

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Nuovi catalizzatori e processi per la produzione
industriale di anidride maleica**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Mattia Melloni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott.sa Giulia Pavarelli

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

Sommario

1 Scopo del lavoro	1
2 Introduzione	3
2.1 Anidride maleica: caratteristiche chimico-fisiche, produzione e utilizzi.....	3
2.1.1 Caratteristiche chimico-fisiche	3
2.1.2 Produzione industriale dell'anidride maleica.....	4
2.1.3 Utilizzi dell'anidride maleica ²	12
2.2 Sistema catalitico	14
2.2.1 Sintesi del catalizzatore.....	14
2.2.1.1 Sintesi del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	14
2.2.1.2 Trattamento termico del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	17
2.2.1.3 Attivazione in ambiente di reazione.....	18
2.2.2 Meccanismo di trasformazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	19
2.2.3 Forme cristalline del pirofosfato di vanadile	25
2.2.4 Influenza del rapporto P/V	26
2.2.5 Influenza dello stato di ossidazione medio del vanadio sulle prestazioni catalitiche di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	30
2.2.6 Influenza della composizione del gas alimentato sulle caratteristiche e sulle prestazioni catalitiche di $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	32
2.2.7 Sviluppi per migliorare il sistema catalitico	36
2.2.7.1 Aggiunta di dopanti.....	37
2.2.7.2 Sistemi supportati.....	38
2.2.7.3 Utilizzo di reattori a membrana.....	39
2.2.8 Nuovi sistemi catalitici.....	40
2.2.8.1 Fasi $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\alpha\text{-VOPO}_4$	40
2.2.8.2 Catalizzatori a base di VPP drogati con Niobio.....	43
2.2.9 Catalizzatori industriali: A e X	44
2.3 Meccanismo e schema di reazione.....	45
2.3.1 Meccanismo di reazione.....	45
2.3.2 Schema di reazione	47
2.3.3 Natura dei siti attivi.....	49

2.4 Reagenti alternativi per la sintesi di anidride maleica.....	53
2.4.1 1-butanol: caratteristiche chimico-fisiche, produzione ed utilizzi.....	54
2.4.2 Schema di reazione ipotetico per la sintesi di anidride maleica da 1-butanol..	57
2.4.3 Possibili configurazioni reattoristiche per la produzione di anidride maleica a partire da 1-butanol.....	58
2.4.4 Disidratazione di 1-butanol a buteni.....	60
2.4.4.1 Poliossometallati con struttura di tipo Keggin.....	63
3 Parte sperimentale.....	67
3.1 Prove di reattività in microreattore.....	67
3.1.1 Impianto di laboratorio	67
3.1.2 Sistema di analisi	70
3.1.3 Elaborazione dei dati catalitici	72
3.2 Caratterizzazione catalizzatori.....	72
3.2.1 Spettroscopia Raman	72
3.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD).....	73
3.2.3 Analisi di area superficiale specifica (BET).....	73
3.2.4 Spettrometria di massa.....	74
4 Risultati e discussione	75
4.1 Reattività da 1-butanol con catalizzatori a base di poliossometallati di tipo Keggin supportati	75
4.1.1 Sistemi catalitici studiati.....	76
4.1.2 Prove di reattività catalitica	76
4.1.2.1 Prove di reattività in funzione della temperatura.....	78
4.1.2.2 Prove di reattività condotte in funzione del tempo (a T costante).....	84
4.2 Reattività da n-butano con catalizzatori industriali: A e X	87
4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	88
4.2.1.1 Analisi diffrattometriche a raggi X.....	88
4.2.1.2 Misure di area superficiale.....	89
4.2.2 Effetto della concentrazione di n-butano per i catalizzatori A e X	89
4.2.2.1 Prove di reattività catalitica: catalizzatore A	90
4.2.2.2 Prove di reattività catalitica: X	98
4.2.2.3 Prestazioni catalitiche: confronto A e X.....	101

4.2.3 Studio dello schema di reazione per la sintesi di anidride maleica da n-butano	105
5 Conclusioni	109
6 Bibliografia	114

1

Scopo del lavoro

Attualmente, la produzione industriale di anidride maleica (AM) avviene principalmente attraverso reazione di ossidazione selettiva di n-butano, mediante l'utilizzo di catalizzatori a base di ossidi misti di vanadio e fosforo, in particolare il pirofosfato di vanadile (VPP) che ha formula chimica $(VO)_2P_2O_7$.

Allo stesso tempo però, la necessità di sviluppare nuovi processi per la sintesi di molecole piattaforma a partire da fonti rinnovabili, ha portato a sviluppare un processo di produzione di AM a partire da 1-butanolo; questo può essere definito un esempio di bioraffineria integrata, in quanto permette la coesistenza di processi biotecnologici e chimici a partire da materie prime di tipo rinnovabile.

Lo studio condotto nel seguente lavoro di tesi, prenderà in considerazione aspetti relativi ad entrambi i processi di produzione di AM: sintesi a partire da n-butano, sintesi a partire da 1-butanolo.

Per quanto riguarda l'utilizzo di 1-butanolo, ci si concentrerà sullo studio della prima fase della reazione di sintesi di AM, ossia la disidratazione di 1-butanolo a dare buteni, primi intermedi nella reazione di sintesi della AM, mediante l'utilizzo di catalizzatori a base di composti poliossometallati di tipo Keggin supportati a diversa composizione; in particolare, l'obiettivo del lavoro sarà stabilire, mediante prove di reattività catalitica, se questi *cluster* possono essere usati come sistemi catalitici nella sintesi in esame ed eventualmente, valutare l'effetto che la diversa composizione del sistema ha sulle prestazioni catalitiche, a parità di condizioni operative.

Per quello che è invece il processo industriale attuale, ossia la sintesi a partire da n-butano, si studieranno e confronteranno le prestazioni di due sistemi catalitici che vengono comunemente utilizzati in impianto industriale, con lo scopo di ottenere, in laboratorio, informazioni utili al miglioramento del processo industriale stesso. In particolare, i due sistemi catalitici studiati (che chiameremo catalizzatore A e catalizzatore X per motivi di segretezza), entrambi sintetizzati da Polynt S.p.A., si

differenziano per la composizione; nello specifico gli studi che saranno condotti valuteranno l'effetto che il variare delle condizioni operative ha sulle prestazioni catalitiche: l'effetto della variazione dell'area superficiale, l'effetto della variazione della concentrazione di n-butano alimentato, l'effetto della co-alimentazione di H₂O vapore alla miscela di reazione n-butano/aria.

Infine sarà condotto uno studio sullo schema di reazione per la sintesi di AM a partire da n-butano mediante l'utilizzo del catalizzatore A al variare del tempo di contatto; l'obiettivo sarà quello di isolare ed identificare gli intermedi di reazione, in modo da comprendere meglio la reazione stessa e migliorare così le caratteristiche del sistema catalitico.

2

Introduzione

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

Il mercato delle anidridi è in continua espansione a livello mondiale, grazie al sempre maggior consumo dei loro derivati e dei loro più svariati impieghi. In particolare, le anidridi più richieste sono l'anidride maleica (AM) e l'anidride ftalica (AF); per quanto riguarda nello specifico l'anidride maleica (fig.2.1), nel corso del 2010 sono state utilizzate circa 1,7 Mtonn a livello mondiale, di cui circa il 65% prodotte a partire da n-butano mentre la restante parte a partire da benzene. Il consumo di anidride maleica è cresciuto del 5,7% nel 2010, mentre si prevede una crescita media del 5,6% l'anno per il quinquennio 2010-2015 e del 3,5% per il quinquennio successivo¹.

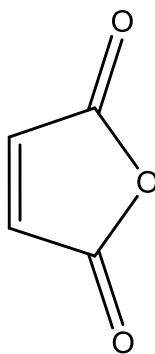


Fig. 2.1 Anidride Maleica.

2.1.1 Caratteristiche chimico-fisiche

L'anidride maleica è un composto organico con formula bruta $C_4H_2O_3$, che a temperatura ambiente si presenta come un solido bianco dal caratteristico odore acre; le principali proprietà chimico-fisiche sono riportate di seguito nella tabella 2.1.

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

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

2.1.2 Produzione industriale dell'anidride maleica

La produzione di AM a livello industriale è storicamente realizzata attraverso due processi: il primo condotto a partire da benzene, ancora oggi utilizzato in paesi asiatici come la Cina; il secondo, divenuto primo in importanza, a partire da n-butano.

Quest'ultimo processo fu sviluppato dagli anni '70 grazie agli studi del gruppo di ricerca guidato dal professor Trifirò e ,ad oggi, rappresenta la via di sintesi principale per la produzione mondiale di AM.

La reazione di ossidazione selettiva del benzene² (vedi figura 2.2) viene condotta in fase gas ad una temperatura di 400-450°C in reattori a letto fisso a fascio tubiero, utilizzando un catalizzatore la cui fase attiva è un ossido misto di V₂O₅ e MoO₃ supportato su un materiale inerte, così da permettere una migliore rimozione del calore.

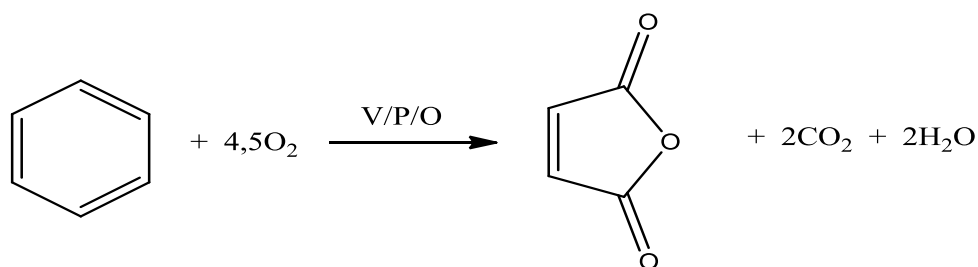


Fig. 2.2 Reazione di ossidazione selettiva del benzene a AM.

Questa reazione di ossidazione, così come le reazioni non desiderate di ossidazione totale, sono fortemente esotermiche e possono generare hot spot di 350-400°C sulla superficie del catalizzatore; durante il processo la quantità di calore prodotta è di circa 27MJ per tonnellata di benzene convertito, che corrisponde a quasi 10 tonnellate di vapore saturo. Il sistema di raffreddamento è costituito da una miscela di sali fusi circolante attorno ai tubi del reattore, che a sua volta viene raffreddata con acqua in un secondo scambiatore di calore. Il principale vantaggio di questo processo è rappresentato dalla quasi totale conversione del benzene (si arriva al 96%, il benzene non reagito è recuperato attraverso un sistema di adsorbimento e riutilizzato, in modo da rientrare nel limite di legge di 5mg/m³ per i gas di scarico), insieme ad una selettività a AM pari al 73%.

La reazione di ossidazione selettiva di n-butano⁴ (vedi figura 2.3) viene invece condotta in fase gas ad una temperatura di 400°C, utilizzando come catalizzatore pirofosfato di vanadile (VO)₂P₂O₇. Questo sistema catalitico è specifico per la reazione ed è altamente selettivo: esso è costituito da ossidi misti di fosforo e vanadio (IV) e può contenere eventuali elementi droganti, fasi cristalline diverse dalla principale e, inoltre, può essere caratterizzato da significative differenze morfologiche, a seconda del metodo utilizzato per la sua sintesi.

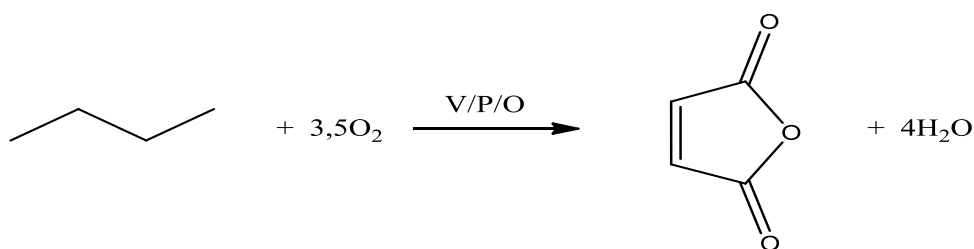


Fig. 2.3 Reazione di ossidazione selettiva di n-butano a AM.

I vantaggi che hanno imposto il processo di ossidazione selettiva di n-butano come valida alternativa al benzene sono legati a:

- 1) la maggior disponibilità di n-butano che, essendo ottenuto prevalentemente dal gas naturale o dallo *steam-cracking* del petrolio, ha anche un minor costo;
- 2) la miglior efficienza atomica, visto che il n-butano possiede quattro atomi di carbonio mentre il benzene sei, perciò per ogni molecola di benzene reagita, due atomi di carbonio vengono convertiti in CO₂ ;
- 3) la maggior sicurezza ed il minor impatto ambientale, in quanto il benzene è un accertato cancerogeno;
- 4) la minor esotermicità della reazione, che permette una riduzione dei costi relativi alla rimozione del calore di reazione e una minor presenza di *hot spots* sulla superficie del catalizzatore;
- 5) il minor costo di separazione e/o purificazione a valle del reattore, dovuto alla produzione di sottoprodotti pesanti nella reattività da benzene, come anidride ftalica o benzochinone.

Però come tutti i processi di ossidazione selettiva di alcani, anche la produzione di AM a partire da n-butano presenta alcuni svantaggi:

- 1) la formazione di elevate quantità dei prodotti di ossidazione totale, CO e CO₂, cineticamente e termodinamicamente favoriti, motivo per cui la conversione di n-butano non deve superare l'80%;
- 2) l'esotermicità della reazione, che richiede un'efficace rimozione del calore di reazione per evitare il *run-away*;
- 3) la sicurezza del processo, che impone di evitare la formazione di miscele infiammabili nell'impianto di produzione, operando sempre al di fuori della campana di infiammabilità per la miscela ossidante-butano, illustrata in figura 2.4⁵.

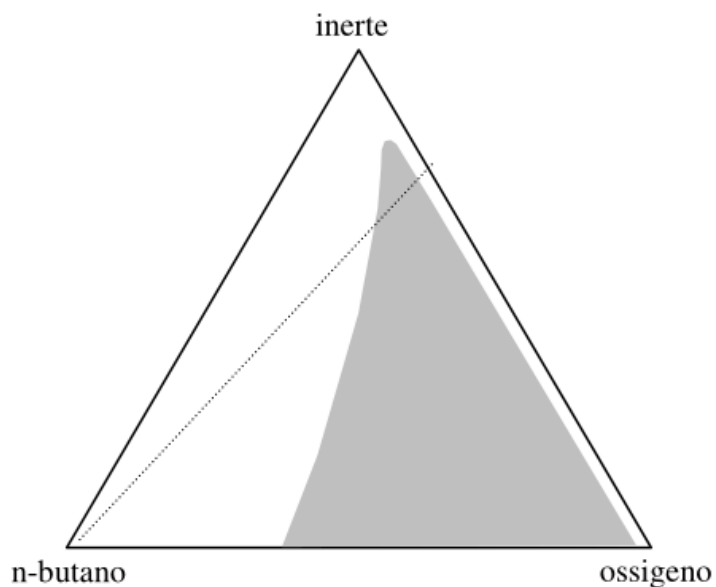


Fig. 2.4 Campana di infiammabilità⁵.

Per la produzione industriale di AM da n-butano esistono diverse configurazioni reattoristiche:

- 1) reattore a letto fisso;
- 2) reattore a letto fluido;
- 3) reattore a letto trascinato.

Nella tabella 2.2 di seguito 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
Scientific Design	Letto fisso	Acquoso
Monsanto	Letto fisso	Anidro
DuPont	Letto trasportato (CFBR)	Acquoso
Sohio-UCB	Letto fluido	Acquoso

Tabella 2.2 Tecnologie industriali per la produzione di AM.

1) Processo a letto fisso: si utilizza un reattore multi tubolare, analogo a quello usato per l'ossidazione selettiva del benzene, in cui viene caricato il catalizzatore, generalmente in forma di pellets cilindrici; l'alimentazione è costituita da una miscela gassosa in cui la concentrazione di n-butano non deve superare il limite inferiore di infiammabilità (pari a 1,85% molare in aria, vedi figura 2.4), anche se in alcuni casi si può arrivare fino ad una concentrazione di n-butano pari a 2%, andando però a migliorare l'efficienza del sistema di smaltimento del calore (cosa non facile in reattori a letto fisso). In uscita dal reattore il recupero di AM dalla miscela di reazione è effettuato in due modi diversi:

- adsorbimento in acqua con successiva idrolisi di AM ad acido maleico; in seguito l'acido maleico è disidratato facendo evaporare l'acqua in un bollitore senza mai superare i 130°C per evitare la reazione di isomerizzazione ad acido fumarico. Infine AM grezza è raffinata mediante una distillazione sotto vuoto;
- adsorbimento in solvente organico, in genere esteri dell'o-xilene oppure 2-etil-esil ftalato, con un recupero di AM pari al 98% senza formazione di quantità considerevoli di acido fumarico.

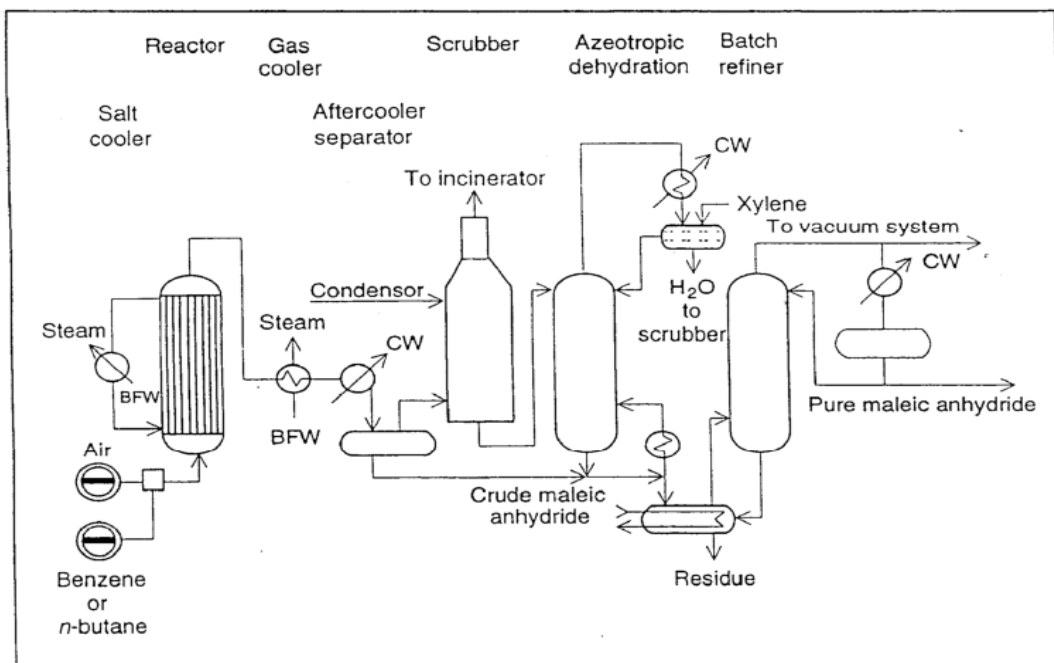


Fig.2.5 Flow sheet semplificato dell'impianto Denka-Scientific Design.

Un esempio di tecnologia a letto fisso è il processo Denka-Scientific Design (vedi figura 2.5) messo a punto nel 1980. Il reattore opera ad una temperatura di 390-400°C, alimentato con una concentrazione di n-butano pari ad 1,7% molare in aria; il recupero di AM grezza avviene mediante adsorbimento in acqua, con successiva distillazione azeotropica (con o-xilene) per ottenere AM pura. Le prestazioni indicano una conversione di n-butano dell'83% e resa in AM del 54%.

2) Processi a letto fluido: diversi sono i vantaggi di questo tipo di tecnologia rispetto al letto fisso:

- dissipazione ottimale del calore che comporta un profilo termico uniforme, con riduzione degli *hot spots* sulla superficie del catalizzatore e minimizzazione della formazione di sottoprodotti;
- possibilità di lavorare all'interno della campana di infiammabilità, ossia con alta concentrazione di n-butano portando ad un notevole aumento della produttività, grazie all'efficace barriera che il letto fluido rappresenta nei confronti della propagazione di onde esplosive innescate dall'accensione della miscela di reazione.

A fronte di questi vantaggi, la tecnologia a letto fluido presenta però anche degli inconvenienti legati agli stress meccanici, quali abrasioni ed erosioni, che il catalizzatore subisce nel reattore, arrivando alla rottura delle particelle del catalizzatore fino al limite del trascinamento del letto catalitico; inoltre si può avere una diminuzione della selettività in AM a causa di fenomeni di *back-mixing*, per cui una frazione del prodotto rimane nel reattore un tempo superiore alla media reagendo ulteriormente e dando prodotti di ossidazione totale. Per migliorare le proprietà meccaniche del catalizzatore ed aumentarne così la resistenza all'attrito sono possibili diverse tecniche: impregnazione della fase attiva su un supporto o su una matrice inerte, addizione di additivi al precursore, incapsulazione della fase attiva in una struttura di silice.

Uno dei processi più avanzati che si basa sull'utilizzo della tecnologia a letto fluido è il processo ALMA (Alusuisse Italia-Lummus Crest) (vedi figura 2.6). Il catalizzatore

utilizzato è in forma di microsferi non supportate, preparato attraverso il metodo dello *spray drying* con l'aggiunta di piccole quantità di additivi per migliorarne le proprietà meccaniche; l'alimentazione presenta una concentrazione di n-butano pari al 4% molare in aria. La miscela di reazione in uscita dal reattore subisce prima la separazione del catalizzatore poi, dopo essere stata raffreddata a 200°C, viene filtrata per rimuovere le particelle più fini. Il recupero di AM grezza avviene mediante l'utilizzo di un solvente organico non aromatico (estere ciclico alifatico), in modo da non far condensare l'acqua, mentre i composti organici gassosi (*light ends*) e il butano non convertito vengono bruciati in un inceneritore con conseguente produzione di vapore. Le prestazioni indicano una conversione di n-butano dell'80-85% e resa in AM superiore al 50%.

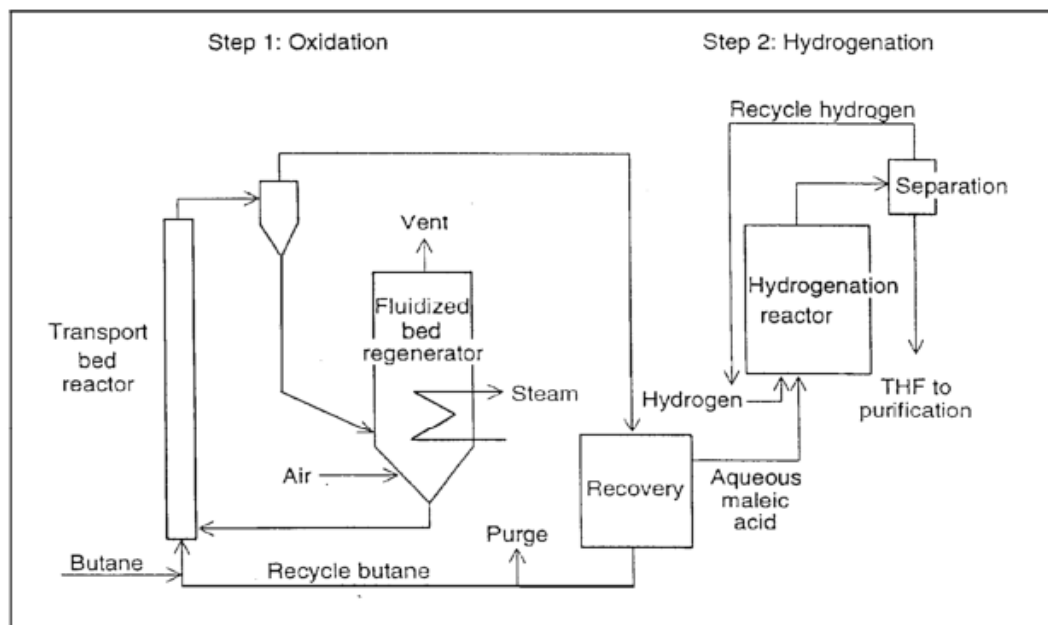


Fig.2.6 Flow sheet semplificato dell'impianto ALMA.

- 3) Processo a letto trasportato: questa tecnologia, sviluppata congiuntamente da Monsanto e DuPont (vedi figura 2.7) per la produzione di tetraidrofurano (THF) ed in cui AM è un intermedio, oggi non è più utilizzata.

L'impianto presenta due reattori: nel primo, dove si trova il catalizzatore attivo (nella forma ossidata), avviene la reazione vera e propria, con produzione di AM, mentre nel secondo si rigenera (ri-ossidazione) il catalizzatore spento, mediante ossigeno atmosferico, che poi viene reintrodotta nel primo reattore assieme al n-butano. Il recupero di AM avviene facendo gorgogliare la corrente gassosa uscente dal primo reattore in acqua; l'acido maleico acquoso così ottenuto è poi

ridotto a THF nel reattore di idrogenazione. Il vantaggio di questa tecnologia consiste nell'assenza di ossigeno atmosferico dall'alimentazione al primo reattore cosicché, evitando la formazione di miscele infiammabili, è possibile lavorare con concentrazioni di n-butano più elevate ed avere così una produttività maggiore. È però necessario utilizzare catalizzatori resistenti all'attrito, nello specifico, preparati attraverso il rivestimento della fase attiva con silice, la quale forma una struttura porosa che conferisce alta resistenza meccanica senza causare una diminuzione di selettività. Le prestazioni indicano una conversione di n-butano del 50%, resa e selettività in AM rispettivamente del 37,5% e del 75%.

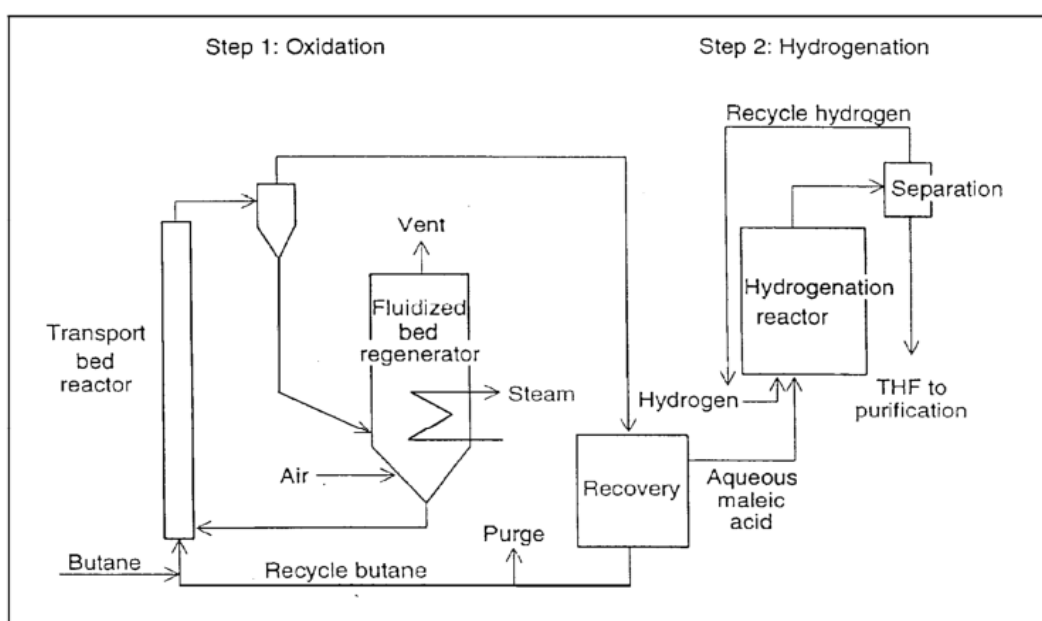


Fig.2.7 Flow sheet semplificato dell'impianto Monsanto-DuPont.

Confrontando il consumo energetico relativo al processo di produzione di AM da n-butano per le due tecnologie principali (vedi figura 2.8), includendo anche i consumi di energia relative all'alimentazione in un sistema di scambio di calore ottimizzato attraverso la *pinch analysis*⁶, quello che si può concludere è che complessivamente la tecnologia a letto fluido è quella che presenta l'efficienza maggiore.

Infatti, a fronte del maggior consumo nella fase di alimentazione di n-butano (a causa dei fenomeni di *back-mixing* che causano una diminuzione della selettività a AM) si ha un sistema di recupero del calore di reazione più efficiente, con produzione di vapore ad alta pressione.

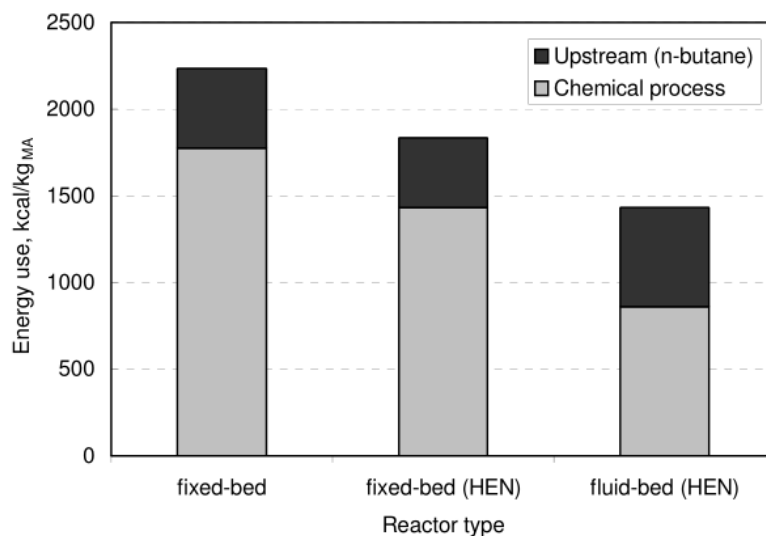


Fig.2.8 Confronto del consumo di energia tra diversi reattori per la produzione di AM da n-butano.

Inoltre, poiché con il letto fluido è possibile operare all'interno della campana di infiammabilità in condizioni più ricche di n-butano (oltre il 5% molare), si ha una produttività più elevata ed un minor costo del trattamento delle correnti in uscita dal reattore, essendo queste più concentrate.

2.1.3 Utilizzi dell'anidride maleica²

Dal punto di vista delle proprietà chimiche la AM è una molecola polifunzionale, avendo due gruppi carbossilici ed un doppio legame; per questo viene utilizzata come monomero per la produzione di resine poliestere insature (usate poi per ottenere plastiche termoindurenti) oppure di resine alchidiche modificate, particolare classe di leganti nell'industria delle vernici (vedi figura 2.9).

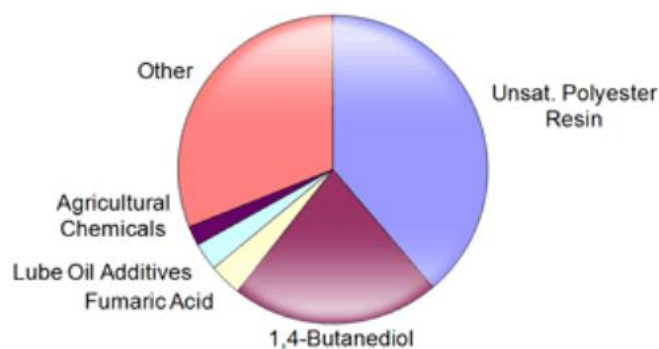


Fig.2.9 Consumo mondiale di AM (2010)¹.

La AM è utilizzata anche come intermedio per produrre altre molecole di rilevanza industriale. La AM può essere condensata con il butadiene, attraverso una reazione di tipo Diels-Alder, formando l'anidride cis-1,2,3,6-tetraidroftalica, che successivamente viene idrogenata ad anidride esaidroftalica (vedi figura 2.10); quest'ultima insieme all'anidride metil-esaidroftalica, ottenuta dalla AM sempre attraverso condensazione Diels-Alder con isoprene, sono utilizzate come agenti vulcanizzanti e come indurenti di resine epossidiche.

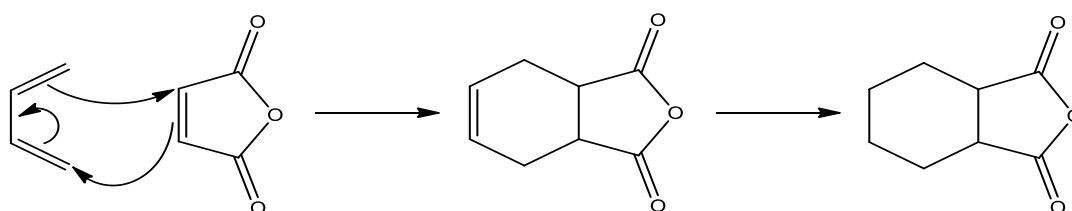


Fig.2.10 Schema della reazione di Dies-Alder tra butadiene e AM.

Inoltre, la AM può essere idrolizzata per produrre acido maleico e acido fumarico (vedi figura 2.11), entrambi impiegati nell'industria alimentare come additivi per regolare il sapore acido; l'acido fumarico è anche impiegato in medicina nella cura della psoriasi o come intermedio per la sintesi dell'acido tartarico. La AM può essere anche idrogenata selettivamente a dare anidride succinica, a sua volta idrolizzata ad acido succinico, poi convertito in γ -butirrolattone (GBL), tetraidrofurano (THF) e 1,4-butandiolo (BDO) (vedi sempre figura 2.11).

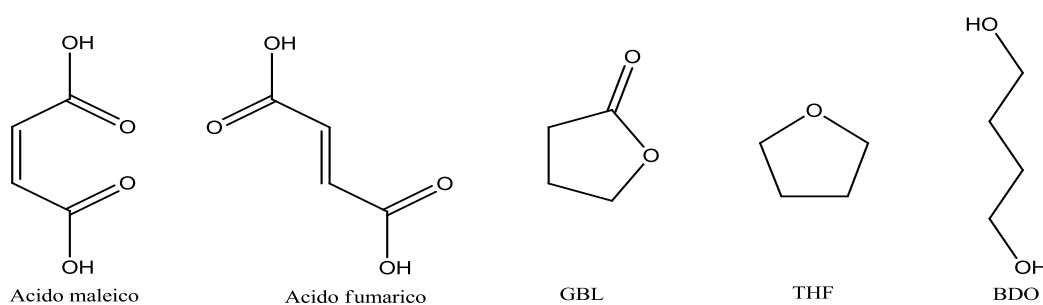


Fig.2.11 Strutture di acido maleico, acido fumarico, γ -butirrolattone, tetraidrofurano, 1,4butandiolo.

Nella chimica fine la AM è utilizzata nella produzione di acido aspartico, punto di partenza per l'aspartame. Altri prodotti finiti derivanti dalla AM sono: copolimeri (ad esempio AM-stirene e AM-acido acrilico), vernici, oli lubrificanti, pesticidi ed erbicidi selettivi.

2.2 Sistema catalitico

Nel processo industriale di produzione di AM da n-butano il ruolo chiave è rappresentato dal sistema catalitico utilizzato, costituito da una miscela di ossidi di vanadio e fosforo (V/P/O)^{4, 7, 8, 9}.

2.2.1 Sintesi del catalizzatore

La preparazione di questo sistema catalitico può essere eseguita attraverso metodi diversi, che seguono però tutti lo schema seguente:

- 1) sintesi del precursore della fase attiva, l'ortofosfato acido di vanadile emiidrato $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (specie di V^{4+});
- 2) decomposizione termica del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, con perdita parziale o totale dell'acqua di idratazione, formazione di nuove fasi ed eliminazione delle impurezze presenti sulla superficie del precursore (ioni Cl^- e/o composti organici);
- 3) formatura del catalizzatore, in modo da fornire le proprietà meccaniche adeguate a seconda del tipo di tecnologia reattoristica utilizzata (letto fisso, fluido o trasportato);
- 4) attivazione all'interno del reattore, fino ad ottenere prestazioni catalitiche ottimali e costanti; durante questa fase si manifestano trasformazioni morfologiche, ricristallizzazioni, creazione o eliminazione di difetti strutturali, eventuale avvelenamento selettivo da parte di composti alto bollenti.

