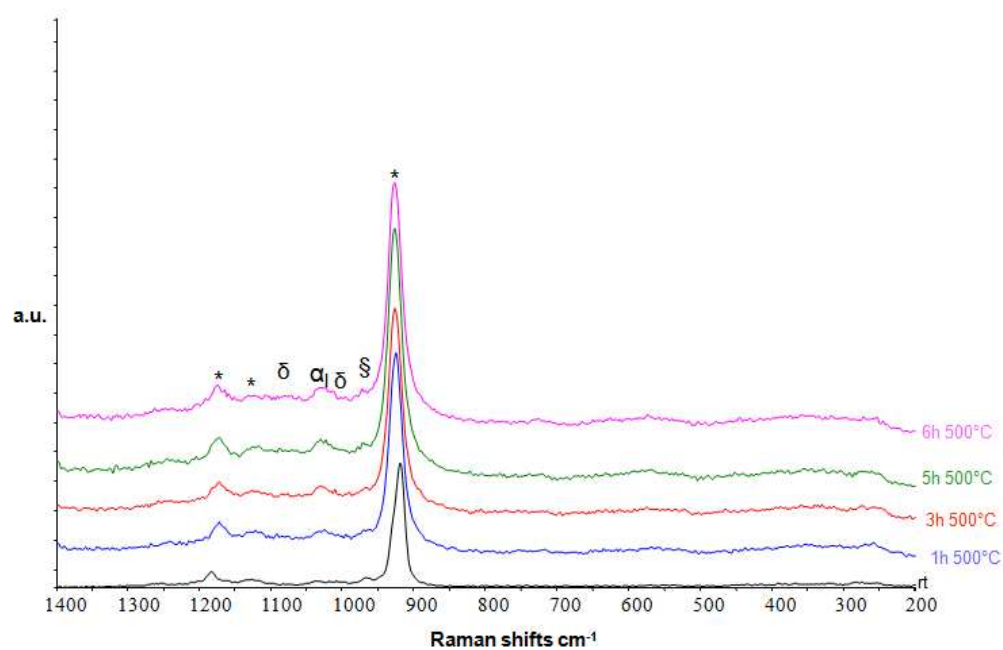


Figura 3.9 spettri Raman del catalizzatore Nb=0 raccolti nello stesso punto durante isoterma a 500°C in flusso d'aria.
 Simboli: * = (VO)₂P₂O₇, δ= δ -VOPO₄, §= VO(PO₃)₂, α₁= α₁-VOPO₄.

3.4.1.2 CATALIZZATORE PILOTA V/NB=160

Questo catalizzatore in cella mostra lo stesso comportamento del catalizzatore pilota V/Nb=0.

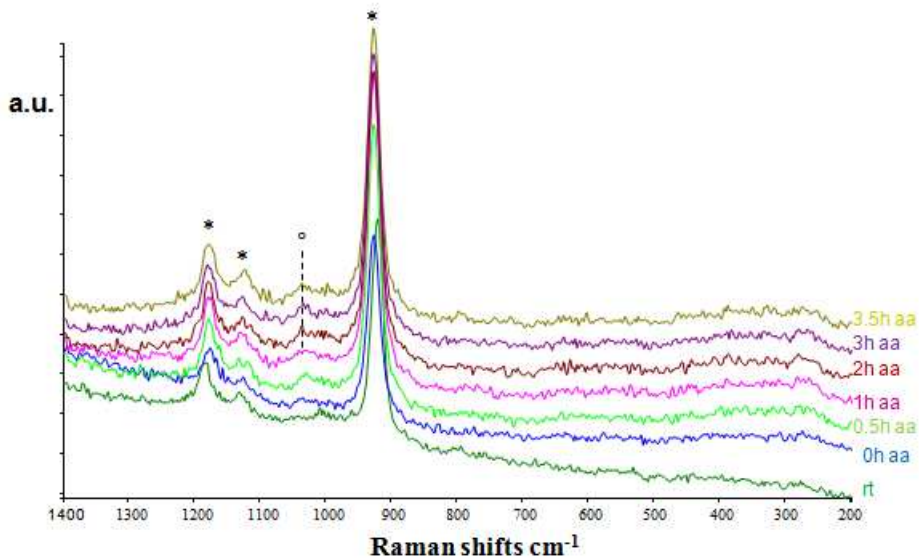


Figura 3.10 spettri Raman riferiti al catalizzatore V/Nb=160, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e durante isoterma a 380°C in flusso d'aria e vapore. Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, o = $VOPO_4 \cdot 2H_2O$.

Anche con il catalizzatore con rapporto V/Nb=160, in presenza di aria e vapore o di sola aria, si arriva alla formazione della fase idrata $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ nel primo caso, e fase ossidata α_1-VOPO_4 nel secondo caso.

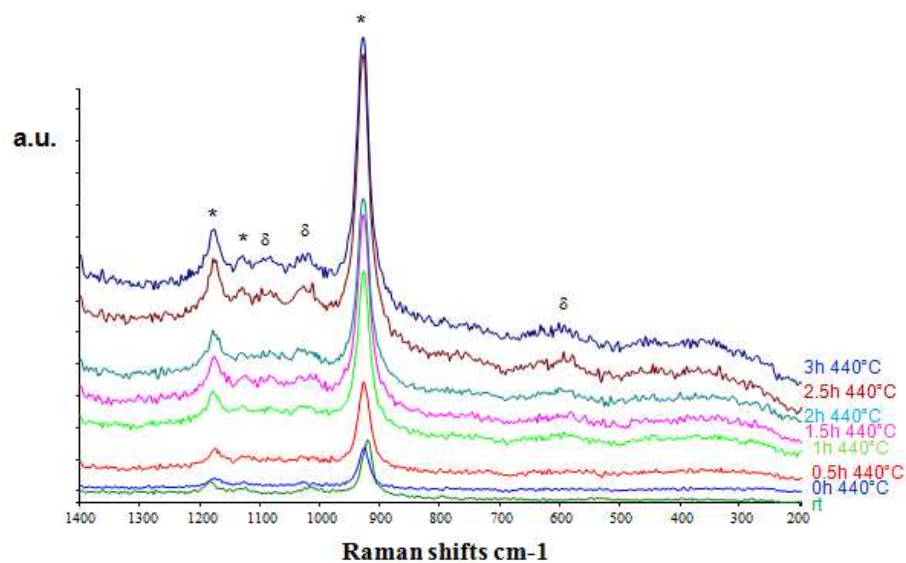


Figura 3.11 spettri Raman riferiti al catalizzatore V/Nb=160, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e a 440°C durante isoterma in flusso d'aria.

Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, $\delta = \delta\text{-VOPO}_4$.

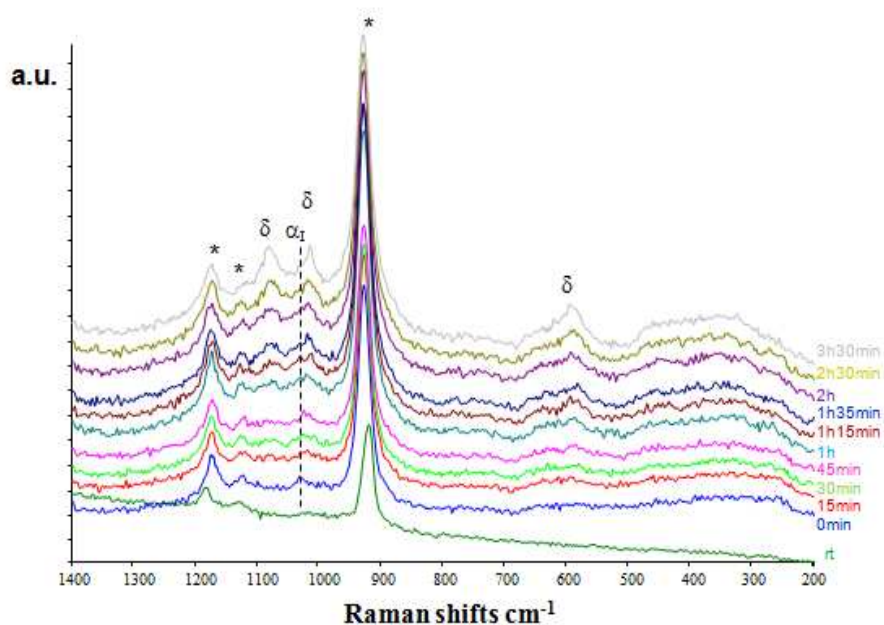


Figura 3.12 spettri Raman riferiti al catalizzatore V/Nb=160, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e a 500°C durante isoterma in flusso d'aria.

Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, $\delta = \delta\text{-VOPO}_4$, $\alpha_1 = \alpha_1\text{-VOPO}_4$.

Anche per questo catalizzatore si nota che la formazione della fase δ -VOPO₄ avviene in maniera rilevante solo portandosi in condizioni spinte (500°C) ma rispetto al catalizzatore Nb=0, questa trasformazione si verifica aspettando meno tempo ed è più evidente. Inoltre, come si nota in figura 3.12, la fase δ -VOPO₄ è prevalente rispetto alla fase α_1 -VOPO₄ che è comunque presente, ma in maniera molto più evidente con il catalizzatore Nb=0.

Entrambi i campioni pilota posseggono presumibilmente un rapporto P/V maggiore dello stechiometrico, perciò era ipotizzabile la formazione della fase VOPO₄·2H₂O e la sua evoluzione a fase δ -VOPO₄ già a 380°C in presenza di aria e acqua. Questo però non si è verificato probabilmente perchè sia il campione in cui il niobio è assente, che quello in cui è presente in piccolissima quantità, sono catalizzatori pilota ed è normale che vi siano delle differenze intrinseche (sintesi, formatura, trattamento termico) rispetto ai catalizzatori sintetizzati in laboratorio, che causano perciò un comportamento diverso da questi ultimi [1,2].

L'unica importante differenza si nota alle alte temperature dove la formazione della fase δ -VOPO₄ avviene fin da subito.

3.4.1.3 CATALIZZATORE UNIBO V/NB=46

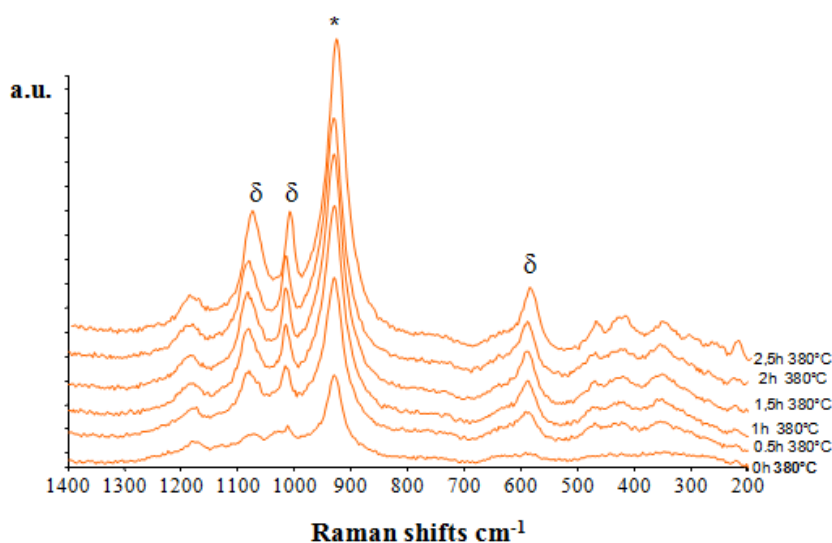


Figura 3.13 spettri Raman riferiti al catalizzatore V/Nb=46, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente, durante isoterma a 380°C in flusso di aria. Simboli: * = (VO)₂P₂O₇, δ = δ -VOPO₄, α_{II} = α_{II} -VOPO₄.

In questo caso già lo spettro a temperatura ambiente presenta un picco relativo alla fase ossidata α_{II} -VOPO₄ dovuto ad una presenza maggiore di niobio che probabilmente favorisce la formazione di fase VOPO₄. Qui si nota la formazione della fase δ -VOPO₄ in flusso d'aria secca già a 380°C e non serve provare condizioni spinte cioè temperature più alte. La fase δ -VOPO₄ resta tale anche in flusso di aria e acqua (fig. 3.14) e in flusso di N₂ (fig. 3.15).

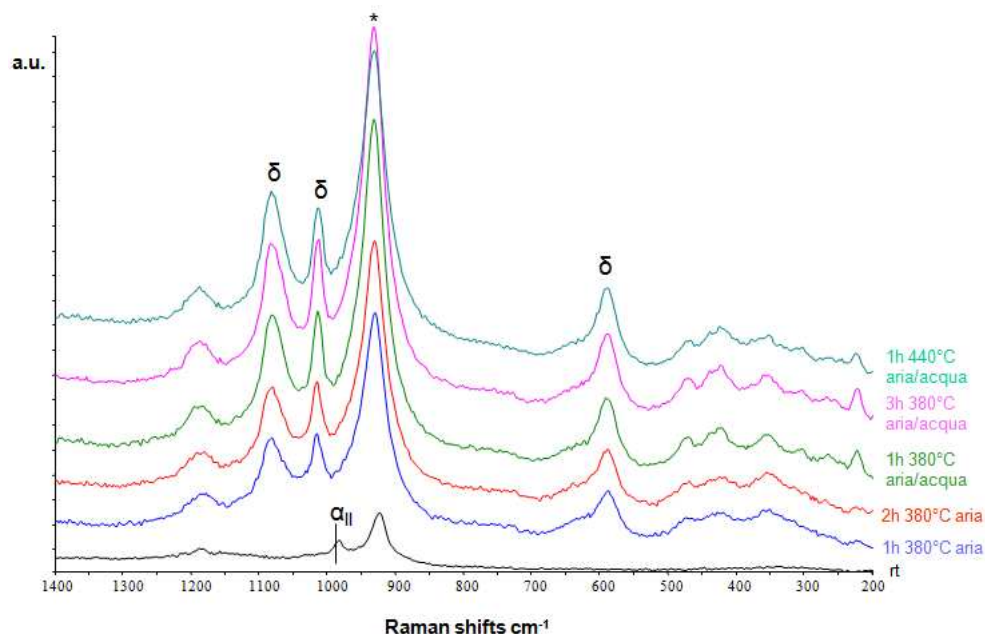


Figura 3.14 spettri Raman riferiti al catalizzatore V/Nb=46, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente, durante isoterma a 380°C in flusso di aria e in flusso di aria e acqua.

Simboli: * = (VO)₂P₂O₇, δ = δ -VOPO₄, α_{II} = α_{II} -VOPO₄.

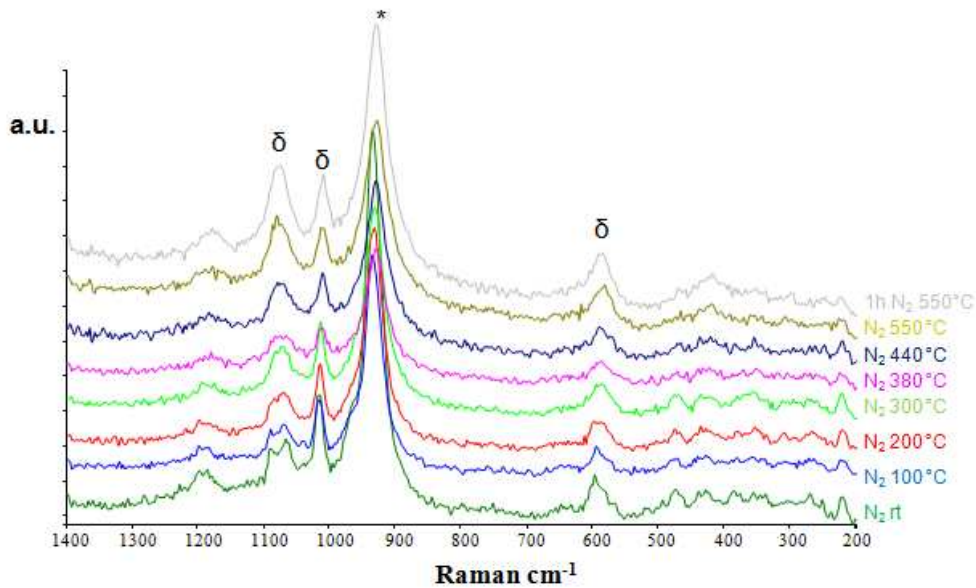


Figura 3.15 spettri Raman riferiti al catalizzatore V/Nb=46, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente, durante riscaldamento fino a 550°C e in isoterma, in flusso di azoto.
 Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, $\delta = \delta\text{-VOPO}_4$.

Dal grafico 3.15 si nota che neanche in condizioni riducenti e alle alte temperature (550°C), si ha la scomparsa della fase $\delta\text{-VOPO}_4$. È proprio questa la differenza che i campioni drogati con niobio mostrano rispetto ai catalizzatori VPP tradizionali: la formazione della fase $\delta\text{-VOPO}_4$ (fase selettiva nel prodotto target AM) non necessariamente alle alte temperature (500°C) e dopo ore di attesa; ma la formazione di questa fase si registra già alle basse temperature (380°C) e persiste anche variando le condizioni cioè passando da un flusso di sola aria ad un flusso di aria e vapore.

3.4.1.4 CATALIZZATORE UNIBO V/NB=17

Su questo campione non è stato possibile eseguire alcuna prova in cella in quanto non si è trovato un punto in cui fosse presente solo fase VPP perchè la superficie del campione era troppo ossidata.

Questo viene confermato anche dalle analisi XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) effettuate in un laboratorio esterno mediante un sistema “XPS Kratos AXIS HSi”. Per le analisi è stata impiegata la radiazione monocromatica di raggi X Al K α (1486.6 ev). L’accumulo di carica sul campione è stato minimizzato impiegando un sistema di neutralizzazione di carica. Scansioni su tutto lo spettro XPS (energia di legame 0-1200 ev) sono state condotte utilizzando una “pass-energy” pari a 160 ev, mentre scansioni ad alta risoluzione sono state effettuate per O 1s, V 2p, C 1s, Nb 3d e P 2p impiegando una “pass-energy” pari a 40 ev. Analisi e fitting degli spettri XPS sono stati fatti utilizzando il software “Casa XPS 2.3.15”.

| Catalizzatori | V/Nb superficiale | V/Nb bulk |
|----------------------|--------------------------|------------------|
| V/Nb=46 | 41 | 46 |
| V/Nb=17 | 19 | 17 |

Tabella2: rapporto molare V/Nb di bulk (teorico) e superficiale per i due campioni con maggiore contenuto di niobio.

Come si vede dai dati riportati in tabella, il rapporto V/Nb superficiale è molto simile al rapporto V/Nb di bulk che corrisponde al rapporto teorico scelto per la preparazione dei campioni. Questo vuol dire che il niobio è distribuito in maniera omogenea all’interno del catalizzatore ed in superficie.

3.4.2 Analisi Raman ex-situ

3.4.2.1 CATALIZZATORE PILOTA V/Nb=0 SCARICATO

Il catalizzatore pilota V/Nb=0 scaricato dopo prove di reattività in miscela butano-aria risulta omogeneo e costituito dalla fase VPP, dalla fase ossidata α_1 -VOPO₄ e dalla fase VO(PO₃)₂.

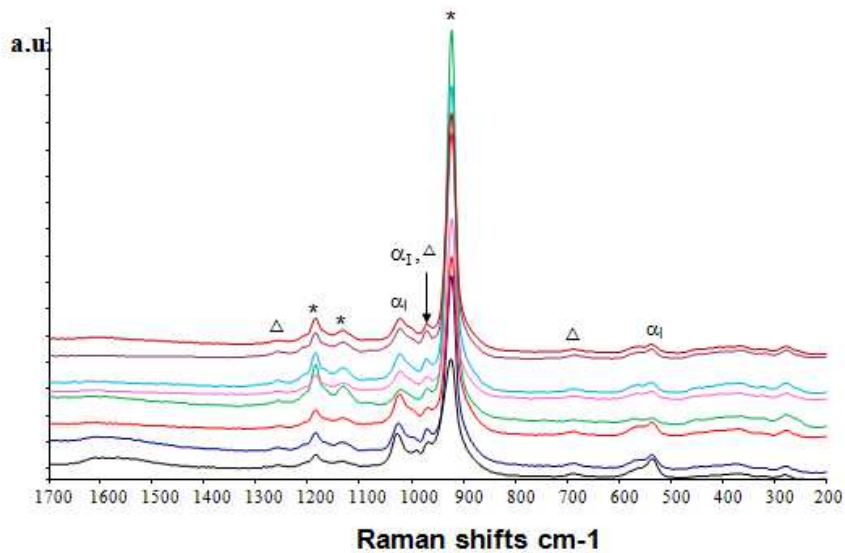


Figura 3.16 Spettri Raman del campione pilota V/Nb=0 scaricato dal reattore. Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, $\alpha_1 = \alpha_1-VOPO_4$, $\Delta = VO(PO_3)_2$.

3.4.2.2 CATALIZZATORE PILOTA V/Nb=160 SCARICATO

Il catalizzatore pilota V/Nb=160 scaricato dopo prove di reattività in miscela butano-aria risulta omogeneo e costituito dalla fase VPP, da α_1-VOPO_4 e dalla fase $VO(PO_3)_2$.

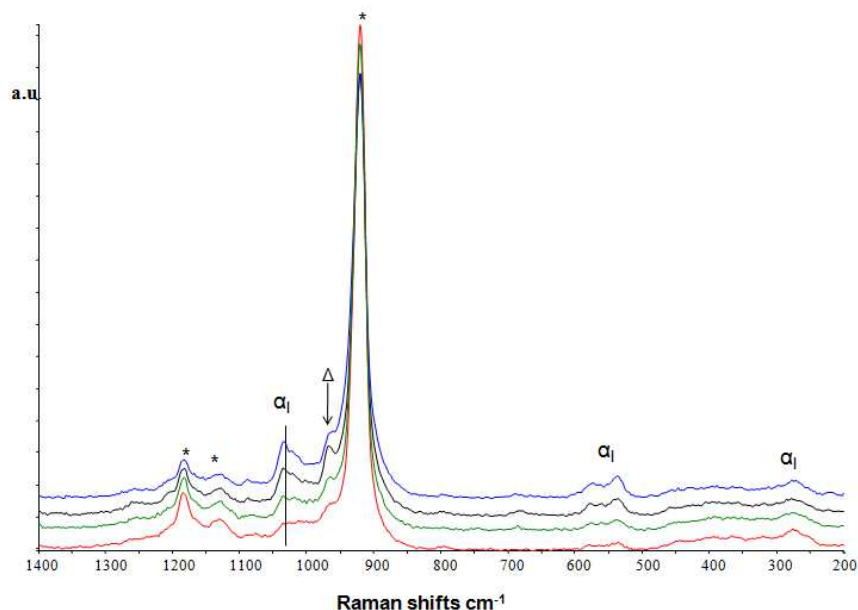


Figura 3.17 Spettri Raman del campione pilota V/Nb=160 scaricato dal reattore. Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, α_I = α_I -VOPO₄, Δ = VO(PO₃)₂.

3.4.2.3 CATALIZZATORE UNIBO V/Nb=46 SCARICATO

Il catalizzatore pilota V/Nb=46 scaricato dopo prove di reattività in miscela butano-aria risulta meno omogeneo e presenta una maggiore quantità di fasi ossidate. Oltre la fase VPP e α_I -VOPO₄ troviamo la presenza di fase α_{II} -VOPO₄ e fase β -VOPO₄. In questo catalizzatore le bande del VPP sono meno intense e meno predominanti rispetto a quelle registrate nei catalizzatori pilota.