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

Attualmente, come indicato in letteratura, sono conosciute tre metodologie per la sintesi del precursore; queste presentano in comune l'utilizzo di V_2O_5 (specie di V^{5+}) e H_3PO_4 in presenza di un agente riducente:

1) Metodo di sintesi in mezzo acquoso (VPA) schematizzato nella figura 2.12¹⁰

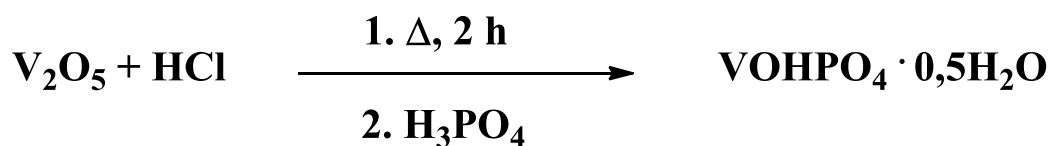


Fig.2.12 Schema del metodo VPA.

Il metodo VPA di sintesi del precursore avviene attraverso i seguenti stadi:

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

2) Metodo di sintesi in mezzo organico (VPO) schematizzato nella figura 2.13

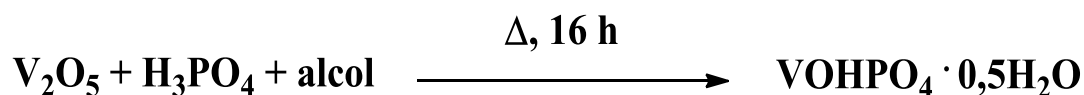


Fig.2.13 Schema del metodo VPO.

Il metodo VPO di sintesi del precursore avviene attraverso i seguenti stadi:

- solubilizzazione di V_2O_5 in un alcol (generalmente isobutanolo o una miscela di alcoli) sotto forma di alcolati di vanadio o di VOCl_3 se si utilizza HCl come riducente¹³;
- riduzione in fase liquida dell'alcolato a dare V_2O_4 solido, attraverso l'utilizzo di composti organici (l'alcol stesso usato come solvente o un altro alcol più reattivo come l'alcol benzilico, che si ossidano a dare chetoni o aldeidi), oppure utilizzando un riducente inorganico come HCl;

- addizione di H_3PO_4 , che reagisce superficialmente con V_2O_4 formando il precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ all'interfaccia liquido-solido;
- separazione del precursore mediante filtrazione, centrifugazione, decantazione ed evaporazione, o per estrazione del solvente con un solvente più volatile, seguita poi da distillazione sottovuoto; in alternativa il precursore può essere lavato con acqua in modo da separare lo strato acquoso da quello organico, recuperando poi il precursore tramite essiccamento.

3) Metodo di sintesi per riduzione di fosfato di vanadile diidrato, $\text{VOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in mezzo organico (VPD), schematizzato nella figura 2.14

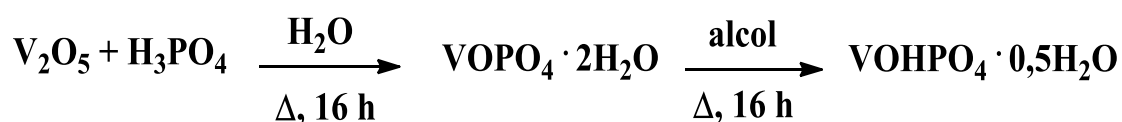


Fig.2.14 Schema del metodo VPD.

Il metodo VPD di sintesi del precursore avviene attraverso i seguenti stadi:

- formazione del fosfato di vanadile diidrato ($\text{VOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) per addizione di H_3PO_4 ad V_2O_5 in ambiente acquoso;
- addizione di un riducente organico al fosfato di vanadile diidrato, con formazione del precursore.

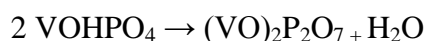
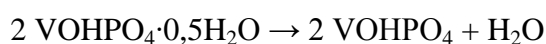
Confrontando i precursori ottenuti con i tre metodi di sintesi differenti quello che si osserva è che: il $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ sintetizzato con il metodo VPA presenta una morfologia a “lamelle” di un certo spessore, il che comporta bassi valori di area superficiale ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$) e talvolta anche la presenza di una fase impura $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Il $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ sintetizzato con il metodo VPO presenta una morfologia a “lamelle” più sottili, il che porta ad avere valori di area superficiale più elevati ma soprattutto rende difettiva la struttura del precursore, condizione necessaria per avere migliori prestazioni catalitiche, dovuto alla presenza di molecole di alcol intrappolate tra gli strati del precursore. Per quanto riguarda, invece, il precursore sintetizzato con il metodo VPD, che è il più recente dei tre metodi, presenta una morfologia a “rosetta”, il che permette di incrementare notevolmente l'area superficiale rispetto a quelli descritti in precedenza.

Il metodo comune adottato a livello industriale per la preparazione del precursore è il VPO, in quanto permette di ottenere catalizzatori più attivi e selettivi¹⁴.

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

Sintetizzato il precursore ortofosfato acido di vanadile emiidrato con uno dei metodi descritti nel paragrafo precedente, questo deve essere sottoposto a trattamento termico per ottenere la fase attiva del catalizzatore, ossia il pirofosfato di vanadile (VPP) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Questa trasformazione comporta la perdita formale di due molecole d'acqua attraverso due stadi di disidratazione così riassumibili¹¹:



Dalla prima disidratazione si genera un composto intermedio amorfo o microcristallino, che presenta ancora i gruppi funzionali caratteristici dell'ortofosfato acido di vanadile; la seconda invece consiste nella condensazione dei gruppi ortofosfato che porta alla formazione del pirofosfato di vanadile. Questi due stadi di disidratazione possono avvenire simultaneamente se si opera a temperatura elevata, oppure in due stadi successivi. Il grado di cristallinità del precursore sottoposto al trattamento termico determina in maniera significativa la temperatura alla quale avviene ciascuna trasformazione e la quantità di calore che deve essere fornita. Di solito il trattamento termico è realizzato con un procedimento multistadio: inizialmente il precursore viene sottoposto ad essiccamento a temperature inferiori a 300°C per eliminare eventuali residui organici (nel caso del metodo VPO) o ioni Cl^- (nel caso del VPA), senza che vi sia disidratazione. Poi sono possibili diversi tipi di disidratazione termica, dove i principali sono:

- disidratazione all'interno del reattore, in cui inizialmente si parte a temperature basse (280°C), con un flusso povero di miscela reagente (n-butano in aria) e a bassa velocità, aumentando poi il tutto sino al raggiungimento delle condizioni operative standard (il processo richiede un giorno);

- disidratazione in atmosfera priva di ossigeno a temperatura superiore a 400°C, che porta alla formazione di $(VO)_2P_2O_7$ cristallino, seguita dall'introduzione della miscela di reazione, che può andare a riossidare parzialmente o totalmente il VPP ad una fase contenente $V^{5+15, 16}$;
- calcinazione in aria attraverso uno o più stadi fino a raggiungere temperature inferiori a 400°C, con successiva introduzione della miscela di reazione^{17, 18};
- metodo idrotermale in cui si ha un primo trattamento a 275°C in aria ed acqua (precalcinazione), seguito da una calcinazione in azoto a 390°C.

In letteratura esistono ipotesi contrastanti in relazione alla trasformazione del precursore nella fase attiva; ciò dipende dai numerosi parametri che influenzano la natura delle diverse fasi coinvolte¹⁹, quali: temperatura, durata ed atmosfera del trattamento termico, morfologia del precursore, rapporto P/V, presenza di additivi o di difetti strutturali. Il grado di cristallizzazione e la morfologia del precursore influenzano invece l'evoluzione strutturale e le proprietà finali del $(VO)_2P_2O_7$.

2.2.1.3 Attivazione in ambiente di reazione

Il procedimento di attivazione del catalizzatore consiste nel lasciare il composto in atmosfera di reazione, causando così cambiamenti sia nella reattività catalitica sia nelle proprietà chimico-fisiche. Un catalizzatore che è stato sottoposto al procedimento di attivazione e che manifesta un comportamento catalitico costante per almeno 50 ore viene definito “equilibrato”, mentre un catalizzatore fresco, ossia che non ha ancora subito il procedimento di attivazione, è detto “non equilibrato”. Il catalizzatore equilibrato ha uno stato di ossidazione medio del vanadio di 4.00-4.04, un'area superficiale di 16-25 m²/g, un rapporto P/V di 1.5-3.0⁴ ed inoltre non è ossidabile in aria fino 400°C, dato che è costituito da V^{4+} stabile. La durata del procedimento di attivazione dipende dalla composizione del catalizzatore fresco: se questo contiene esclusivamente V^{4+} , ossia è ridotto, il composto cristallino finale è ottenuto in 200-300 ore, mentre se presenta alte quantità di V^{5+} , ossia è fortemente ossidato a causa di un processo di calcinazione in atmosfera ossidante ad alte temperature, sono necessarie in media 500 ore per ridurre tutto il V^{5+} ed ottenere il catalizzatore equilibrato. Il procedimento di attivazione diminuisce l'attività catalitica ma aumenta la resa in AM, perché il

catalizzatore può lavorare così a temperature più alte e quindi a più alte conversioni, pur mantenendo un'elevata selettività. Un catalizzatore non equilibrato è più attivo ma meno selettivo in AM rispetto ad uno equilibrato, in quanto nella parte finale del reattore il V^{4+} è più facilmente ossidabile a V^{5+} , dove è presente una minor concentrazione di butano e quindi un eccesso di ossigeno rispetto allo stechiometrico¹⁹. Se la procedura di attivazione è eseguita in condizioni idrotermali, descritta in precedenza, questa favorisce lo sviluppo di VPP ben cristallizzato riducendo inoltre la durata del trattamento²⁰.

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

Il meccanismo di trasformazione strutturale del precursore, ortofosfato di vanadile emiidrato, alla fase attiva per l'ossidazione selettiva di n-butano a AM, pirofosfato di vanadile, è stato soggetto di numerosi studi^{15, 21, 22, 23}. Per quanto riguarda le relazioni strutturali esistenti tra precursore e fase attiva a livello di dimensioni atomiche e microcristalline, queste sono state evidenziate mediante analisi di diffrazione ai raggi X con la tecnica del cristallo singolo²⁴.

Bordes²⁵ ha proposto una trasformazione di tipo topotattica tra il $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ ed il $(VO)_2P_2O_7$, supportando questa ipotesi con l'ausilio di analisi al TEM ed al SEM. Questa trasformazione avviene con un semplice meccanismo di conversione strutturale in cui tutta la struttura principale, 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 in unità pirofosfato attraverso un'inversione dell'atomo di fosforo centrale, senza slittamento degli strati del precursore. E' perciò importante il controllo della fase del precursore, in quanto la trasformazione a VPP mantiene inalterate molte caratteristiche, tra cui lo stato di ossidazione del vanadio. Per comprendere a livello microstrutturale il meccanismo di questa trasformazione topotattica, occorre conoscere la struttura di entrambe le fasi: il precursore possiede una struttura stratificata, mentre il VPP è legato covalentemente nelle tre dimensioni.

Il precursore $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ presenta una struttura cristallina costituita da *layers* di vanadil idrogeno fosfato sovrapposti tra loro lungo l'asse c (cioè perpendicolarmente agli strati) e uniti mediante legami ad idrogeno, come rappresentato in figura 2.15²⁴.

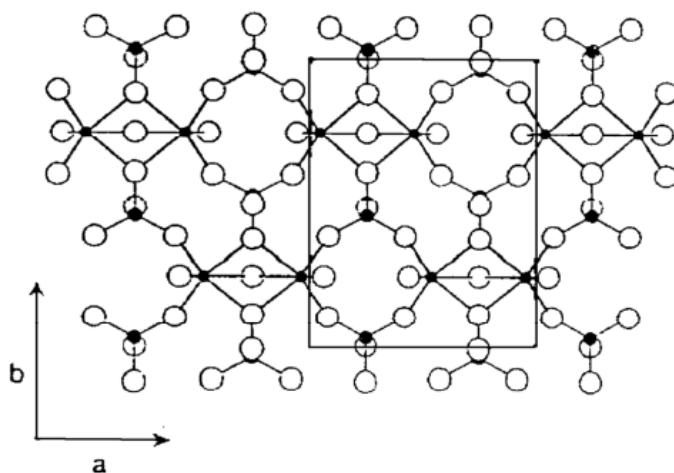


Fig.2.15 Schema di un *layer* della struttura del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

In ogni strato è presente una coppia di ottaedri VO_6 con una faccia in comune, in cui l'atomo di ossigeno apicale, presente sulla faccia condivisa dai due ottaedri, appartiene ad una molecola di H_2O che lega a ponte i due atomi di vanadio e che è localizzato in trans rispetto all'atomo di ossigeno del gruppo vanadilico ($\text{V}=\text{O}$); i rimanenti quattro atomi di ossigeno di ciascun ottaedro sono condivisi ad angolo con la base del O_3POH tetraedrico. Questi tetraedri sono orientati in modo da avere la terna degli assi perpendicolari al piano dei *layers*, dove solo i tre atomi di ossigeno basali sono condivisi con il vanadio; mentre gli atomi di idrogeno sono legati agli atomi di ossigeno apicali dei gruppi fosfato. I tetraedri O_3POH , poiché i vari *layers* si sovrappongono direttamente gli uni sugli altri, si legano con ogni unità OH lungo la direzione dell'asse c, ossia puntano nella stessa direzione (direzione $-c$ o direzione $+c$).

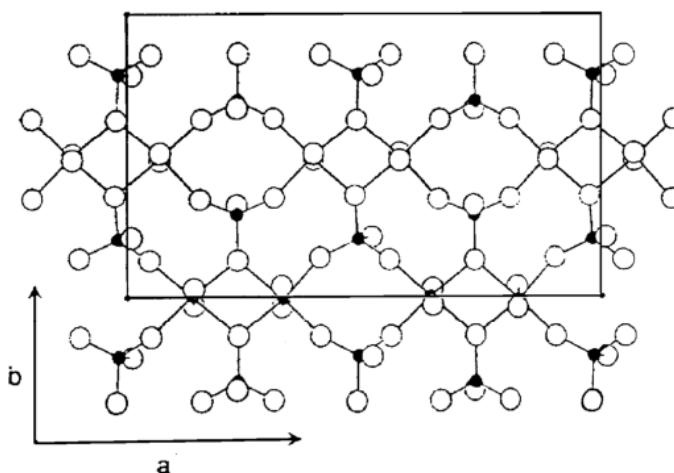


Fig.2.16 Schema di un *layer* della struttura del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

La fase attiva $(VO)_2P_2O_7$ presenta una struttura con legami covalenti nelle tre direzioni, come mostrato in figura 2.16²⁴. In ogni strato è presente una coppia di ottaedri di VO_6 che condividono i vertici e che sono legati lungo l'asse c, in modo da formare doppie catene di ottaedri VO_6 che a loro volta condividono gli ossigeni opposti ai vertici; lungo queste catene si alternano legami tra il vanadio e l'ossigeno sia doppi ($V=O$) che singoli ($V-O$), lunghi rispettivamente 1.60 Å e 2.30 Å, orientati tra una catena e l'altra in un arrangiamento di tipo *up-down* sempre in direzione dell'asse c. Queste doppie catene di gruppi pirofosfato sono collegate attraverso legami a ponte fosforo.

Torardi et al.²⁶, attraverso l'analisi della trasformazione di un cristallo singolo di ortofosfato di vanadile emiidrato in uno pseudomorfo di pirofosfato, hanno fornito una spiegazione plausibile del meccanismo di trasformazione topotattica dal precursore $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ alla fase attiva $(VO)_2P_2O_7$: la disidratazione del precursore porta alla perdita dell'acqua e dei gruppi OH, con successiva condensazione dei vari *layers* in una struttura pirofosfato tridimensionale che genera una riduzione della lunghezza dell'asse c del 32% nell'unità di cella ortorombica, causando cricche e vuoti dentro al cristallo ma mantenendo inalterato lo spessore macroscopico dello pseudomorfo.

Contemporaneamente si verifica invece un'espansione dell'asse a del 12%, in modo che i microcristalli di pirofosfato in formazione vengano *shiftati* dentro e fuori dal piano ab, ma mantenendone un'orientazione tale che le direzioni assiali dell'unità ortorombica coincidano con gli assi dell'unità di cella del cristallo singolo ortorombico del precursore. I risultati sperimentali raccolti da Torardi et al. sono in accordo con il meccanismo di trasformazione topotattica con inversione dell'atomo centrale di fosforo²⁴.

In figura 2.17 è rappresentata una sezione di due *layers* adiacenti del precursore orientati orizzontalmente, in cui appunto si vede come le coppie di ottaedri VO_6 di un *layer* condividono una faccia e si dispongono sopra le coppie di ottaedri VO_6 del *layer* sottostante. Ogni coppia di vanadio è circondata da sei gruppi O_3POH e si nota molto bene l'atomo di ossigeno della faccia condivisa dalla coppia di ottaedri che appartiene alla molecola di H_2O .

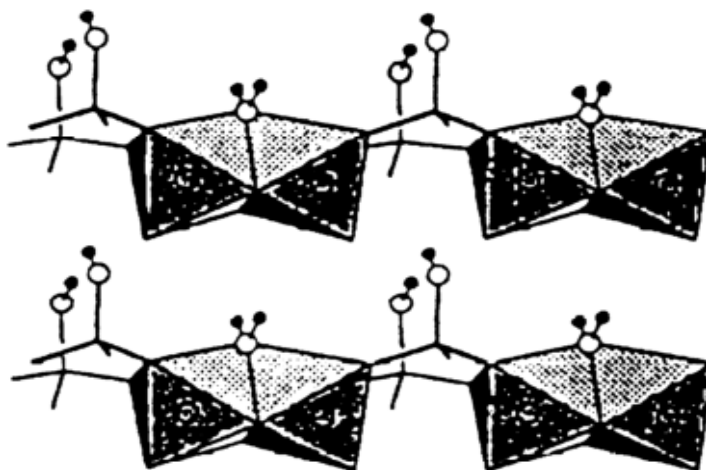


Fig.2.17 Sezione di due *layers* adiacenti del precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

La disidratazione porta alla perdita di queste molecole di H_2O e alla formazione di gruppi VO_5 condivisi per uno spigolo, con conseguente diminuzione nella spaziatura tra i vari strati, come mostrato in figura 2.18.

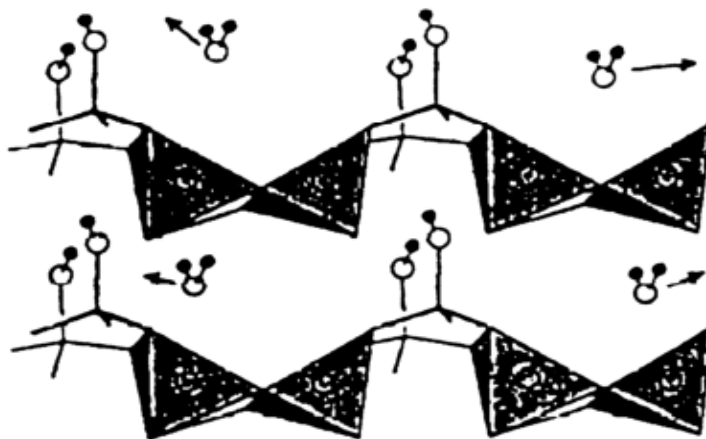


Fig.2.18 Disidratazione del precursore.

Le coppie di VO_5 con lo spigolo condiviso subiscono poi un riarrangiamento, in cui tutti i legami $\text{V}=\text{O}$ si dispongono approssimativamente paralleli con conseguente espansione dei *layers* nella direzione dell'asse *a*, come rappresentato in figura 2.19; i protoni del O_3POH vengono trasferiti ad altri gruppi O_3POH , originando formalmente unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^{3-}$ e $[\text{O}_3\text{-P-OH}_2]^-$, supponendo che questo trasferimento avvenga con la diffusione dei protoni all'interno delle loro rispettive regioni *interlayer* fra gruppi O_3POH vicini.

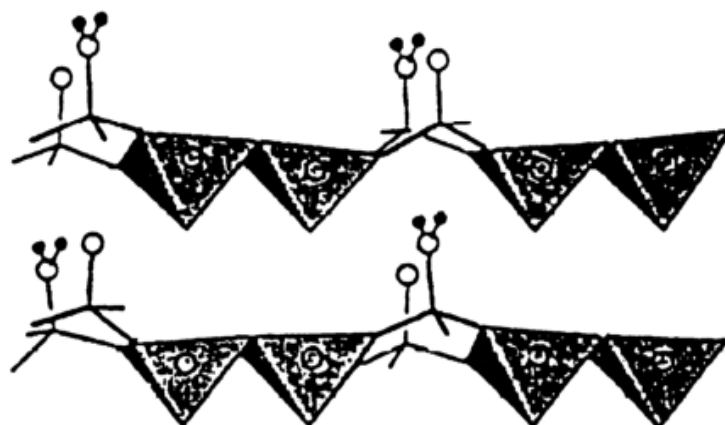


Fig.2.19 Riarrangiamento del precursore disidratato.

La perdita ulteriore di H_2O porta alla formazione di unità $[\text{O}_3\text{P}]^-$ e permette ai *layers* di condensare completamente in una struttura tridimensionale, in cui le coppie di piramidi a base quadrata di VO_5 di un *layer* si collegano con quelle di un *layer* adiacente mediante la condivisione dell'ossigeno apicale, formando un'orientazione dei legami di tipo *up-down*, come mostrato in figura 2.20.

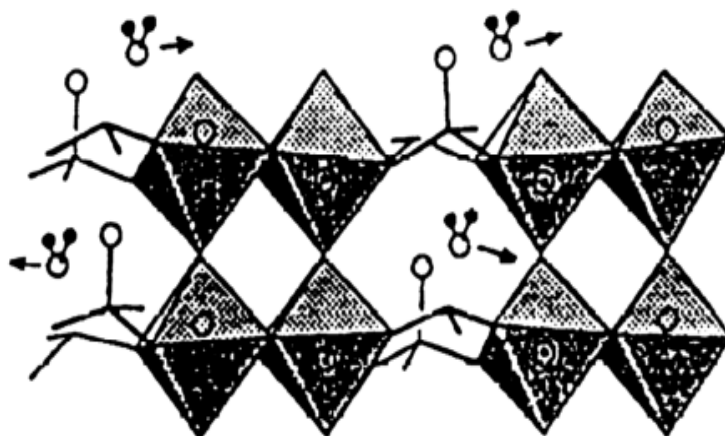


Fig.2.20 Condensazione dei *layers* del precursore.

Infine le unità $[\text{O}_3\text{P}]^-$, che sono coordinativamente insature, danno facilmente inversione attraverso il movimento dell'atomo di fosforo centrale lungo la direzione dell'asse *c* (attraverso il piano descritto dai tre atomi di ossigeno basali), in modo da legarsi alle unità $[\text{O}_3\text{-P-O}]^3-$, localizzate alternativamente sopra o sotto il *layer* originale; questo porta alla formazione della struttura interconnessa finale del VPP, rappresentata in figura 2.21.

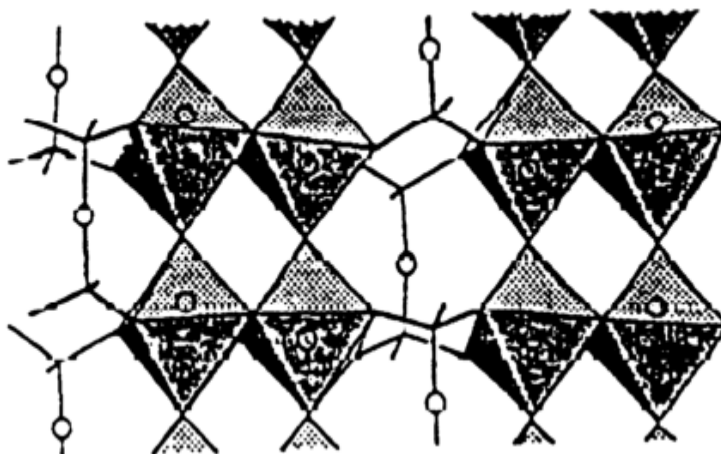


Fig.2.21 Struttura cristallina del pirofosfato di vanadile (VPP).

In seguito all'inversione dell'atomo di fosforo centrale²⁴ possono essere generati disordini nei nuovi gruppi P_2O_7 , con degradazioni della cristallinità o con la comparsa di un intermedio amorfo, in quanto nel *range* di temperatura in cui si verifica la trasformazione a VPP gli atomi sono in movimento e possono svilupparsi disordini cristallografici ad ampio spettro.

La dettagliata descrizione del meccanismo di trasformazione topotattica del precursore $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ alla fase attiva $(VO)_2P_2O_7$ fornita da Toraldi et al.²⁶ si riferisce ad un caso particolare, dove il precursore è preparato in mezzo acquoso e quindi altamente cristallino, i grandi cristalli di ortofosfato acido di vanadile emiidrato sono ottenuti in condizioni drastiche difficilmente applicabili nella realtà e la trasformazione avviene senza le interferenze causate dalle reazioni competitive di ossidazione. In gran parte della letteratura si fa riferimento alla comparsa di un intermedio amorfo, privo di ogni ordine macroscopico, come fase di transizione; ciò è dovuto all'utilizzo di un precursore derivante dalla sintesi in mezzo organico, in cui il disordine cristallografico dipende dal contenuto di alcol trattenuto tra i vari strati.

Bisogna poi ricordare che la formazione della fase attiva $(VO)_2P_2O_7$ dipende da un grande numero di variabili, quali temperatura, tempo, atmosfera del trattamento di riscaldamento del precursore e proprietà del precursore stesso; in particolare il grado di disordine del precursore genera un disordine associato nel VPP finale.

2.2.3 Forme cristalline del pirofosfato di vanadile

Il pirofosfato di vanadile, come riportato in letteratura, può cristallizzare in due forme diverse; Bordes e Courtine²⁷ furono i primi ad individuare l'esistenza di almeno due forme cristalline, classificate come β e γ - $(VO)_2P_2O_7$, non interconvertibili tra loro. La forma γ si ottiene dalla trasformazione del precursore in fase attiva, effettuando la disidratazione con metodologia standard sia in aria sia in azoto; questa struttura presenta una morfologia stratificata, che da origine ad alcune linee di diffrazione aggiuntive rispetto al diffrattogramma caratteristico del VPP²⁸. La forma β si ottiene dal ciclo di ossidazione/riduzione della fase γ -VOPO₄ che porta prima alla formazione della fase β -VOPO₄ e successivamente, in condizioni riducenti a temperature superiori a 700°C, al VPP con la forma cristallina indicata. Strutturalmente la forma β è caratterizzata da una minor esposizione del piano cristallografico (010) rispetto alla forma γ (la serie (hkl) nella notazione dei piani cristallografici secondo Miller), mentre sono presenti gli altri piani di *cleavage* come (100), (011) e (110), come indicato in figura 2.22.

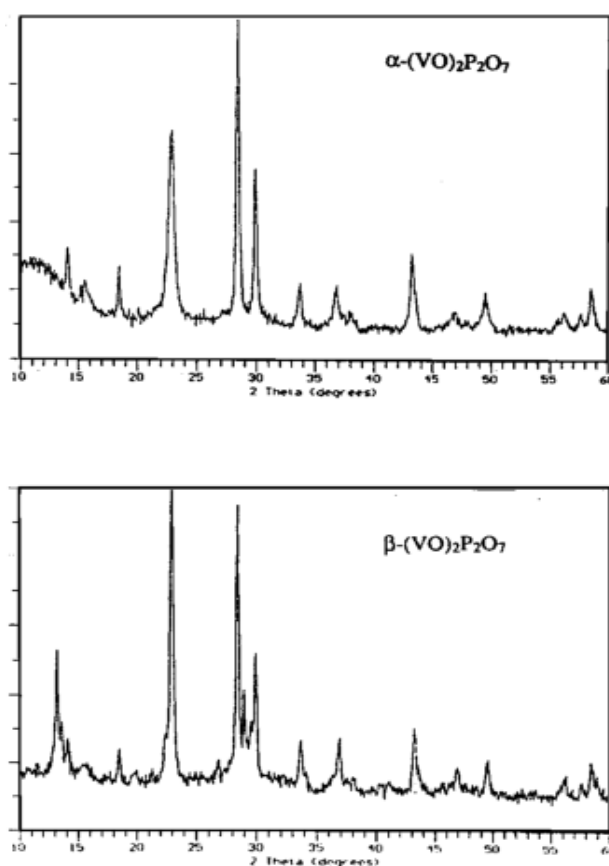


Fig.2.22 Spettri XRD delle forme cristalline α e β del VPP.

Ciò giustifica le migliori prestazioni catalitiche della forma γ sia in termini di attività che di selettività: questo perché la coppia di ottaedri di vanadio presente sulla superficie del piano (010) costituisce il sito attivo capace di deidrogenare il n-butano ad olefina.

Partendo da questi concetti, Matsuura e Yamazaki²⁹ sono riusciti ad ottenere tre differenti forme cristalline del pirofosfato di vanadile, α , β , γ -(VO)₂P₂O₇, usando diverse procedure di preparazione. Queste tre fasi differiscono nell'intensità delle linee di diffrazione per il piano (200), corrispondente all'esposizione preferenziale del piano (010) secondo Bordes e Courtine²⁷. Secondo Matsuura e Yamazaki²⁹, la forma β -(VO)₂P₂O₇ presenta una debole riflessione relativa al piano (200), mentre le forme α e γ , che presentano un diffrattogramma molto simile, mostrano una riflessione più alta per lo stesso piano, più intensa anche di quella corrispondente al piano (024), e sono caratterizzate anche da una cosiddetta *thinner lamellar morphology* lungo il piano (200).

Le forme α e γ mostrano anche spettri IR molto simili, mentre quello della forma β presenta uno sdoppiamento relativo alla banda dello *stretching* del legame V=O, causato dalla presenza di due vanadili aventi diversa forza di legame; si può supporre che questa differenza nei legami vanadilici dipenda da differenze nel riarrangiamento strutturale, dato che nella struttura del VPP i due strati sono collegati con un legame O-V=O^{16, 30}. Dal punto di vista della reattività, Matsuura e Yamazaki²⁹ hanno individuato la forma β come la più attiva (conversione dell'82% di n-butano a 360°C), mentre la forma α risulta essere la più selettiva e la meno attiva.

2.2.4 Influenza del rapporto P/V

Il rapporto P/V influenza sia l'attività sia la selettività del catalizzatore; in generale si è osservato che un rapporto P/V superiore all'unità contribuisce ad aumentare l'attività del VPP e la selettività a AM. La fase attiva finale del catalizzatore presenta, infatti, un leggero incremento nel rapporto P/V rispetto al valore stechiometrico caratteristico del precursore; tale eccesso di fosforo risulta poi essere maggiore sulla superficie rispetto al bulk.

Come si osserva dal grafico in figura 2.23, che riporta l'andamento della resa in AM a partire da n-butano in funzione del rapporto atomico P/V⁴, un catalizzatore con largo

eccesso di fosforo sulla superficie è poco attivo, mentre se il rapporto P/V è inferiore a 1 il catalizzatore è molto attivo ma poco selettivo.

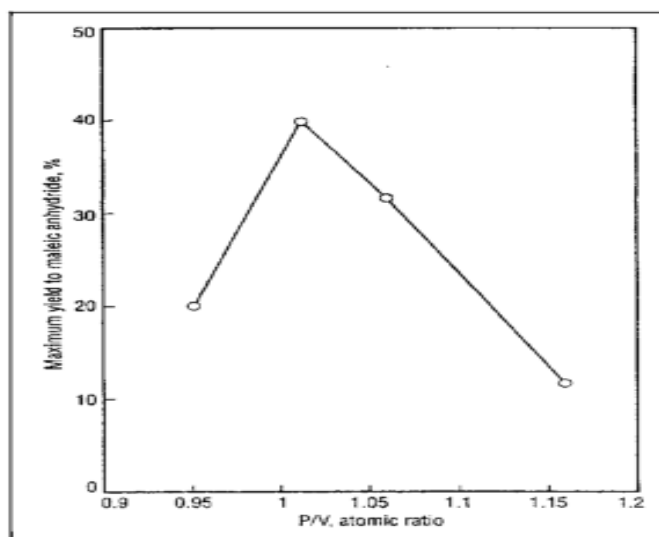


Fig.2.23 Resa in AM in funzione del rapporto P/V.

Nel grafico in figura 2.24 sono invece riportate la percentuale di V^{5+} presente nel catalizzatore dopo calcinazione in aria e la percentuale di V^{3+} presente dopo riduzione con H_2 (entrambi i trattamenti sul catalizzatore sono stati condotti a $400^\circ C$ per 30 minuti), in funzione del rapporto atomico P/V: in altri termini, i risultati ottenuti evidenziano la predisposizione del catalizzatore ad ossidarsi o a ridursi in funzione del suo rapporto P/V.

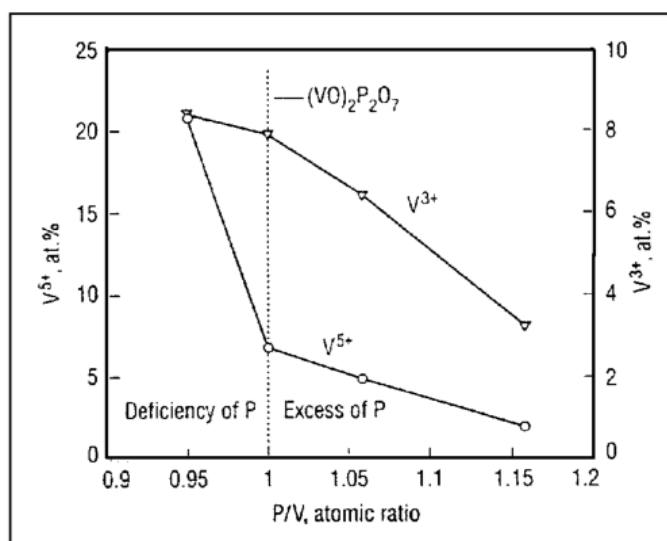


Fig.2.24 Percentuale di V^{5+} e in V^{3+} funzione del rapporto P/V.

I catalizzatori che presentano un leggero difetto in P ($P/V=0.95$) hanno una maggiore tendenza all'ossidazione rispetto al caso in cui il rapporto $P/V=1$, mentre la riducibilità rimane elevata; i catalizzatori con rapporto P/V altamente maggiore di 1 manifestano una riossidabilità ed una riducibilità diminuite considerevolmente; i catalizzatori con un leggero eccesso di P ($P/V=1.05$) presentano un giusto compromesso, che permette di ottenere elevate attività e selettività.

Si suppone perciò che alte quantità di V^{5+} contribuiscano ad aumentare l'attività e diminuire la selettività, mentre la scarsa riducibilità di V^{4+} indica bassa attività.

Il rapporto P/V controlla quindi l'attività e la selettività del catalizzatore attraverso l'influenza esercitata sulle proprietà redox della superficie catalitica; l'eccesso di fosforo stabilizza lo stato di ossidazione del vanadio nel $(VO)_2P_2O_7$ in condizioni di reazione, evitandone l'ossidazione, tramite la formazione di una fase $(VO)(PO_3)_2$ a bassa ossidabilità sul profilo del piano (100), come dedotto dalle teorie di Matsuura e Yamazaki²⁹.

Durante il processo catalitico il fosforo può essere perso dalla superficie attraverso reazioni di idrolisi e probabilmente di esterificazione con i prodotti e gli intermedi di reazione, perciò è necessario ripristinare il suo contenuto mediante addizioni controllate di suoi composti nella miscela di reazione.

Un lavoro recentemente condotto da Cavani et al.³¹ si è concentrato sugli effetti del rapporto P/V in relazione alle prestazioni catalitiche di sistemi $V/P/O$. I catalizzatori, preparati rispettivamente con rapporto $P/V=1.0$ e $P/V=1.2$, mostrano una reattività completamente diversa in un intervallo di temperatura compreso tra 340-400°C. Quello con leggero eccesso di fosforo presenta un aumento della conversione di n-butano all'aumentare della temperatura ed una leggera diminuzione della selettività a AM, quello con fosforo stechiometrico, invece, presenta un comportamento anomalo: la conversione aumenta inizialmente nell'intervallo 340-360°C, per poi rimanere costante fino a 400°C e aumentare nuovamente a temperature più elevate; la selettività, invece, inizia a diminuire a 340°C, presentando un minimo a 360°C, per poi aumentare fino a 440°C. I due catalizzatori presentano però prestazioni simili negli intervalli compresi tra 400-440°C e tra 320-340°C, indipendentemente dal rapporto P/V .