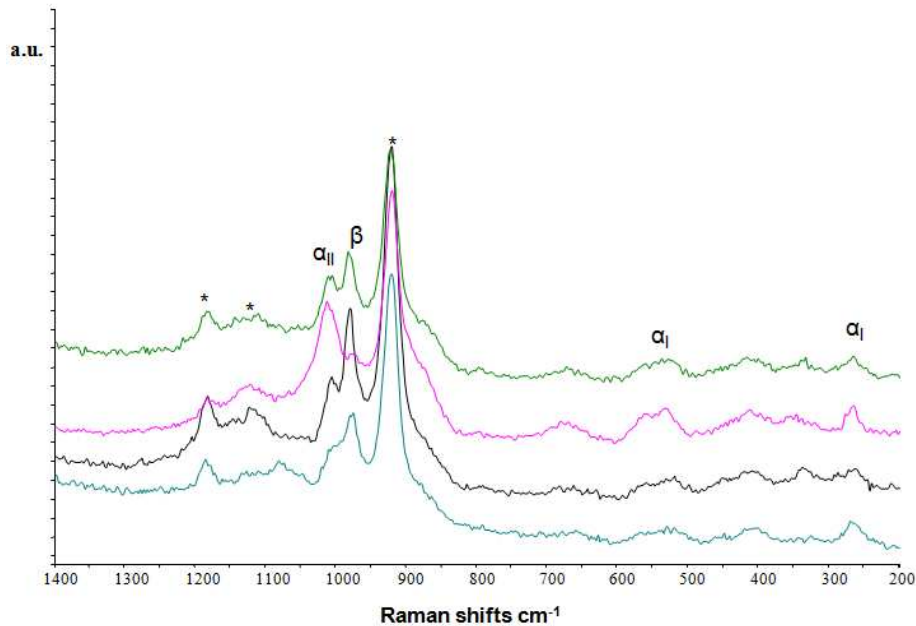


Figura 3.18 Spettri Raman del campione V/Nb=46 scaricato dal reattore. Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, $\alpha_I = \alpha_I-VOPO_4$, $\alpha_{II} = \alpha_{II}-VOPO_4$, $\beta = \beta-VOPO_4$

Si nota che all'aumentare del contenuto di niobio, gli spettri si presentano più rumorosi; questo vuol dire che il catalizzatore risulta meno cristallino e più amorfo e lo si evince dal fatto che non si hanno più delle bande strette, ma più allargate. Inoltre sulla superficie catalitica si riscontra la presenza di maggiore fase ossidata e non è sempre possibile identificare le bande presenti negli spettri. Potrebbe infatti essersi formato il composto $V_{1-x}Nb_xOPO_4$.

3.4.2.4 CATALIZZATORE UNIBO V/Nb=17 SCARICATO

Il catalizzatore V/Nb=17 scaricato dopo prove di reattività in miscela butano-aria risulta ancor meno omogeneo. In questo caso non si è riusciti a trovare un punto in cui la fase VPP fosse predominante. Le bande del VPP sono molto meno definite e probabilmente sono coperte dalle bande della fase ossidata α_I-VOPO_4 che risulta essere predominante. È per questa ragione che si

è deciso di non effettuare analisi Raman *in situ* su questo campione.

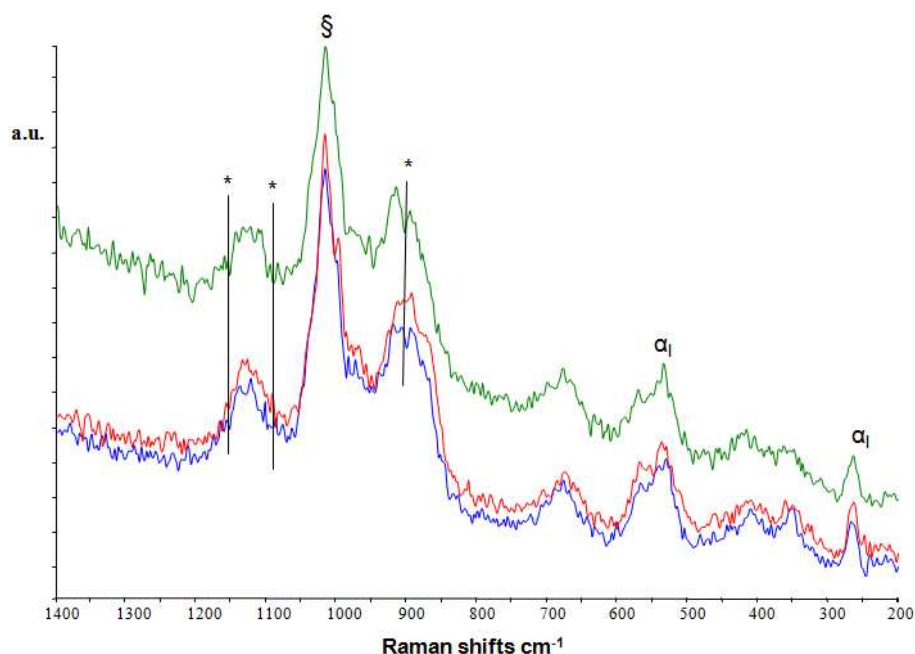


Figura 3.19 Spettri Raman del campione V/Nb=17 scaricato dal reattore. Simboli: * = $(VO)_2P_2O_7$, $\alpha_1 = \alpha_1\text{-VOPO}_4$.

Si riscontra inoltre la presenza di una banda anomala a circa 1030 cm^{-1} che potrebbe essere in prima approssimazione attribuita alla banda strong della fase ossidata $\alpha_1\text{-VOPO}_4$ che cade a 1038 cm^{-1} . In realtà, se così fosse, avremmo dovuto vedere una banda più intensa a circa 928 cm^{-1} che è la banda “very strong” della fase $\alpha_1\text{-VOPO}_4$. Non essendo così, viene più facile pensare che un maggiore quantitativo di niobio abbia favorito la presenza di una fase diversa, probabilmente una fase mista V/P/O/Nb.

4

PARTE SPERIMENTALE

4.1 INTRODUZIONE.

Una volta dimostrato l'effetto positivo del drogaggio con Nb sulle prestazioni catalitiche del VPP per la reazione di ossidazione parziale di n-butano ad AM, l'obiettivo del lavoro di tesi è stato quello di provare a formare la fase attiva δ -VOPO₄ partendo da VOPO₄·2H₂O (VPD) drogato con diversi quantitativi di niobio. Il motivo di questa scelta deriva dal fatto che non essendo stato verificato, in cella Raman, la trasformazione della fase pura VPD (bulk) a fase δ -VOPO₄, abbiamo pensato che la presenza di Nb potesse invece influire nella suddetta trasformazione, dato che, come mostrato nel capitolo precedente, vi è una relazione tra contenuto di Nb e fase δ -VOPO₄. In questo modo si sono sintetizzati fosfati misti V/Nb di struttura V_{1-x}Nb_xOPO₄. Inoltre si è variato il contenuto di Nb per capire se è necessario un quantitativo minimo, incorporato nella fase VPD, per generare fase δ -VOPO₄.

Precedentemente era stato verificato tramite prove in cella Raman, che quando si ottiene una miscela di (VO)₂P₂O₇ (pirofosfato di vanadile, VPP) e VOPO₄·2H₂O, la disidratazione di quest'ultimo porta all'ottenimento di δ -VOPO₄. Infatti, da lavori precedenti è noto che la vera e propria fase attiva del catalizzatore non è esattamente il VPP, ma è un fosfato di vanadio (V) che si genera superficialmente al pirofosfato di vanadile in ambiente di reazione, la suddetta fase è riconosciuta come δ -VOPO₄. In particolare è emerso che nel VPP bulk un rapporto P/V pari a 1.1, quindi poco

maggiore rispetto allo stechiometrico, favorisce in ambiente di reazione, a temperature comprese tra 360°C e 400°C, la formazione superficiale di δ -VOPO₄, fase moderatamente attiva ma selettiva in anidride maleica, mentre con un rapporto P/V pari a 1.0, cioè stechiometrico, la fase che si ottiene è α _T-VOPO₄, la quale è più attiva ma meno selettiva ad AM; inoltre questa può idratarsi in presenza di vapore (l'acqua è sempre presente in ambiente di reazione in quanto co-prodotto) a dare una miscela di ossido di vanadio ed acidi polifosforici.

4.2 SINTESI DI FOSFATI MISTI V/NB/P/O.

L'apparecchiatura utilizzata per sintetizzare i fosfati misti vanadio/niobio è costituita da:

- pallone a tre colli dalla capienza di 250 ml
- refrigerante a bolle
- agitatore magnetico
- mantello riscaldante

il tutto assemblato come in figura 4.1.

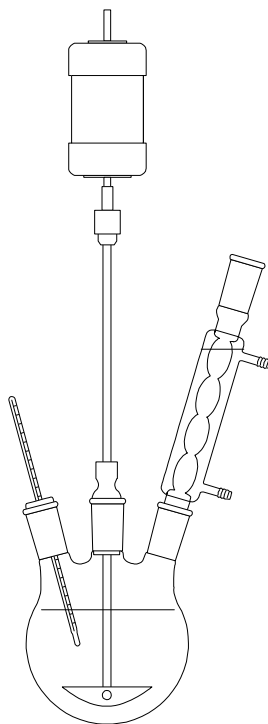


Figura 4.1 Attrezzatura usata per la sintesi dei fosfati misti.

La sintesi è identica a quella del composto VPD (paragrafo 4.1.2), ma in questo caso si aggiunge anche una fonte di Nb.

La reazione è una precipitazione e viene condotta in ambiente acquoso.

La preparazione del fosfato misto, V/Nb/P/O, viene realizzata partendo da V_2O_5 pura, H_3PO_4 (85% di purezza) e Nb_2O_5 idrato (fonte CBMM) come materie prime. Prima di utilizzarla per la sintesi, si è determinato il contenuto d'acqua presente nell' Nb_2O_5 mediante calcinazione in muffola a $450^\circ C$ per 6 ore. Solo in questo modo si è potuto stabilire il rapporto teorico V/Nb. Le quantità di P e V sono state scelte in modo da realizzare il rapporto atomico P/V desiderato (che per questa sintesi, come quella del VPD puro, è necessario che sia molto alto, ovvero $P/V = 4$) e la quantità di acqua, usata anche solvente della reazione insieme all'acido fosforico, rimane fissa (60ml).

La soluzione è riscaldata fino alla temperatura di ebollizione ($100^\circ C$), mantenuta sotto continua agitazione e lasciata a riflusso per la notte, (17 ore totali).

Il colore della miscela varia da arancione scuro, tipico della V_2O_5 , a giallo-verde intenso. Si ottiene un solido idrato di struttura ipotetica $V_{1-x}Nb_xOPO_4$.

In seguito il solido è filtrato e lavato con acqua distillata (in questo modo si elimina il fosfato di vanadile diidrato, ovvero fase VPD pura, -coprecipitato durante la sintesi in quanto parte del V può non reagire con Nb- perchè la sua solubilità in acqua è molto più alta di quella dei fosfati misti) ed acetone; il solido è fatto essiccare in stufa a $100^\circ C$ perchè si presentava troppo umido e difficile da analizzare, in questo modo si ottiene una polvere gialla.

4.2.1 Sintesi di $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ VPD

La sintesi di $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ è una delle vie di sintesi del precursore del VPP, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$. A differenza della sintesi organica (con

isobutanolo come riducente) e di quella acquosa (con HCl come riducente), le quali prevedono un unico step per la formazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, in questo caso, invece, ovvero “sintesi VPD”, viene fatto precipitare $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e successivamente, nel secondo step, si aggiunge l’isobutanolo che riduce V^{5+} a V^{4+} .

In questo lavoro ci siamo fermati al primo step di sintesi del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ da $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L’ortofosfato di vanadile diidrato, $(\text{VO})^{3+}$, viene preparato da una soluzione acquosa contenente pentossido di vanadio (V_2O_5 , 99% wt) ed acido fosforico (H_3PO_4 , 85% wt) portata alla temperatura di ebollizione del solvente e lasciata a riflusso per 17 ore; la soluzione di color giallo intenso viene filtrata a caldo sotto vuoto il giorno successivo al fine di ottenere un campione più cristallino e la torta ottenuta è lavata con acqua calda e acetone. Il solido infine viene lasciato ad asciugare all’aria per un giorno.

Il VPD rappresenta il riferimento della serie dei fosfati misti a contenuto crescente di Nb in quanto costituito da fosfato di solo vanadio.