Il comportamento anomalo del catalizzatore con rapporto $P/V=1.0$ è perciò dovuto alle modifiche superficiali che si verificano nelle condizioni di reazione: nell'intervallo di

temperatura intermedio, si viene a formare uno strato superficiale molto attivo ma poco selettivo, diverso da quello che si forma sul catalizzatore con rapporto P/V=1.2 nelle stesse condizioni.

Nel tentativo di motivare le differenze anche significative riscontrate tra i diversi modelli di fase attiva presenti in letteratura per sistemi VPO, sono stati eseguiti trattamenti di ossidazione od idrolisi superficiale su catalizzatori che presentano diverso rapporto P/V in condizioni di reattività non stazionarie; si è così giunti a definire un modello concettuale che correla lo svilupparsi o meno di diversi tipi di fase attiva con la temperatura di reazione ed il rapporto P/V del catalizzatore³².

Secondo questo modello, per i catalizzatori aventi una quantità stechiometrica di fosforo (ossia P/V=1 che coincide col rapporto nel VPP) si forma una fase attiva dapprima ossidata (α_1 -VOPO₄), quindi molto attiva ma poco selettiva, che a temperature più alte viene idrolizzata dall'acqua coprodotta in reazione, portando alla formazione della fase attiva composta da V₂O₅ e specie polifosforiche; quest'ultima fase ossidata, ricca di ioni V⁵⁺, è molto più attiva rispetto al VPP (che costituisce la fase attiva a temperature inferiori), di conseguenza risulta una maggiore conversione di n-butano rispetto all'andamento atteso (l'aumento di conversione è direttamente proporzionale all'incremento della temperatura di reazione), ma allo stesso tempo si ha una diminuzione della selettività a AM, dovuto alla maggior importanza delle reazioni consecutive di combustione. Aumentando la temperatura fino a 440°C, la fase α_1 -VOPO₄ viene convertita in δ -VOPO₄ e questa trasformazione risulta reversibile solo per i catalizzatori aventi un rapporto P/V=1; per questi ultimi infatti tornando a 380°C si ha una riconversione della fase δ -VOPO₄ ad α_1 -VOPO₄, ossia i due fosfati si interconvertono e la temperatura influenza la natura del composto dominante.

Invece i catalizzatori aventi un eccesso di fosforo mostrano la formazione della fase δ -VOPO₄ già a temperature intermedie; ciò spiega il motivo per cui questi catalizzatori risultano essere più selettivi nell'intervallo di temperatura intermedio.

In figura 2.25 è riportato il diagramma riassuntivo dell'influenza del rapporto P/V sulla natura della fase attiva.

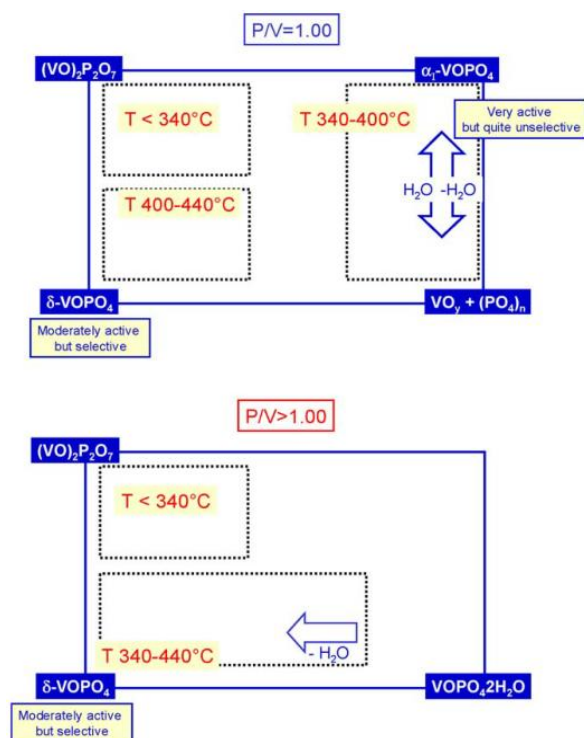


Fig.2.25 Diagramma che illustra l'influenza del rapporto P/V sulla natura della fase attiva³².

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

Lo stato di ossidazione medio del vanadio è un parametro molto importante nel determinare le prestazioni catalitiche del sistema VPP; sulla superficie del catalizzatore possono essere presenti specie di V^{3+} e V^{5+} sotto forma di fosfati amorfi o cristallini oppure come difettosità del pirofosfato di vanadile. La procedura utilizzata per il trattamento termico gioca un ruolo importante nel determinare il rapporto tra questi diversi composti all'interno del sistema catalitico.

Per i catalizzatori non equilibrati si ritiene che la presenza di piccole quantità di V^{5+} possa avere un effetto positivo sulla selettività a AM³³; mentre se è presente un'alta concentrazione di specie V^{5+} si ha una diminuzione della selettività a AM a causa dell'attivazione delle reazioni di combustioni di n-butano e della AM.

Nei catalizzatori equilibrati il ruolo di queste specie è meno chiaro; lo stato di ossidazione medio del vanadio per i catalizzatori sottoposti al processo di equilibratura (atmosfera ossidante povera di idrocarburo per centinaia di ore) può essere leggermente superiore a 4, se è presente una piccola quantità di V^{5+} (circa 1% del vanadio totale),

oppure leggermente inferiore a 4, dovuto ad uno 0,5-1% di V^{3+} . Questa variabilità deriva dalla morfologia del pirofosfato di vanadile (*bulky* o *plate-like*) che influenza la formazione delle specie sia ossidate che ridotte del vanadio; infatti, i piani cristallografici esposti preferenzialmente possono reagire in modo differente verso l'idrocarburo o verso l'ossigeno molecolare. Inoltre la presenza di un VPP totalmente stechiometrico, ossia che non contiene specie ossidate o ridotte del vanadio, non esclude che queste possano formarsi successivamente in opportune condizioni di reazione.

Confrontando la reattività e le caratteristiche di alcuni catalizzatori equilibrati aventi diverso contenuto di V^{5+} , Cavani et al.³⁴ hanno dedotto che queste fasi sono molto reattive; infatti la loro percentuale diminuisce molto velocemente in un tempo di reazione molto breve. Si è inoltre osservato che, in un intervallo di conversione compreso tra 20 e 60%, all'aumentare del contenuto di V^{5+} aumenta l'attività specifica, ma diminuisce la selettività in AM. La diminuzione di selettività a fronte di valori di conversione in aumento è più veloce nei catalizzatori ossidati rispetto agli equilibrati.

Per quanto riguarda invece i catalizzatori contenenti specie V^{3+} le informazioni disponibili sono poche. Rodemerck et al.³⁵ hanno osservato che catalizzatori con uno stato di ossidazione medio del vanadio compreso tra 3.96 e 4.02 mostrano tutti lo stesso comportamento catalitico; risultano meno attivi di un catalizzatore con stato di ossidazione medio pari a 4.10.

Invece Gai e Kourtakis³⁶ hanno notato che lavorando in condizioni riducenti (alimentazione ricca in n-butano) si possono formare delle vacanze anioniche sulla superficie del catalizzatore causate dalla rimozione di O^{2-} reticolare; queste vacanze si possono poi estendere dalla superficie fino a raggiungere il bulk del catalizzatore mediante un meccanismo *shear-plane*, arrivando così ad avere uno stato di ossidazione medio del vanadio pari a 3.7 e mantenendo inalterata la struttura principale del VPP. Questi catalizzatori parzialmente ridotti presentano una attività maggiore rispetto a quelli tradizionali, in quanto le vacanze anioniche agiscono come siti acidi di tipo Lewis molto forti; in alternativa, le vacanze anioniche possono essere viste come siti di adsorbimento e di attivazione di O_2 con sviluppo di specie O^- particolarmente efficaci nel processo di attivazione di n-butano.

Cavani et al.³⁷ hanno confrontato le caratteristiche chimico-fisiche e le reattività di due catalizzatori ridotti, contenenti rispettivamente il 9% (campione 1) e il 5% (campione 2)

di V^{3+} , preparati con due metodi completamente diversi: nel campione 1 il V^{3+} è stato formato durante il trattamento termico in azoto grazie all'interazione tra il catalizzatore ed i composti organici in esso intrappolati, avendo così una distribuzione più omogenea delle specie V^{3+} nel catalizzatore; nel campione 2 invece il V^{3+} è ottenuto dall'interazione tra la superficie del catalizzatore ed un flusso di idrogeno gassoso. Dall'analisi degli spettri FT-IR, XRD e Raman eseguiti su entrambi i campioni, si osserva che nel campione 1 il V^{3+} è presente come fase amorfa, mentre nel campione 2 è sotto forma di difettosità sviluppatesi su un VPP ben cristallizzato. Dal punto di vista della reattività invece si nota che: il campione 1 manifesta un'iniziale diminuzione dell'attività dovuta all'ossidazione del V^{3+} , seguita poi da un successivo aumento grazie alla crescita progressiva della cristallinità del VPP originariamente amorfo (l'aumento di cristallinità spiega anche l'andamento leggermente crescente della selettività in AM); il campione 2, dopo essere stato sottoposto ad un lungo trattamento di equilibratura (400°C alimentando 1,7% di n-butano, 17% di ossigeno ed inerte a bilancio), presenta una selettività crescente a AM, mentre la conversione cala progressivamente per poi ricrescere leggermente.

Questi dati confermano il ruolo del V^{3+} come specie particolarmente attiva nella conversione di n-butano, infatti, la sua diminuzione è dovuta alla progressiva ossidazione del V^{3+} a V^{4+} ; per quanto riguarda invece l'aumento di selettività, questo può essere legato al minor contributo della reazione consecutiva di combustione della AM correlato ai valori inferiori di conversione.

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

La composizione della corrente gassosa di alimentazione e la temperatura sono i due parametri fondamentali che definiscono l'ambiente di reazione, andando così ad influenzare fortemente sia le proprietà chimico-fisiche sia il comportamento catalitico del VPP; dal punto di vista operativo occorre perciò lavorare in condizioni tali da mantenere costante l'atmosfera di reazione a contatto con il catalizzatore, soprattutto quando si opera con un reattore a letto fisso.

Quando si lavora con un tempo di contatto molto elevato, espresso dal rapporto W/F (W rappresenta la massa di catalizzatore, mentre F è il flusso di gas alimentato), si osserva

una variazione significativa dell'ambiente di reazione procedendo lungo il reattore: il rapporto ossigeno/idrocarburo (che sta ad indicare oltre al n-butano anche i prodotti di reazione quali buteni, butadiene e AM) tende a diminuire in direzione assiale lungo il letto catalitico, perché l'ossigeno viene progressivamente consumato, aumentando così il carattere riducente dell'atmosfera di reazione. Mallada et al.³⁸ hanno cercato di correlare questo aumento del carattere riducente con le proprietà chimico-fisiche del catalizzatore e con la sua reattività, utilizzando il sistema schematizzato in figura 2.26.

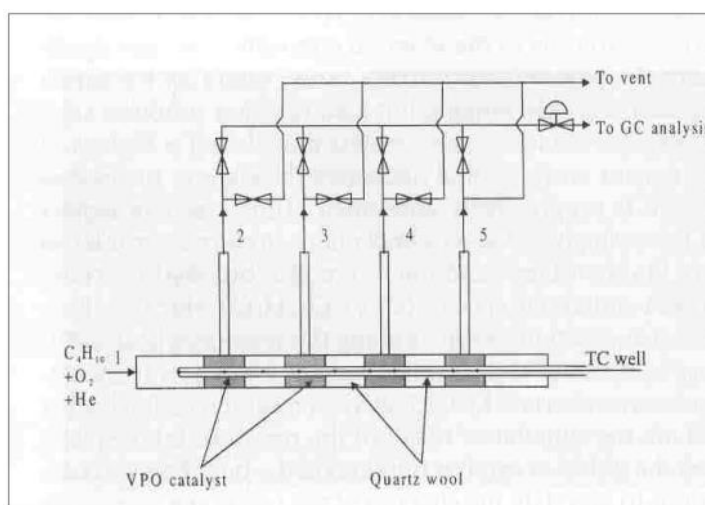


Fig.2.26 Schema del reattore.

I risultati ottenuti indicano come lavorare in condizioni ossidanti mantenga pressoché omogenee le proprietà catalitiche lungo tutto il reattore, ottenendo così prestazioni catalitiche migliori sia in termini di conversione sia di selettività a AM; operare invece in condizioni riducenti porta a variazioni importanti nelle caratteristiche dei campioni di catalizzatore posti nelle diverse posizioni lungo il reattore.

Dalla caratterizzazione di questi campioni, ottenuta mediante HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*), sottoposti a condizioni di reazione riducenti, si osserva la formazione di difetti causati dalla perdita di ossigeno reticolare, che è il primo stadio della trasformazione del $(VO)_2P_2O_7$ a VPO_4 (fase di V^{3+}). L'analisi degli spettri XRD condotti sui campioni di catalizzatore indica, per quelli operanti in condizioni di reazione ossidanti, che la cristallinità del VPP si mantiene alta in ogni posizione lungo il reattore mentre, per quelli sottoposti a condizioni di reazione riducenti, la cristallinità tende a diminuire lungo il reattore a causa di una progressiva disorganizzazione del VPP.

I risultati ottenuti attraverso le diverse tecniche di caratterizzazione mostrano che, lavorando in condizioni di reazione riducenti, si ottiene la formazione di un catalizzatore progressivamente ridotto lungo il letto catalitico fino a presentare fasi di V^{3+} in superficie.

Per quanto riguarda invece la diminuzione di selettività, secondo Mota et al.³⁹, le cause sono da ricercare nella presenza di prodotti carboniosi, i quali vanno a depositarsi sulla superficie catalitica diminuendo così l'accessibilità ai siti responsabili della selettività a AM; una possibile soluzione a questo problema è rappresentata dall'aggiunta di additivi che mantengono alto lo stato di ossidazione medio del vanadio attraverso, probabilmente, la formazione di specifici composti.

A livello industriale la risoluzione dei problemi legati all'ossidazione di n-butano in condizioni di reazione riducenti è molto importante: questo permetterebbe, infatti, di operare con alte concentrazioni di n-butano in alimentazione, ottenendo così vantaggi sia dal punto di vista economico che della sicurezza.

Nei processi che utilizzano reattori a letto fisso la concentrazione di n-butano in alimentazione è generalmente pari a 1-2%, perciò il recupero del reagente non convertito in uscita dal reattore non è economicamente realizzabile, motivo per cui il n-butano viene bruciato. Operare con concentrazioni maggiori di n-butano in alimentazione rende possibile il suo riciclo, riducendo così i costi operativi del processo e aumentando la produttività in AM a parità di volume; ciò comporta anche un recupero più facile della AM dalle correnti in uscita dal reattore, grazie alla maggior concentrazione. È necessario però alimentare una concentrazione di n-butano più alta del limite superiore di infiammabilità, in modo da lavorare in sicurezza; se però la concentrazione di n-butano in alimentazione supera il 5-6% (alimentazioni ricche in n-butano) si manifesta la formazione di prodotti pesanti⁴⁰ visto che, in queste condizioni di conversione totale di O_2 , la reazione di tipo Diels-Alder tra un intermedio insaturo C_4 e AM diventa competitiva alla produzione di AM stessa, con formazione di anidride ftalica e teraidroftalica.

La conversione di n-butano è dovuta in parte anche a reazioni omogenee che avvengono in fase gas e perciò è necessario mantenere sempre residui di O_2 non convertito lungo tutto il reattore; la disponibilità di ossigeno nei sistemi VPO, sia di tipo molecolare adsorbita sia ionico, è regolata da fenomeni di trasferimento di massa e di calore, perciò

L'utilizzo di materiali con buone capacità termiche (ad esempio β -SiC) aiuta ad ottenere alte rese in AM⁴¹.

Kamiya et al.⁴² hanno cercato di individuare le cause che portano ad avere problemi nell'operatività in condizioni di reazione riducenti mediante un confronto delle proprietà catalitiche di tre catalizzatori aventi cristalli con microstruttura diversa: petali di rosa (catalizzatore A), piatti (catalizzatore B), blocchi (catalizzatore C).

L'analisi termogravimetrica dei tre campioni mostra come il catalizzatore A presenti una velocità di riduzione e di ri-ossidazione molto più alta rispetto a quelle degli altri due, quindi risulta essere anche il catalizzatore con attività e selettività più elevate all'aumentare della concentrazione di n-butano alimentato; in ambiente riducente infatti le prestazioni di un catalizzatore sono legate principalmente alla sua ri-ossidazione. Le migliori proprietà redox riscontrate per il catalizzatore A potrebbero dipendere dal suo maggior disordine strutturale (come evidenziato dallo stesso Kamiya mediante analisi XRD e IR).

Importante, anche se ancora poco nota, è l'influenza dei prodotti di reazione non idrocarburici contenenti ossigeno come CO, CO₂ e H₂O; secondo studi recenti l'aggiunta di CO₂ all'alimentazione ricca in n-butano porterebbe ad effetti positivi sulla resa e la selettività a AM³⁸ e questo è stato attribuito, dapprima, alle migliori proprietà di conduzione del calore della CO₂, poi, all'ossidazione del catalizzatore da parte della CO₂. Il vapore acqueo, coprodotto di reazione, ha invece un'importante effetto nelle trasformazioni apportate sul VPO; questo va ad idrolizzare la fase attiva, formando una struttura sulla superficie a due dimensioni contenente una maggiore concentrazione di ossigeno, come dimostrato da immagini HRTEM e da analisi in-situ XAS e XPS. Queste tecniche di analisi hanno inoltre evidenziato la formazione di uno strato non cristallino sulla superficie del VPO equilibrato; tale strato presenta uno spessore di 1 nm ed è costituito da un ossido binario V_xO_y, la cui crescita è impedita dalla presenza di gruppi fosfato^{43,44}.

Giulians et al.⁴⁵ hanno portato invece risultati contrastanti, relativi alla formazione sul VPO fresco di uno strato disordinato e dello spessore di 2 nm, ma che scompare durante la fase di equilibratura, producendo un solido con ottime proprietà catalitiche (utilizzo di tecniche Raman e XRD in-situ).

2.2.7 Sviluppi per migliorare il sistema catalitico

I sistemi catalitici tradizionali, come riportato in letteratura, riescono a raggiungere rese molari in AM comprese tra il 53-65%: nei reattori a letto fisso la resa in AM non supera il 65%, mentre nei reattori a letto fluido, a causa dei fenomeni di *back-mixing*, è leggermente inferiore, con conversioni di n-butano non superiori a 85-86%. Leggermente migliori sono i risultati ottenibili in reattori con riciclo, dove la resa è superiore al 70%⁴⁶.

Con questi sistemi la produzione di AM viene limitata da due fattori:

- 1) reazioni parallele sul n-butano, o di combustione o di ossidazione a dare acido acetico e acrilico;
- 2) reazioni consecutive di combustione sulla AM, che manifestano una maggior incidenza a conversioni elevate (70-80%); queste reazioni sono favorite dalla formazione di zone calde sulla superficie del catalizzatore (*hot spots*), dovuti all'esotermicità della reazione e dalle scarse capacità termiche del sistema catalitico che accelerano le reazioni di formazione di CO_x.

Per questi motivi gli studi volti ad ottimizzare le prestazioni dei sistemi catalitici sono continui, concentrati sia sulle caratteristiche del catalizzatore sia sul tipo di reattore.

Attualmente i parametri principali su cui intervenire sono:

- 1) aggiunta di dopanti per migliorare le proprietà redox e acido-base del catalizzatore, o lo studio di nuovi metodi di preparazione che porterebbero alla modifica delle proprietà chimico-fisiche o morfologiche del precursore;
- 2) supportazione della fase attiva mediante l'utilizzo di materiali con buone capacità termiche, così da migliorare la distribuzione del calore e minimizzare la presenza di *hot spots*;
- 3) controllo della concentrazione di ossigeno all'interno del letto catalitico in modo da mantenere sempre alto il rapporto idrocarburo/ossigeno.

2.2.7.1 Aggiunta di dopanti

Gli elementi dopanti relativi ai sistemi catalitici VPO possono essere classificati in due grandi gruppi:

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

Lo studio relativo all'impiego di possibili promotori risale agli anni '80 (Co, Fe e Bi^{34, 47, 48, 49, 50, 51, 52}) ed oggi, grazie alle più approfondite conoscenze relative alle caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore, è possibile capire meglio il loro ruolo ed effetto su conversione e selettività.

La presenza di Co va ad influire sulle proprietà superficiali, modificando le proprietà redox del catalizzatore VPO, così da rendere più facile il desorbimento di AM ed aumentarne la selettività. In un'alimentazione povera di n-butano è stato invece comparato l'effetto del drogaggio con Fe e con Co: entrambi questi droganti migliorano la selettività a AM, ma, mentre il Co decresce la conversione di n-butano, il Fe l'aumenta; questo comportamento è spiegabile dalla diversa dispersione delle fasi VOPO₄/VPP durante il periodo di attivazione del precursore.

Tra i dopanti studiati recentemente il Nb^{53, 54, 55} è sicuramente il più interessante grazie alla sua capacità di promuovere l'attività del catalizzatore attraverso la formazione di difetti superficiali con carattere acido di tipo Lewis, facilitando così l'attivazione di n-butano.

In tabella 2.3 sono indicati i risultati riportati in letteratura relativi all'utilizzo di diversi dopanti.

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.

2.2.7.2 Sistemi supportati

In genere i supporti utilizzati per migliorare le prestazioni dei catalizzatori impiegati nelle reazioni di ossidazione devono avere alcune caratteristiche fondamentali:

- buone proprietà meccaniche così da rendere il catalizzatore più resistente alle abrasioni e agli urti;
- alta conducibilità termica così da evitare la formazione di *hot spots* superficiali, responsabili della produzione di CO_x;
- area superficiale non eccessivamente alta così da evitare lunghi tempi di permanenza dei reagenti all'interno dei pori del catalizzatore, che causano reazioni successive di ossidazione totale;
- inerzia chimica rispetto ai reagenti e alla fase attiva così da evitare l'alterazione delle prestazioni catalitiche.

Inizialmente sono stati preparati sistemi in cui la fase attiva è dispersa su ossidi come SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 . Recentemente Ledoux et al.^{56, 57} hanno invece studiato l'impiego di nuovi supporti che presentano buone proprietà di trasferimento di calore, come β -SiC, Si_3N_4 e BN (hanno una conducibilità termica rispettivamente di 140-270 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 6 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e 31 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$); inoltre questi supporti hanno un'area superficiale adeguata (il β -SiC ha un'area superficiale $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$), sono inerti chimicamente nei confronti del precursore e della fase attiva (diversamente da altri tipi di supporto studiati che invece modificano le proprietà chimiche del VPP)^{58, 59} e sono in grado di controllare la temperatura sulla superficie del catalizzatore aumentando così la produttività di AM in reattori a letto fisso.

Nello specifico, i catalizzatori a base di VPO supportati da β -SiC (30% in peso di fase attiva) mostrano una selettività a AM superiore per alte conversioni di n-butano rispetto allo stesso catalizzatore non supportato; in particolare, operando con un'alimentazione ricca in n-butano, si ottengono le prestazioni migliori mai documentate per queste condizioni: a 485°C la conversione di n-butano è del 72% e la selettività a AM è del 54%.

2.2.7.3 Utilizzo di reattori a membrana

I reattori a membrana permettono di controllare la concentrazione di ossigeno lungo tutto il letto catalitico, grazie alla capacità di separare l'alimentazione di n-butano e dell'ossigeno con una membrana ceramica; in questo modo è anche possibile lavorare con miscele altrimenti infiammabili⁶⁰. Esistono due configurazioni principali per questa tipologia di reattore:

- reattori a membrana inerte dove l'ossigeno passa all'interno di tubi in cui si trova il catalizzatore impaccato;
- reattori a flusso esterno dove l'ossigeno fluisce all'esterno dei tubi in cui si trova il catalizzatore impaccato; le resa maggiori ottenute sono del 14% con un'alimentazione in ingresso di n-butano del 10%.

Santamaria et altri^{61, 62} hanno studiato un tipo di membrana mesoporosa costituita da tubi di Al_2O_3 impregnati con sol di silice (o con boemite) e sali di litio per ridurre l'acidità: la

membrana permette la permeazione del flusso di ossigeno ed evita la retro permeazione di n-butano. Questi lavori sono stati eseguiti in collaborazione con Haldor Topsoe, che ha realizzato un reattore pilota a membrana.

2.2.8 Nuovi sistemi catalitici

2.2.8.1 Fasi $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\alpha_1\text{-VOPO}_4$

Il fosfato di vanadile diidrato ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ottenuto nel primo stadio del metodo di sintesi VPD visto in precedenza, presenta una struttura tetragonale ed è formato da strati in cui vi sono tetraedri PO_4 e ottaedri distorti VO_6 alternati tra loro; questi ottaedri condividono gli ossigeni equatoriali con i tetraedri di PO_4 e presentano un ossigeno assiale appartenente al vanadio, mentre l'altro deriva dalla molecola d'acqua intercalata coordinata al vanadio. L'arrangiamento delle molecole d'acqua nel $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ è illustrato in figura 2.27: la prima molecola d'acqua (W_1) è esattamente legata all'atomo di vanadio dell'ottaedro, in posizione opposta al legame corto $\text{V}=\text{O}$; i legami ad idrogeno $\text{W}_2\text{-W}_1$ risultano essere più deboli rispetto ai legami $\text{W}_2\text{-O}$ presenti nel tetraedro PO_4 ⁶³.

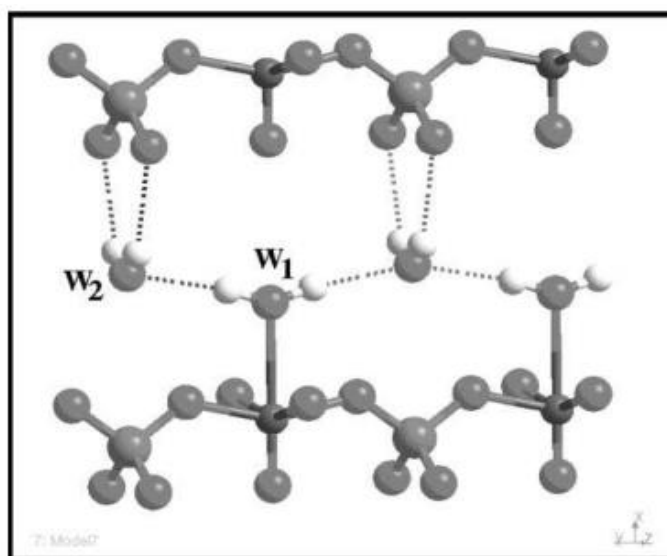


Fig.2.27 Posizione delle molecole d'acqua adiacenti agli strati di VOPO_4 nel $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁶³.

Lo spettro IR del fosfato di vanadile anidro $\alpha_1\text{-VOPO}_4$, la cui struttura è riportata in figura 2.28, differisce molto dallo spettro del $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; infatti l'assenza di molecole

d'acqua nella struttura anidra porta ad uno spostamento della banda relativa al vanadile V=O verso un energia più elevata, come riassunto in tabella 2.4⁶³.

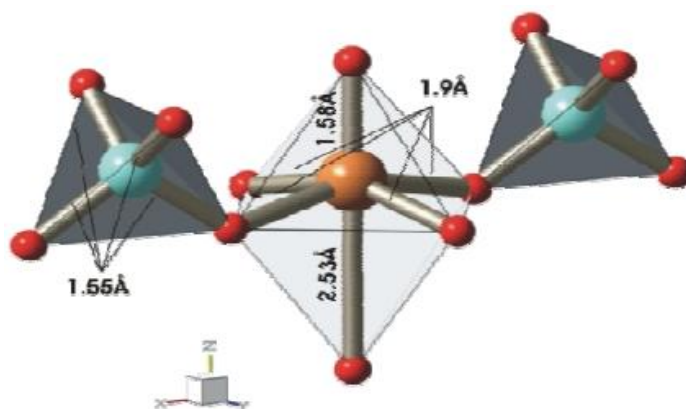


Fig.2.28 Struttura del reticolo cristallino tetragonale dell' α_I -VOPO₄⁶⁴.

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

Tabella 2.4 Assegnazione delle bande di vibrazione osservate per le due fasi α_I -VOPO₄ e VOPO₄·2H₂O⁶³.

Le diverse forme allotropiche di VOPO₄ si distinguono tra loro principalmente in base ai diversi arrangiamenti che gli ottaedri o i tetraedri possono avere all'interno degli strati.

La fase α_I -VOPO₄ (vedi figura 2.28) presenta una struttura tetragonale in cui i legami V=O, contenenti gli ossigeni assiali, sono diretti verso l'interno dello strato composto da catene alternate di ottaedri e tetraedri, a loro volta legati tra loro sul piano equatoriale mediante i quattro ossigeni equatoriali di VO₆ e i due ossigeni di PO₄, formando così lo strato; gli ossigeni assiali di VO₆ (un legame corto V=O ed uno più lungo V-O) si legano invece all'ottaedro dello strato superiore e a quello dello strato inferiore.

La fase δ -VOPO₄, mostrata in figura 2.29, secondo l'interpretazione di Bordes e Volta, presenta una struttura ortorombica ed è costituita da infinite catene polari di ottaedri VO₆ che condividono gli ossigeni posti ai vertici, creando così uno scheletro [V=O---V=O---]; queste catene sono parallele le une alle altre, poste all'interno di uno strato, i quali hanno invece un'orientazione perpendicolare tra loro. Ogni ottaedro VO₆ divide un singolo

vertice equatoriale con quattro tetraedri PO_4 e viceversa; ogni gruppo fosfato è poi connesso a quattro catene differenti di ottaedri, formando così una rete tridimensionale. Rispetto alla maggior parte dei polimorfi VOPO_4 , la struttura $\delta\text{-VOPO}_4$ dispone di una distanza tra $\text{V}\cdots\text{O}$ insolitamente lunga, pari a $3,1 \text{ \AA}$; inoltre l'angolo di legame $\text{O}=\text{V}\cdots\text{O}$ pari a 168° si discosta significativamente da quello delle altre fasi, indicando perciò una struttura più tesa rispetto agli altri polimorfi VOPO_4 e potendo spiegare così la reattività del $\delta\text{-VOPO}_4$ per quanto riguarda l'idratazione.

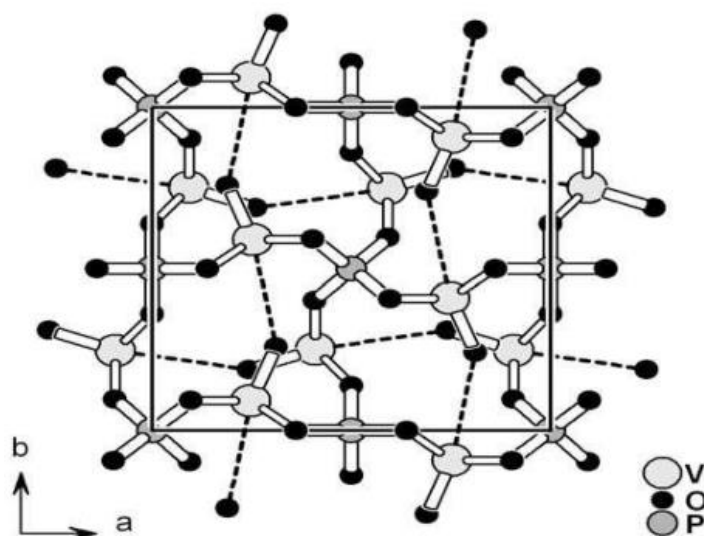


Fig.2.29 Struttura cristallina del $\delta\text{-VOPO}_4$ ⁶⁵.

Recentemente Bruckner et al.⁶⁵ hanno studiato le strutture proposte da Bordes e Volta, concludendo che l'attuale struttura della fase $\delta\text{-VOPO}_4$ differisce in modo significativo dalle previsioni originarie per diversi aspetti: innanzitutto la struttura è tetragonale come quella delle fasi VPD , $\alpha\text{-VOPO}_4$ $\alpha\text{-VOPO}_4$; non si ha nessuna condivisione tra gli spigoli degli ottaedri VO_6 (come invece succede nel VPP), ma la sola connessione tra questi ottaedri VO_6 avviene mediante la condivisione di un vertice, realizzato attraverso l'interazione asimmetrica vanadile $\text{V}=\text{O}\cdots\text{O}$ con formazione di catene infinite di ottaedri che condividono il vertice in trans; infine le orientazioni delle catene $[\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}\cdots]_x$ sono parallele, in analogia con le fasi $\alpha\text{-VOPO}_4$ $\alpha\text{-VOPO}_4$, ma anche perpendicolari, cosicché, trascurando anche l'interazione $\text{V}\cdots\text{O}$, si ha la formazione di una struttura tridimensionale che permette un'ricca idratazione ed intercalazione.

2.2.8.2 Catalizzatori a base di VPP drogati con Niobio

Negli ultimi anni un drogante per il VPP divenuto di particolare interesse industriale è il niobio, in quanto consente un miglioramento significativo delle prestazioni catalitiche per la reazione di ossidazione selettiva di n-butano a AM⁶⁶. Di solito questo avviene mediante la formazione di una soluzione solida tra il VPP e l'elemento drogante, generando così composti del tipo $((VO)_xM_{1-x})_2P_2O_7$, dove M rappresenta l'elemento promotore. Il miglioramento delle prestazioni catalitiche del VPP in seguito all'aggiunta del niobio si esercita attraverso:

- l'aumento di attività, dovuto alla presenza di forti siti acidi di tipo Lewis, e di selettività a AM;
- la diminuzione del tempo di attivazione del catalizzatore;
- il controllo del rapporto superficiale V^{5+}/V^{4+} .

Inoltre il niobio favorisce anche la formazione di una certa quantità di fase ossidata sulla superficie del catalizzatore; per questo potrebbe esserci una correlazione tra il drogaggio con questo elemento e la formazione della fase δ -VOPO₄.

Il niobio ed il vanadio appartengono entrambi al quinto gruppo dei metalli di transizione e presentano tre stati di valenza stabili (3+, 4+, 5+), potendo così formare composti misti di diverso tipo come VNbO₄ (in cui il vanadio è prevalentemente presente come ione V^{3+} mentre il niobio come ione Nb^{5+}), VNbO₅ (in cui entrambi gli ioni sono presenti nello stato di ossidazione 5+) ed ossidi misti con rapporti non equiatomici. Il niobio risulta perciò essere un drogante ottimale proprio perché, come ione ospite, influenza le caratteristiche di reattività dello ione ospitante, formando con esso composti intermetallici a composizione definita.

L'aggiunta di Nb^{5+} e la sua incorporazione nella struttura del VPP può favorire la formazione di ioni V^{3+} , ma può anche creare una soluzione solida tra il VPP e l'ortofosfato di niobio per dare $[(VO)_{2-x}Nb_x^{5+}(P_2O_7)_{1-x}(PO_4)_{2x}]^{67}$; il niobio può entrare nella struttura del VPP anche come ione Nb^{4+} .

Inoltre, un'ulteriore ricerca sui composti misti dei due tipi di ioni, ha evidenziato la possibilità di formazione di fosfati misti di V^{5+} e Nb^{5+} in un ampio intervallo di composizione con formazione di $(VO)_{1-x}(NbO)_xPO_4$.

Lo ione Nb^{5+} , se presente in alte concentrazioni, non entra in struttura con il VPP, ma rimane in superficie formando fosfato di niobio $NbOPO_4$, grazie alla sua isostrutturalità con $VOPO_4$.

2.2.9 Catalizzatori industriali: A e X

Nel lavoro di tesi ci si è concentrati in particolare sullo studio delle prestazioni mostrate da due sistemi catalitici utilizzati a livello industriale per la sintesi di AM a partire da n-butano; nello specifico i catalizzatori studiati sono A e X.