4.2.2. Sintesi del niobio fosfato riportate in letteratura.

1. J.C.G. Da Silvia et al riportano la formazione della fase α - NbOPO_4 partendo da acido ortofosforico (H_3PO_4) e niobato di potassio (KnbO_3) CBMM. La reazione avviene a 70°C , sotto agitazione e il rapporto P/Nb è tra 2 e 20. La miscela viene lasciata a riflusso per 24h. Il solido risultante è lavato con acqua fino a pH 4.0, e lasciato ad essiccare all’aria. In realtà in questo modo si ottiene un composto di formula $\text{NbOPO}_4 \cdot 0.4 \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$. Solo effettuando un trattamento termico ad una temperatura superiore ai 1000°C si ottiene una transizione di fase che porta alla fase tetragonale α - NbOPO_4 .
2. T. G. Amos et al riportano la formazione di NbOPO_4 monoclino partendo da acido fosforico (85%) e Nb_2O_5 . Lo

slurry è agitato e poi scaldato a 1300°C ad una velocità di 300°C/ora. Il campione viene mantenuto a questa temperatura per 90 minuti e poi si effettua un quenching con aria in modo da evitare la formazione di fase tetragonale e permettere l'ottenimento di sola fase monoclina.

3. G. T. Stranford et al riportano la formazione di fasi idrate NbOPO_4 arrivando alla fusione di Nb_2O_5 con potassio piro solfato. Dopo raffreddamento, la massa fusa viene lavata con acqua distillata calda, essiccata e dissolta in una soluzione con il 4% di acido ossalico e poi scaldata per rimuovere la parte insolubile. Alla soluzione, posta in un bagno di vapore, vengono aggiunti acqua distillata, HNO_3 , H_3PO_4 e KBrO_3 . Il precipitato risultante è lasciato nel bagno caldo per 1h, filtrato, lavato con una grande quantità di acqua distillata e poi essiccato all'aria.
4. Chernorokuv et al riportano la sintesi di $\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ partendo da Nb_2O_5 disciolto in acido fluoridrico a cui viene aggiunto l'acido ortofosforico H_3PO_4 (85%). La soluzione viene scaldata finché non si ottiene un precipitato cristallino. La sospensione è poi trattata con una soluzione di acido nitrico. Il solido viene isolato per centrifugazione, lavato con acqua distillata ed essiccato all'aria.

Per i nostri campioni non si è seguita nessuna delle procedure sopra elencate in quanto troppo lunghe e complesse. Si è deciso di procedere con il metodo VPD per tutti i campioni sintetizzati.

4.2.3 Sintesi di fosfati misti.

Si è proceduto alla sintesi dei fosfati misti, drogando il VPD ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con la fonte di niobio scelta.

| | VPDNb | NP3 | NP4 | NP5 | NP6 |
|------------|-------------|------|------|------|------|
| %V | 99-99,5 | 75 | 25 | 90 | 10 |
| %Nb | 0,005-0,009 | 25 | 75 | 10 | 90 |
| V/Nb | 100-200 | 2,99 | 0,33 | 9,53 | 0,11 |
| Nb/(V+Nb)% | 0,50-0,99 | 25 | 75 | 10 | 90 |

Tabella1: percentuale molare di vanadio e niobio, rapporto molare e contenuto di molare di niobio rispetto alle moli totali (niobio e vanadio) in ciascuno dei fosfati misti sintetizzati.

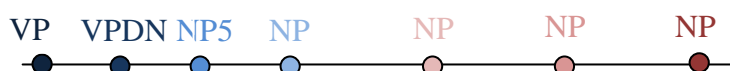


Figura 4.2: campioni sintetizzati riportati a percentuali decrescenti di vanadio e crescenti di niobio.

La formazione dei fosfati misti può essere vista come un processo graduale di sostituzione isomorfica del niobio nella struttura del fosfato, da parte del vanadio incorporato nella matrice originaria. La sostituzione sarebbe facilitata se avvenisse l'opposto, in quanto il vanadio ha un raggio minore rispetto al niobio e in questo modo non si produrrebbe una grande distorsione nel reticolo cristallino del fosfato misto. I fosfati misti sintetizzati sono idrati, e il contenuto di acqua varia a seconda delle condizioni di umidità relativa.

4.2.4. Sintesi del fosfato di niobio NP2

Il fosfato di niobio puro viene sintetizzato allo stesso modo del VPD. In questo caso, però, non si utilizza alcuna fonte di vanadio, ma solo la fonte di niobio Nb₂O₅ idrato (CBMM). L'NP2 rappresenta il riferimento estremo della serie di fosfati di vanadio drogati con Nb in quanto costituito da fosfato di solo niobio.

4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

Spettroscopia RAMAN in situ

Si sono effettuate prove Raman in situ su due campioni: NP4 e NP5. Si sono scelti questi due campioni perchè l'NP5 è sintetizzato con il minor contenuto di Niobio (10% molare) ed è quindi il campione che più si avvicina al VPD puro. In realtà, come si può vedere dalla tabella 1, il campione con il minor contenuto di niobio è il VPDNb che non è stato preso in considerazione in quanto è un campione pilota che si comporta in modo leggermente diverso (fig. 4.6). Quindi si è scelto il campione NP5 per valutare un possibile effetto del niobio a basso drogaggio. Il campione NP4, invece, presenta un contenuto di niobio maggiore (75%) e lo si è scelto perchè presentava bande non attribuibili nè al fosfato di niobio puro nè al fosfato di vanadio puro; e come dimostrato anche dal diffrattogramma dell'analisi XRD (fig. 4.8) si è ipotizzata la formazione di una fase mista V/Nb/P/O.

4.3.1 Analisi Raman in situ del fosfato misto NP4

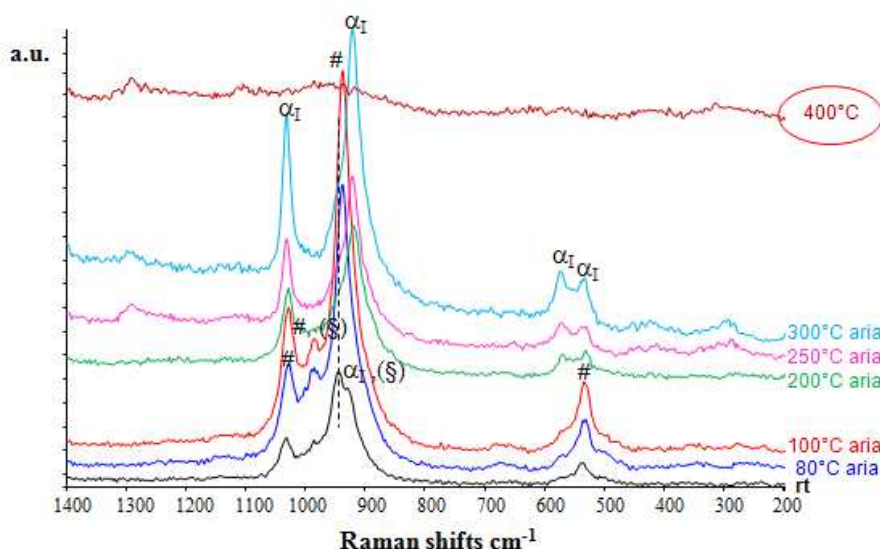


Figura 4.3 spettri Raman riferiti al fosfato misto NP4, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e durante riscaldamento fino a 400°C in flusso di aria. Simboli: # =VOPO₄·2H₂O; α_I= α_I-VOPO₄; §=NbOPO₄·3H₂O.

Ho scelto una posizione dove ci fosse solo VPD, ma non trovandola (vedi fig. 4.7) ho scelto una posizione dove fosse preponderante il VPD perché lì riteniamo che ci sia VPD drogato; in questo modo è possibile verificare il cambiamento che subisce la fase VPD durante il riscaldamento.

Dalla figura 4.3 si nota che nello spettro a temperatura ambiente troviamo le bande relative alla fase ossidata $\alpha_T\text{-VOPO}_4$, e di fase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (#). Aumentando la temperatura (300°C) si nota la scomparsa della banda relativa alla fase idrata VPD e la formazione della fase ossidata $\alpha_T\text{-VOPO}_4$. A 400°C non si riesce più a distinguere alcuna banda. Questo può essere dovuto al fatto che l'acqua liberata durante la disidratazione è condensata sul vetrino della cella per cui diventa difficile mettere a fuoco e questo potrebbe influenzare la misura e quindi l'ottenimento dello spettro.

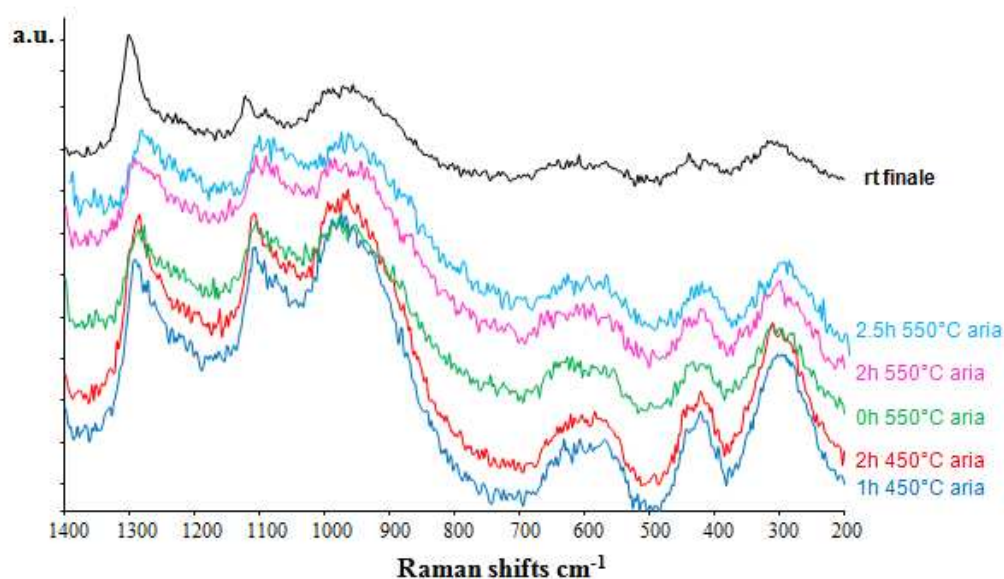


Figura 4.4 spettri Raman riferiti al fosfato misto NP4, raccolti nello stesso punto durante isoterma a 450°C e durante isoterma a 550°C e a temperatura ambiente dopo raffreddamento in flusso di aria.

Per capire a quale fase appartenessero le bande che si sono formate a 450°C , e che sono rimaste immutate sia a 550°C che a temperatura ambiente dopo trattamento, si è confrontato lo spettro con quello del fosfato di niobio puro (NP2) sintetizzato da noi e con quello del reagente di partenza (acido niobico o ossido di Nb idrato,

CBMM). Le principali bande Raman a 25°C per l'acido niobico cadono infatti a: 984cm^{-1} e 945cm^{-1} (ν P-O); 672cm^{-1} (ν Nb-O); 517cm^{-1} (δ O-P-O); $239\text{-}175\text{-}136\text{ cm}^{-1}$ (δ O-Nb-O). Le bande principali del fosfato di niobio idrato NP2 sono invece: 985 cm^{-1} ; 921 cm^{-1} ; 511 cm^{-1} ; 234 cm^{-1} . Nessuna delle bande appena elencate coincide con quelle dello spettro relativo al fosfato misto NP4 calcinato in cella. É questo il motivo per cui il campione NP4 viene trattato separatamente rispetto agli altri fosfati misti sintetizzati. Riteniamo quindi di aver formato una fase amorfa V/Nb/P/O, che dovrà essere ulteriormente caratterizzata. In particolare però notiamo che, diversamente dalle altre prove in cella Raman in simili condizioni (con fosfati eccedenti V drogati con Nb), non si forma fase $\alpha_1\text{VOPO}_4$.