Il sistema catalitico A è stato sviluppato da Lonza per l'ossidazione selettiva di n-butano a AM con tecnologia reattoristica a letto fluido⁶⁸. Questo catalizzatore è a base di V/P/O e viene generalmente preparato con il metodo di sintesi in mezzo organico (VPO): il precursore $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ che così si sintetizza, viene riscaldato ad alta temperatura (350°C), ottenendo una miscela di pirofosfato di vanadile, fasi amorfe e composti cristallini a base di V^{3+} o V^{4+} ; questa miscela viene essiccata con procedimento *spray-drying*, poi calcinata a 425°C con una miscela di aria e vapore in un calcinatore a letto fluido.

Il trattamento termico descritto è stato sviluppato a livello industriale da Lonza per ottenere un sistema catalitico più efficiente rispetto a catalizzatori preparati con lo stesso metodo, ma sottoposti ad un trattamento termico tradizionale. Ciò è confermato da un confronto di reattività, condotto nelle stesse condizioni, tra un catalizzatore tradizionale a base di V/P/O e il catalizzatore A⁶⁹: quest'ultimo mostra prestazioni migliori e più stabili nel tempo, permettendo di avere una resa in AM maggiore.

In particolare, il catalizzatore A dimostra di essere attivo già all'inizio del suo utilizzo, senza necessitare dei cambiamenti chimico-fisici che si hanno durante il periodo di equilibratura in ambiente di reazione, che sono invece necessari per i sistemi catalitici tradizionali. Questo è dovuto alle particolari condizioni a cui viene sottoposto il catalizzatore A durante il trattamento termico: operando infatti in atmosfera ricca di vapore ed a pressione elevata, similmente ad un idrotattamento, si ottiene una

cristallinità della fase attiva VPP molto più elevata, evitando la formazione di fasi amorfe e di altri composti cristallini a base di V/P/O che sono invece indesiderati.

Inoltre, questo tipo di trattamento permette la formazione di una piccola quantità di fase δ -VOPO₄, che influenza positivamente l'attività catalitica. Tutto ciò permette di avere un catalizzatore industriale migliore per due motivi:

- il catalizzatore A ha prestazioni catalitiche migliori rispetto ai catalizzatori ottenuti con trattamento termico tradizionale;
- il catalizzatore A raggiunge queste prestazioni senza necessitare del periodo di attivazione in ambiente di reazione dopo la sua sintesi.

In seguito al catalizzatore A, si è sviluppato un nuovo sistema catalitico promettente: X. Questo viene preparato seguendo la stessa procedura descritta per il catalizzatore A, ma presenta come sostanziale differenza l'aggiunta del niobio come drogante.

Durante la sintesi del catalizzatore, viene aggiunta una quantità specifica di Nb, sotto forma di NbCl₅, che porta alla formazione di una soluzione solida tra la fase attiva VPP e il Nb drogante. Il dopaggio con Nb permette di incrementare ulteriormente le prestazioni catalitiche rispetto al catalizzatore A: questo conferisce al sistema catalitico X le caratteristiche descritte in precedenza per catalizzatori a base di VPP drogati con niobio.

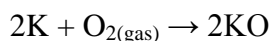
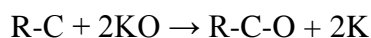
2.3 Meccanismo e schema di reazione

2.3.1 Meccanismo di reazione

Il catalizzatore utilizzato per l'ossidazione selettiva di n-butano a AM segue il meccanismo redox denominato ciclo di Mars-Van Krevelen. Tale ciclo catalitico è costituito da due fasi: un primo stadio di riduzione, in cui gli ioni ossigeno del reticolo cristallino sono utilizzati per ossidare il n-butano a AM mentre gli ioni V⁴⁺ del pirofosfato di vanadile sono ridotti a V³⁺, seguito da un secondo stadio, invece, di riossidazione del catalizzatore ad opera dell'ossigeno gassoso alimentato.

In particolare il catalizzatore cede sette ioni O²⁻: quattro servono per formare H₂O, coprodotto di reazione, e gli altri tre vengono inseriti selettivamente nella molecola di n-butano per formare AM; l'ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie è invece

probabilmente responsabile delle reazioni di ossidazione non selettiva. Tale ciclo catalitico può essere così schematizzato:



in cui R-C e R-C-O sono rispettivamente il reagente ed il prodotto di reazione, mentre KO e K sono la forma ossidata e ridotta del catalizzatore. Allo stato stazionario la velocità di riduzione del catalizzatore dovrebbe eguagliare quella di riossidazione, ma questo generalmente non avviene: quale delle due reazioni prevale sull'altra dipende dalle condizioni operative.

I catalizzatori VPO reagiscono seguendo questo meccanismo redox, come è stato dimostrato effettuando prove catalitiche in condizioni anaerobiche, ossia alimentando al catalizzatore solo l'idrocarburo: in queste condizioni il n-butano si ossida selettivamente a AM consumando l'ossigeno superficiale (O^{2-}) del catalizzatore, come indicato nel ciclo Mars-Van Kleveren; le vacanze che si creano in conseguenza del consumo di O^{2-} vengono riempite dall'ossigeno presente nel *bulk* del catalizzatore, finché la reazione non si blocca per l'eccessiva riduzione del catalizzatore.

Alcune ricerche condotte da Gulians⁷⁰ sull'ossidazione di n-butano con catalizzatori VPO supportati in condizioni spinte di reazione e ad alta conversione (condizioni industriali) riportano la formazioni sia di prodotti di ossidazione parziale, come AM, che di ossidazione totale, come CO_x ; l'andamento della reazione di ossidazione parziale risulta essere proporzionale alla presenza di $\text{V}^{5+}=\text{O}$, cioè in accordo con il meccanismo Mars-Van Kleveren, che prevede appunto gli ossigeni terminali $\text{V}=\text{O}$ attivi. Inoltre recenti studi eseguiti da Hodnett et al.^{71, 72, 73, 74} mediante il metodo DFT o il modello del *cluster* in relazione alle proprietà elettroniche del pirofosfato di vanadile superficiale, indicano che il vanadio superficiale agisce come sito di chemio adsorbimento, mentre gli ossigeni nucleofili terminali P-O rendono selettiva al oxo-funzionalizzazione del reagente.

2.3.2 Schema di reazione

Lo studio dello schema di reazione risulta essere particolarmente difficoltoso a causa dell'assenza di sottoprodotti che possano fornire informazioni sugli intermedi di reazione possibili; questo perché gli intermedi hanno una reattività maggiore di quella di n-butano e perciò sono convertiti a AM prima che abbiano il tempo di desorbire in fase gas. Molti aspetti relativi al meccanismo di formazione di AM non sono ancora noti e quindi è possibile formulare solo ipotesi a riguardo dello schema di reazione.

In letteratura sono stati proposti numerosi schemi di reazione, ma quello più accreditato prevede che la trasformazione di n-butano a AM avvenga secondo stadi successivi di deidrogenazione ossidativa ed ossidazione per inserzione di ossigeno, come schematizzato in figura 2.30^{4, 6, 75}:

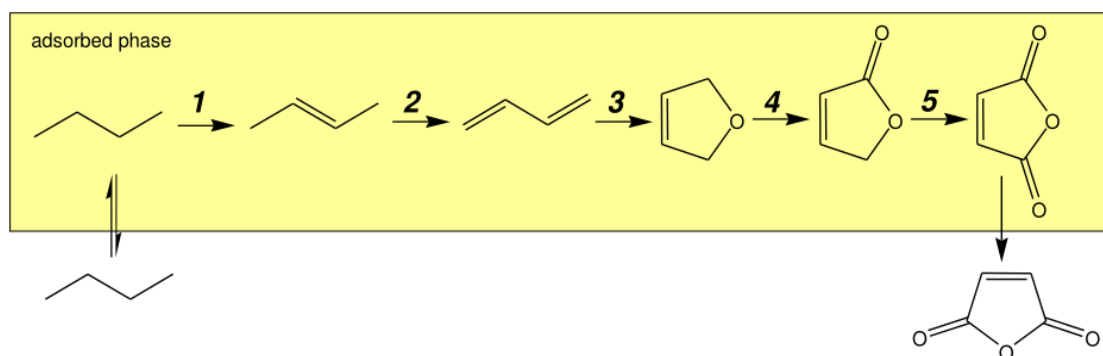


Fig.2.30 Schema di reazione per l'ossidazione selettiva di n-butano a AM.

1) $n\text{-butano} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{butene} + \text{H}_2\text{O}$ (deidrogenazione ossidativa)

2) $\text{butene} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{butadiene} + \text{H}_2\text{O}$ (estrazione di H-allilico)

3) $\text{butadiene} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2,5\text{-diidrofurano}$ (inserzione 1,4-ossigeno)

4-5) $2,5\text{-diidrofurano} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{AM} + \text{H}_2\text{O}$ (inserzione O-allilica via lattone)

Lo stadio determinante la velocità di reazione è la deidrogenazione ossidativa di n-butano a buteni, ossia l'attivazione del substrato saturo di partenza. Questo schema è stato confermato dall'isolamento di alcuni prodotti ottenuti in condizioni inusuali (alti rapporti idrocarburo/ossigeno e bassi tempi di contatto)^{76, 77, 78}; inoltre, mediante prove condotte a

pressione inferiore a quella atmosferica, Kubias et al.³⁵ hanno individuato alcuni intermedi della trasformazione, che risultano essere effettivamente n-buteni, butadiene e furano.

Gli intermedi olefinici sono ritenuti essere i primi prodotti nelle reazioni di trasformazione di alcani C₃-C₅ ai corrispondenti composti ossigenati⁷⁷. Per ottenere poi un'alta selettività in AM occorre che il catalizzatore VPO promuova 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: questo perché, per ottenere AM, l'intermedio olefinico deve subire una deidrogenazione ossidativa che lo trasformi in un composto di tipo dienico adsorbito; se invece la reazione di inserzione fosse più veloce potrebbero formarsi composti come crotonaldeide, metilvinilchetone e prodotti di rottura ossidativa del doppio legame C=C, tutti potenziali precursori di CO_x.

Nuove informazioni riguardanti lo schema di reazione sono fornite mediante analisi in situ di spettroscopia FT-IR, una delle poche tecniche in grado di studiare le specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore in ambiente di reazione⁷⁹. Nonostante l'utilizzo di questa tecnica, resta comunque difficile identificare tutti i possibili intermedi adsorbiti partendo solo da n-butano. Perciò sono state condotte delle prove facendo adsorbire sulla superficie del VPO composti attesi come possibili intermedi, quali 1-butene, 1,3-butadiene, furano e AM: da questi studi si è concluso che già a bassa temperatura (inferiore a 100°C) il n-butano è attivato sulla superficie del VPO, formando 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 della formazione di AM.

In figura 2.31 è riportato uno schema di reazione alternativo che prevede appunto l'attivazione dell'alcano sulla superficie del VPO, con formazione di composti olefinici (che appaiono essere i primi intermedi di reazione); successivamente, l'ossidazione di questi composti insaturi produce intermedi carbonilici non ciclici che subiscono poi l'inserzione di ossigeno e la ciclizzazione a AM.

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

Tabella 2.5 Classi di reazioni catalizzate dal VPP.

È molto probabile che le elevate attività e selettività mostrate dal catalizzatore in queste reazioni siano dovute alle tante proprietà che esso possiede⁸¹:

- siti in grado di realizzare deidrogenazione ossidativa 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 VPP non è in grado di produrre olefine con alta selettività durante l'ossidazione di paraffine: infatti il desorbimento delle olefine intermedie non è veloce e queste sono subito trasformate nei prodotti ossidati;
- centri in grado di inserire ossigeno in substrati ricchi di elettroni;
- centri acidi capaci di attivare paraffine, facilitare il desorbimento dei prodotti acidi e accelerare le trasformazioni specifiche su intermedi reattivi⁸²;
- centri capaci di favorire le reazioni di condensazione bimolecolare non direttamente acido-catalizzate, ma accelerate da una corretta geometria dei siti sui quali le molecole si adsorbono; questa proprietà è importante nel meccanismo di formazione di AM da n-butano^{83, 84}.

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

Tabella 2.6 Siti attivi nel catalizzatore VPP.

In tabella 2.6 sono schematizzate le specie di siti attivi presenti sulla superficie del VPP, che possono essere così classificate:

- **Siti acidi di Lewis:** sono stati individuati mediante l'analisi FT-IR di molecole basiche adsorbite e vengono attribuiti a ioni vanadio coordinativamente insaturi, presenti alla sfaldatura dei piani paralleli al piano (100); questi siti acidi costituiscono la maggior parte dei siti acidi presenti nel sistema catalitico (quasi il doppio rispetto ai centri di tipo Brönsted) e risultano più attivi nei catalizzatori preparati in mezzo organico rispetto a quelli osservati in catalizzatori preparati in mezzo acquoso. Il ruolo dei siti acidi di Lewis è quello di estrarre, con un ossigeno basico, due atomi di idrogeno da due gruppi $-CH_2-$ dell'alcane mediante un meccanismo concertato⁴, come mostrato in figura 2.32; l'intermedio olefinico così ottenuto viene velocemente ossidato a AM dagli atomi di ossigeno circostanti.

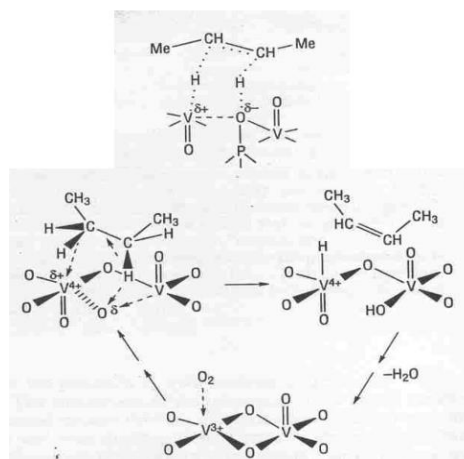


Fig.2.32 Meccanismo per l'attivazione di n-butano su VPP.

- Siti acidi di Brønsted: sono stati determinati mediante spettroscopia FT-IR ed attribuiti a gruppi P-OH superficiali, appartenenti a legami P-O rotti in posizione terminale nei tetraedri di fosforo; le principali funzioni di questi siti acidi sono^{4, 85}: 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⁺: presente in superficie (nel *bulk* del catalizzatore è 4+) in quantità compresa tra il 20 ed il 100% del vanadio totale superficiale, in funzione del metodo di preparazione del catalizzatore (per esempio la calcinazione favorisce la formazione della fase VOPO₄), dei differenti drogaggi e delle condizioni di reazione. Le specie V⁵⁺ isolate e le specie (V=O)³⁺ partecipano all'inserzione di ossigeno nell'alcano attivato per dare AM, ma provocano anche l'ossidazione totale a CO e CO₂; Volta et al. hanno stimato che per ottenere le migliori prestazioni il rapporto V⁵⁺/V⁴⁺ deve essere di 0.25^{86, 87, 88, 89, 90}.
- Specie V⁴⁺: sono responsabili dell'attivazione di n-butano, mentre la specie (V=O)²⁺, presente in corrispondenza delle sfaldature dei piani (100), è coinvolta nell'estrazione di H dall'alcano e nell'ossidazione allilica; secondo Ebner e Thompson le specie V⁴⁺ partecipano alla reazione di inserzione di ossigeno sul butadiene, con formazione di specie cicliche a cinque elementi.
- Specie V³⁺: hanno un ruolo difficile da definire univocamente; la formazione di composti V³⁺/P/O è dannosa per la selettività, mentre la generazione di piccole quantità di queste specie e delle relative vacanze anioniche può avere un ruolo positivo sull'attività catalitica^{91, 92, 93, 94}. La quantità di specie V³⁺ presente dipende dal tipo di trattamento termico e della quantità di composti organici trattenuti dal precursore.
- Specie V-O-P: sono coinvolte nella deidrogenazione di n-butano attivato (e dei buteni adsorbiti) a butadiene, ma anche nelle reazioni di inserzione dell'ossigeno sulle specie cicliche a cinque elementi.
- Ossigeno molecolare adsorbito sulla superficie: non è selettivo in quanto tende a formare specie elettrofile che portano all'ossidazione totale di n-butano. L'adsorbimento sulla superficie può avvenire in due modi diversi: attraverso la specie η¹-superossido o attraverso la specie η²-perossido; queste, interagendo con

gruppi V=O adiacenti, possono probabilmente partecipare all'attivazione di n-butano⁹⁵.

In figura 2.33 sono rappresentati i diversi tipi di siti attivi del VPP.

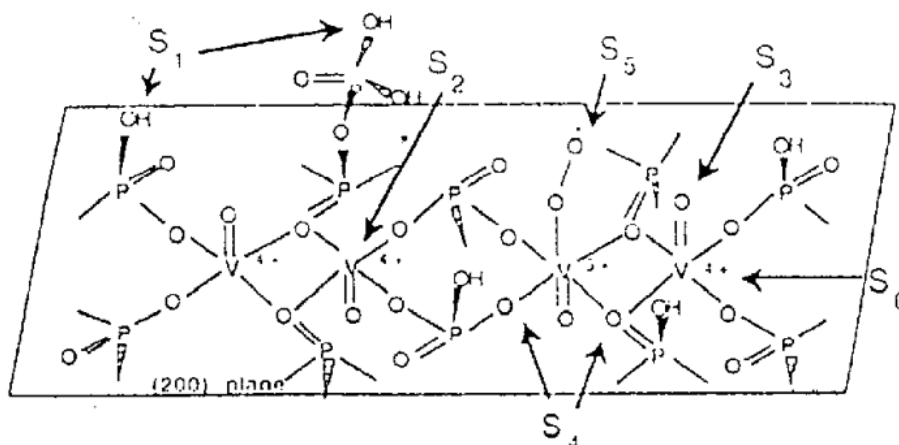


Fig.2.33 Siti attivi presenti sul VPP. Legenda: (S1) siti acidi di Brønsted, (S2) siti acidi di Lewis, (S3) ossigeni terminali, (S4) ossigeni a ponte, (S5) siti η^1 -superoxo o η^2 -perosso, (S6) coppie redox V^{5+}/V^{4+} .

2.4 Reagenti alternativi per la sintesi di anidride maleica

Il processo industriale di sintesi della AM è utilizzato da molti anni, ma nonostante questo, attualmente vi è un notevole interesse per lo sviluppo di nuove vie sintetiche a partire da reagenti alternativi al n-butano. Sono stati condotti diversi studi sulla reazione di ossidazione selettiva del n-pentano a AM, catalizzata sempre da pirofosfato di vanadile; in particolare si è cercato di correlare l'attività e la selettività a AM in relazione al contenuto di specie vanadio ossidate presenti sulla superficie del catalizzatore⁹⁶.

Nell'ottica di ridurre l'utilizzo di derivati fossili, si colloca la produzione di AM a partire da reagenti ottenuti da materie prime rinnovabili, in particolar modo da biomasse. In letteratura scientifica e brevettuale sono riportati alcuni esempi, quali: l'ossidazione selettiva di 5-idrossimetilfurfurale in fase liquida con aria e con un catalizzatore omogeneo a base di $VO(acac)_2$ ⁹⁷; l'ossidazione selettiva di furfurale in fase acquosa ad acido maleico, utilizzando un catalizzatore a base di acido fosfomolibdico⁹⁸, o in fase gas, con un catalizzatore a base di ossido di vanadio supportato su allumina⁹⁹. Sia il

furfurale sia il 5-idrossimetilfurfurale sono aldeidi ottenute per riarrangiamento e trasformazione di zuccheri.

Un reagente molto interessante per la sintesi di AM è rappresentato dal 1-butanol, il più semplice alcol a 4 atomi di carbonio; questo può essere ottenuto facilmente per via fermentativa da biomasse e, grazie alla sua disponibilità e al prezzo competitivo con quello delle materie prime tradizionali, è un reagente alternativo per la produzione di *building blocks*. Nello specifico della reazione di sintesi della AM a partire da 1-butanol, questa può essere schematizzata come riportato in figura 2.34.

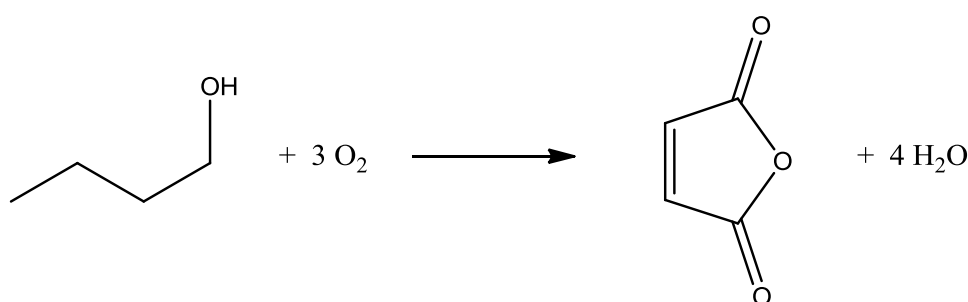


Fig.2.34 Reazione di ossidazione selettiva di 1-butanol a AM.

2.4.1 1-butanol: caratteristiche chimico-fisiche, produzione ed utilizzi

L'1-butanol è un composto organico, che si presenta liquido ed incolore a temperatura ambiente; le caratteristiche chimico-fisiche sono riportate in tabella 2.7.

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

Tabella 2.7 Caratteristiche chimico-fisiche di 1-butanol¹⁰⁰.

La produzione di 1-butanolo può essere ottenuta sia da fonti fossili sia da fonti rinnovabili, attraverso la fermentazione di biomasse; in quest'ultimo caso si parla di "biobutanolo", ossia una miscela di 1-butanolo, 2-butanolo ed isobutanolo.

Diversi sono i processi di sintesi di 1-butanolo^{101, 102}:

- 1) Idroformilazione ed idrogenazione: è attualmente il processo industriale più importante, costituito dall'idroformilazione (oxo-sintesi) di propilene a dare butanale e successiva idrogenazione a 1-butanolo;
- 2) Sintesi di Reppe: consiste nella idrossicarbonilazione diretta di propilene a 1-butanolo;
- 3) Sintesi di Guerbet: costituita dalla condensazione aldolica di acetaldeide ad acetaldolo in condizioni basiche, successiva disidratazione a crotonaldeide in presenza di un acido ed infine idrogenazione a 1-butanolo;
- 4) Sintesi di alcoli superiori: consiste nella sintesi diretta a partire dalla miscela CO/H₂ (*syngas*), con catalizzatori ed in condizioni diverse da quelle utilizzate per la sintesi di metanolo;
- 5) Processo ABE (Acetone, Butanolo, Etanolo): costituito dalla fermentazione anaerobica di amido di mais o di zucchero con microrganismi di tipo *Clostridium acetobutylicum*, condotta in batch, in cui acetone, butanolo ed etanolo vengono prodotti in rapporto 3/6/1; a causa dell'avvelenamento del batterio da parte del butanolo, non si può aumentare la concentrazione di quest'ultimo al di sopra di 15g/L, con conseguente necessità di avere elevati volumi del reattore, costi energetici di separazione e consumi d'acqua; è perciò un processo storico, abbandonato però da parecchi anni perché non più economico rispetto a quelli che utilizzano derivati fossili.

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

Nel processo fermentativo (ABE) la separazione del butanolo dalle altre molecole sintetizzate, grazie alle loro caratteristiche molto diverse, risulta essere meno complessa ed onerosa rispetto al caso delle sintesi per via chimica.

Attualmente, l'interesse volto alla produzione di sostanze chimiche e di carburanti da biomasse, ha fatto riprendere la ricerca per migliorare il vecchio processo ABE e per realizzarne di nuovi; per migliorare il processo ABE è necessario¹⁰¹:

- utilizzare materie prime più economiche, in particolare scarti lignocellulosici, piante energetiche o alghe;
- modificare geneticamente i microorganismi, o trovarne di nuovi, in modo da renderli meno sensibili alla concentrazione del butanolo ed aumentarne la selettività in butanolo;
- ottimizzare il reattore di fermentazione, utilizzando impianti continui ed aumentando la concentrazione dei batteri, supportandoli su fibre o supporti inorganici per aumentarne la produttività;
- abbassare i costi energetici degli stadi di separazione e di purificazione a valle, realizzando separazioni *in situ* nel reattore per ridurre l'effetto inibitorio del butanolo sul microorganismo.

Di recente, DuPont e BP hanno sviluppato un bio-reattore dedicato alla produzione di biobutanolo da barbabietola, come additivo per benzina; sono comunque in fase di studio processi per ottenere questo alcol anche da materiali lignocellulosici, come paglia di frumento. In questo caso è necessario però un pretrattamento e uno stadio di idrolisi, chimica o enzimatica, per ottenere gli zuccheri dalle componenti cellulosiche ed emicellulosiche.

Il biobutanolo può essere utilizzato sia nell'industria energetica, ad esempio come combustibile per autotrazione¹⁰³, sia nell'industria chimica, come reagente di base, per questo gioca un ruolo chiave nell'ambito della crescita sostenibile. Rispetto ad altri biocombustibili¹⁰⁴ presenta inoltre diversi vantaggi:

- 1) presenta un contenuto energetico maggiore (+30%) del bioetanolo, paragonabile a quello della benzina;
- 2) può essere trasportato negli oleodotti già esistenti, poiché rispetto al bioetanolo presenta una minor tensione di vapore, è meno corrosivo e meno incline alla miscelazione con acqua;

- 3) è meno infiammabile e quindi meno pericoloso rispetto ad altri combustibili;
- 4) può essere miscelato con la benzina in tutte le proporzioni.

L'1-butanol è però una molecola versatile che può essere utilizzata nell'industria chimica per la sintesi di diversi prodotti: mediante catalizzatori di deidrogenazione si ottiene butanale, 4-eptanone^{105, 106} e piccole quantità di idrocarburi; la butirraldeide così sintetizzata può a sua volta dar luogo a reazioni, come dimerizzazione di Tishchenko (a formare butil butirato), aldolizzazione e chetonizzazione^{107, 108, 109, 110, 111, 112, 113}.

2.4.2 Schema di reazione ipotetico per la sintesi di anidride maleica da 1-butanol

La sintesi di AM a partire da 1-butanol richiede formalmente due diversi passaggi reattivi:

- 1) uno stadio di trasformazione dell'alcol a 1-butene;
- 2) uno stadio di ossidazione selettiva del butene a AM.

Entrambi i passaggi richiedono funzionalità catalitiche specifiche e diverse tra loro: il primo sistema deve possedere funzionalità acide, per catalizzare in modo efficace e selettivo la reazione di disidratazione dell'alcol; il secondo sistema invece deve possedere caratteristiche redox adatte per l'ossidazione selettiva dell'alchene.

L'ipotetico schema di reazione proposto per la sintesi di AM da 1-butanol è simile a quello descritto in precedenza per l'ossidazione selettiva a partire da n-butano; l'unica differenza consiste nella presenza di uno stadio catalitico ulteriore, l'iniziale disidratazione di 1-butanol a 1-butene. In figura 2.35 è riportato lo schema di reazione ipotetico.

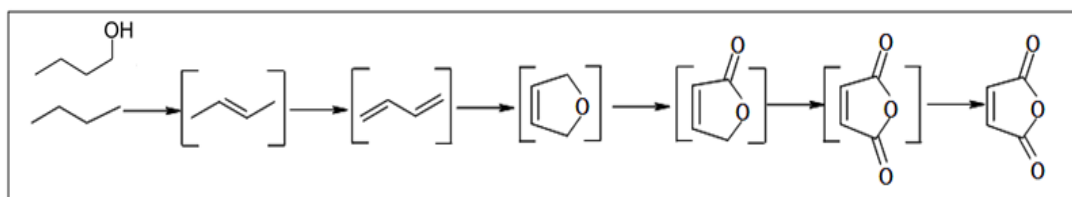


Fig.2.35 Ipotetico schema per la reazione di sintesi di 1-butanol a AM.

2.4.3 Possibili configurazioni reattoristiche per la produzione di anidride maleica a partire da 1-butanolo

Come descritto nel paragrafo precedente, la reazione di sintesi di AM da 1-butanolo prevede formalmente due stadi, per cui può essere considerata una reazione catalitica multistadio. In virtù di ciò è possibile ipotizzare tre diverse configurazioni del reattore per la sintesi:

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

Lo svantaggio di questa configurazione è rappresentato dai maggiori costi di investimento rispetto alle configurazioni alternative, sotto descritte.

- 2) Sistema a reattore unico: caricato con due strati diversi di catalizzatore: il primo è costituito dal catalizzatore con funzionalità acide per la disidratazione di 1-butanolo, il secondo presenta il catalizzatore con funzionalità redox in grado di dare l'ossidazione selettiva del 1-butene (in letteratura vengono descritti catalizzatori a base di molibdato di ferro o di cobalto^{114, 115} e, in alcuni casi, anche sistemi catalitici a base di pirofosfato di vanadile, ossia lo stesso catalizzatore usato nell'ossidazione selettiva di n-butano a AM^{116, 117}).

Questa è una configurazione meno flessibile rispetto alla precedente, in quanto non permette di avere condizioni diverse per i due stadi: infatti consente solo un

eventuale controllo differenziato della temperatura in corrispondenza di ogni strato.

Un ulteriore problema è rappresentato dalla compatibilità di ciascun strato catalitico, poiché si ha un'unica miscela di alimentazione al reattore, costituita da 1-butanolo e aria: è pertanto necessario che il catalizzatore con funzionalità acide sia in grado di esercitare la sua attività anche in presenza di ossigeno; mentre il catalizzatore redox, che riceve la corrente contenente 1-butanolo non convertito, aria ed i prodotti della disidratazione (tra i quali i buteni), non deve dar luogo a reazioni indesiderate sul butanolo stesso e deve resistere all'eventuale avvelenamento dato dalla presenza di quantità rilevanti di acqua, co-prodotto della reazione di disidratazione di 1-butanolo.

Il vantaggio principale di questa configurazione deriva dai minori costi di investimento, dovuti all'utilizzo di un solo reattore.

- 3) Unico reattore con unico catalizzatore bi-funzionale: in questo caso il catalizzatore utilizzato deve presentare sia siti acidi sia funzionalità redox; questo sistema catalitico è perciò in grado di catalizzare entrambi gli stadi di reazione.

I limiti descritti per la configurazione precedente valgono a maggior ragione anche nel caso del sistema bi-funzionale. Il vantaggio invece deriva dalla semplicità gestionale e dai costi di investimento limitati.

Come riportato in un precedente lavoro di tesi¹¹⁸, il pirofosfato di vanadile può essere utilizzato come unico catalizzatore per la sintesi di AM a partire da 1-butanolo: infatti, come è noto, questo sistema catalitico presenta, oltre alle caratteristiche redox necessarie per l'ossidazione selettiva del 1-butene, le proprietà di acidità superficiale in grado di effettuare la disidratazione di 1-butanolo; queste derivano principalmente dalla presenza di gruppi P-OH, che si generano in superficie in corrispondenza di insaturazioni coordinative dei gruppi pirofosfato¹¹⁹.

In figura 2.36 sono schematizzate le tre ipotetiche configurazioni reattoristiche appena descritte.

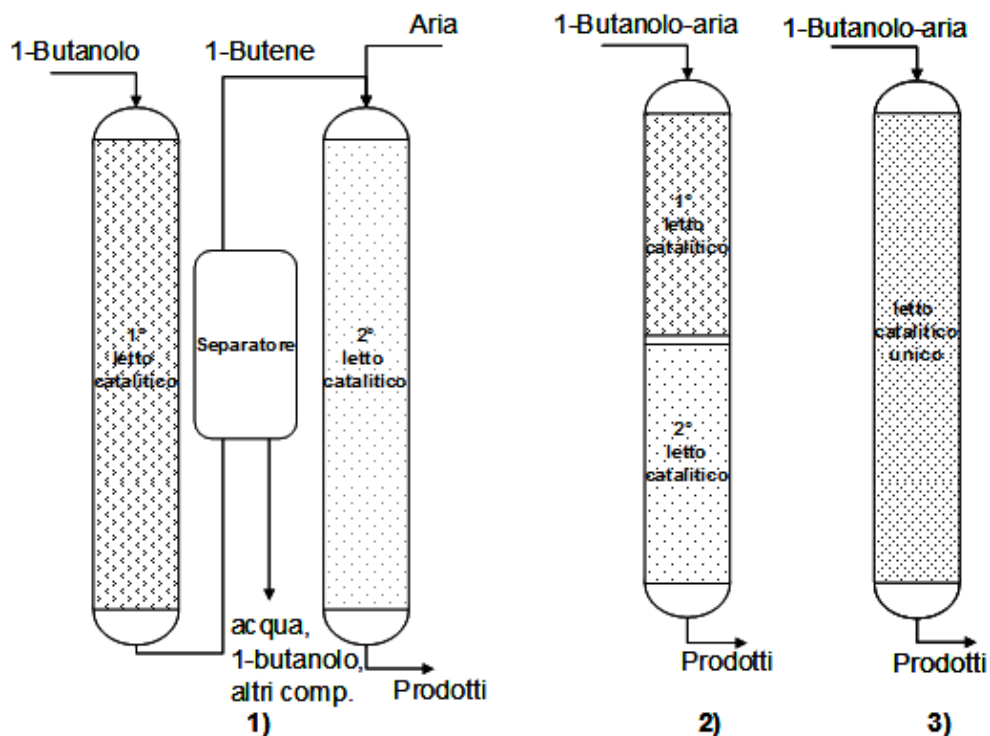


Fig.2.36 Le diverse configurazioni reattoristiche possibili per la sintesi di AM a partire da 1-butanol.

2.4.4 Disidratazione di 1-butanol a buteni

Nel lavoro di tesi ci si è concentrati in particolare sullo studio della reazione di disidratazione di 1-butanol, primo stadio del processo di sintesi della AM, utilizzando catalizzatori a base di poliossometallati supportati (POM) di tipo Keggin.

La reazione di disidratazione di alcoli in generale è molto importante sia a livello chimico (si ottengono olefine utilizzabili direttamente o come intermedi in altri processi) sia dal punto di vista biologico (ad esempio nella biosintesi di amminoacidi e grassi). Questa non è altro che una reazione di eliminazione, la quale porta alla formazione di un'insaturazione nel substrato di partenza, in seguito all'uscita di una molecola d'acqua, seguendo la regola di Zaitsev: si ottiene principalmente il prodotto di eliminazione più sostituito e quindi più stabile. La disidratazione degli alcoli segue perciò uno dei meccanismi caratteristici della eliminazione: E1 o E2 per le sintesi chimiche, E1cB per le sintesi biologiche; il tipo di meccanismo a cui è sottoposto l'alcol di partenza è funzione della sua stessa natura.

In generale la disidratazione degli alcoli richiede un ambiente di reazione acido: questa reazione può essere condotta a caldo in presenza di un acido forte (H_2SO_4), oppure è possibile operare in condizioni più blande (POCl_3 in piridina)¹²⁰; in alternativa, l'acidità necessaria può essere ottenuta mediante l'utilizzo di catalizzatori solidi^{121, 122, 123}.

Nello specifico, per quanto riguarda la reazione di disidratazione di 1-butanolo questa porta alla formazione di buteni, come riassunto nello schema di figura 2.37.

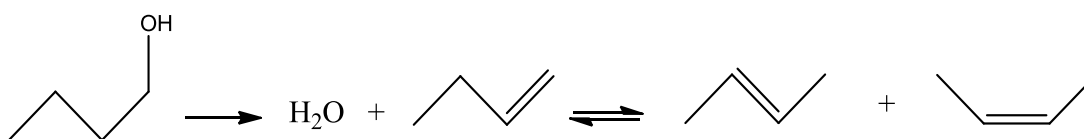


Fig.2.37 Schema per la reazione di disidratazione di 1-butanolo a buteni.

Il prodotto principale di questa reazione sono i 2-buteni (cis e trans), secondo quella che è la regola di Zaitsev: infatti, 1-butene, prodotto primario della disidratazione di 1-butanolo, si trova in equilibrio termodinamico con i 2-buteni, prodotti ottenuti mediante isomerizzazione termica; questo equilibrio è però a favore di questi ultimi prodotti perché appunto presentano il doppio legame più sostituito e quindi più stabile.