4.3.2 Analisi Raman in situ del fosfato misto NP5

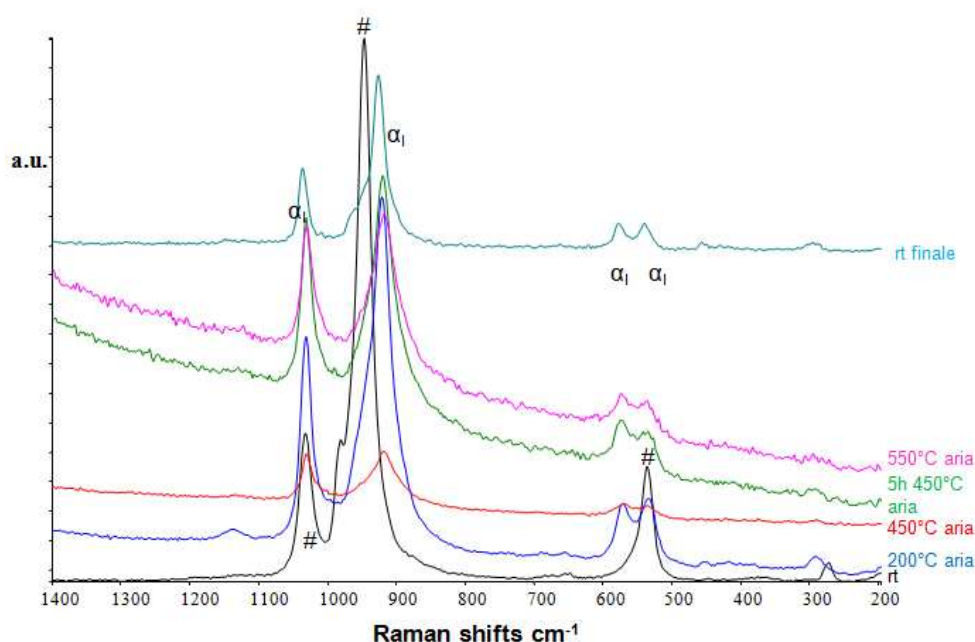


Figura 4.5 spettri Raman riferiti al fosfato misto NP5, raccolti nello stesso punto a temperatura ambiente e durante isoterma a 450°C e a 550°C e a temperatura ambiente dopo raffreddamento, in flusso di aria. Simboli: # = $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; α_1 = $\alpha_1\text{-VOPO}_4$

Lo spettro del campione NP5 registrato a temperatura ambiente mostra la presenza delle bande della fase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (#).

Aumentando la temperatura, già a 200°C, si inizia ad avere la formazione della fase ossidata α_1 -VOPO₄. La trasformazione da VPD ad α_1 -VOPO₄ si vede in maniera più pronunciata e si può considerare conclusa a 450°C. La fase α_1 -VOPO₄ rimane tale anche a 550°C e a temperatura ambiente dopo raffreddamento.

4.3.3 Analisi Raman ex situ dei fosfati misti

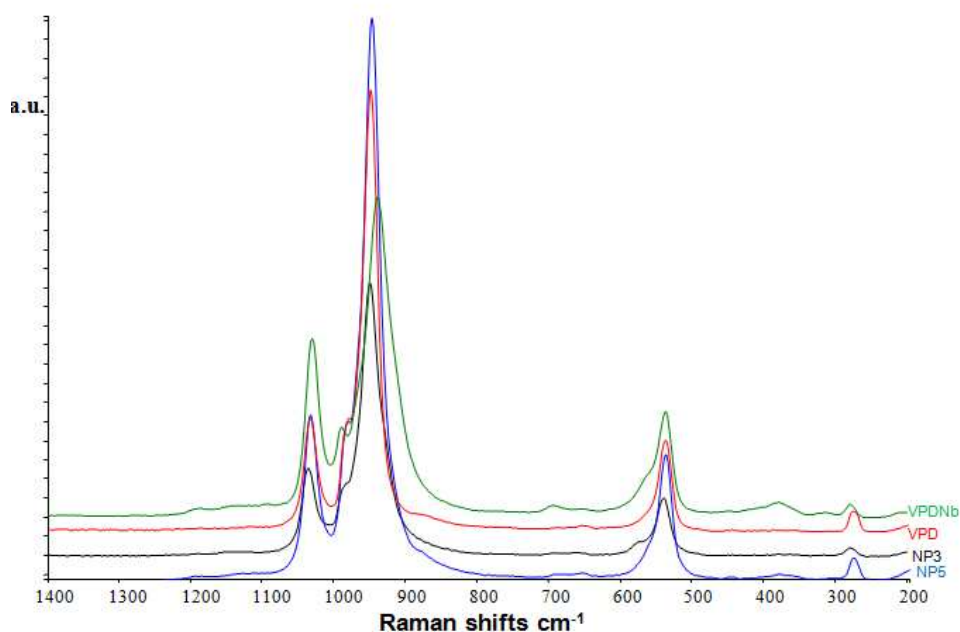


Figura 4.6 spettri Raman dei campioni NP5, NP3, VPD, VPDNb.

In figura 4.6 si sono riportati gli spettri Raman ex-situ dei campioni che sono stati sintetizzati con una percentuale maggiore di vanadio rispetto alla percentuale molare di niobio. Questi fosfati (NP3 ed NP5) sono stati confrontati con il VPD che è fase VOPO₄·2H₂O pura. Oltre ai due fosfati misti, è stato riportato lo spettro del campione pilota VPDNb, che ha un contenuto percentuale molare di vanadio maggiore del 99%. I campioni sono tutti omogenei e la fase predominante è VOPO₄·2H₂O anche se le bande sono un po' più allargate nel caso dei fosfati misti. Il campione che si differenzia un po' è però quello pilota, appunto fatto con la stessa metodologia ma con altri reagenti e soprattutto un'altra fonte di Nb;

tuttavia anche questo campione si comporta in cella raman a 500°C-550°C allo stesso modo del campione VPD e del campione NP5, ovvero si disidrata a fase α_1 VOPO₄.

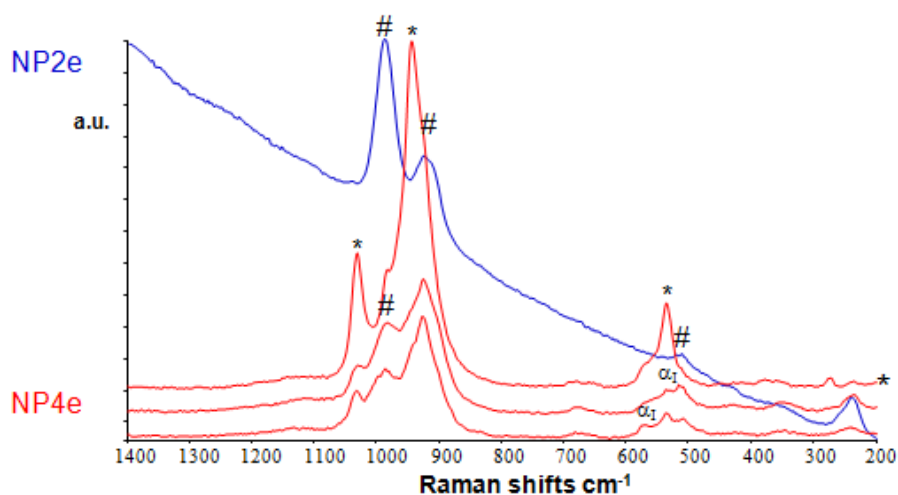


Figura 4.7 spettri Raman del campione NP4 confrontati con lo spettro del fosfato di niobio idrato NP2. Simboli: # = NbOPO₄·3H₂O; α₁= α₁-VOPO₄; *=VOPO₄·2H₂O.

Tra i campioni con un maggior contenuto di niobio, si considera separatamente l'NP4 perchè è quello che presenta bande più allargate sinonimo del fatto che oltre alla fase del VPD, c'è la presenza di un'altra fase o più probabilmente che parte del Nb è stato probabilmente incorporato nella struttura VOPO₄·2H₂O cambiando quindi le caratteristiche dello spettro. Già quindi dalla figura 4.7 si capisce che, nel caso del campione NP4, si può parlare della formazione di una fase solida.

Diffrazione di raggi X (XRD)

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

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

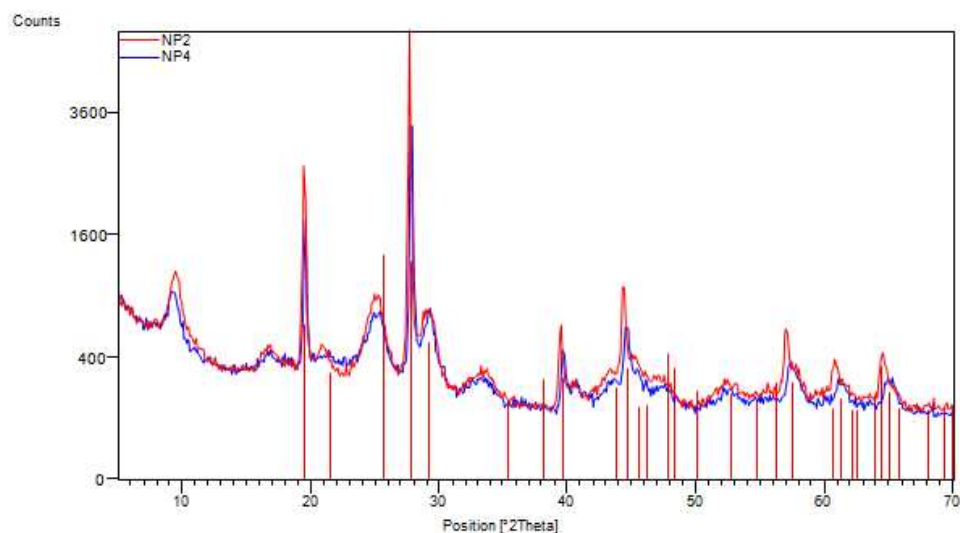


Figura 4.8 spettri XRD dei campioni NP2 (—) e NP4 (—).

Dalla figura 4.8 si vede che il fosfato misto NP4 ha lo stesso pattern del fosfato di niobio idrato (NP2) che è molto simile a quello caratteristico di NbOPO_4 ovvero JCPDS 01-070-2653 (righe arancioni in figura 4.8). Infatti come riportato da A.L. Garcia Ponce et al [95], i diffrattogrammi dei fosfati misti mostrano profili molto simili a quelli del niobil fosfato idrato ($\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). In questo caso, però, i picchi del campione NP4 sono tutti un pò spostati rispetto a quelli del campione NP2. Questo effetto si nota soprattutto ad alti valori di 2θ . Questo vuol dire che nel campione NP4 si è creata una fase solida.

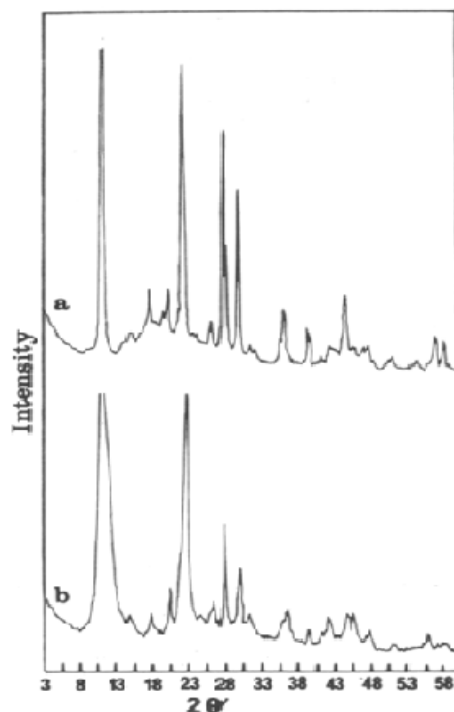


Figura 4.9 spettro XRD di $\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e $\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.79}\text{OPO}_4 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ (b).

In figura 4.9 è riportato, come da letteratura [95], lo spettro di riferimento relativo al fosfato di niobio idrato e lo spettro XRD del campione sintetizzato con il più alto contenuto di niobio (21%).

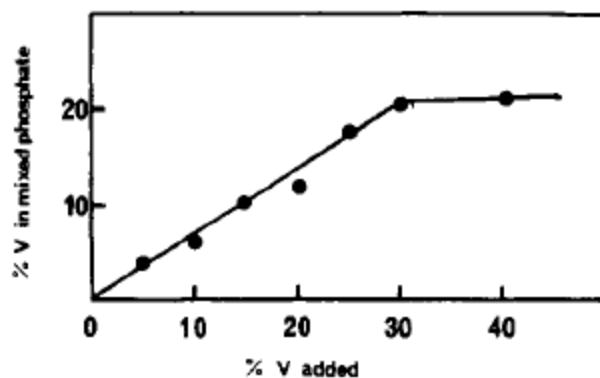


Figura 4.10 variazione del vanadio incorporato nel fosfato misto in funzione del fosfato aggiunto. Entrambi i valori sono espressi in percentuale molare.

Viene riportato in letteratura [95] che il contenuto di vanadio nei fosfati misti aumenta in maniera proporzionale alla quantità di vanadio aggiunto fino a che la quantità introdotta non raggiunge il 20%. Quando si supera questa percentuale, la successiva incorporazione nella matrice è considerevolmente ridotta.

Infatti, come si vede in figura 4.10, arrivati al 21% di vanadio aggiunto durante la sintesi, si raggiunge un plateau. Questo vuol dire che anche se aggiungessimo una quantità maggiore di vanadio, quello effettivamente incorporato nella matrice sarebbe comunque il 21%. Oltre questa quantità, è più probabile la formazione dei fosfati separati nonostante l'incorporazione del vanadio nel niobio sia più facile perchè il vanadio è più piccolo mentre sarebbe difficile il contrario.

Si riportano i riflessi principali per i due riferimenti (campioni NP2 e VPD): NbOPO_4 (riportato in forma anidra perchè i riflessi si spostano all'aumentare del contenuto di acqua e perchè gli idrati sono difficili da trattare) e del $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Entrambi i riferimenti hanno un sistema cristallino tetragonale, anche se ne esistono altri isomorfi come sistema ortorombico o monoclino.

| Campione | 2theta [deg] | I [%] |
|---|--------------|-------|
| $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 11,895 | 100,0 |
| | 23,931 | 22,0 |
| | 28,711 | 33,0 |
| | 31,198 | 11,0 |
| | 39,129 | 12,0 |
| NbOPO_4 | 19,613 | 33,2 |
| | 25,763 | 100,0 |
| | 27,876 | 95,8 |
| | 29,356 | 26,6 |
| | 48,047 | 24,9 |

Tabella2: principali riflessi XRD dei campioni di riferimento $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NbOPO_4 .

I principali riflessi del campione NbOPO_4 disidratato, si trovano anche nei campioni idrati.

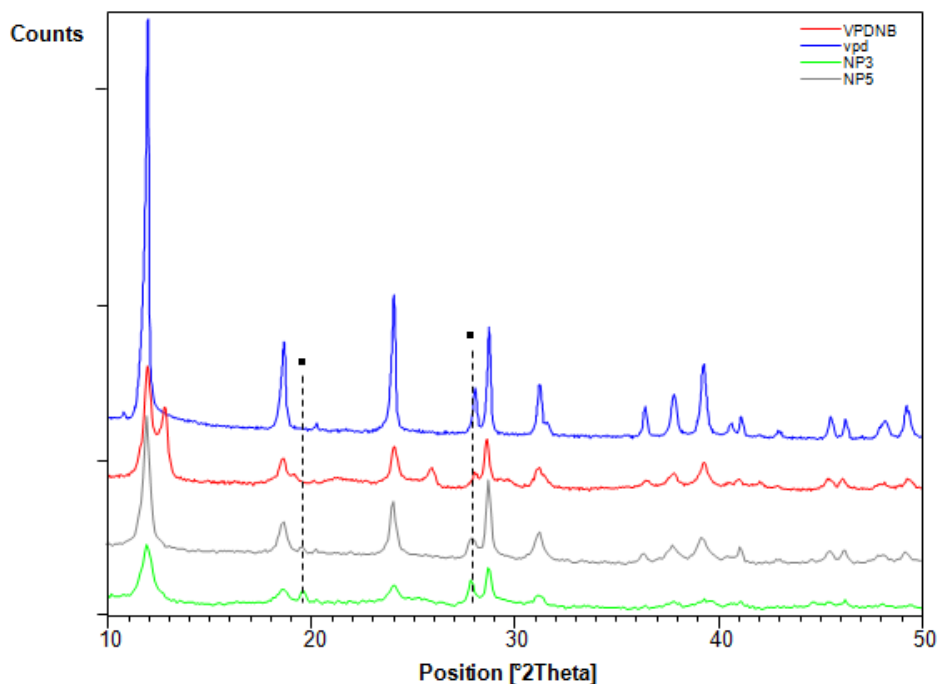


Figura 4.11 spettro XRD dei campioni: VPD, VPDNb, NP3 e NP5

In figura 4.11 si riportano gli spettri XRD dei fosfati misti con un maggior contenuto di vanadio e il corrispettivo riferimento, cioè il campione $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fig. 4.2). Il campione più cristallino è il riferimento perchè ha i riflessi più stretti. I fosfati misti NP3 e NP5 hanno invece dei riflessi più allargati. Inoltre all'aumentare del contenuto di niobio nei fosfati, si nota la formazione di riflessi attribuibili a fase pura NbOPO_4 . Tutti e 4 gli spettri XRD vengono riportati a partire da $2\theta=10$, ma è importante notare che i fosfati misti NP3 e NP5 è presente anche un riflesso largo ad un valore minore di $2\theta=10$, riflesso che non è presente nel riferimento $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e neanche nel VPDNb. Questo riflesso è presente in misura maggiore nel campione NP3 perchè più ricco di niobio ed è anch'esso collegato alla presenza di fase NbOPO_4 dato che il riflesso rappresenta il contenuto d'acqua interlayer della struttura di

NbOPO_4 idrato. Nel caso dei campioni NP3 e NP5, però, a differenza del fosfato misto NP4, non possiamo dire che è avvenuta la formazione di una fase solida, in quanto si distinguono ben separati i riflessi di entrambe le fasi ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NbOPO_4). Inoltre si nota che nel campione VPDNb ci sono due riflessi non presenti in nessuno degli altri fosfati misti. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che il campione VPDNb, a differenza di tutti gli altri fosfati misti e dei riferimenti, non è stato sintetizzato in laboratorio ma è un campione pilota. Inoltre la fonte di niobio utilizzata per la sintesi di questo campione è differente da quella utilizzata per gli altri campioni. L'utilizzo di un reagente diverso, unito ad una diversa metodologia di sintesi, possono aver influito sulla struttura cristallina di questo campione che presenta quindi dei riflessi diversi e difficilmente identificabili.

5

CONCLUSIONI

L'obiettivo del mio lavoro di tesi è stato quello di cercare di dimostrare una correlazione tra l'effetto del Nb e la formazione della fase δ -VOPO₄, fase selettiva per l'ossidazione selettiva di n-butano ad anidride maleica (AM).

Già in precedenza era stato dimostrato, tramite test di reattività condotti allo stato stazionario, che piccole differenze nel rapporto P/V potevano profondamente influenzare le caratteristiche e la reattività di catalizzatori VPP equilibrati. Questo dipende dalla natura della fase attiva che si sviluppa alla superficie del VPP e che è fortemente influenzata da questo parametro. Nella fig. 5.1 si ricapitolano le differenze tra un VPP con rapporto P/V=1.0 e uno con rapporto P/V=1.2. Il VPP stechiometrico mostra una ridotta performance catalitica nel range di temperature intermedio (340-400°C) con bassa selettività verso il prodotto target AM. La ragione può essere correlata alla presenza di fase α_1 -VOPO₄ e di specie idrolizzate $[\text{VO}_y + (\text{PO}_4)_n]$

disperse sulla superficie del VPP. Nel caso del VPP con eccesso di P, le prestazioni catalitiche ottimali si riscontrano proprio nel range intermedio di temperature. Lo strato attivo in questo caso è costituito da fase δ -VOPO₄. Comunque in presenza di vapore, si osserva la formazione di fase VPD (VOPO₄·2H₂O) che disidrata a fase δ -VOPO₄ quando il vapore viene rimosso. Lo scopo è stato quindi quello di cercare di replicare questa trasformazione, partendo però dal VPD bulk e non in-situ generato su VPP e per

valutare l'effetto del niobio su questa trasformazione, si è drogato il VPD con diversi quantitativi di Nb.

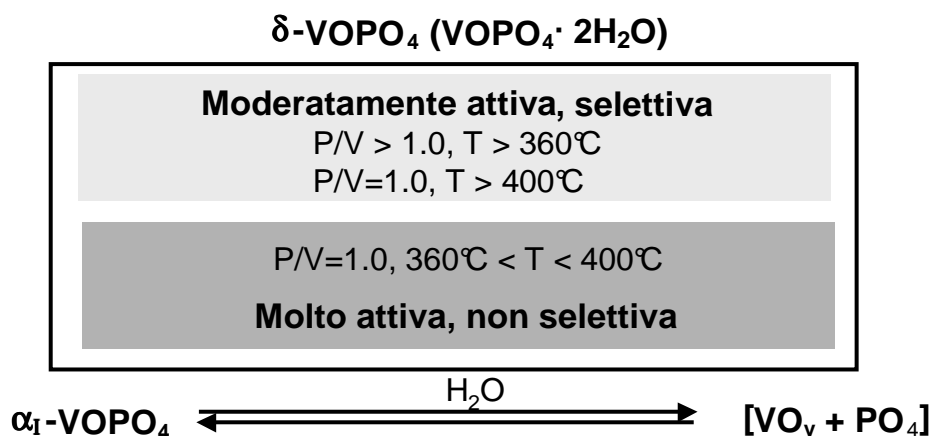


Fig. 5.2 Schema riassuntivo dell'influenza del P/V sia riguardo alle prestazioni catalitiche che riguardo alla natura della fase attiva nel VPP con P/V=1.0 e P/V=1.2.

In fig. 5.1 si nota che alle alte temperature, al di sopra dei 400°C, lo strato attivo è costituito principalmente da fase δ -VOPO₄ in entrambi i catalizzatori dunque le prestazioni catalitiche sono simili indipendentemente dal rapporto P/V.

È stato scelto proprio il niobio come elemento drogante perchè da studi precedenti si era visto che migliora le prestazioni catalitiche del VPP provocando:

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

Le prove catalitiche svolte su catalizzatori VPP drogati con diverso quantitativo di niobio hanno effettivamente dimostrato che un quantitativo di niobio non troppo elevato, ma neanche troppo basso (V/Nb=46) porta ad un guadagno di selettività nel prodotto target

AM alle basse temperature. Il niobio, infatti, come elemento drogante del VPP, favorisce anche un certo quantitativo di fase ossidata sulla superficie catalitica, e anche per questo è ipotizzabile l'esistenza di un legame tra quest'elemento e la formazione di fase δ -VOPO₄ (cap.3). Il motivo per cui δ -VOPO₄ offre le prestazioni migliori non sono chiare, ma si ipotizza che ciò sia dovuto alla capacità di tale composto di dare luogo a cicli redox tra specie V⁵⁺ e V⁴⁺ con cinetiche veloci, grazie al fatto che ha similarità strutturali con il pirofosfato di vanadile [3]. Quindi questo potrebbe spiegare il fatto che per vedere un effetto positivo nella formazione della fase δ -VOPO₄ occorre avere del VPP (V⁴⁺) insieme alla fase ossidata selettiva in AM (V⁵⁺).

Con le prove che si sono effettuate sui fosfati misti sintetizzati e in particolar modo sul campione NP4 (in cui si era riusciti a vedere la formazione della soluzione solida) non si è riusciti a dimostrare un diretto collegamento tra la presenza di quantitativi più o meno alti di niobio e la formazione della fase δ -VOPO₄ a partire dal VPD. Infatti sia nel caso del campione NP4 che in quello del campione NP5, dalle prove *in situ* effettuate in cella Raman, non si è riusciti ad ottenere la formazione di fase δ -VOPO₄ in flusso di aria secca neanche alle alte temperature. Nel caso del campione NP5 la fase predominante era la fase ossidata α_1 -VOPO₄ non selettiva nel prodotto target. Invece il campione NP4 mostra un comportamento diverso in quanto la fase α_1 -VOPO₄ prevale fino a 300°C; all'aumentare della temperatura si nota la formazione di bande che non appartengono nè al fosfato di niobio puro NP2, nè all'acido niobico che è il reagente utilizzato nella sintesi dei fosfati misti.