Questa reazione viene comunemente condotta in ambiente acido ed alta temperatura, in condizioni di reazione relativamente drastiche; questo perché il 1-butanolo, essendo un alcol primario, presenta una reattività minore rispetto ad alcoli più sostituiti. Per aumentare la reattività di 1-butanolo nella disidratazione è possibile utilizzare catalizzatori che presentano funzionalità acide; in letteratura, per questa reazione, vengono descritti diversi catalizzatori, a base di poliossometallati, silico-alluminati, alluminofosfati, zeoliti^{124, 125, 126, 127}.

Janik et al.¹²⁴ hanno studiato il meccanismo di reazione per la disidratazione del 2-butanolo, in presenza di catalizzatori a base di poliossometallati supportati di tipo Keggin. La reazione procede attraverso l'equilibrio di adsorbimento dell'alcol sulla superficie del POM, in corrispondenza dei siti acidi di tipo Brønsted, per formare specie adsorbite che successivamente eliminano acqua attraverso un meccanismo di tipo E1.

In analogia allo studio condotto da Janik et al.¹²⁴, è possibile proporre per la disidratazione di 1-butanolo il meccanismo di reazione riportato in figura 2.38.

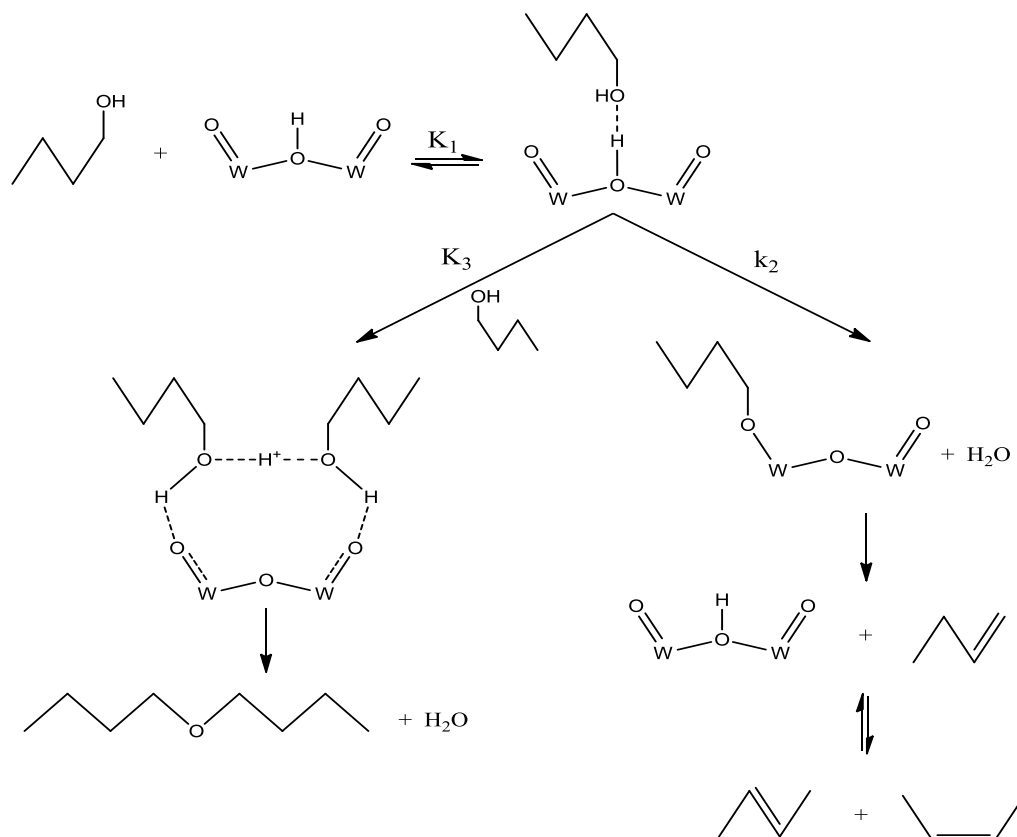


Fig.2.38 Meccanismo proposto per la reazione di disidratazione di 1-butanolo su POM supportati.

Inizialmente si ha l'adsorbimento della molecola di 1-butanolo sulla superficie del catalizzatore, mediante la formazione di legami ad idrogeno tra l'atomo di O dell'alcol e i protoni superficiali del POM; successivamente la specie adsorbita è protonata, provocando la rottura del legame C-O, con formazione di una specie alcossido adsorbita e H_2O co-adsorbita. Infine la disidratazione è completata con il desorbimento della H_2O e la deprotonazione della specie alcossido a butene.

Le molecole di 1-butanolo adsorbite sulla superficie del POM possono però anche reagire tra loro, formando così specie dimere adsorbite, poco reattive, che poi desorbono a dare n-butil etere e H_2O ; il problema è che queste specie occupano i siti acidi indispensabili per catalizzare la disidratazione di 1-butanolo a buteni, riducendo così la velocità di reazione. Si conclude perciò che la velocità per la reazione di disidratazione di 1-butanolo dipende dal rapporto tra la costante cinetica k_2 dell'eliminazione E1 e la costante di equilibrio K_3 per la formazione delle specie dimere adsorbite (vedi schema di reazione in figura 2.38).

In accordo con Matachowski et al.¹²⁸ (che hanno evidenziato lo stesso meccanismo per la disidratazione dell'etanolo mediante catalizzatori a base di POM supportati di tipo Keggin) le due reazioni in competizione tra loro seguono percorsi diversi: intramolecolare per la disidratazione a dare buteni, reazione privilegiata soprattutto ad alta temperatura; intermolecolare per la formazione del n-butil etere, che si manifesta a bassa temperatura.

2.4.4.1 Polioossometallati con struttura di tipo Keggin

I polioossometallati¹²⁹ sono particolari composti chimici costituiti dalla combinazione di ossigeno e metalli appartenenti all'inizio della serie di transizione (ad esempio V, Nb, Ta, Mo, W) nel loro stato di ossidazione più alto e possono contenere anche un eteroatomo (ad esempio P, As, Si, Ge). I POM sono perciò ossidi metallici che possono contenere centinaia di atomi metallici nello stesso *cluster*, raggiungendo così una nuclearità molto elevata e potendo differenziarsi notevolmente tra loro, attraverso una grande varietà di forme, dimensioni e composizioni; molteplici sono anche le strutture che questi composti possono presentare: tra quelle principali vi sono quella di tipo Keggin e quella di tipo Dawson; non sempre però la struttura di un POM è definibile a priori, dipendendo dalle condizioni operative scelte per sintetizzare il POM stesso. La caratterizzazione e lo studio delle proprietà dei POM sono iniziati a partire dal secolo scorso, attraverso principalmente analisi spettroscopiche (UV-visibile, IR e Raman), elettrochimiche e di risonanza magnetica nucleare (NMR)^{130, 131}.

L'utilizzo dei POM in catalisi, sia in condizioni omogenee sia eterogenee, sfrutta la proprietà di questi *cluster* di acquistare o rilasciare un certo numero di elettroni senza che ciò comporti cambiamenti o decomposizioni nella struttura^{132, 133}. In letteratura sono riportati diversi esempi a riguardo: come catalizzatori acidi per reazioni di disidratazione^{124, 134}, in sostituzione ai comuni acidi minerali forti (H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄) perché presentano una forza acida maggiore; come catalizzatori redox in sistemi *green* che non utilizzano solventi organici^{135, 136}; come sistemi fotosensibili per l'innesco di reazioni di polimerizzazione radicalica¹³⁷.

Oltre all'impiego come sistemi catalitici i POM, grazie alle loro particolari proprietà, mostrano particolare interesse in ambito biologico e medico (come antitumorali, antivirali ed antibatterici)¹³⁸.

Per quanto riguarda la sintesi dei POM, questa viene generalmente condotta in ambiente acquoso, anche se è possibile, in alcuni casi, realizzare ciò in ambiente non acquoso o addirittura allo stato solido (come nei minerali)^{139, 140}. La sintesi consiste nella protonazione, in particolari condizioni di pH, concentrazione e temperatura, di un anione ossometallato dalla struttura tetraedrica, che porta alla condensazione di queste unità in una struttura polianionica più complessa: a seconda di come avviene la condensazione i poliossometallati possono essere distinti in due classi di composti, ossia isopolianioni ed eteropolianioni. Se le unità che condensano sono uguali tra loro quello che si ottiene è un isopolianione (IPA), con struttura ottaedrica. Tale reazione può essere così schematizzata, dove n , numero di unità che condensano, è generalmente maggiore di 6:



Quando invece la condensazione delle unità ossoanioniche avviene attorno ad un eteroatomo centrale, o ad un altro atomo metallico, si ottiene la formazione di un eteropolianione (HPA) di formula generale $\text{X}_s\text{M}_n\text{O}_m^{y-}$ (dove X = eteroatomo, M = metallo dell'ossometallato di partenza); questi *cluster* sono poi associati ad un certo numero di protoni (H^+), che bilanciano la carica negativa del HPA dando origine così ad eteropoliacidi, ed a molecole d'acqua, che garantiscono la coesione della struttura cristallina.

È comunemente assunto che la formazione di questi HPA sia controllata dalla cinetica¹⁴¹. Gli HPA presentano una struttura che è funzione del rapporto X/M che li caratterizza; le tipologie di *cluster* HPA che si possono ottenere sono perciò molteplici, essendo elevata la varietà di atomi metallici e di eteroatomi utilizzabili, nonché il rapporto X/M realizzabile.

La struttura primaria che questi *cluster* possono presentare è quella di tipo Keggin, caratteristica dei POM che hanno rapporto X/M = 1/12, ossia l'arrangiamento di dodici atomi metallici attorno allo stesso eteroatomo. Questa struttura venne proposta inizialmente da Pauling¹⁴² e confermata successivamente da Keggin¹⁴³ con la caratterizzazione mediante raggi X del $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$: l'eteroatomo è legato a quattro atomi di ossigeno, formando un tetraedro, mentre ogni atomo metallico è legato a sua volta con sei atomi di ossigeno, formando invece un ottaedro; la condensazione di tre di questi ottaedri porta ad un gruppo trimetallico di formula M_3O_{13} (vedi figura 2.39); questi

gruppi trimetallici sono poi legati tra loro attorno all'eteroatomo centrale, portando così al POM con struttura di tipo Keggin (vedi figura 2.39) e di formula generale:



dove: X = eteroatomo (ad esempio P, As, Si, Ge), M = metallo appartenente all'inizio della serie di transizione (ad esempio V, Nb, Ta, Mo, W).

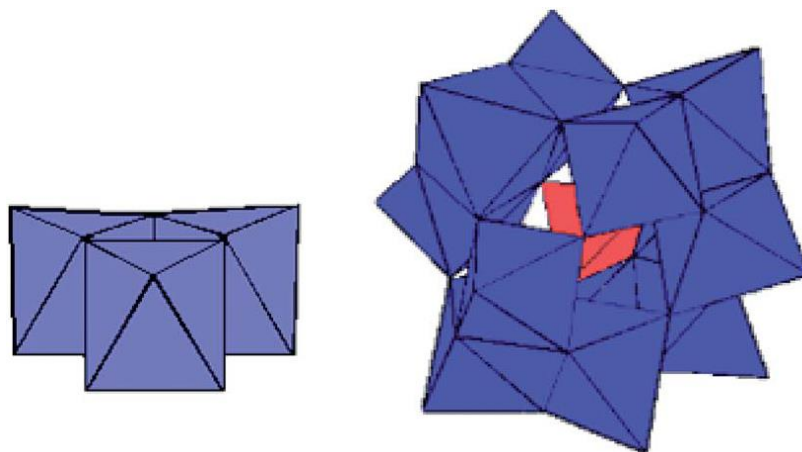


Fig.2.39 Gruppo trimetallico (a sinistra) e POM con struttura di tipo Keggin (a destra)¹²⁹.

I POM che hanno struttura di tipo Keggin presentano tre assi di simmetria, che consentono diverse rotazioni, originando così vari isomeri: sono teoricamente possibili cinque diversi isomeri, ma solo tre di questi sono stati sintetizzati, isolati e caratterizzati. Oltre alla struttura descritta di tipo Keggin, i POM possono presentare anche un altro tipo di struttura primaria, detta struttura di tipo Dawson, caratteristica per i POM con rapporto $X/M = 2/18$ e formula generale $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$; esistono inoltre POM che presentano una struttura primaria difficilmente definibile a priori e che dipende dalle condizioni operative scelte per sintetizzare il POM stesso.

Nel lavoro di tesi si è scelto perciò di studiare l'utilizzo di poliossometallati supportati con struttura di tipo Keggin per catalizzare la reazione di disidratazione di 1-butanolio, sfruttandone appunto le caratteristiche descritte; in particolare si sono studiati POM in cui sono stati sostituiti totalmente o parzialmente i protoni presenti nell'eteropoliacido di partenza, necessari al bilanciamento di carica, con un pari numero di cationi di tipo alcalino (Cs^+ e K^+).

Come riportato da Corma et al.¹⁴⁴, questa sostituzione comporta una modifica nella struttura secondaria (unione delle diverse unità di tipo Keggin per formare il solido), ma non di quella primaria; i *cluster* che così si ottengono possono essere definiti sali e sono caratterizzati da un aumento dell'area superficiale e della stabilità termica, mentre si ha una diminuzione della solubilità in acqua rispetto all'eteropoliacido di partenza. L'aumento dell'area superficiale è dovuto alla formazione di una struttura microporosa ben definita, che dipende dalle dimensioni del catione alcalino utilizzato per la sostituzione. In particolare la formazione di questa struttura microporosa è dovuta alla rotazione e alla traslazione del HPA: ciò comporta la rimozione parziale della barriera presente negli interstizi vuoti dell'eteropoliacido di partenza, permettendo così la formazione di canali tra il HPA e i cationi utilizzati per il bilanciamento di carica. Questi POM sostituiti manifestano un'elevata attività catalitica nei confronti delle reazioni che richiedono funzionalità acide; in particolare risultano essere molto più attivi di altri catalizzatori acidi comuni come zeoliti, zirconia solfatata e Nafion-H¹⁴⁵.

3

Parte sperimentale

3.1 Prove di reattività in microreattore

3.1.1 Impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono state condotte utilizzando un microreattore a letto fisso, costruito in modo da poter controllare ed intervenire sui diversi parametri operativi: 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 laboratorio utilizzato per la produzione di AM a partire da n-butano e da 1-butanolo è schematizzato in figura 3.1.

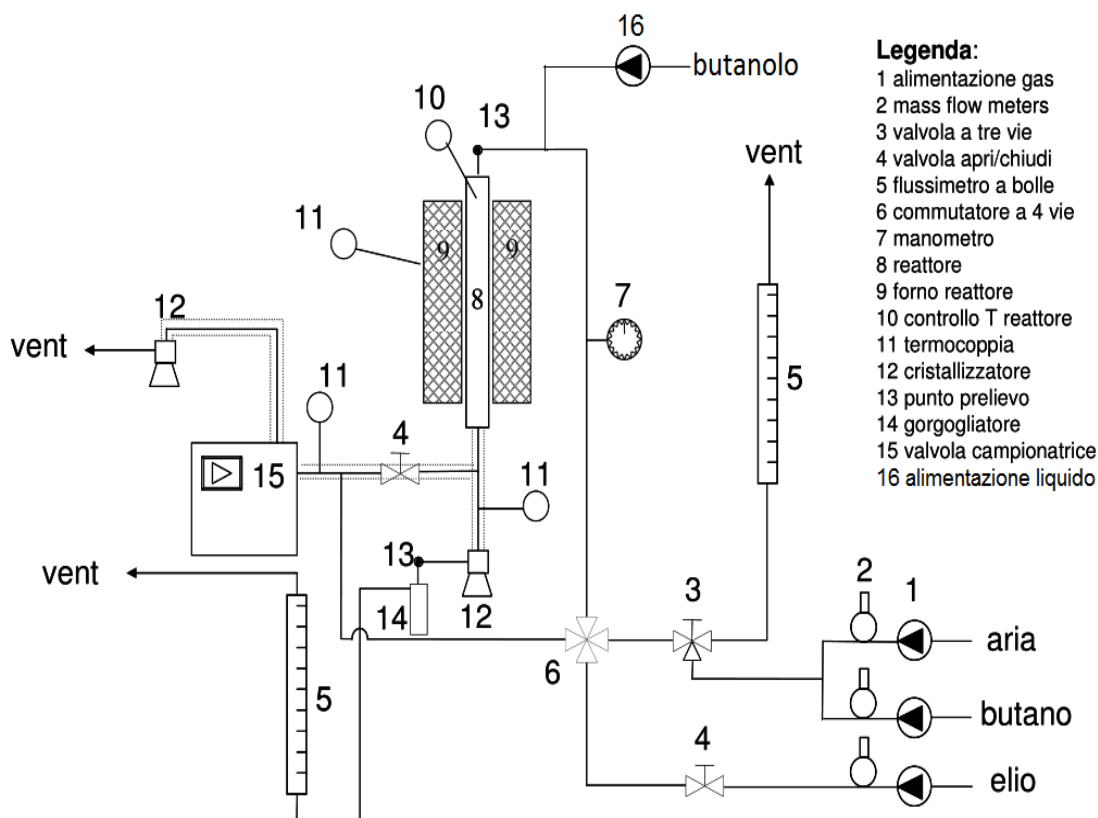


Fig.3.1 Schema dell'impianto di laboratorio per la produzione di AM da n-butano o 1-butanolo.

L'impianto di laboratorio può essere suddiviso in tre zone principali:

- 1) Zona di alimentazione: all'impianto possono essere alimentati n-butano, 1-butanolo, aria ed elio. I reagenti gassosi provengono da bombole poste all'interno di armadi di sicurezza, mentre il reagente liquido (1-butanolo), posto in apposita siringa, viene alimentato mediante una pompa (16), opportunamente tarata per erogare la portata desiderata; tale reagente viene poi vaporizzato con l'ausilio di una fascia riscaldante, posta ad una temperatura superiore a quella di ebollizione di 1-butanolo stesso ($T_{eb}=117^{\circ}\text{C}$), prima di arrivare all'interno del reattore.

La zona di alimentazione è progettata in modo tale da permettere l'eventuale alimentazione di tre flussi gassosi diversi (n-butano, aria ed elio) e di regolarne le loro percentuali tramite tre *mass-flow meter* (2). La linea dell'elio è indipendente, mentre i flussi di n-butano e di aria vengono riuniti; questi flussi possono poi essere inviati, attraverso una valvola a tre vie (3), direttamente al reattore oppure ad un flussimetro a bolle (5), utilizzato per misurare il flusso in ingresso. Successivamente alla valvola a tre vie è posto un commutatore a quattro vie (6), attraverso il quale è possibile inviare la miscela di alimentazione (n-butano ed aria) al reattore o al gas-cromatografo dove, tramite campionatore *on-line*, si determinano le moli alimentate di n-butano mediante analisi sul FID; contemporaneamente al campionamento della miscela di reazione sul gascromatografo, è possibile alimentare elio al reattore, grazie al commutatore a quattro vie e alla sua linea indipendente.

- 2) Zona di reazione: il reattore (8) è di tipo tubolare, costituito da un tubo di vetro lungo 43 cm e di diametro pari a 0,8 cm, realizzato per operare a pressione atmosferica. Sulla testa del reattore è presente un setto in gomma, mediante il quale è possibile campionare i gas alimentati utilizzando un'opportuna siringa per gas. Il letto catalitico viene caricato circa a metà altezza del reattore, nella zona isoterma, determinata attraverso 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, il quale permette il passaggio dei gas ma non il trascinarsi delle particelle catalitiche, in forma di pellets o in polvere, caricate all'interno.

Al centro del reattore è sistemato il porta termocoppia, un altro piccolo tubo del diametro di 0,3 cm, all'interno del quale è posizionata la termocoppia di controllo (10), che permette la lettura della temperatura effettiva di reazione al centro del letto catalitico. Il forno (modello Lenton: LTF 12/25/250) del reattore (9) è costituito da una griglia metallica esterna (diametro = 28 cm) ed un blocco cilindrico di ceramica refrattaria rivestito in metallo (diametro = 25 cm); il foro all'interno del quale viene inserito il reattore ha un diametro pari a 2,5 cm. Il forno è dotato di un controllore di temperatura (3216CC) per la regolazione della temperatura.

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.

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

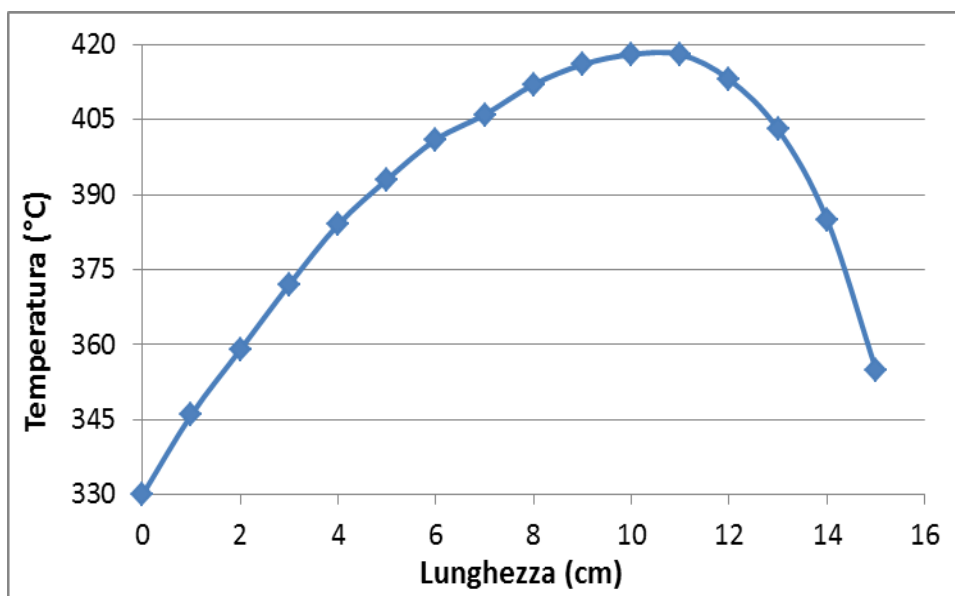


Fig.3.2 Profili termico effettuato lungo la direzione assiale del forno.

- 3) Zona di raccolta e prelievo dei prodotti e dei reagenti non convertiti: dopo la fascia riscaldante posta in uscita al reattore, è posizionato uno *splitting* dei gas effluenti: aprendo la valvola a due vie (4), una parte dei gas viene inviata al gas-

cromatografo e, grazie ad una valvola campionatrice (15), è possibile effettuare direttamente l'analisi dei prodotti organici di reazioni e del reagente non convertito (n-butano o 1-butanolo) inviati alla colonna del FID; la seconda parte del gas in uscita del reattore viene convogliata in 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 molto superiore. All'uscita del cristallizzatore è presente un setto in gomma per mezzo del quale è possibile effettuare dei prelievi con una siringa per gas per i prodotti incondensabili, rilevando quindi CO, CO₂, O₂ rimanente e N₂. In uscita al cristallizzatore è posizionato un gorgogliatore in vetro contenente acetone (14), 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 (5) per determinare il flusso del gas uscente dal reattore.

3.1.2 Sistema di analisi

Le analisi della miscela gassosa di alimentazione e dei gas in uscita dal reattore vengono effettuate tramite gas-cromatografia, utilizzando un gas-cromatografo Varian CP-3380 sul quale sono state montate due colonne, dove per entrambe il *carrier gas* è costituito da elio:

- 1) colonna semicapillare CP-sil 5CB, lunga 30 m e avente diametro interno di 0,53 cm; la fase stazionaria è costituita da dimetilpolisilossano dallo spessore di 3,00 µm, che opera in un *range* di temperatura compreso tra 0 e 375°C. In questa colonna vengono separati AM, i sottoprodotti (acido acetico, acido acrilico, buteni, anidride ftalica, butanale) ed il reagente non convertito (n-butano e 1-butanolo) entrante ed uscente dal reattore; il detector collegato a questa colonna è un detector a ionizzazione di fiamma (FID).
- 2) colonna impaccata Carbosieve SII lunga 2 m, la cui fase stazionaria è costituita da setacci di carbone attivo (*mesh* 80-100); la colonna impaccata, nella quale

vengono separati CO, CO₂, H₂O, O₂ e N₂ sulla base delle dimensioni molecolari è collegata ad un detector a termoconducibilità (TCD).

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 (15) dotata di un *loop* di volume pari a circa 405 µL; tale valvola è dotata di tre entrate e tre uscite, collegate tra loro in maniera diversa a seconda del suo posizionamento: carica, mostrata in figura 3.3 a sinistra, quando i gas in uscita dal reattore riempiono il *loop*; campionamento, rappresentata in figura 3.3 a destra, in cui la miscela di gas da analizzare presente nel *loop* viene inviata alla colonna cromatografica, mentre il gas uscente dal reattore passa attraverso un secondo cristallizzatore dove solidifica la AM e viene poi allontanato come *vent*.

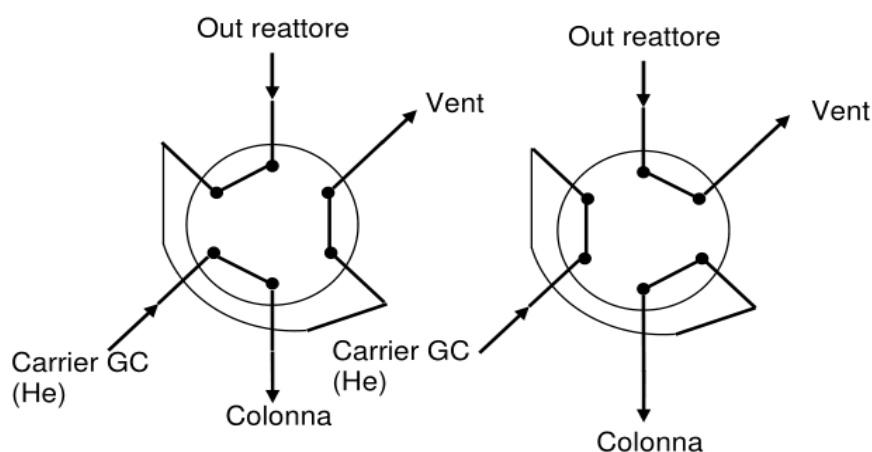


Fig.3.3 Schema della valvola campionatrice. A sinistra la posizione di carica del *loop*, mentre a destra la posizione di campionamento.

Il campionamento *on-line* permette di determinare direttamente la AM presente in fase gas e di analizzare sempre un volume costante; i composti incondensabili (CO, CO₂, O₂ rimanente e N₂) e H₂O vengono invece prelevati con una siringa per gas da 500 µL per mezzo del setto in gomma posto nel cristallizzatore (13), iniettandoli poi nella colonna impaccata collegata al TCD.

L'analisi dei gas in entrata al reattore è effettuata *on-line* nel caso di n-butano, mentre l'ossigeno viene prelevato dal setto poroso presente nella tesa del reattore (13) con una siringa per gas da 500 µL.

3.1.3 Elaborazione dei dati catalitici

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

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

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

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

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

3.2 Caratterizzazione catalizzatori

3.2.1 Spettroscopia Raman

Le analisi sono state effettuate mediante un apparecchio Renishaw Sistema 100, dotato di un microscopio confocale Leica DMLM con obiettivi 5x, 20x e 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.

I campioni vengono studiati attraverso analisi puntuali con l'obiettivo 50x, in posizioni diverse per le analisi *ex-situ*, nella stessa posizione per quelle *in-situ*. La potenza di irraggiamento, soprattutto per gli obiettivi ad alto ingrandimento, viene scelta in modo da evitare di degradare il campione; in particolare, il laser verde può ossidare

irreversibilmente il campione se si utilizzano potenze elevate. Gli spettri vengono registrati nell'intervallo 1400-200 cm^{-1} .

Le analisi *in-situ* sono state effettuate mediante una cella Raman Linkam TS1500, che permette di registrare spettri Raman mentre il campione è sottoposto ad un flusso di gas variabile (gas puri e miscele); questo inoltre può avvenire variando la temperatura della cella, con programmate di temperatura e isoterme. In questo modo è possibile studiare come si modifica la superficie del catalizzatore riproducendo le condizioni di reazione al variare della temperatura. Alla cella possono essere alimentati n-butano, azoto ed aria puri o in miscela tra loro, provenienti da bombole; il flusso gassoso di alimentazione viene regolato attraverso un rotometro e misurato mediante un flussimetro a bolle. Sulla corrente di ingresso alla cella è possibile collegare un gorgogliatore con acqua, in modo da co-alimentare vapore al flusso gassoso; la corrente di uscita dalla cella viene coinvogliata al vent. Il raffreddamento della cella avviene facendo circolare acqua mediante una pompa.

3.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

Le caratteristiche cristallografiche dei catalizzatori (natura delle fasi cristalline, dimensioni dei cristalliti e distorsioni reticolari) sono state determinate mediante analisi diffrattometriche a raggi X; i pattern di diffrazione sono stati ottenuti attraverso il metodo delle polveri, utilizzando 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 $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ e con step di 0.1° ; il conteggio di intensità è stato effettuato ogni due secondi. Gli spettri sono stati poi elaborati graficamente mediante un software appositamente realizzato; mentre l'attribuzione dei riflessi è stata effettuata in base ai valori di d, determinati utilizzando la relazione di Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) e confrontandoli con i valori riportati in letteratura.

3.2.3 Analisi di area superficiale specifica (BET)

L'area superficiale specifica è stata determinata per adsorbimento di azoto alla temperatura di 77K (temperatura di ebollizione dell'azoto) mediante Sorpty 1750

Instrument (Carlo Erba). Il campione è stato inizialmente riscaldato a 250°C sotto vuoto, per eliminare acqua ed eventuali altre molecole adsorbite sulla superficie; dopo questo pretrattamento, il campione è mantenuto a 77K in un bagno di azoto liquido e su di esso viene inviato lentamente azoto gassoso, il quale si adsorbe nelle porosità e sulla superficie del campione. Dall'equazione BET è stato possibile calcolare il volume di monostrato e quindi l'area superficiale del campione.

3.2.4 Spettrometria di massa

Il GC-MS utilizzato per le analisi è un Agilent serie 6890N dotato di una colonna HP5 (5% fenil-metil-silicone) lunga 30 m e con diametro di 0,25 mm. La programmata di temperatura del forno prevede il mantenimento per sette minuti a 50°C, l'incremento di 10°C/min fino a 250°C, infine isoterma a 250°C per venti minuti. L'iniettore è mantenuto ad una temperatura costante di 250°C, per permettere l'immediata vaporizzazione degli analiti.

L'identificazione dei picchi ottenuti dal cromatogramma è effettuata tramite il software dello strumento, che confronta gli spettri di massa del campione con quelli presenti nella library NIST.

4

Risultati e discussione

Il lavoro di tesi è stato condotto sullo studio di due reattività diverse nell'ambito della sintesi di AM. Inizialmente ci si è concentrati sul processo di sintesi mediante un nuovo reagente, nello specifico a partire da 1-butanololo; successivamente si è invece studiata la reattività condotta a livello industriale a partire da n-butano.

4.1 Reattività da 1-butanololo con catalizzatori a base di poliossometallati di tipo Keggin supportati

Per quanto riguarda la parte del lavoro di tesi svolto sulla reattività da 1-butanololo, ci si è concentrati sui diversi passaggi reattivi che permettono di arrivare a AM.

Si è partiti da un precedente lavoro di tesi¹¹⁸, condotto sulla sintesi di AM mediante nuovi processi di ossidazione di 1-butanololo, in cui si era messo in evidenza come lo schema di reazione presenti formalmente diversi passaggi reattivi, che si possono distinguere in due stadi:

- 1) trasformazione di 1-butanololo ad 1-butene, mediante una reazione di disidratazione;
- 2) trasformazione del butene a AM, mediante reazione di ossidazione selettiva.

Era stato inoltre evidenziato come questi due stadi, che richiedono sistemi catalitici con funzionalità diverse (funzionalità acide per lo stadio 1 e funzionalità redox per lo stadio 2), possono essere eseguiti in successione mediante l'utilizzo di un unico catalizzatore bifunzionale, in modo tale da ottenere l'ossidazione selettiva diretta di 1-butanololo a AM: questo appunto nell'ottica di realizzare un processo ad unico reattore e con unico strato catalitico.

Nello specifico è stato condotto uno studio di reattività catalitica relativo al solo stadio di disidratazione di 1-butanolo, volto a migliorare l'efficienza della prima fase del processo di sintesi di AM.

Si sono confrontate, a parità di condizioni operative, le prestazioni di quattro diversi polioossometallati supportati (POM), che differiscono per la composizione; questi *cluster*, con struttura di tipo Keggin, presentano infatti le funzionalità acide necessarie per catalizzare la reazione di disidratazione di un alcol a idrocarburi insaturi¹²⁴.

4.1.1 Sistemi catalitici studiati

I sistemi catalitici studiati, sintetizzati nell'ambito del progetto europeo Eurobioref, sono costituiti dalla fase attiva (30% in peso) e dal supporto CARi-ACT Q15 (gel di silice, 70% in peso); la composizione delle diverse fasi attive è così costituita: $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (cat. Cs_2H), $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (cat. Cs_3), $\text{K}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$ (cat. K_3H) e $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (cat. K_4).

È importante notare che nel caso dei sistemi catalitici completamente sostituiti (cat. Cs_3 e cat. K_4) non si dovrebbe avere alcuna acidità residua, a causa dell'assenza di protoni; tuttavia, nonostante l'utilizzo di una quantità di catione alcalino sufficiente a compensare completamente la carica negativa del *cluster* durante la fase di sostituzione, rimangono tracce dell'eteropoliacido originario non sostituito.

4.1.2 Prove di reattività catalitica

L'analisi delle prestazioni relative ai quattro sistemi catalitici impiegati nella reazione di disidratazione di 1-butanolo è stata effettuata mediante prove di reattività catalitica in impianto di laboratorio. Queste prove sono state eseguite con la medesima configurazione del reattore per tutti e quattro i sistemi, ossia catalizzatore in forma di pellets (30-40 *mesh*) diluito in materiale inerte (steatite); identiche anche le condizioni operative (0,8 g di catalizzatore, tempo di contatto 1,33 g·s/ml ed alimentazione contenente il 1% di 1-butanolo in elio), in modo da poter confrontare direttamente i dati relativi ai quattro sistemi catalitici diversi.

Inizialmente è stata condotta una prova di reattività preliminare, definibile come prova in "bianco", con lo scopo di studiare se l'inerte utilizzato presenta un effetto non

trascurabile sulla reattività di 1-butanolo; questa è stata realizzata con le medesime condizioni operative scelte per le successive prove di reattività catalitica (mantenendo costante la temperatura a 250°C), ma con una configurazione diversa del reattore: solo materiale inerte (steatite) in assenza di catalizzatore; la quantità di inerte corrisponde a quella utilizzata come diluente per il catalizzatore.

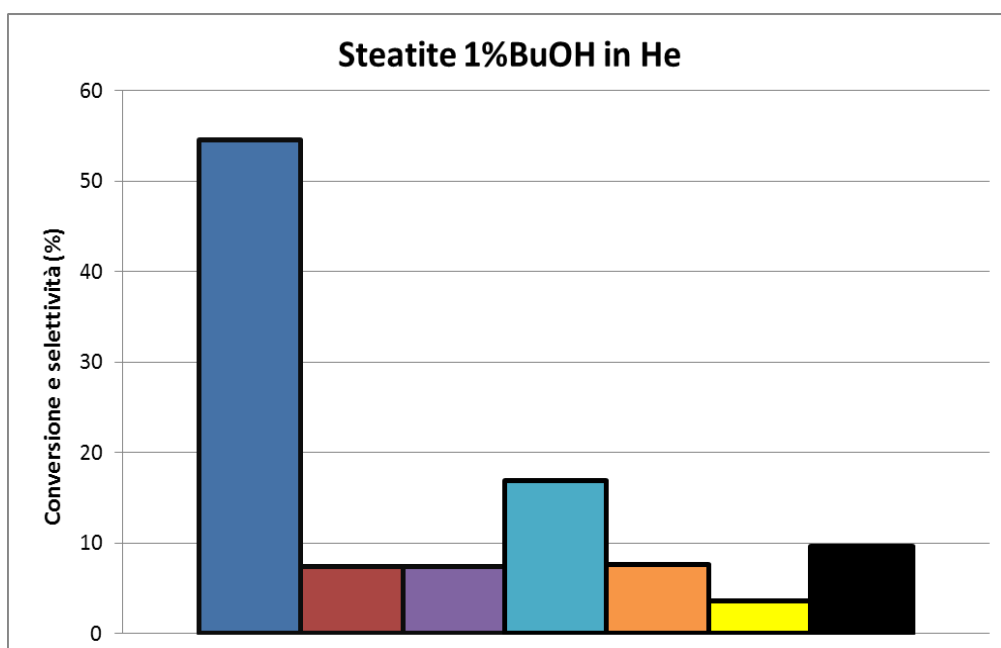


Fig.4.1 Risultati della prova in “bianco”. Legenda: conversione 1-butanolo (■); selettività in butanale (■), butadiene (■), 1-butene (■), 2-buteni (■), isobutanolo (■), n-butil etere (■). Tutte le selettività sono normalizzate.