Il lavoro di tesi svolto ha portato perciò alle seguenti conclusioni:

1. Drogando 3 catalizzatori con diversi quantitativi di niobio e confrontandoli con le prestazioni catalitiche di un catalizzatore VPP non drogato, si è giunti alla conclusione che un catalizzatore drogato con un'eccessiva quantità di niobio ($V/Nb=17$) non dà buoni risultati nè alle alte, nè alle basse temperature in quanto mostra una superficie catalitica eccessivamente ossidata. Il catalizzatore che mostra le prestazioni catalitiche migliori, alle basse temperature, (in termini di selettività nel prodotto target) è quello con rapporto $V/Nb=46$ perchè alle basse temperature la formazione di fase $\delta\text{-VOPO}_4$ è più difficile e il niobio sembra favorirla. Alle alte temperature, invece, si nota ancora un effetto positivo del niobio, ma in basso quantitativo ($V/Nb=160$) perchè alle alte temperature la fase $\delta\text{-VOPO}_4$ risulta comunque favorita.
2. La sintesi del componente cataliticamente attivo nella ossidazione selettiva di n-butano ad AM, costituito da $\delta\text{-VOPO}_4$, non può essere condotta partendo da un precursore costituito da solo fosfato idrato di V^{5+} , $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anche se drogato con un componente quale il niobio che dovrebbe favorire $\delta\text{-VOPO}_4$. Durante le analisi Raman *in situ*, infatti, sui fosfati misti sintetizzati si nota la formazione di fase $\alpha\text{-VOPO}_4$, caratterizzata da elevata attività ma soprattutto da scarsa selettività in AM.

Dal trattamento in cella Raman si è notato come sia a 450°C che a 550°C in flusso di aria secco non sia stato possibile ottenere la fase selettiva $\delta\text{-VOPO}_4$ bensì $\alpha\text{-VOPO}_4$ (quella più attiva e meno selettiva in AM) su nessuno dei due campioni analizzati (NP4 e NP5). Non si riesce quindi a dimostrare l'esistenza di un collegamento tra la presenza del niobio e la formazione della fase $\delta\text{-VOPO}_4$. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che la fase $\delta\text{-VOPO}_4$ viene favorita, oltre che dalla presenza di fase VPD, anche dalla presenza di

VPP (V^{4+}) e in questo caso noi siamo partiti da fase VPD bulk.

In futuro si potrebbero sintetizzare catalizzatori a base di VPP negli stessi rapporti (V/Nb) già studiati e magari con un rapporto V/Nb=80 intermedio tra il V/Nb=160 e il V/Nb=46; in questo modo i campioni verrebbero sintetizzati nello stesso laboratorio (e si eviterebbero le differenze con campioni industriali sintetizzati e calcinati con procedure diverse). Inoltre si potrebbero effettuare due serie di campioni: una sintetizzata con aggiunta di un 20% di glicole (come per i campioni V/Nb=46 e V/Nb=17) e una in assenza di glicoli in modo da verificare anche l'effetto che l'aggiunta dei glicoli ha sulla morfologia dei catalizzatori e quindi sulle loro prestazioni catalitiche.

In secondo luogo si potrebbero testare anche i fosfati misti sintetizzati come l'NP4 che oltre a presentare un comportamento anomalo durante l'analisi Raman *in situ*, è l'unico in cui si riesce ad osservare la formazione di una soluzione solida tra i due fosfati puri $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ e $NbOPO_4 \cdot 3H_2O$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Cavani, D. De Santi, S. Luciani, A. Lofberg, E. Bordes-Richard, C. Cortelli, R. Leanza, *Appl. Catal. A* 376 (2010) 66–75.
- [2] F. Cavani, S. Luciani, E. Degli Esposti, C. Cortelli, R. Leanza, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 1646-1655
- [3] *Ulmann's Chemical Encyclopedia*, Vol A16, p.54
- [4] F. Cavani, F. Trifirò, *Chem Tech*, 24 (1994) 18
- [5] P. Arpentier, F. Cavani, F. Trifirò, *The technology of catalytic oxidation*, Technip, 2001
- [6] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, 2001
- [7] G. Centi, F. Trifirò, J. R. Ebner and V. Franchetti, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 55
- [8] F. Cavani and F. Trifirò, *Appl. Catal., A :General*, 88 (1992) 115
- [9] R. M. Contractor and A. W. Sleight, *Catal. Today*, 3 (1988) 175
- [10] J. R. Ebner and M. R. Thompson "Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis", R. K. Grasselli and A. W. Sleight (Eds.), Elsevier Science Publ., Amsterdam, p.31, (1991)
- [11] D. Ye, A. Satsuma, A. Hattori, T. Hattori and Y. Murakami, *Catal. Today*, 16 (1993) 113
- [12] F. Cavani, A. Colombo, F. Giuntoli, F. Trifirò, P. Vazquez and P. Venturoli, "Advanced Catalysis and Nanostructured Materials", W.R.Moser (Ed.), Academic Press, (1996), p. 43
- [13] M. Meisel, G. U. Wolf and A. Bruckner, Proceed. DGMK Conference on "Selective Oxidations in Petrolchemistry", M. Boerus and J. Wertkamp (Eds.), Tagungsbericht, 1992, p.27
- [14] F. Cavani, F. Trifirò, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons (Edt.), (1997) 19
- [15] H. S. Horowitz, C. M. Blackstone, A. W. Sleight and G. Tenfer, *Appl. Catal.*, 38 (1988) 193

- [16] I. J. Ellison, G. J. Hutchings, M. T. Sananes, J. C. Volta, *J. Chem. Soc., Chem Comm* (1994)
- [17] I. J. Ellison, G. J. Hutchings, M. T. Sananes, Sujata Sajip, C. J. Kiely, A. Burrows, J. C. Volta, *Catal. Today*, 33 (1997) 161
- [18] J. W. Johnson, D. C. Johnston, A. J. Jacobson and J. F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 8123
- [19] M. R. Thompson and J. R. Ebner in P. Ruyiz and B. Delmon (Eds.) *"New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis"* Elsevier, Amsterdam, 1992, p. 353
- [20] L. M. Cornaglia, C. Caspani and E. A. Lombardo, *Appl. Catal.*, 15 (1991) 74
- [21] R. M. Contractor, J. R. Ebner and M. J. Mummey in *"New Developments in Selective Oxidations"*, G. Centi and F. Trifirò (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 1990, p.553
- [22] F. Cavani and F. Trifirò, *In preparation of catalysis VI*, G. Poncelet et al. ed (1995)
- [23] G. Mazzoni, G. Stefani, F. Cavani, *US Patent 5,847,163* (1998) assigned to Lonza S.p.A.
- [24] G. Busca, F. Cavani, G. Centi and F. Trifirò, *J. Catal.*, 90 (1986) 400
- [25] P. Amorós, R. Ibáñez, A. Beltràn, D. Beltràn, A. Fuertes, P. Gomez-Romero, E. Hernandez and J. Rodriguez-Carvajal, *Chem Mater.*, 3 (1991) 407
- [26] E. Bordes, P. Courtine and J. W. Johnson, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 270
- [27] C. C. Torardi and J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1308
- [28] E. Bordes, *Catal. Today*, 16 (1993) 27
- [29] C. C. Torardi, Z. G. Li and H. S. Horowitz and W. Liang and M. H. Whangbo *"Transformation of $\text{VOHPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ to $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ "*
- [30] E. Bordes and P. Courtine, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 294
- [31] E. Bordes and P. Courtine, *J. Catal.*, 57 (1979) 236
- [32] I. Mastuura and M. Yamazaki in G. Centi and F. Trifirò (Eds.) *"New Developments in Selective Oxidation"*, Elsevier, Amsterdam, 1990, p.563
- [33] M. R. Thompson and J. R. Ebner, *Catal. Today*, 16 (1993) 51
- [34] P. T. Nguyen and A. W. Sleight, *Am. Chem. Soc.* (1996) p.236

- [35] N. Duvauchelle, E. Bordes et al., *J. Solid State Chem.*, 137 (1998) 311-324
- [36] N. Duvauchelle, E. Bordes, *Catal. Letters.*, 57 (1999) 81-88
- [37] F. Trifirò, *Catal. Today*, 16 (1993) 91
- [38] K. Ait-Lachgar, M. Abon, J. C. Volta, *J. Catal.*, 171 (1997) 383-390
- [39] M. Bacchini, F. Cavani, F. Ghelfi, S. Ligi, S. Masetti, G. Mazzoni, F. Pierelli, F. Trifirò, *Atti del congresso "Icheap-5" Firenze 20-23/5/2001*, vol. I p. 117
- [40] U. Rodemerck, B. Kubias, H. W. Zanthoff, M. Baerns, *Appl. Catal.*, 153 (1997) 203
- [41] P. L. Gai, K. Kourtakis, *Science*, 267 (1995) 661
- [42] F. Cavani, S. Ligi, T. Monti, F. Pierelli, F. Trifirò, S. Albonetti, G. Mazzoni, *Catal. Today*, 61 (2000) 203
- [43] R. Mallada, S. Sajip, C. J. Kiely, M. Menéndez, J. Santamaría, *J. Catal.*, 196 (2000) 1
- [44] S. Mota, M. Abon, J. C. Volta, J. A. Dalmon, *J. Catal.*, 193 (2000) 308
- [45] F. Cavani, C. Cortelli, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, *DGMK Tagungsbericht*, 2004-3 (2004) 273
- [46] M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K. Kourtakis, P. Mills, J.J. Lerou, *J. Catal.*, 203 (2001) 495
- [47] H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, A. Liskowski, R. Schlögl, D.S. Su, *Topics Catal.*, 23, 99 (2003)
- [48] M. Hävecker, R.W. Mayer, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, E. Kleimenov, A. Liskowski, D.S. Su, R. Follath, F.G. Requejo, D.F. Ogletree, M. Salmeron, J.A. Lopez-Sanchez, J.K. Bartley, G.J. Hutchings, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B*, 107, 4587 (2003)
- [49] V.V. Gulians, S.A. Holmes, J.B. Benziger, P. Heaney, D. Yates, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 172, 265 (2001)
- [50] V.V. Gulians, *Catal. Today*, 51 (1999) 255
- [51] S. Holmes, L. Sartoni, A. Burrows, V. Martin, G.J. Hutchings, C. Kiely, J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 1709

- [52] P.S. Kuo, B.L. Yang, *J. Catal.*, 117 (1989) 301
- [53] A. Bertola, S. Cassarino, V. Nsunda, *US Patent 6,174,833* (2001) assigned to Pantochim.
- [54] G.J. Hutchings, *Appl. Catal.*, 72 (1991) 1
- [55] B.K. Hodnett, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (1985) 373
- [56] G.J. Hutchings, R. Higgins, *J. Catal.*, 162 (1996) 153
- [57] F. Cavani, F. Trifirò, in *Catalysis* vol 11, J.J. Spivey and S.K.
- [58] M. Abon, J.M. Herrmann, J.C. Volta, *Catal. Today*, 71 (2001) 121
- [59] S. Sajip, J.K. Bartley, A. Burrows, M.T. Sananes-Schulz, A. Tuel, J.C. Volta, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *New J. Chem.*, 25 (2001) 125
- [60] S. Sajip, J.K. Bartley, A. Burrows, C. Rhodes, J.C. Volta, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 2143
- [61] L. Cornaglia, S. Irusta, E.A. Lombardo, M.C. Durupty, J.C. Volta, *Catal. Today*, 78 (2003) 291
- [62] L.M. Cornaglia, C.R. Carrara, J.O. Petunchi, E.A. Lombardo, *Catal. Today*, 57 (2000) 313
- [63] L. Cornaglia, C. Carrara, J. Petunchi, E. Lombardo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 1727
- [64] V.V. Guliants, J.B. Benziger, S. Sundaresan, I.E. Wachs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 1721
- [65] A.M. Duarte de Farias, W. De A. Gonzalez, P.G. Pries de Oliveira, J.G. Eon, J.M. Herrmann, M. Aouine, S. Loidant, J.C. Volta, *J. Catal.*, 208 (2002) 238
- [66] P.G. Pries de Oliveira, J.G. Eon, M. Chavant, A.S. Riché, V. Martin, S. Caldarelli, J.C. Volta, *Catal. Today*, 57 (2000) 177
- [67] X. Wang, W. Nie, W. Ji, X. Guo, Q. Yan, Y. Chen, *Chem. Lett.*, 696 (2001)
- [68] X. Wang, L. Xu, X. Chen, W. Ji, Q. Yan, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A*, 206 (2003) 261
- [69] W. Ji, L. Xu, X. Wang, Z. Hu, Q. Yan, Y. Chen, *Catal. Today*, 74 (2002) 101

- [70] M. Fait, B. Kubias, H.J. Eberle, M. Estenfelder, U. Steinike, M. Schneider, *Catal. Lett.*, 68 (2000) 13
- [71] N. Hiyoshi, N. Yamamoto, N. Terao, T. Nakato, T. Okuhara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 1715
- [72] N. Yamamoto, N. Hiyoshi, T. Okuhara, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3882
- [73] N. Hiyoshi, N. Yamamoto, N. Ryumon, Y. Kamiya, T. Okuhara, *J. Catal.*, 221 (2004) 225
- [74] G.J. Hutchings, R. Olier, M.T. Sananes, J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82 (1994) 213
- [75] G.J. Hutchings, M.T. Sananes, S. Sajip, C.J. Kiely, A. Burrows, I.J. Ellison, J.C. Volta, *Catal. Today*, 33 (1997) 161
- [76] C. Bouchy, M.J. Ledoux, C. Crouzet, H. Baudouin, K. Kourtakis, J.J. Lerou, *WO 62,925* (2000)
- [77] M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K. Kourtakis, P. Mills, J.J. Lerou, *J. Catal.*, 203 (2001) 495
- [78] M.J. Ledoux, S. Hantzer, C. Pham-Huu, J. Guille, M.P. Desanaux, *J. Catal.*, 114 (1998) 176
- [79] R.A. Overbeek, P.A. Warringa, M.J.D. Crombag, L.M. Visser, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Appl. Catal. A*, 135 (1996) 209
- [80] J.H. Holles, C.J. Dillon, J.A. Labinger, M.E. Davis, *J. Catal.*, 218 (2003) 42
- [81] C.J. Dillon, J.H. Holles, R.J. Davis, J.A. Labinger, M.E. Davis, *J. Catal.*, 218 (2003) 54
- [82] C.J. Dillon, J.H. Holles, M.E. Davis, J.A. Labinger, *Catal. Today*, 81 (2003) 189
- [83] M. Alonso, M.J. Lorences, M.P. Pina, G.S. Patience, *Catal. Today*, 67 (2001) 151
- [84] E. Xue, J. Ross, *Catal. Today*, 61 (2000) 3
- [85] D.J. Thompson, I.M. Ciobîca, B.K. Hodnett, R.A. van Santen, M.O. Fanning, *Surface Science*, 547 (2003) 438
- [86] D.J. Thompson, M.O. Fanning, B.K. Hodnett, *J. Molec. Catal A*, 198 (2003) 125
- [87] D.J. Thompson, M.O. Fanning, B.K. Hodnett, *J. Molec. Catal A*, 206 (2003) 435

- [88] D.J. Thompson, I.M. Ciobîca, B.K. Hodnett, R.A. van Santen, M.O. Fanning, *Catal. Today*, 91 (2004) 177
- [89] F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal.*, 157 (1997) 195
- [90] M. Trchova, P. Capkova, P. Matejka, K. Melanova, L. Benes, E. Uhlírova *J. of Solid State Chemistry* 148 (1999) 197-204
- [91] F. Folco, "Ruolo del supporto in catalizzatori a base V/P/O per l'ossidazione di n-butano ad anidride maleica", Tesi di laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, A.A. 2008-2009
- [92] F. Girgsdies, M. Schneider, A. Bruckner, T. Ressler, R. Schlogl *J. of Solid State Chemistry* 11 (2009) 1258-1264
- [93] F. Girgsdies, M. Schneider, A. Brückner, T. Ressler, R. Schlögl, *Solid State Sciences* ,11 (2009) 1258-1264.
- [94] F. Pierelli "Catalizzatori per ossidazione di n-butano e n-pentano ad anidride maleica e ftalica". Tesi di dottorato in Chimica Industriale, Università degli studi di Bologna.
- [95] A.L. Garcia-Ponce, L. Moreno-Real, A. Jimenez-Lopez, *Inorganic Chemistry*, Vol. 27, No 19,1988.
- [96] G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis and G. Ricchiaroli, *Catal. Today*, 32 (1996) 1330
- [97] G. Calestani, F. Cavani, A. Duran, G. Mazzoni, G. Stefani, F. Trifirò and P. Venturoli in "Science and Technology in Catalysis 1994" Kodansha, 1995, p.179
- [98] F. Cavani, A. Colombo, F. Giuntoli, E. Gobbi, F. Trifirò and P. Vazquez, *Catal. Today*, 32 (1996) 125
- [99] V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch and V. M. Belousov, *Appl. Catal.*, 96 (1993) 135
- [100] G.J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier, J.C. Volta, *Nature*, 368 (1994) 41
- [101] M. Abon, K. Béré, A. Tuel, P. Delichere, *J. Catal.*, 156 (1995) 28
- [102] K. Ait-Lachgar, M. Abon, J.C. Volta, *J. Catal.*, 171 (1997) 383
- [103] K. Ait-Lachgar, A. Tuel, M. Brun, J.M. Herrmann, J.M. Krafft, J.R. Martin, J.C. Volta, *J. Catal.*, 177 (1998) 224

- [104] G.J. Hutchings, C.J. Kiely, M.T. Sananes-Schulz, A. Burrows, J.C. Volta, *Catal. Today*, 40 (1998) 273
- [105] P.L. Gai, K. Kourtakis, *Science*, 267 (1995) 661
- [106] P.L. Gai, K. Kortakis, D.R. Coulson, G.C. Sonnichsen, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 9916
- [107] P.L. Gai, *Topics Catal.*, 8 (1999) 97
- [108] F. Cavani, S. Ligi, T. Monti, F. Pierelli, F. Trifirò, S. Albonetti, G. Mazzoni, *Catal. Today*, 61 (2000) 203
- [109] P. A. Agaskar, L. De Caul and R. K. Grasselli, *Catal. Lett.*, 23 (1994) 339
- [110] G. Centi, G. Fornasari and F. Trifirò, *J. Catal.* , 89 (1984) 44
- [111] S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifirò, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, (1996) 413
- [112] G. Centi and F. Trifirò, *Catal. Today*, 3 (1988) 151
- [113] Z.Y. Xue, G.L. Schrader, *J. Catal*, 184 (1999) 87
- [114] Chernorukov, N. G.; Egorov, M. P.; Mochalova, I. R. *Zh. Neorg. Khim.*1978, 23,2934

APPENDICE

| VOHPO₄·0,5H₂O | | | (VO)₂P₂O₇ | | |
|--|-----------|------------|---|-----------|------------|
| d | 2θ | I/I | d | 2θ | I/I |
| 5,72 | 15,5 | 100 | 3,87 | 23,0 | 100 |
| 4,53 | 19,6 | 40 | 3,14 | 28,4 | 100 |
| 2,94 | 30,4 | 40 | 2,98 | 30,0 | 60 |
| 3,30 | 27,0 | 30 | 2,66 | 33,7 | 60 |
| 2,66 | 33,7 | 30 | 2,44 | 36,8 | 60 |
| 3,68 | 24,2 | 20 | 2,08 | 43,5 | 60 |
| 3,12 | 28,6 | 20 | 1,57 | 58,8 | 60 |
| 2,80 | 31,9 | 10 | 1,46 | 63,7 | 60 |

*Tab. A.1 Righe di diffrazione, intensità e piani cristallini
del VOHPO₄·0,5H₂O e del (VO)₂P₂O₇*

| δVOPO₄ | | | | α_{II}-VOPO₄ | | | |
|--------------------------|-----------|------------|------------|--|-----------|------------|------------|
| d | 2θ | I/I | hkl | d | 2θ | I/I | Hkl |
| 4,53 | 19,58 | 24 | 002 | 4,42 | 20,1 | 64 | 001 |
| 4,02 | 22,08 | 100 | 111 | 3,56 | 25,0 | 100 | 101 |
| 3,68 | 24,16 | 36 | 012 | 3,06 | 29,1 | 47 | 111 |
| 3,12 | 28,55 | 85 | 020 | 3,00 | 29,8 | 24 | 200 |
| 2,95 | 30,26 | 19 | 021 | 2,21 | 40,7 | 38 | 002 |
| 2,57 | 34,78 | 13 | 022 | 1,96 | 46,2 | 31 | 112 |
| 2,18 | 41,46 | 8 | 104 | 1,90 | 47,9 | 5 | 310 |
| 2,13 | 42,46 | 11 | - | 1,82 | 50,0 | 8 | 301 |

*Tab. A.2 Righe di diffrazione, intensità e piani cristallini
di δVOPO₄ e α_{II}-VOPO₄*

| Fasi | Zona >1200 (str P-O in (PO ₂) _n) | Zona 1200- 1100 | Zona 1100-1000 (V-O-P stretch | Zona 1000-900 (P-O stretch as) | Zona 900-400 |
|--|--|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| (VO) ₂ P ₂ O ₇ | | 1190w,1135w, 1109w | | 930s, 920s | 797vw, 457vw, 391vw, 274w, 258w, 193vw, 112vw |
| (VO)HPO ₄ ·0.5H ₂ O | | 1155m, 1110m | 1009w | 985vs, 915 | 517vw, 466w, 342m, 289w |
| VOHPO ₄ ·H ₂ O | | | 1002w | 983w | 888vs, 342w, 297m br, 244m br |
| β VOHPO ₄ ·2H ₂ O | | 1121m, | 1037w | 969s, 927m sh | 284m |
| α VOHPO ₄ ·2H ₂ O | | 1135w, 1117w | 1048m br | 930sh, 913vs | 360w, 320w, 289m, 231m, 199w |
| VOHPO ₄ ·4H ₂ O | | | 1084vs, 1055s, | 998vs, 982vs | 509s, 402m, 321s, 266vs, 215w, 192w, 166w |
| VO(H ₂ PO ₄) ₂ | | 1151m br | | 935vs, 900m sh | 575m, 224m, 141m |
| VO(PO ₃) ₂ | 1271m, 1255s, 1216s | 1109w | 1065w | 957vs | 692m, 459w, 397w, 345w, 259w, 222w, 207w, 187w, 130w |
| V(PO ₃) ₃ | 1229s, 1215s | 1180m, 1127w | 1070w, 1020w | | 669s, 503m, 420m, 395m, 368w, 354w, 292w, 275w, 244m sh, 237m, 172w, 156w, 131w |
| VOPO ₄ ·2H ₂ O | | | 1039s | 988m, 952vs | 658w, 542s, 451w, 281m, 198w, 146w |
| α _i -VOPO ₄ | | 1143w | 1038s | 965m, 944m, 928vs, 905w | 663w, 579s, 541s, 458m, 433w, 302m, 291m, 198m, 171m |
| α _{ii} -VOPO ₄ | | | 1091s | 993s, 979m, 945vs | 650vw, 619w, 587w, 466m, 433m, 399m |
| δ-VOPO ₄ | 1200vw | | 1090m, 1075m, 1020m | 977w, 936s | 655w, 590m, 482w, 444vw |
| β-VOPO ₄ | | 1110vw | 1075s | 997m, 986vs | 892s, 804vw, 782vw, 741vw, 656m, 599m, 435s, |

| | | | | | 368m |
|-------------------------------|--|----------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| Fasi | Zona >1200 (str P-O in (PO ₂) _n) | Zona 1200- 1100 | Zona 1100-1000 (V-O-P stretch | Zona 1000-900 (P-O stretch as) | Zona 900-400 |
| γ VOPO ₄ | | 1188w | 1096s,1040s, 1022m | 996w, 958m, 951vs | 656s, 638w, 596s, 556w, 454m, 390s |
| V ₂ O ₅ | | | | 995 | 704, 530, 480, 405, 303, 284 |

Tab. A.3 *Tabella delle bande Raman delle varie fasi V/P/O*