Dai risultati riassunti in figura 4.1 è possibile fare le seguenti considerazioni: il 1-butanolo è già reattivo per solo effetto termico, senza perciò avere la necessità di un catalizzatore, come mostra il suo valore di conversione; allo stesso tempo però questa reattività non è selettiva, infatti oltre alla disidratazione (buteni e butadiene) sono presenti anche reazioni di isomerizzazione (isobutanolo), di condensazione (n-butil etere) e soprattutto di deidrogenazione ossidativa (butanale). Un'ulteriore prova in “bianco” è stata condotta nelle stesse condizioni, ma ad una temperatura più bassa (150°C): a parità di conversione di 1-butanolo, si ottengono principalmente i prodotti di condensazione (n-butil etere), di isomerizzazione (isobutanolo) ed in quantità inferiore quello di deidrogenazione ossidativa (butanale); non si hanno però i prodotti di disidratazione (buteni e butadiene). Da notare che le rese nei prodotti ottenute nelle prove in “bianco” sono molto basse, pertanto le selettività sono state normalizzate (vedi figura 4.1).

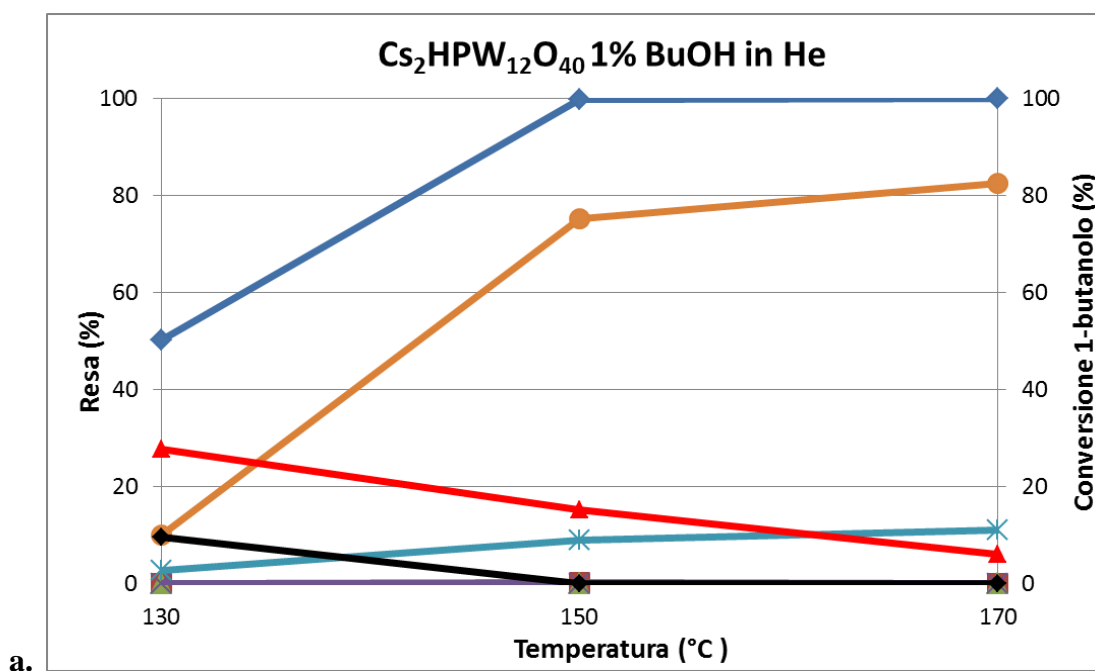
Si può quindi concludere che nell'ottica della sintesi di AM a partire da 1-butanol, l'utilizzo di un catalizzatore con funzionalità acide nel primo stadio del processo, ossia la disidratazione, è necessario per aumentare la conversione di 1-butanol ma soprattutto la selettività a buteni.

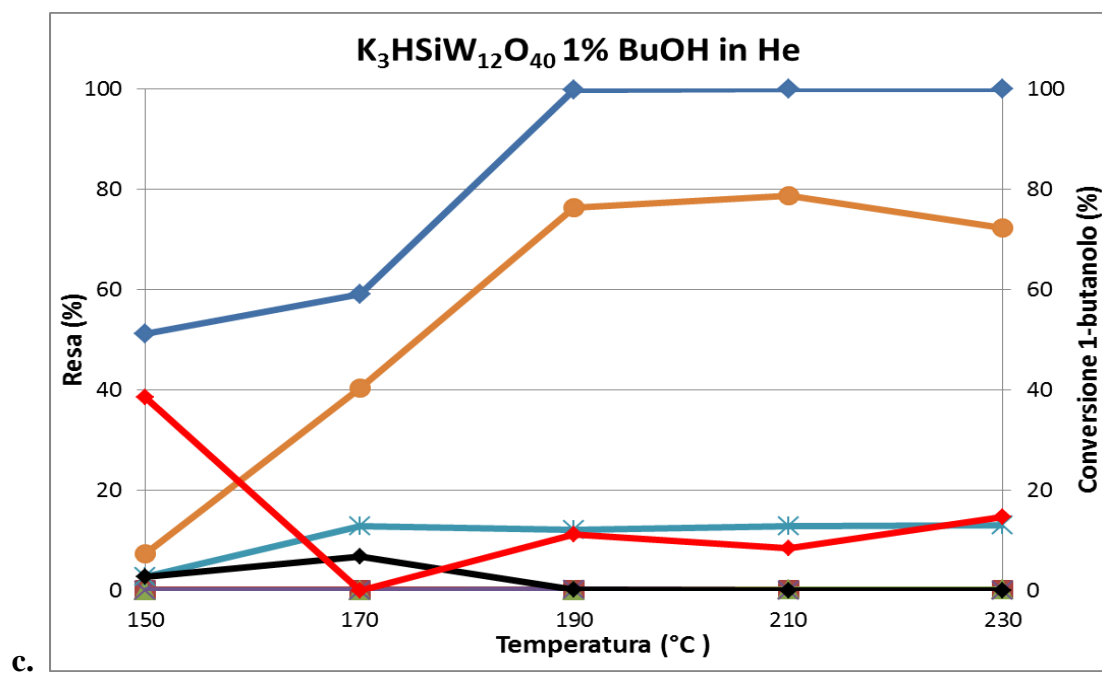
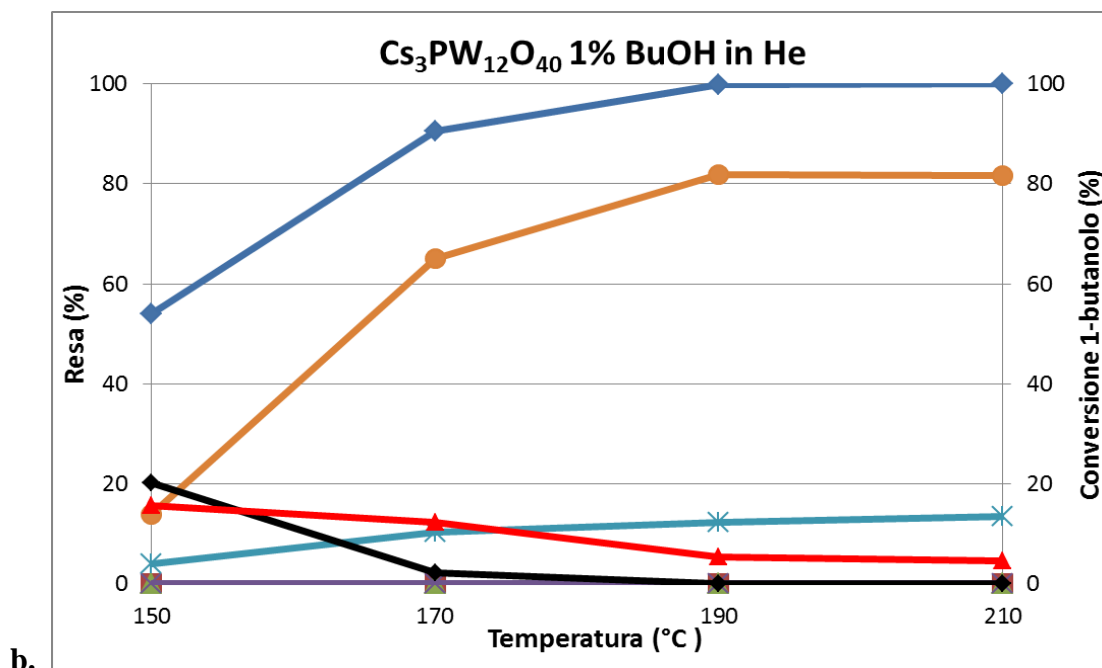
Una volta definito l'effetto dell'inerte sono state condotte le prove di reattività catalitica sui quattro catalizzatori in oggetto:

- 1) reattività in funzione della temperatura;
- 2) reattività in funzione del tempo (con T costante a 250°C).

4.1.2.1 Prove di reattività in funzione della temperatura

Sono state condotte le prove sui quattro sistemi catalitici in funzione della temperatura, così da poter valutare eventuali differenze di attività. In generale il *range* di temperatura scelto varia tra 130 e 310°C: ogni catalizzatore è stato studiato in un intervallo di temperatura dipendente dalla sua attività, in funzione della conversione di 1-butanol, ovvero per ogni catalizzatore la temperatura è stata aumentata fino a raggiungere il valore di conversione totale. I risultati sono rappresentati in figura 4.2, dove sono riportate le conversioni di 1-butanol e le rese nei vari prodotti.





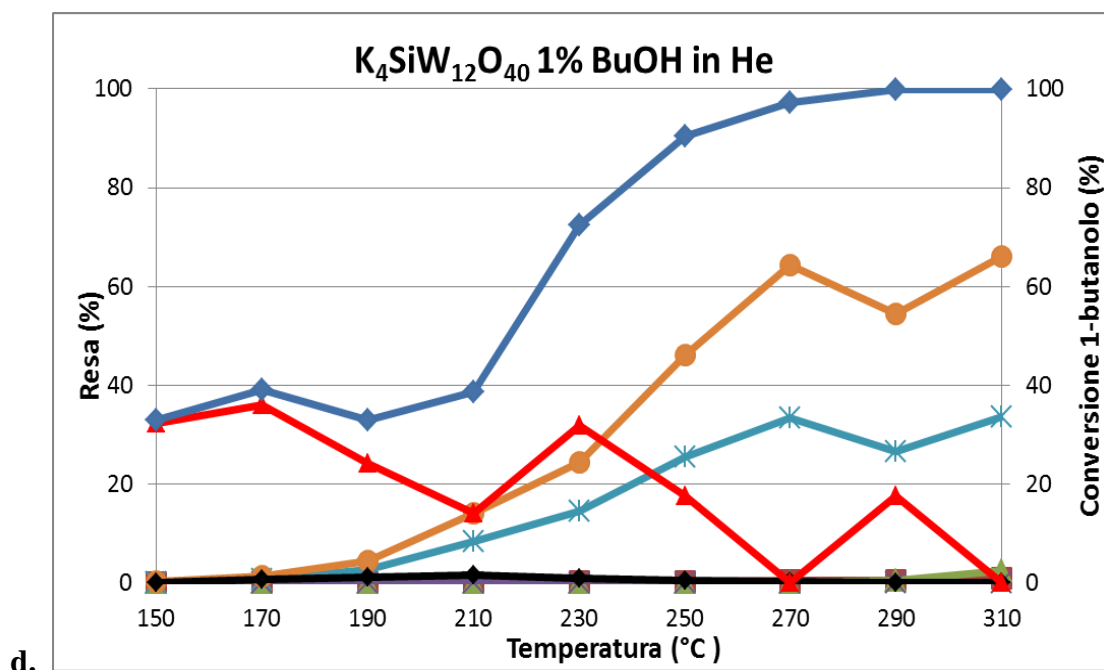


Fig.4.2 Conversione di 1-butanol e resa nei vari prodotti per i quattro sistemi catalitici in funzione della temperatura: a (cat.Cs₂H), b (cat.Cs₃), c (cat.K₃H), d (cat.K₄). Legenda: conversione 1-butanol (◆); resa in 1-butene(*), 2-buteni (●), butanale (■), butadiene (×), leggero (▲), n-butyl etere (◆); carbon missing (▲).

Dall'analisi dei dati così ottenuti si osserva che:

- 1) i quattro catalizzatori esaminati mostrano differenze evidenti in termini di attività; si nota che i POM che presentano P come atomo centrale (cat.Cs₂H e cat.Cs₃) sono più attivi rispetto a quelli che hanno Si (cat.K₃H e cat.K₄): in particolare il cat.Cs₂H risulta essere il più attivo (conversione completa di 1-butanol a 150°C) mentre il cat.K₄ è quello con attività più bassa (conversione completa di 1-butanol a 290°C); inoltre si hanno differenze di attività anche tra i catalizzatori che presentano lo stesso atomo centrale: in particolare i *cluster* che presentano un atomo di idrogeno sono più attivi;
- 2) tutti e quattro i sistemi catalitici risultano essere specifici per i prodotti desiderati dalla reazione di disidratazione, ossia 1-butene e 2-buteni, essendo appunto questi i prodotti con le rese più elevate nelle quattro prove; è inoltre identificabile una piccola quantità di n-butyl etere, in particolare a basse temperature, nonché tracce di butanale e di butadiene per tutti e quattro i catalizzatori.

I risultati ottenuti da queste prove di reattività sono concordi con quanto riportato in letteratura sull'attività catalitica mostrata da POM per la reazione di disidratazione di alcoli.

L'attività catalitica e la selettività di questi sistemi in riferimento alla reazione di disidratazione dipendono dalla loro forza acida; come riportato in letteratura¹²⁴, la forza acida dei POM può essere determinata mediante la misura dell'energia di deprotonazione, che esprime appunto la capacità da parte del *cluster* di donare il protone necessario per catalizzare la reazione di disidratazione. Questa energia e di conseguenza anche l'attività e la selettività, dipendono dalla composizione del sistema catalitico: variazioni nella composizione comportano perciò cambiamenti della forza acida ma non della struttura, grazie alla particolare configurazione atomica dei POM di tipo Keggin.

In base ai risultati ottenuti dalle prove di reattività condotte sui quattro sistemi catalitici, si osserva che la natura dell'atomo centrale e la sostituzione con cationi alcalini hanno un ruolo fondamentale nel determinare l'attività e la selettività per la reazione di disidratazione di 1-butanol¹²⁴.

Per quanto riguarda la natura dell'atomo centrale è noto che una diminuzione del suo stato di valenza porta ad un aumento del numero di protoni che serve al bilanciamento carica complessivo del POM, con conseguente aumento della carica anionica del POM stesso; in generale questo si traduce in un aumento dell'energia di deprotonazione misurata e perciò in una diminuzione della forza acida e quindi dell'attività catalitica. Ciò spiega appunto quanto osservato nei dati ottenuti dalle prove di reattività condotte: i catalizzatori che hanno P come atomo centrale (cat.Cs₂H e cat.Cs₃), che presenta stato di valenza 5+, risultano essere più attivi rispetto a quelli che hanno Si (cat.K₃H e cat.K₄), che presenta invece uno stato di valenza inferiore (4+).

Invece la sostituzione di H⁺ con cationi alcalini (ad esempio Cs⁺ e K⁺) provoca una modifica della struttura secondaria del POM, con un incremento dell'area superficiale esposta, a causa delle loro maggiori dimensioni; questa sostituzione comporta anche una diminuzione della forza acida, in quanto l'introduzione di cationi alcalini, che sono meno elettronegativi rispetto ai protoni, porta ad un aumento della densità elettronica nel guscio esterno del POM, con conseguente aumento dell'energia di deprotonazione misurata e quindi diminuzione dell'attività catalitica. Ciò chiarisce le differenze di

attività osservate nei dati ottenuti dalle prove di reattività per catalizzatori aventi lo stesso atomo centrale: i catalizzatori meno sostituiti (cat.Cs₂H e cat.K₃H) sono più attivi rispettivamente di quelli completamente sostituiti (cat.Cs₃ e cat.K₄). I catalizzatori che nominalmente sono completamente sostituiti (cat.Cs₃ e cat.K₄) manifestano però ancora una certa forza acida, come si osserva dalla loro attività nella reazione di disidratazione di 1-butanolo. Come riportato in letteratura^{144, 146}, questo è spiegabile in funzione del processo di sintesi del sistema catalitico: il POM finale, che si ottiene come precipitato, è in realtà una miscela in cui si trovano ancora tracce dell'eteropoliacido originario non sostituito (H₃PW₁₂O₄₀ e H₄SiW₁₂O₄₀ rispettivamente), in quantità dipendenti dalle condizioni di preparazione (quantità di reagente, temperatura di calcinazione, condizioni di precipitazione e attivazione); questo consente appunto anche ai catalizzatori completamente sostituiti di manifestare una certa forza acida e quindi attività nella reazione di disidratazione di 1-butanolo.

La natura dei prodotti ottenuti dalle prove di reattività è concorde con quanto descritto in letteratura, in particolare con prove di disidratazione di etanolo catalizzate mediante POM¹²⁸, i cui prodotti sono la rispettiva olefina (etilene), aldeide (butanale) ed etere (dietil etere). Questo è dovuto al meccanismo di reazione generale per la disidratazione di alcoli, che prevede due percorsi in competizione tra loro: uno intramolecolare, che porta alla formazione dell'olefina attraverso la decomposizione dell'alcol chemiadsorbito sulla superficie del catalizzatore e che è la reazione privilegiata, soprattutto ad alte temperature; uno intermolecolare, che porta alla formazione dell'etere per reazione tra una molecola di alcol chemiadsorbita ed una fisiadsorbita sulla superficie del catalizzatore, che si osserva solo a basse temperature. Oltre a queste due reazioni principali possono svilupparsi anche reazioni collaterali ad alta temperatura con la formazione dell'aldeide e di coke.

In figura 4. sono stati riportati anche i valori di deficit nel bilancio atomico sul carbonio (*carbon missing*) per ciascun catalizzatore, ossia la mancanza percentuale rispetto al bilancio al carbonio completo. Quello che si osserva è che l'andamento non è costante in funzione della temperatura: in particolare, si nota che il valore del *carbon missing* risulta essere rilevante (in media maggiore del 20%) a basse temperature, ossia quando la

conversione di 1-butanolo non è totale, e ad alte temperature, ossia a temperature più elevate rispetto a quelle che danno conversione di 1-butanolo totale.

Come riportato in letteratura¹²⁸ il *carbon missing* ad alte temperature risulta essere rilevante a causa della formazione del coke e questo è confermato dal colore nero dei catalizzatori “scaricati” (dopo le prove di reattività). Per quanto riguarda invece le basse temperature, il *carbon missing* è causato da fenomeni di adsorbimento dei composti organici da parte dei sistemi catalitici: ciò è confermato da una prova di desorbimento in funzione del tempo condotta, dopo la reattività, sul cat.K₃H a bassa temperatura (170°C) ed in flusso di solo elio, i cui risultati sono riportati in figura 4.3.

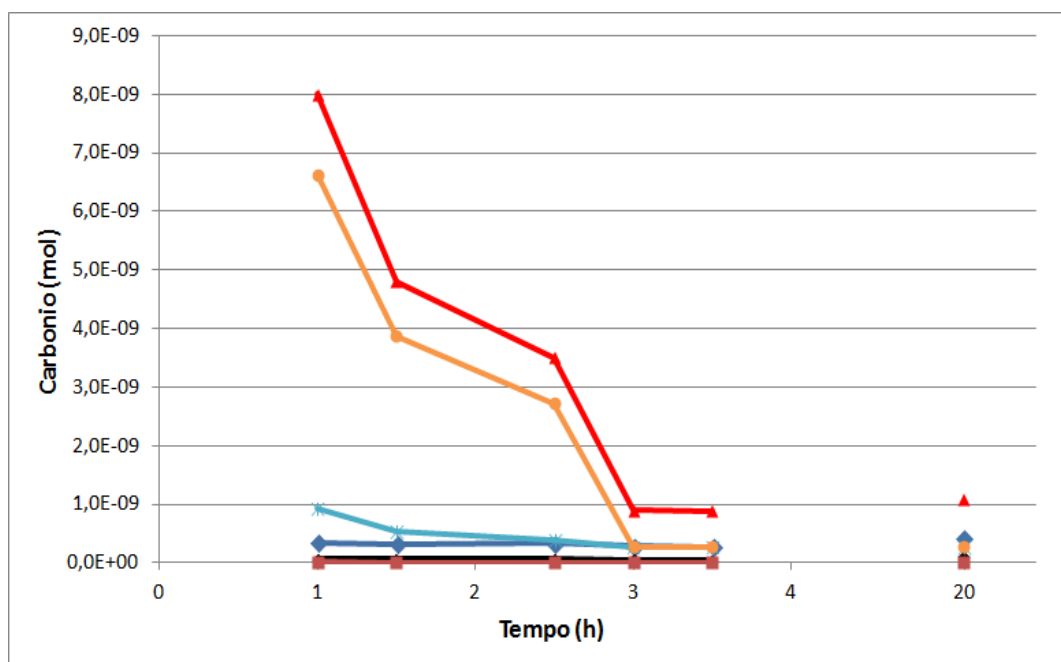


Fig.4.3 Prova di desorbimento nel tempo per il cat.K₃H. Legenda: 1-butanolo (◆), 1-butene(*), 2-buteni (●), butanale (■), n-butyl etere (◆), carbonio totale (▲).

Si osserva appunto che dopo la fine della prova di reattività (interruzione del flusso di alimentazione costituito dal 1% di butanolo in elio) in un intervallo di tempo pari a venti ore continuano ad essere rilasciati vari composti organici, tra cui soprattutto 1-butanolo non reagito, 1-butene e 2-buteni.

In conclusione si può quindi ipotizzare che i quattro sistemi catalitici presentino un proprio intervallo di temperatura ideale, in cui si limitano le cause che portano al *carbon missing* e che può essere in media riassunto come riportato in figura 4.4.

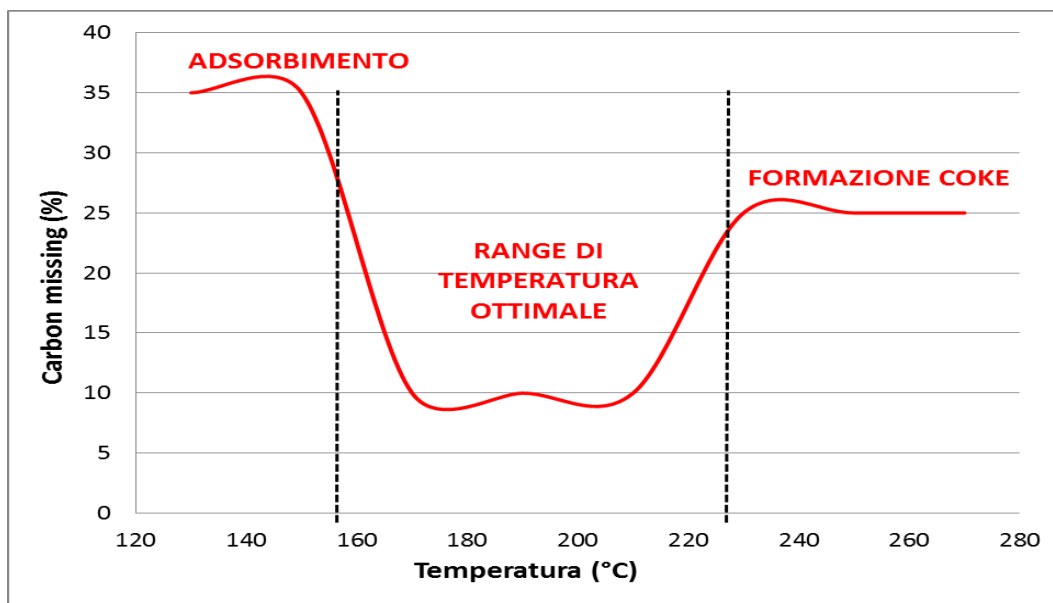
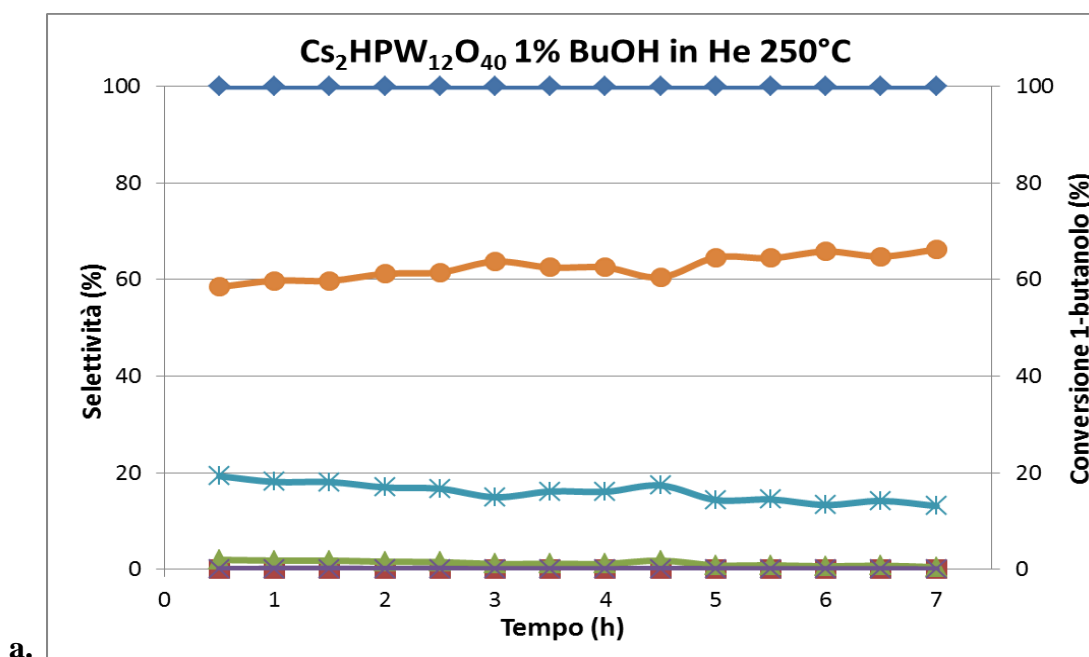


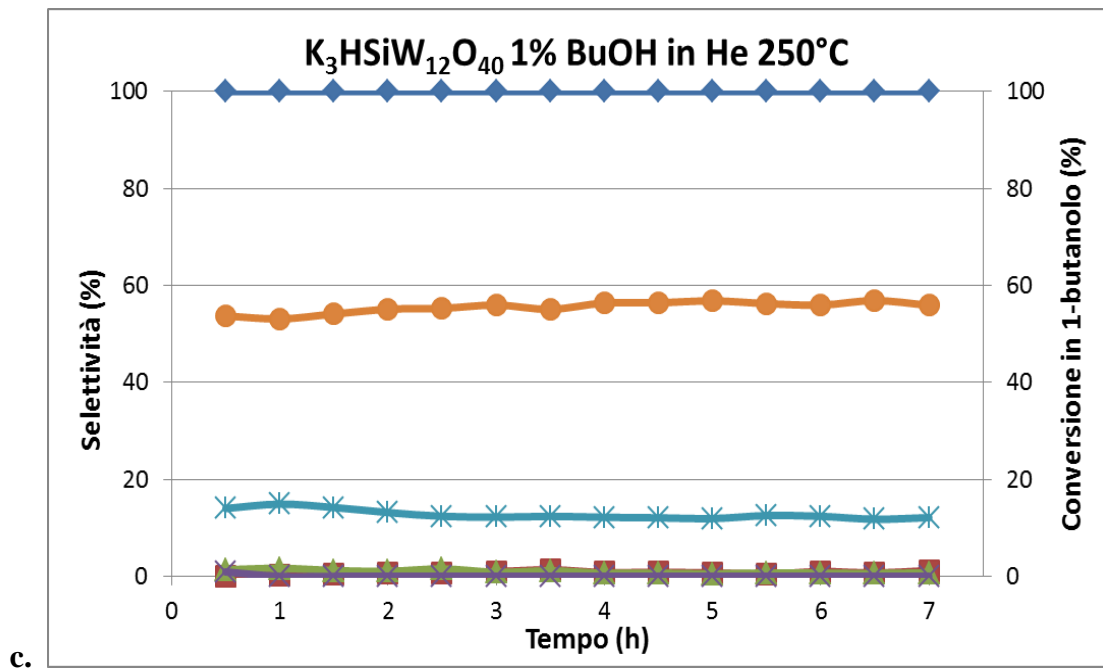
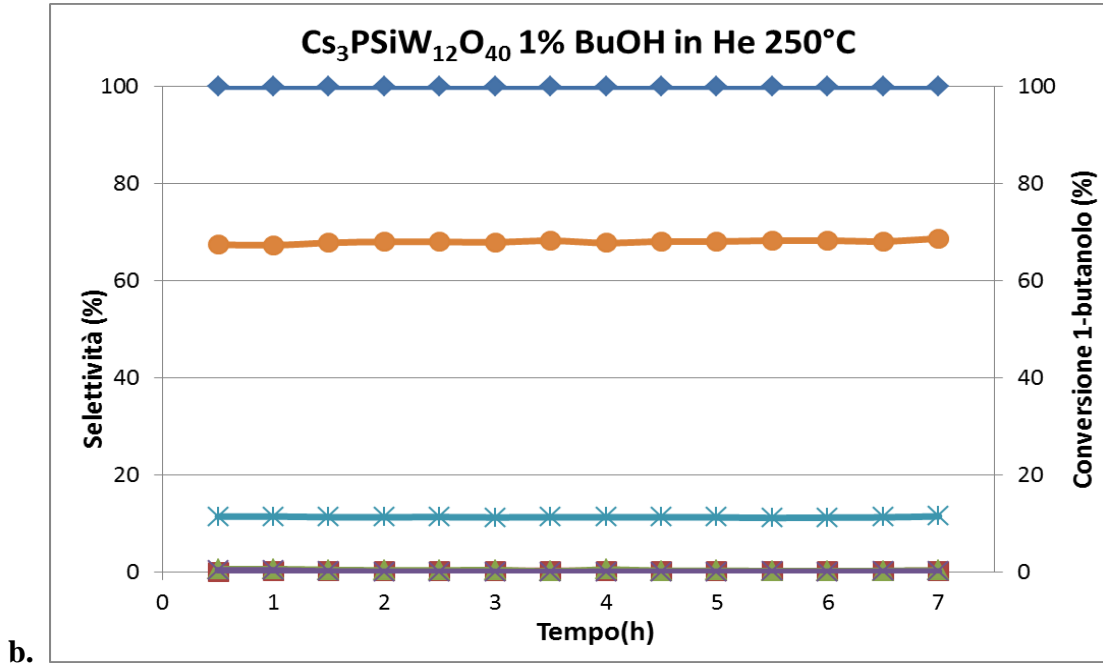
Fig.4.4 Andamento del *carbon missing* in funzione della temperatura.

4.1.2.2 Prove di reattività condotte in funzione del tempo (a T costante)

Sono poi state condotte le prove sui quattro sistemi catalitici a temperatura costante di 250°C (temperatura media scelta in funzione delle prove precedenti di disidratazione di 1-butanolo, vedi paragrafo 4.1.2.1), per osservarne il comportamento in funzione del tempo; i risultati sono rappresentati in figura 4.5 , dove sono riportate le conversioni di 1-butanolo e le selettività nei vari prodotti.



a.



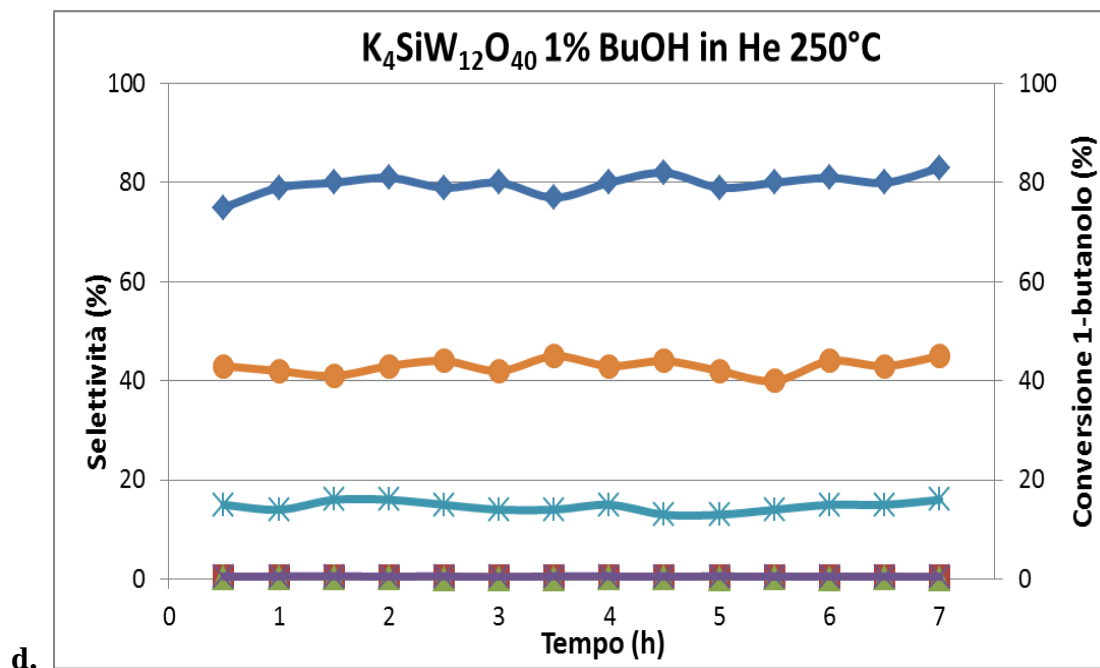


Fig.4.5 Conversione di 1-butanol e selettività nei vari prodotti per i quattro sistemi catalitici a temperatura costante: a (cat.Cs₂H), b (cat.Cs₃), c (cat.K₃H), d (cat.K₄). Legenda: conversione 1-butanol (◆); selettività in 1-butene(*), 2-buteni (●), butanale (■), butadiene (×), leggero (▲).

Dall'analisi dei dati così ottenuti si osserva che:

- 1) tutti e quattro i catalizzatori sono attivi nella conversione di 1-butanol;
- 2) alla temperatura a cui sono state eseguite queste prove di reattività (250°), i catalizzatori mostrano conversione totale e costante nel tempo di 1-butanol; fa eccezione il cat.K₄ che risulta meno attivo, probabilmente a causa di una forza acida inferiore dovuta alla sua particolare composizione;
- 3) tutti e quattro i catalizzatori oltre ad essere attivi sono selettivi nei confronti dei prodotti di interesse, in quanto permettono di ottenere prevalentemente 1-butene e 2-buteni (cis e trans): la formazione dei 2-buteni avviene in seguito all'isomerizzazione per via termica del doppio legame del 1-butene, prodotto primario della disidratazione di 1-butanol (il rapporto di equilibrio termodinamico tra queste due olefine è a favore dell'olefina interna, ossia del 2-butene, anche se tende a diminuire con l'aumento di temperatura). Le selettività ottenute indicano perciò che, grazie all'elevata attività mostrata dai catalizzatori, la reazione di disidratazione di 1-butanol a 1-butene e la successiva reazione di isomerizzazione a 2-buteni sono all'equilibrio termodinamico, favorendo appunto

la formazione di 2-buteni; fa eccezione il cat.K₄ che presenta invece una selettività in 2-buteni inferiore, in media, del 20% rispetto a quanto ottenuto con gli altri sistemi catalitici, a parità di selettività in 1-butene: ciò indica che con questo catalizzatore non si è arrivati in condizione di equilibrio termodinamico alla temperatura a cui è stata eseguita la prova e questo è spiegabile in relazione alla sua minore attività (come indicato al punto 2);

- 4) dalla somma delle selettività nei vari prodotti si ha una mancanza, in media, di circa il 20% rispetto al bilancio al carbonio; questa è dovuta alla formazione e all'accumulo di coke, come è anche confermato visivamente dal colore dei catalizzatori "scaricati" (dopo le prove di reattività), diventati completamente neri, a fronte del colore chiaro dei catalizzatori "freschi" (prima delle prove di reattività).

4.2 Reattività da n-butano con catalizzatori industriali: A e X

Il lavoro di tesi svolto sulla reattività da n-butano è stato condotto in collaborazione con Polynt S.p.A., azienda specializzata nella produzione di anidridi organiche e loro derivati, nonché produttrice dei diversi catalizzatori industriali utilizzati per la loro sintesi.

Lo studio è stato fatto a livello di impianto di laboratorio confrontando i dati ottenuti in microreattore con quelli ottenuti da Polynt in impianto industriale. Nonostante, infatti, ci siano notevoli differenze impiantistiche, lo studio delle prestazioni catalitiche su scala di laboratorio è utile nell'ottica di migliorare il processo industriale stesso, in quanto può essere definito come un esempio di *scale-up*. Questo studio ha permesso di mettere a confronto le peculiarità della tecnologia reattoristica a letto fisso, utilizzata nell'impianto di laboratorio, e quella a letto fluido, utilizzata invece a livello industriale. In letto fluido, infatti, è possibile ottenere una maggiore produttività, grazie alla maggiore concentrazione di n-butano in alimentazione (si può lavorare anche all'interno della campana di infiammabilità per la miscela n-butano/aria), e al miglior controllo termico del processo, reso possibile dall'ottimale dissipazione del calore di reazione; ciò richiede però sistemi catalitici che abbiano resistenza meccanica più elevata rispetto ai sistemi per letto fisso.

Nel lavoro di tesi sono stati studiati catalizzatori utilizzati correntemente a livello industriale, ottenuti quindi attraverso processi di sintesi standardizzati che permettono di avere sistemi dalle proprietà catalitiche note, costanti e riproducibili; in particolare sono stati studiati i catalizzatori A e X, sintetizzati da Polynt S.p.A.

Le prove condotte possono essere distinte in due tipologie:

- 1) confronto delle prestazioni tra i due sistemi catalitici, A e X, in condizioni povere e ricche di idrocarburo (rispettivamente corrispondenti alle concentrazioni di n-butano per letto fisso e letto fluido);
- 2) studio dello schema di reazione per la sintesi di AM a partire da n-butano, utilizzando il catalizzatore A come sistema catalitico di riferimento, variando il tempo di contatto.

4.2.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori studiati A e X sono di tipo *bulk*, ossia sono costituiti esclusivamente dalla fase attiva, senza la presenza di un supporto; differiscono tra loro per composizione e quindi metodo di preparazione: il catalizzatore A è costituito principalmente da pirofosfato di vanadile $(VO)_2P_2O_7$, mentre il catalizzatore X presenta pirofosfato di vanadile drogato con niobio. Entrambi questi sistemi catalitici sono stati sintetizzati industrialmente, attraverso una metodologia standardizzata sviluppata dalla Lonza⁶⁸: questa via sintetica permette di ottenere sistemi catalitici attivi, che non necessitano della fase di equilibratura in ambiente di reazione, grazie al particolare trattamento idrotermale a cui sono sottoposti⁶⁹.

La caratterizzazione di questi catalizzatori è avvenuta mediante analisi di spettroscopia Raman, diffrazione a raggi X e analisi di area superficiale (BET).

4.2.1.1 Analisi diffrattometriche a raggi X

Le analisi diffrattometriche a raggi X permettono di identificare le caratteristiche cristallografiche dei due sistemi catalitici; in figura 4.6 sono riportati a confronto gli spettri XRD per i campioni di catalizzatore A e X.

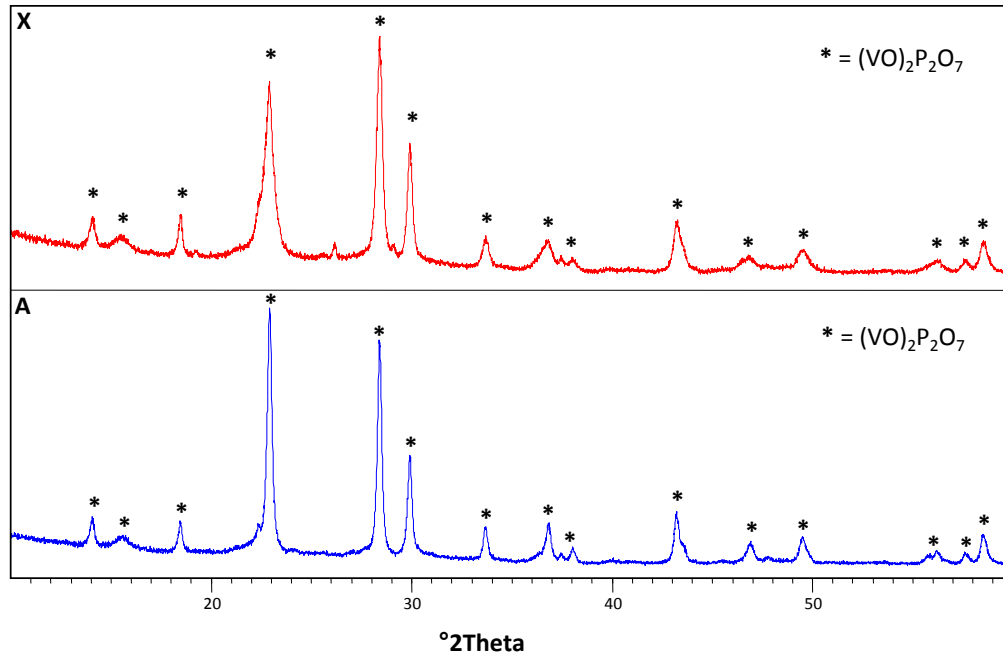


Fig.4.6 Spettri XRD per i due sistemi catalitici: A e X.

Quello che si osserva è che i pattern di diffrazione sono molto simili: infatti, in entrambi i catalizzatori, la fase cristallina principale è rappresentata dal pirofosfato di vanadile $(VO)_2P_2O_7$.

4.2.1.2 Misure di area superficiale

Il metodo BET permette di ricavare il valore di area superficiale specifica per entrambi i sistemi catalitici: per il catalizzatore A è di $(16 \pm 2) \text{ m}^2/\text{g}$, mentre per il catalizzatore X è di $(25 \pm 2) \text{ m}^2/\text{g}$. L'area superficiale del catalizzatore A è leggermente inferiore al valore standard, che per altri campioni dello stesso tipo di catalizzatore è di $(21 \pm 2) \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2.2 Effetto della concentrazione di n-butano per i catalizzatori A e X

L'analisi delle prestazioni riguardanti i diversi sistemi catalitici impiegati nella reazione di sintesi di AM a partire da n-butano, è stata effettuata mediante prove di reattività catalitica in impianto di laboratorio. Queste prove sono state eseguite con la medesima configurazione del reattore per entrambi i sistemi, ossia catalizzatore in forma di pellets (30-40 *mesh*) diluito in materiale inerte (steatite); identiche sono anche le condizioni

operative: 0,8 g di catalizzatore e tempo di contatto 1,33 g·s/ml; ciò che varia è la concentrazione di n-butano presente nella miscela di alimentazione n-butano/aria, mantenendone però costante il flusso totale a 36 ml/min.

In particolare, le prove di reattività catalitica sono state realizzate in funzione della temperatura, osservando il comportamento dei sistemi catalitici in un intervallo compreso tra 340 e 420°C; questo viene scelto considerando quello che è l'intervallo di temperatura ideale utilizzato a livello industriale (380-400°C); per quanto riguarda la corrente di alimentazione, sono state scelte due concentrazioni di n-butano:

- 1) 1,7% di n-butano in aria (basso butano), che rappresenta il valore di concentrazione con cui si opera generalmente in un reattore a letto fisso;
- 2) 4% di n-butano in aria (alto butano), che è invece la concentrazione con cui si lavora generalmente in un reattore a letto fluido.

4.2.2.1 Prove di reattività catalitica: catalizzatore A

Inizialmente è stato condotto uno studio preliminare sull'effetto dell'area superficiale nei campioni di catalizzatore A ottenuti da sintesi industriale. Poiché su due lotti di catalizzatore è stata rilevata una discrepanza nel valore di area superficiale, si è deciso di studiare l'effetto che questa variazione può comportare in termini di prestazioni catalitiche su test di reattività in scala di laboratorio. Per questo sono state condotte le prove a basso butano in funzione dell'intervallo di temperatura precedentemente descritto: la prova 1 è stata condotta con il catalizzatore a minore area superficiale (16 m²/g), la prova 2 invece con il campione ad area superficiale più alta (20 m²/g), prodotto da una sintesi precedente. I risultati delle prove di reattività sono rappresentati in figura 4.7, dove sono riportate la conversione di n-butano e le selettività nei vari prodotti.

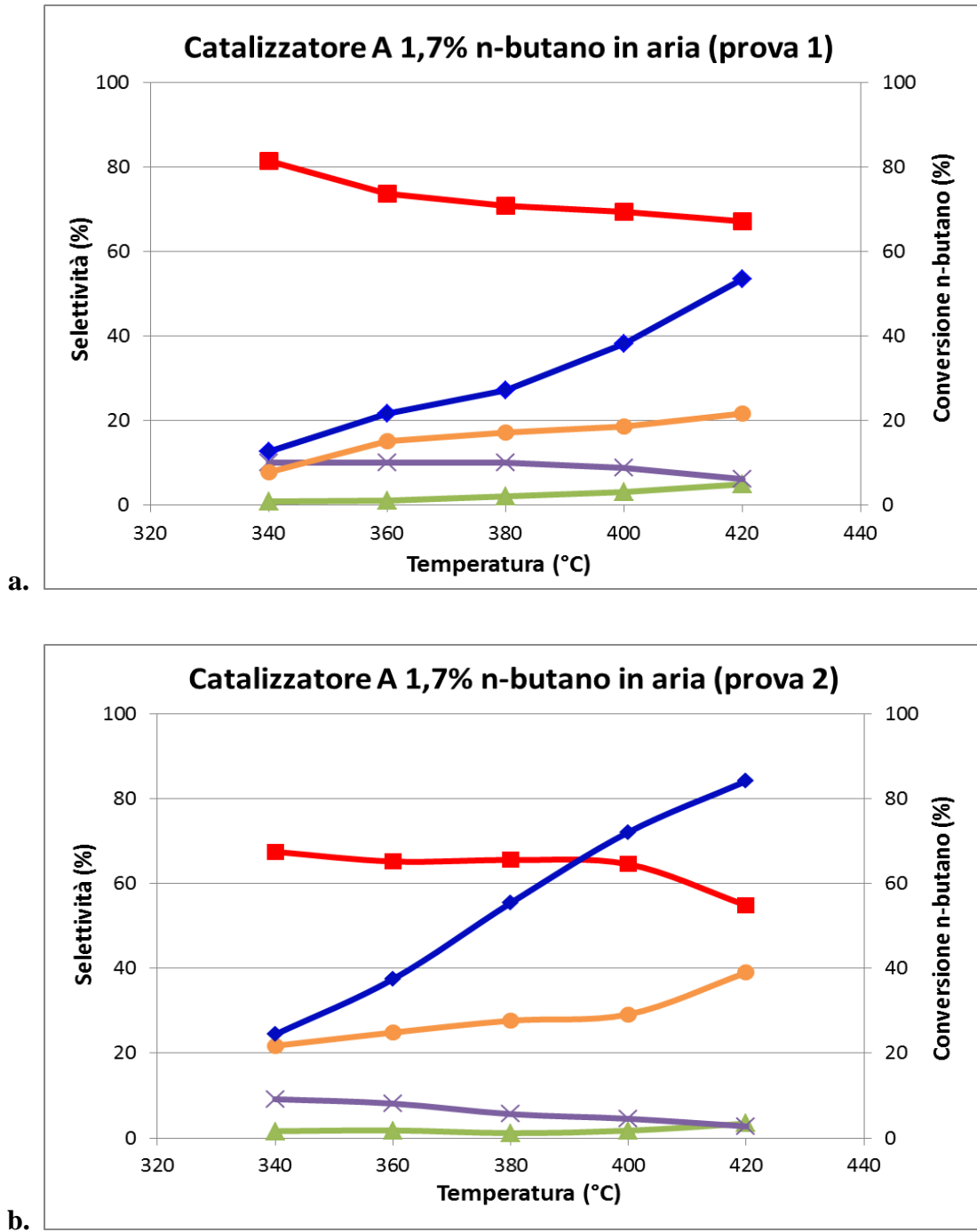


Fig.4.7 Conversione di n-butano e selettività nei vari prodotti in funzione della temperatura per i catalizzatori A a basso butano: a (prova 1), b (prova 2). Legenda: conversione n-butano (◆); selettività in AM (■), CO_x (●), acidi (×), leggero (▲).

Dall'analisi dei dati così ottenuti nelle due prove si osserva che:

- 1) entrambi i catalizzatori sono attivi nella conversione di n-butano, con valori di conversione che aumentano all'aumentare della temperatura;

- 2) entrambi i sistemi catalitici sono selettivi a AM; in particolare la selettività a AM diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre si ha un contemporaneo aumento della selettività a CO_x;
- 3) a parità di condizioni operative, nella prova 1 si osserva una minore attività in termini di conversione di n-butano, mentre i valori ottenuti nella prova 2 sono in linea con le prestazioni ottenute in impianto industriale per il catalizzatore A;
- 4) il catalizzatore con minore area superficiale (prova 1), nonostante la minore attività, è però più selettivo a AM nell'intero intervallo di temperatura studiato.

Alla luce di ciò, si può ipotizzare che il catalizzatore A utilizzato per la prova 1 sia meno attivo rispetto agli standard industriali attesi a causa della minore area superficiale. Questo risultato è molto significativo perché permette appunto di correlare l'attività del catalizzatore all'area superficiale specifica; in particolare, tale diminuzione si può imputare a fenomeni di sinterizzazione verificatisi durante il processo di sintesi del catalizzatore. Questo conferma quanto è noto in letteratura¹⁹, ovvero che i diversi passaggi di sintesi possono influenzare in modo significativo le prestazioni finali del sistema in termini di reattività catalitica.

Dopo aver studiato l'effetto dell'area superficiale sulle prestazioni del sistema catalitico A nelle condizioni di basso butano, si è deciso di vedere se lo stesso effetto si manifesta anche in condizioni più vicine a quelle di impianto industriale, ovvero alimentando il 4% di n-butano in aria. Per questo sono state condotte le prove ad alto butano in funzione della temperatura su entrambi i campioni di catalizzatore A; i risultati delle prove di reattività sono rappresentati in figura 4.8, dove sono riportate la conversione di n-butano e le selettività nei vari prodotti.

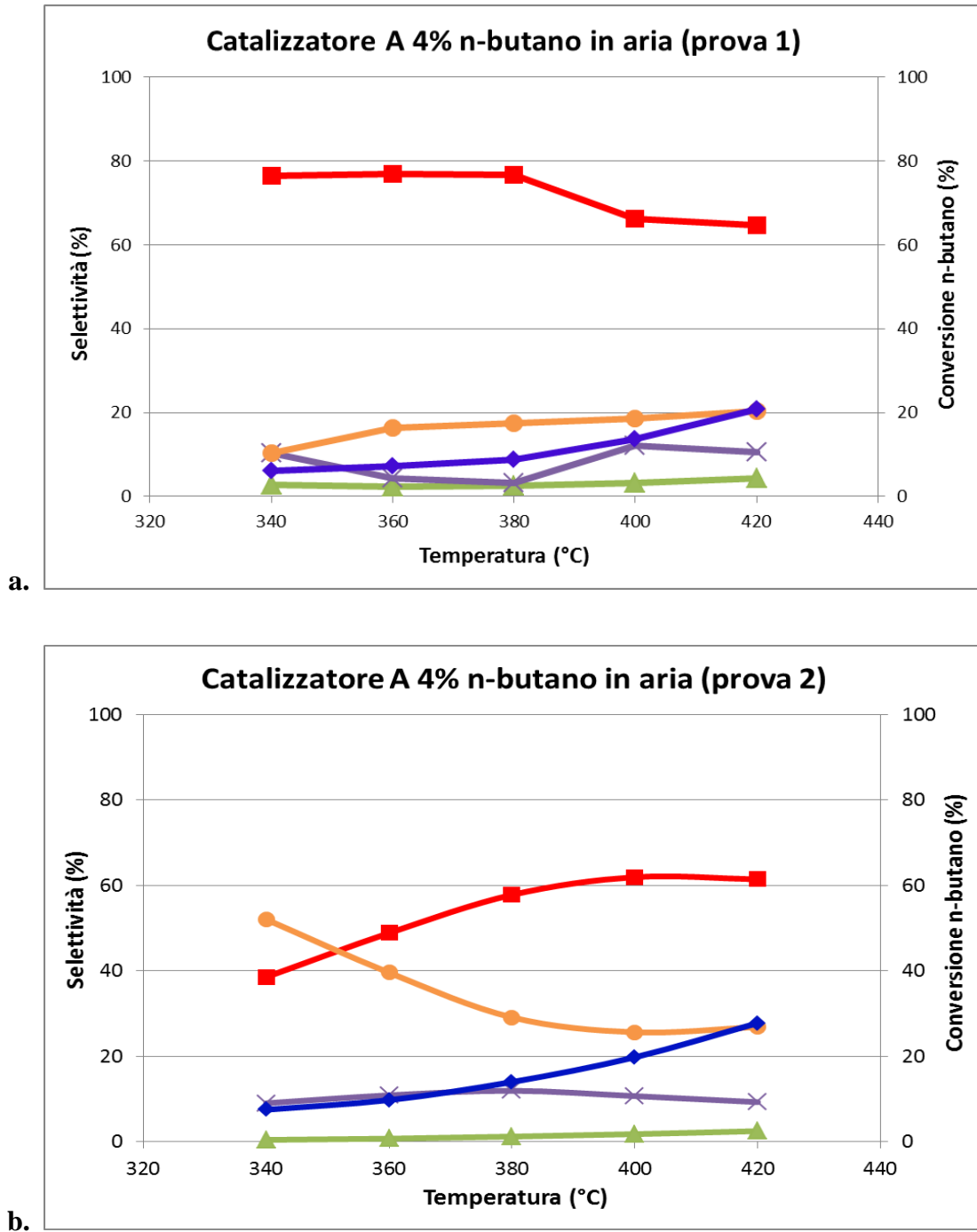


Fig.4.8 Conversione di n-butano e selettività nei vari prodotti in funzione della temperatura per i catalizzatori A ad alto butano: a (prova 1), b (prova 2). Legenda: conversione n-butano (◆); selettività in AM (■), CO_x (●), acidi (×), leggero (▲).

Dall'analisi dei dati così ottenuti si osserva che:

- 1) come nelle prove a basso butano, il catalizzatore con minore area superficiale (prova 1) risulta complessivamente meno attivo ma più selettivo a AM;

- 2) i due catalizzatori differiscono negli andamenti delle selettività: in particolare, nella prova 1, la selettività a AM cala all'aumentare della temperatura, con un corrispondente aumento di quella a CO_x; nel caso invece della prova 2, si verifica il comportamento opposto, ovvero la selettività a AM aumenta raggiungendo un massimo a 400°C, mentre quella a CO_x cala con l'aumentare della temperatura;
- 3) i due catalizzatori raggiungono prestazioni simili alle alte temperature (400-420°C), sia nei valori di conversione sia di selettività;
- 4) le differenze più significative si hanno soprattutto a bassa temperatura (340-400°C), dove il catalizzatore con area superficiale maggiore (prova 2) porta a una notevole formazione di CO_x, al contrario di quanto accade per quello con area minore (prova 1) che è invece molto più selettivo a AM.

Come già osservato nelle prove a basso butano (vedi prove riportate in figura 4.7, l'area superficiale ha un effetto sull'attività del sistema catalitico A anche quando si opera in condizioni ricche di n-butano; ciò che però emerge in maniera più evidente da queste prove è che l'area superficiale influenza notevolmente anche la selettività del catalizzatore, soprattutto a basse temperature.

Si può, infatti, ipotizzare che la maggiore attività, dovuta alla più elevata area superficiale, mostrata dal catalizzatore della prova 2, comporti una maggiore interazione tra gli intermedi di reazione ed i gruppi acidi presenti sulla superficie del catalizzatore: ciò porta appunto a reazioni non selettive, con formazione di acidi e di CO_x. Quando invece l'area superficiale è inferiore, come mostrato dal catalizzatore nella prova 1, la diminuzione di attività comporta un'interazione superficiale ridotta, favorendo così l'ossidazione selettiva degli intermedi di reazione a AM.

Si può supporre che queste differenze di attività e di selettività mostrate dai due campioni di catalizzatore A non dipendano unicamente dalla diversa area superficiale: i fenomeni di sinterizzazione, infatti, possono aver portato, oltre alla riduzione dell'area superficiale, anche ad una diminuzione dell'acidità superficiale (presente come gruppi P-OH), e questo spiegherebbe appunto perché la riduzione di area superficiale favorisca la selettività a AM.

Oltre alla diminuzione di acidità superficiale, può contribuire alla differenza di selettività mostrata dai due campioni di catalizzatore A anche un altro fattore, ovvero la formazione della fase δ-VOPO₄. Per questo si è deciso di indagare mediante spettroscopia Raman se

la fase δ -VOPO₄ si forma sulla superficie dei due campioni di catalizzatore A. Di seguito sono riportati gli spettri relativi alle prove *in-situ* in cella Raman effettuate su entrambi i catalizzatori A a 400°C, alimentando una miscela di aria e H₂O vapore.

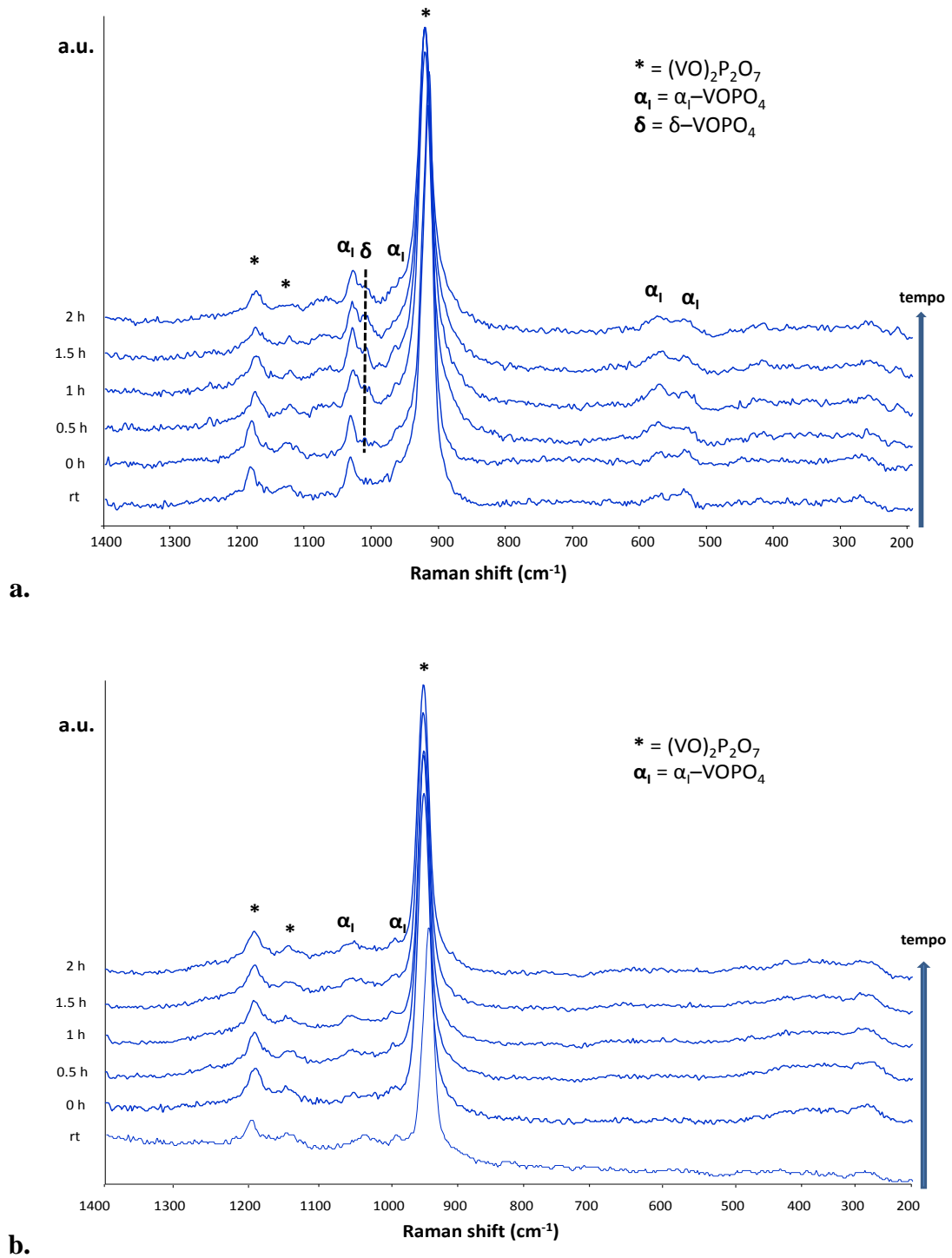


Fig.4.9 Spettri *in-situ* in cella Raman a 400°C, alimentando aria/H₂O vapore per i catalizzatori A: a (prova 1), b (prova 2).

Dagli spettri Raman riportati in figura 4.9 si osserva un'importante differenza tra i due campioni di catalizzatore A: il catalizzatore utilizzato per la prova 1 mostra la formazione della fase ossidata δ -VOPO₄ (fase ossidata di V⁵⁺) sulla sua superficie, mentre per il catalizzatore utilizzato nella prova 2 non si ha la formazione di questa fase. Questo potrebbe appunto spiegare la differenza di selettività mostrata dai due campioni di catalizzatore A nelle prove di reattività condotte: infatti, come è noto in letteratura^{31, 34}, la fase δ -VOPO₄ è una fase selettiva, ossia aumenta appunto la selettività a AM del sistema catalitico.

Successivamente, sempre nell'ottica di mettere in relazione la scala di laboratorio con quella industriale, si è deciso di studiare un altro effetto sul catalizzatore A, ovvero l'influenza di una co-alimentazione di acqua alla miscela di reazione. Come è noto da diversi studi^{31, 32}, l'acqua gioca un ruolo importante nello sviluppo delle fasi ossidate VOPO₄ ed in particolare i suoi effetti sono interessanti alle temperature intermedie. Per questo si è eseguita una prova a 360°C, alimentando 1,7% di n-butano in aria e co-alimentando il 3% di H₂O come vapore (da siringa, viene vaporizzata prima di arrivare al reattore). In figura 4.10 sono riportate la conversione di n-butano e le selettività nei vari prodotti per questa prova di reattività, confrontati con quelli di una prova condotta nelle stesse condizioni ma senza co-alimentazione.

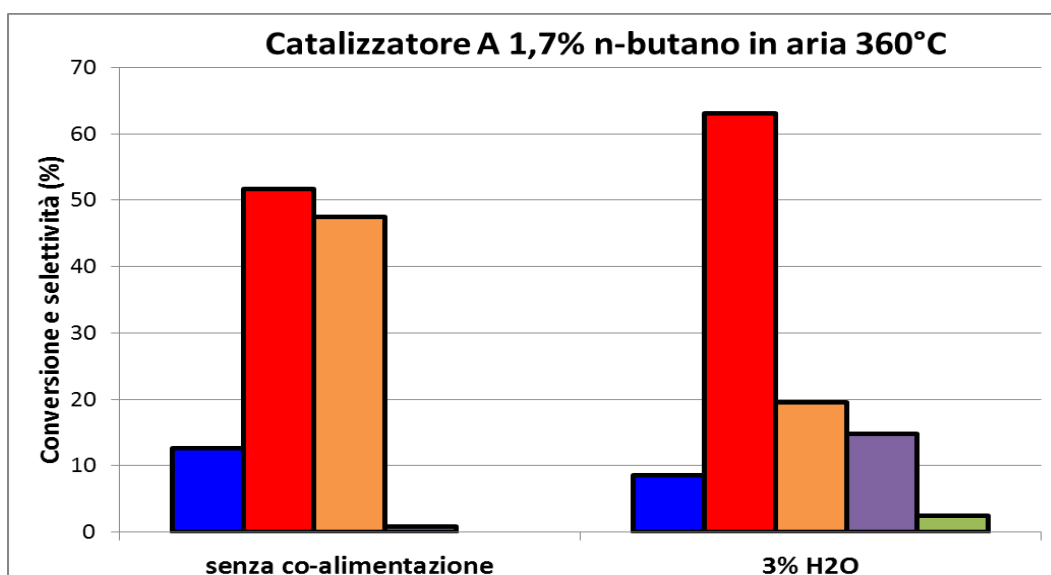


Fig.4.10 Conversione di n-butano e selettività nei vari prodotti per il catalizzatore A in funzione della diversa co-alimentazione. Legenda: conversione n-butano (■); selettività in AM (■), CO_x (■), acidi (■), leggero (■).

L'effetto della co-alimentazione di H₂O vapore è complessivamente positivo: infatti, a fronte di una leggera diminuzione della conversione di n-butano, si ha una notevole diminuzione della selettività a CO_x a favore di quella a AM. Come è noto in letteratura^{43, 44}, questo è dovuto all'idrolisi della fase attiva del catalizzatore, con formazione di una struttura superficiale a due dimensioni contenente una maggiore concentrazione di ossigeno.

Quanto ottenuto da queste prove di reattività catalitica è, come detto, concorde con ciò che viene fatto a livello industriale: infatti, per migliorare le prestazioni catalitiche, viene co-alimentata H₂O vapore, in piccola percentuale, in impianti con reattore a letto fisso; mentre in impianti con reattore a letto fluido si sfrutta H₂O vapore co-prodotta dalla reazione di ossidazione selettiva di n-butano.

A sostegno di queste conclusioni è stata effettuata una prova *in-situ* in cella Raman su un catalizzatore A a 360°C, alimentando una miscela di aria e H₂O vapore.

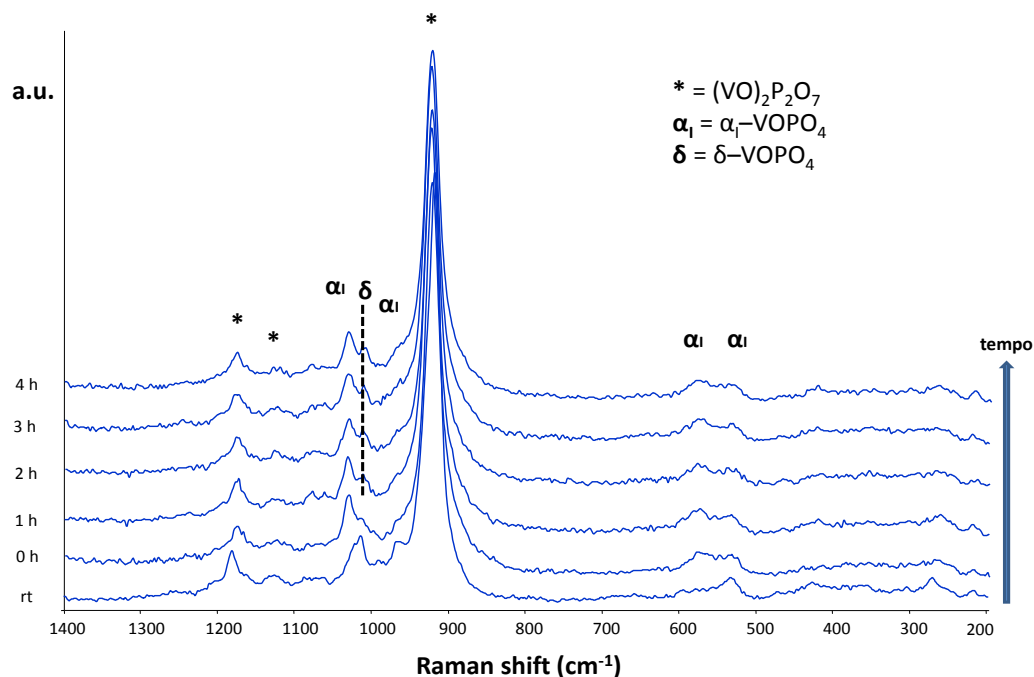


Fig.4.11 Spettro *in-situ* in cella Raman del catalizzatore A a 360°C e alimentando aria/H₂O vapore.

Come si osserva dallo spettro Raman di figura 4.11, la co-alimentazione di acqua comporta la formazione di fase δ-VOPO₄ (fase ossidata di V⁵⁺) sulla superficie del catalizzatore, che nel tempo tende a crescere in quantità; come riportato in precedenza, la fase δ-VOPO₄ è una fase selettiva che aumenta appunto la selettività a AM del sistema

catalitico. Questo è concorde con la prova di reattività condotta co-alimentando il 3% di H₂O vapore, dove si osserva appunto un aumento di selettività a AM in funzione della co-alimentazione.

4.2.2.2 Prove di reattività catalitica: X

Dopo aver studiato il comportamento del catalizzatore A in condizioni ricche di idrocarburo, si è passati allo studio di un altro catalizzatore industriale, in questo caso drogato con Nb: catalizzatore X. Inizialmente è stata condotta la prova a basso butano in funzione della temperatura; i risultati delle prove di reattività sono rappresentati in figura 4.12, dove sono riportate la conversione di n-butano e le selettività nei vari prodotti.

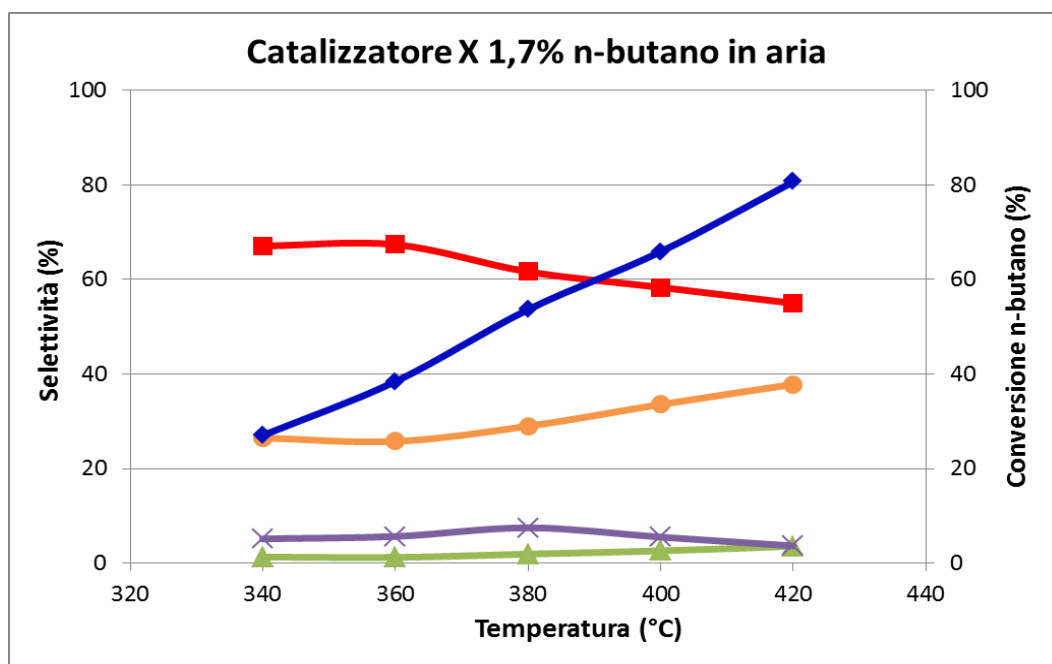


Fig.4.12 Conversione di n-butano e selettività nei vari prodotti in funzione della temperatura per il catalizzatore X a basso butano. Legenda: conversione n-butano (◆); selettività in AM (■), CO_x (●), acidi (×), leggero (▲).

Dall'analisi dei dati così ottenuti si osserva che gli andamenti di conversione di n-butano e di selettività nei vari prodotti sono simili a quelli osservati per il catalizzatore A a basso butano: all'aumentare della temperatura il catalizzatore diventa più attivo, infatti la conversione di n-butano aumenta; allo stesso tempo però il sistema catalitico diventa meno selettivo, con un calo della selettività a AM ed aumento di quella a CO_x.

Se, invece, si confrontano le prestazioni ottenute con il catalizzatore X con quelle ottenute con il catalizzatore A (vedi paragrafo 4.2.2.1), si può osservare che il dopaggio con Nb non apporta miglioramenti significativi in termini di selettività a AM. Questo risultato è molto interessante in quanto porta a supporre che l'effetto del Nb sia di fatto riscontrabile in condizioni di reazione differenti: per questo si è deciso di studiare, come per il catalizzatore A, l'effetto della concentrazione di n-butano, alimentando il 4% di idrocarburo in aria.

È stata dunque condotta la prova in condizioni di alto butano, per vedere se, operando alle stesse concentrazioni di idrocarburo utilizzate in impianto industriale, è possibile riscontrare differenze più marcate tra i due sistemi catalitici A e X. I risultati della prova di reattività sono rappresentati in figura 4.13, dove sono riportate la conversione di n-butano e le selettività nei vari prodotti.

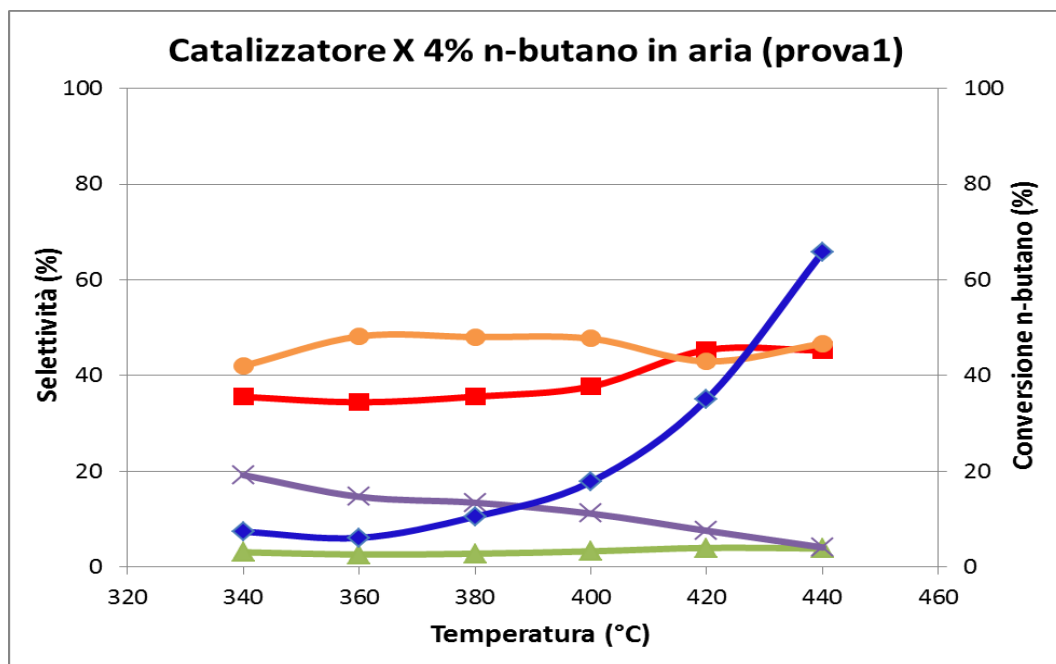


Fig.4.13 Conversione di n-butano e selettività nei vari prodotti in funzione della temperatura per il catalizzatore X ad alto butano. Legenda: conversione n-butano (◆); selettività in AM (■), CO_x (●), acidi (×), leggero (▲).

Dall'analisi dei dati così ottenuti si può osservare che il catalizzatore ha un comportamento anomalo: infatti, sia la conversione di n-butano sia la selettività a AM sono più basse di quanto atteso (addirittura la selettività a AM è più bassa di quella a

CO_x), pertanto il catalizzatore dimostra di essere sia poco attivo sia poco selettivo. Oltre a questo è significativa la crescita esponenziale della conversione di n-butano che si osserva passando da 420°C a 440°C: questo dato, insieme agli andamenti anomali riscontrati, porta a supporre che il catalizzatore non sia attivo. Per verificare questa ipotesi, la prova di reattività per il catalizzatore X ad alto butano è stata ripetuta, sempre nello stesso intervallo di temperatura; i risultati della prova 2 sono rappresentati in figura 4.14, dove sono riportate la conversione di n-butano e le selettività nei vari prodotti.

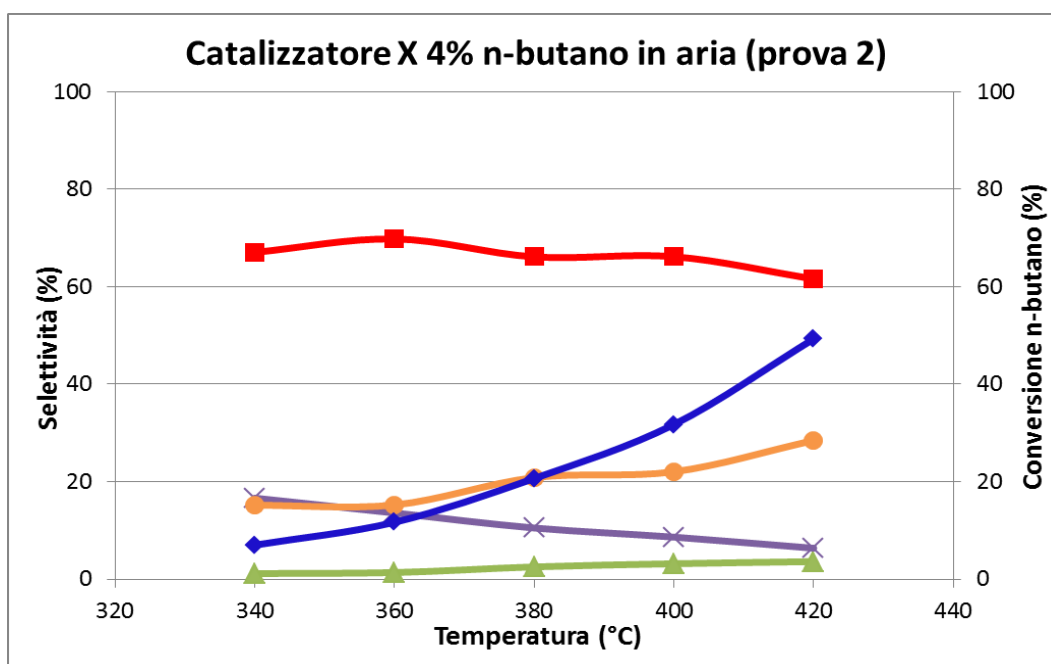


Fig.4.14 Conversione di n-butano e selettività nei vari prodotti in funzione della temperatura per il catalizzatore X ad alto butano. Legenda: conversione n-butano (◆); selettività in AM (■), CO_x (●), acidi (×), leggero (▲).

Osservando i risultati ottenuti nella prova 2 emerge che il catalizzatore X ha raggiunto prestazioni catalitiche nettamente migliori, come visibile dall'incremento significativo sia dei valori di conversione di n-butano che di selettività a AM. Si può quindi concludere che, operando in condizione di alimentazione di alto butano, il sistema catalitico X necessita di un certo periodo di tempo di attivazione in ambiente di reazione, al contrario di quanto osservato nelle prove di reattività a basso butano.

I dati ottenuti in prova 2 sono in linea con quanto si ottiene a livello industriale con il catalizzatore X lavorando al 4% di n-butano; quello che però non si osserva è la necessità di un periodo di equilibrizzazione. Si può ipotizzare che questa differenza sia in parte

dovuta al diverso contenuto di ossigeno: infatti, per mantenere il tempo di contatto sul valore ottimale (1,33 g·s/ml) a parità di portata totale in alimentazione, diminuisce la frazione molare di ossigeno quando si lavora in microreattore. In queste condizioni è possibile che la superficie del catalizzatore fatichi a raggiungere l'equilibrio redox ottimale tra V^{4+}/V^{5+} , motivo per cui è necessario un certo tempo di attivazione in ambiente di reazione.

4.2.2.3 Prestazioni catalitiche: confronto A e X

Le prove condotte con i catalizzatori A e X in condizioni povere (1,7% di n-butano in aria) e ricche (4% di n-butano in aria) di idrocarburo hanno permesso di mettere in luce differenze significative sui due sistemi catalitici.

Per quanto riguarda le prove svolte a basso butano, confrontando il catalizzatore A (nello specifico il catalizzatore con più alta area superficiale utilizzato per la prova 2, riportato in figura 4.7) ed il catalizzatore X (riportato in figura 4.12) si osserva che:

- 1) entrambi i catalizzatori sono attivi e selettivi, essendo AM il prodotto con selettività maggiore;
- 2) come sottoprodotti si ottengono prodotti di ossidazione non selettiva, ossia CO_x (CO_2 e CO) ed acidi (acido acetico e acido acrilico), ed in piccola parte leggeri (presumibilmente formaldeide);
- 3) la selettività a AM tende a diminuire leggermente con l'aumento della temperatura; facendo un compromesso tra conversione di n-butano e selettività a AM, l'intervallo di temperatura ottimale in cui operare corrisponde con quello che viene scelto a livello industriale, ossia 380-400°C.

Complessivamente i due sistemi catalitici mostrano prestazioni simili, perciò si può concludere che, operando a basso butano in impianto di laboratorio, i due catalizzatori si equivalgono. Ciò però è in disaccordo con quanto viene osservato in impianto industriale, dove, il sistema catalitico X risulta più performante; questa differenza, molto probabilmente, deriva dalle diverse tecnologie reattoristiche utilizzate (letto fisso in laboratorio e letto fluido industrialmente) e dalle diverse dimensioni in gioco nei due

impianti, permettendo appunto, a livello industriale, di sfruttare positivamente la diversa composizione chimica del catalizzatore X, ovvero il dopaggio con Nb.

Per quanto riguarda, invece, le prove ad alto butano, confrontando il catalizzatore A (riportato in figura 4.8) ed il catalizzatore X (nello specifico il catalizzatore attivato della prova 2, riportato in figura 4.14), emerge chiaramente che le prestazioni del catalizzatore X sono migliori di quelle del catalizzatore A. Questo risultato è molto significativo perché permette di dimostrare l'effetto positivo del Nb anche su scala di laboratorio, al contrario delle prove a basso butano in cui i due sistemi catalitici non mostravano differenze.

Complessivamente perciò si può affermare che, operando ad alto butano e a parità di condizioni operative, il catalizzatore X permette di ottenere una produzione in AM maggiore e ciò è concorde con quanto si ottiene a livello industriale.

Un altro dato importante che emerge dal confronto è che per entrambi i catalizzatori i valori di conversione sono più bassi rispetto a quelli ottenuti nelle prove a basso butano; questo fatto è da imputare, molto probabilmente, al ridotto contenuto di ossigeno (17% O₂ nelle prove a basso butano, 12,5% O₂ nelle prove ad alto butano).

Le differenze di prestazioni catalitiche mostrate dai due sistemi nelle prove ad alto butano, dipendono dalla composizione stessa dei catalizzatori; in particolare queste sono legate alla presenza del drogante Nb nel catalizzatore X.

Come è noto in letteratura⁶⁶, l'uso del Nb come dopante del pirofosfato di vanadile porta ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche in relazione alla reazione di ossidazione selettiva di n-butano a AM. In particolare si ritiene che il Nb abbia diversi ruoli: aumentare l'attività e la selettività a AM, diminuire il tempo di attivazione del catalizzatore, controllare il rapporto superficiale V⁵⁺/V⁴⁺ attraverso la formazione della fase selettiva δ-VOPO₄ (fase superficiale ossidata)^{31, 32}. Ciò spiega appunto le migliori prestazioni catalitiche mostrate dal catalizzatore X sia a livello industriale sia a livello di impianto di laboratorio; in quest'ultimo caso, come detto in precedenza, le differenze di prestazione sono visibili solo quando si opera ad alta concentrazione di n-butano, mentre a basso butano non si notano differenze.

Per poter spiegare questa diversità si può formulare un'ipotesi: quando si opera a basso butano, l'ambiente di reazione è più ossidante (a parità di flusso alimentato, la frazione di

aria è più elevata), soprattutto a temperature più elevate (essendo più alta la conversione, è meno presente il n-butano residuo non reagito), quindi la formazione della fase superficiale ossidata δ -VOPO₄, che si suppone migliorare l'attività e la selettività a AM, può avvenire anche senza il drogaggio con Nb, motivo per cui le prestazioni tra i catalizzatori A e X sono pressoché identiche (si può anzi supporre che la presenza del Nb possa avere, in queste condizioni di reazione, un effetto negativo, perché potrebbe portare ad un'eccessiva formazione della fase superficiale ossidata δ -VOPO₄, favorendo così la reazione di ossidazione totale a dare CO_x); quando invece si opera ad alto butano, l'ambiente di reazione è meno ossidante (a parità di flusso alimentato, la frazione di aria è più bassa), quindi la presenza del drogante Nb è fondamentale per la formazione della fase superficiale ossidata δ -VOPO₄, motivo per cui con il catalizzatore X si osserva sperimentalmente un miglioramento delle prestazioni catalitiche in queste condizioni di reazione.

A sostegno delle ipotesi proposte è stato registrato lo spettro Raman *in-situ* in cella per il catalizzatore X; nello specifico, questa prova è stata effettuata a 400°C, alimentando esclusivamente aria.

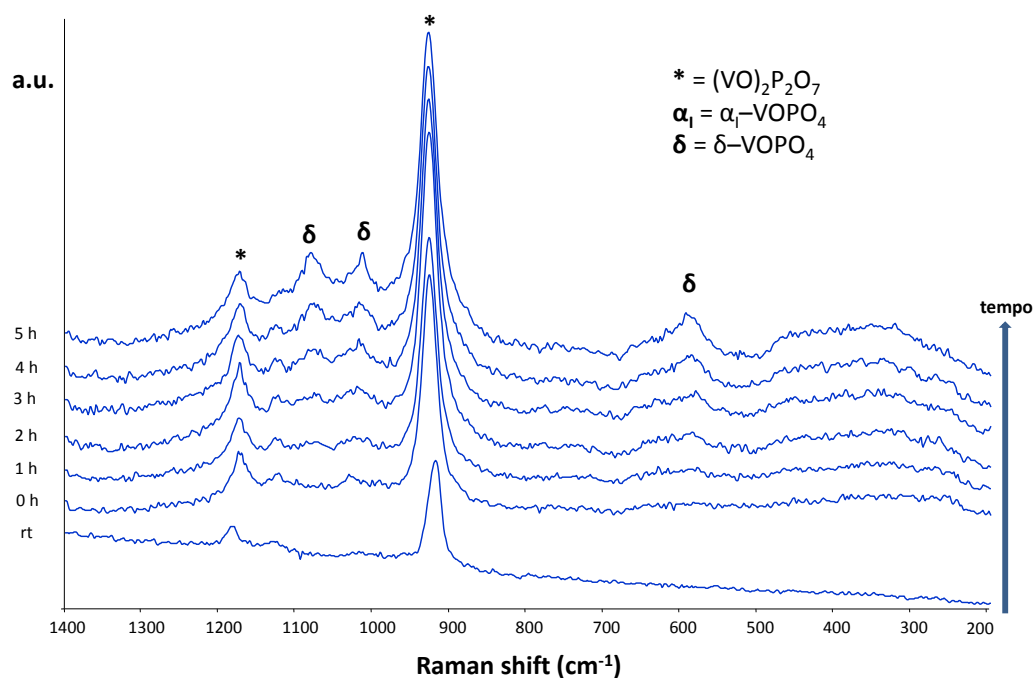


Fig.4.15 Spettro *in-situ* in cella Raman del catalizzatore X a 400°C alimentando aria.

Dall'analisi dello spettro Raman del catalizzatore X, riportato in figura 4.15, si può osservare che la formazione della fase δ -VOPO₄ avviene in presenza di sola aria, a differenza di quanto osservato per il catalizzatore A (vedi figura 4.9), in cui la crescita della fase necessita della co-alimentazione di acqua (i cui effetti sono stati discussi in precedenza, vedi paragrafo 4.2.2.1). Grazie a questi risultati emerge l'effetto del Nb presente nel catalizzatore X: infatti, la fase δ -VOPO₄ cresce nel tempo diventando la principale tra le fasi ossidate, cosa che appunto non si ha per il catalizzatore A, in cui la fase rimane comunque minoritaria rispetto alla fase α -VOPO₄.

I dati che si ricavano dall'analisi degli spettri Raman confermano le ipotesi formulate per spiegare le prestazioni dei due sistemi catalitici al variare della concentrazione di n-butano alimentato: quando si opera a basso butano, essendo in presenza di un ambiente di reazione più ossidante, i due catalizzatori mostrano prestazioni analoghe, in quanto la formazione della fase δ -VOPO₄ si osserva anche senza la presenza del drogante Nb; ad alto butano invece, essendo in presenza di un ambiente di reazione più riducente, il catalizzatore X mostra prestazioni migliori, grazie al drogaggio con Nb che favorisce la formazione della fase δ -VOPO₄, a differenza invece del catalizzatore A in cui il Nb non è presente.

Importante poi è fare un confronto tra il campione di catalizzatore A a più bassa area superficiale (prova 1) e il catalizzatore X a bassa temperatura (340-400°C): si osserva appunto che, soprattutto per le prove ad alto butano (figura 4.8 e 4.14), il catalizzatore A è meno attivo rispetto al catalizzatore X, ma è molto più selettivo a AM. Questi dati vanno contro a quelle che sono le prestazioni attese per i due sistemi catalitici industriali, come si è anche osservato dal confronto tra il catalizzatore A a più alta area superficiale (prova 2) e il catalizzatore X. Questo è molto probabilmente dovuto, come è stato riportato in precedenza (vedi paragrafo 4.2.2.1), ai fenomeni di sinterizzazione verificatisi durante il processo di sintesi del catalizzatore A: questi hanno comportato una diminuzione dell'area superficiale e quindi dell'attività catalitica, ma hanno anche portano alla riduzione dell'acidità superficiale, che consente l'aumento della selettività a AM; addirittura, questa diminuzione di acidità superficiale, permette di ottenere una selettività maggiore di quella mostrata dal sistema catalitico X, nonostante il drogaggio con Nb.

Tutto ciò è molto interessante, soprattutto per quelli che possono essere gli studi futuri; importante sarà riuscire a dimostrare la diversa acidità superficiale attraverso una misura quantitativa, per riuscire così a spiegare in modo esaustivo la diversa selettività a AM mostrata dai due campioni di catalizzatore A.

4.2.3 Studio dello schema di reazione per la sintesi di anidride maleica da n-butano

Definire lo schema di reazione per la sintesi di AM a partire da n-butano è molto importante per riuscire a migliorare complessivamente il processo di produzione della AM stessa; infatti, capire quali intermedi portano alla sintesi del prodotto desiderato e quali invece comportano la formazione di sottoprodotti, permette di ottimizzare le condizioni di reazione e, in particolare, il sistema catalitico utilizzato, in funzione appunto della sua interazione con gli intermedi stessi.

Lo studio dello schema di reazione è però piuttosto complesso, a causa della difficoltà di isolare gli intermedi di reazione, essendo questi molto più reattivi del reagente di partenza. In letteratura sono stati proposti numerosi schemi di reazione^{4, 6, 75}, ma nessuno di questi è mai stato dimostrato in modo esaustivo, a causa appunto della difficoltà descritte. Per riuscire ad isolare gli intermedi di reazione è fondamentale operare con tempi di contatto i più bassi possibili, in modo da diminuire il tempo in cui la miscela di reazione rimane a contatto con la superficie del catalizzatore, così da rendere più facile l'isolamento degli intermedi.

Lo studio dello schema di reazione è stato realizzato attraverso prove di reattività catalitica condotte utilizzando il catalizzatore industriale A, costituito da VPP senza droganti, preparato industrialmente con trattamento idrotermale⁶⁹. Queste prove sono state realizzate con la medesima configurazione del reattore descritta in precedenza (vedi paragrafo 4.2.2) ed in funzione del tempo di contatto, mantenendo costante il flusso di alimentazione (1,7% di n-butano in aria, con flusso totale pari a 36 ml/min) e variando di volta in volta la quantità di catalizzatore caricato nel reattore: il tempo di contatto per le prove realizzate è infatti definito dal rapporto tra la massa di catalizzatore caricato e la portata della corrente di alimentazione (g·s/ml), perciò la sua diminuzione si è ottenuta appunto riducendo di volta in volta la quantità, in peso, di catalizzatore caricato. Le

prove sono state condotte a due temperature diverse, 360 e 400°C (intervallo di temperatura ideale a livello industriale), per osservare se la temperatura può avere un effetto sullo schema di reazione. I risultati delle prove di reattività sono rappresentati in figura 4.16, dove sono riportate le conversioni di n-butano e le selettività nei vari prodotti.

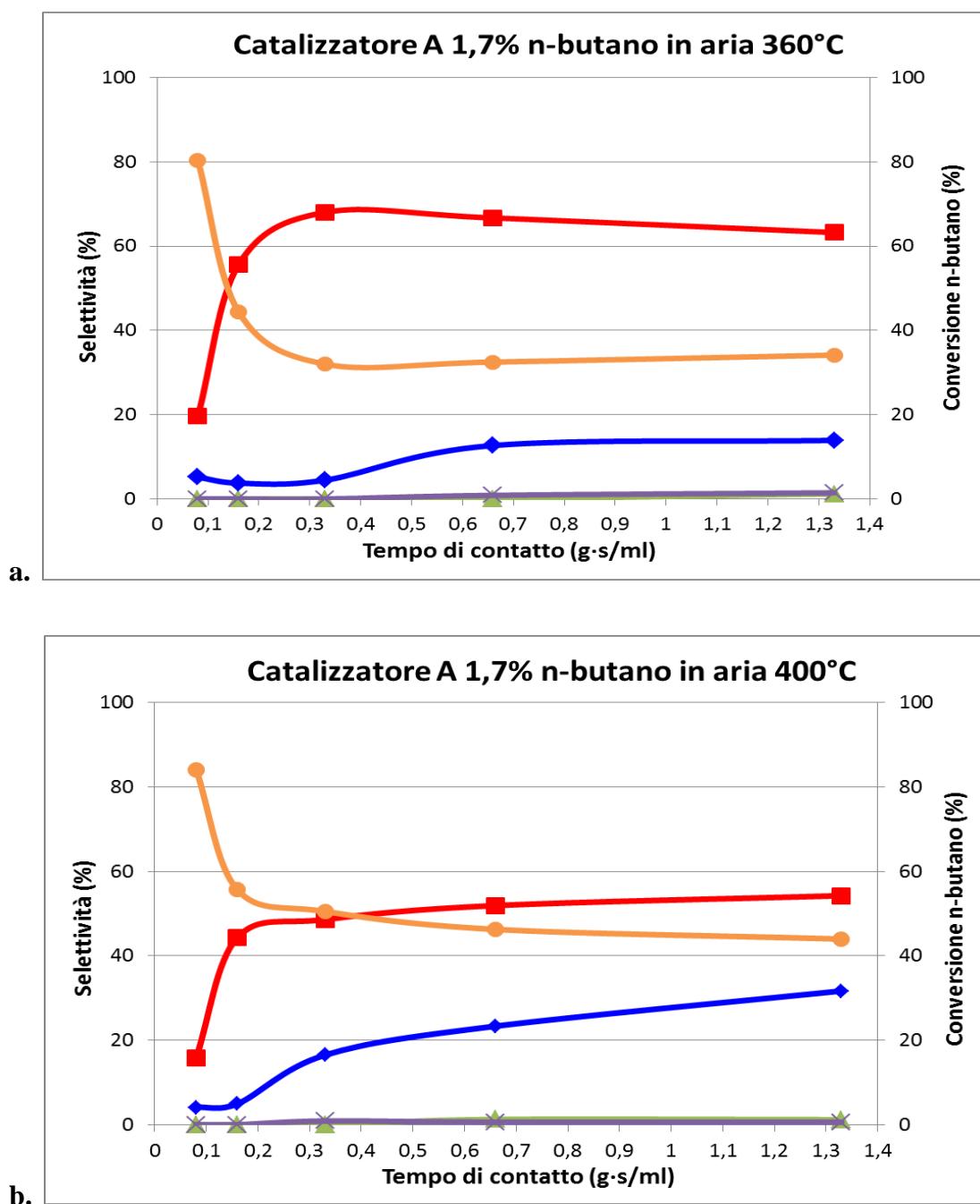


Fig.4.16 Conversione di n-butano e selettività nei vari prodotti in funzione del tempo di contatto per il catalizzatore A: a (360°C), b (400°C). Legenda: conversione n-butano (◆); selettività in AM (■), CO_x (●), acidi (×), leggero (▲).

Dall'analisi dei dati così ottenuti si osserva che:

- 1) le prove condotte alle due temperature diverse non mostrano sostanzialmente differenze in termini di prodotti ottenuti e dei loro andamenti in funzione del tempo di contatto; anche se, come era immaginabile, alla temperatura più alta (400°C) si ottiene una conversione di n-butano ed una selettività a AM più bassa, a parità del tempo di contatto, rispetto a quelle ottenute a temperatura più bassa (360°C); si può quindi supporre che lo schema di reazione sia uguale ad entrambe le temperature;
- 2) l'andamento generale della selettività, in entrambe le prove, è un aumento della AM ed una contemporanea diminuzione di CO_x all'aumentare del tempo di contatto (nelle prove ci si è fermati a tempo di contatto 1,33 g·s/ml perché, come dimostrato in precedenti lavori di tesi, è quello ottimale);
- 3) a tempi di contatto bassi (inferiori a 0,16 g·s/ml), per entrambe le prove, la notevole diminuzione della conversione di n-butano è accompagnata da un netto calo della selettività a AM e contemporaneamente da un reciproco aumento di quella a CO_x.

Come anticipato i dati a basso tempo di contatto sono quelli che meglio permettono di ottenere informazioni riguardanti lo schema di reazione; in particolare, l'identificazione degli intermedi ha richiesto l'utilizzo di un GC-MS, analizzando direttamente la miscela dei gas in uscita dal reattore (attraverso l'iniezione dei gas prelevati dal setto in gomma presente nel cristallizzatore in uscita dal reattore dell'impianto di laboratorio, come descritto al paragrafo 3.1.1). Queste analisi hanno permesso di identificare la presenza di buteni a tempi di contatto inferiori a 0,16 g·s/ml, mentre non è stata rivelata la presenza di butadiene; questi risultati sono molto significativi, in quanto permettono di ipotizzare che:

- 1) i buteni sono gli intermedi di reazione primari nella reazione di ossidazione selettiva di n-butano a AM, come riportato in letteratura^{76, 77, 78};
- 2) la successiva trasformazione selettiva di questi intermedi primari a AM può avvenire solamente quando il tempo di contatto della miscela di reazione con la superficie del catalizzatore è sufficientemente elevato; altrimenti, come si osserva

dagli andamenti delle selettività a AM e CO_x a bassi tempi di contatto, anziché avere ossidazione selettiva, si ha ossidazione totale.

La scarsa quantità di catalizzatore caricato nel reattore per realizzare le prove a basso tempo di contatto, porta ad una forte diminuzione della conversione di n-butano; ciò comporta di avere, nella corrente in uscita al reattore, una grande quantità di n-butano residuo non reagito ed una piccola quantità di buteni: questo rende perciò molto difficile la loro separazione e non permette di quantificare i buteni presenti (perciò i buteni non sono stati riportati in figura 4.16).

Per quanto riguarda invece il butadiene, ipotizzato in letteratura come secondo intermedio di reazione, non essendo stato rivelato dalle analisi al GC-MS, sembrerebbe non essere un intermedio per la reazione di sintesi di AM da n-butano; non possiamo però escludere del tutto che il butadiene si sia effettivamente formato: l'aumento di CO_x a bassi tempi di contatto potrebbe infatti essere dovuto alla combustione dello stesso butadiene, o, in alternativa, di qualche altro composto non identificato.

5

Conclusioni

Lo studio condotto sulla reattività a partire da 1-butanolo ha permesso di dimostrare che i catalizzatori a base di polioossometallati di tipo Keggin supportati su silice possono essere utilizzati con successo nella reazione di disidratazione di 1-butanolo a buteni, che rappresenta il primo stadio del processo di produzione di AM a partire da 1-butanolo. Grazie, infatti, alla loro forza acida, tutti i campioni studiati sono attivi nella conversione di 1-butanolo e selettivi a buteni, essendo questi ultimi i prodotti ottenuti con selettività più elevata.

In particolare, grazie alle prove condotte in funzione della temperatura, si è potuto individuare quale sia l'intervallo di temperatura ottimale per l'utilizzo di questi catalizzatori, in modo da limitare i fenomeni responsabili di *carbon missing*, che causano una mancanza percentuale al bilancio al carbonio. Nello specifico, questo intervallo di temperatura deve essere compreso tra 160 e 220°C, per evitare i fenomeni di adsorbimento che si verificano a bassa temperatura, e per evitare la formazione *coke*, che è invece favorita ad alta temperatura.

Inoltre, le prove di reattività catalitica condotte in funzione della temperatura hanno permesso di evidenziare l'effetto della composizione chimica dei campioni sulle prestazioni catalitiche; in particolare, si è osservato che i fattori che giocano un ruolo fondamentale sono due:

- la natura dell'atomo centrale;
- la sostituzione dei protoni H⁺ con cationi alcalini.

Entrambi questi fattori hanno un effetto molto importante sull'energia di deprotonazione del *cluster*, che viene presa in considerazione come misura della forza acida del sistema catalitico stesso. In base a questi effetti si può appunto concludere che il sistema catalitico più performante è il cat.Cs₂H sia in termini di attività, raggiungendo la conversione completa già a 150°C, sia in termini di selettività, presentando il valore più elevato di selettività a buteni. Il catalizzatore meno performante è invece il cat.K₄, che

raggiunge la conversione totale di 1-butano a 290°C e che presenta il valore più basso di selettività a buteni.

Per quanto riguarda invece lo studio condotto sulla reattività a partire da n-butano, questo ha permesso di valutare le prestazioni dei catalizzatori A e X al variare delle condizioni operative ed in funzione della loro diversa composizione. Innanzitutto ciò che è stato dimostrato per entrambi i sistemi catalitici utilizzati è che, facendo un compromesso tra conversione di n-butano e selettività a AM, l'intervallo di temperatura ideale in cui operare è 380-400°C, ossia quello che viene comunemente utilizzato a livello industriale. Variando la concentrazione di n-butano alimentato, è stato possibile ottenere informazioni molto importanti:

- 1) operando a basso butano, ossia al 1,7% di n-butano in aria (concentrazione utilizzata a livello industriale in impianto con reattore a letto fisso) le prestazioni dei due sistemi catalitici sono complessivamente simili, pertanto si può affermare che in impianto di laboratorio i catalizzatori A e X si equivalgono, nonostante la diversa composizione. Ciò è però in disaccordo con quanto avviene invece a livello industriale, dove, sfruttando il drogaggio con Nb, il catalizzatore X mostra prestazioni migliori. Queste differenze dipendono, probabilmente, dalla diversa tecnologia reattoristica impiegata nei due impianti (letto fisso in laboratorio, letto fluido in industria) e dalle diverse dimensioni in gioco;
- 2) operando ad alto butano, ossia al 4% di n-butano in aria (concentrazione utilizzata a livello industriale in impianto con reattore a letto fluido) il catalizzatore X mostra prestazioni catalitiche complessivamente migliori rispetto al catalizzatore A, molto probabilmente perché riesce a sfruttare, in queste condizioni operative, il suo drogaggio con Nb. Inoltre, è interessante notare come, ad alto butano, entrambi i sistemi catalitici studiati presentino valori di conversione inferiori a quelli mostrati dagli stessi catalizzatori nelle prove a basso butano, e ciò si presume sia da imputare al minor contenuto di ossigeno alimentato in condizioni di n-butano ricco in microreattore.

Le diverse prestazioni mostrate dai catalizzatori A e X possono essere spiegate appunto con la diversa composizione, in particolare, con la presenza del drogante Nb nel

catalizzatore X: infatti, il Nb aumenta l'attività e la selettività a AM del sistema catalitico attraverso la formazione della fase selettiva δ -VOPO₄, una fase superficiale ossidata di V⁵⁺. Per spiegare il diverso comportamento che i due sistemi mostrano passando da condizioni povere a condizioni ricche di n-butano è possibile formulare la seguente ipotesi: quando in laboratorio si opera a basso butano, i due sistemi catalitici mostrano prestazioni simili poiché la miscela di reazione è ossidante al punto da permettere la formazione della fase δ -VOPO₄ in entrambi i catalizzatori, per cui il drogaggio con Nb non mostra di avere effetto; ad alto butano invece, il catalizzatore X mostra prestazioni migliori, in quanto la presenza di una miscela di reazione più riducente, permette la formazione della fase selettiva δ -VOPO₄ solo grazie alla presenza del drogaggio di Nb. Questa ipotesi è dimostrata dagli spettri Raman *in-situ* condotti in cella.

Le prove di reattività catalitica condotte al variare della concentrazione di n-butano alimentata, hanno fatto emergere anche altri aspetti molto interessanti:

- 1) la co-alimentazione di H₂O vapore nella miscela di reazione ha un effetto complessivamente positivo, in quanto, a fronte di una leggera diminuzione della conversione di n-butano, si registra un notevole aumento della selettività a AM; questo appunto conferma quello che si osserva in impianto industriale, dove, in reattori a letto fisso, si ha la co-alimentazione di H₂O vapore in piccola percentuale, mentre, in reattori a letto fluido, si sfrutta quella co-prodotta dalla reazione;
- 2) quando si opera ad alto butano con il catalizzatore X in impianto di laboratorio è necessario un periodo di attivazione in ambiente di reazione affinché il catalizzatore raggiunga le prestazioni desiderate; questa necessità non viene però osservata a livello industriale, dove appunto il sistema catalitico X è attivo fin da subito. Ciò è spiegabile probabilmente in funzione del minore contenuto di ossigeno che viene alimentato in impianto di laboratorio, che quindi rende più difficile il raggiungimento dell'equilibrio redox ottimale tra V⁴⁺/V⁵⁺ sulla superficie del catalizzatore;
- 3) l'area superficiale ha un effetto molto importante sulle prestazioni del catalizzatore A: in particolare, il campione di catalizzatore A con area superficiale inferiore, mostra un'attività minore in termini di conversione di n-butano, ma una

selettività a AM molto più elevata, come si osserva soprattutto a bassa temperatura (340-400°C) nelle prove ad alto butano. Ciò è dovuto, molto probabilmente, a fenomeni di sinterizzazione verificatisi durante il processo di sintesi del catalizzatore: questi fenomeni causano sia la diminuzione dell'area superficiale, responsabile della diminuzione dell'attività, sia la riduzione dell'acidità superficiale (presente come gruppi P-OH), che provoca l'aumento della selettività a AM; infatti la diminuzione di acidità superficiale riduce l'interazione degli intermedi di reazione con i gruppi acidi presenti sulla superficie del catalizzatore, favorendo così l'ossidazione selettiva degli intermedi a dare AM. All'aumento della selettività a AM mostrata dal campione di catalizzatore A con area superficiale minore potrebbe, inoltre, contribuire anche la formazione della fase selettiva δ -VOPO₄, che si osserva solo per questo campione, negli spettri Raman *in-situ* condotti in cella, quando si alimenta una miscela di reazione ossidante (aria ed acqua).

Confrontando poi le prestazioni del catalizzatore X con quelle del catalizzatore A con area superficiale minore, si nota che, soprattutto a bassa temperatura, la selettività a AM di quest'ultimo è più elevata; in altri termini si può dire che, i fenomeni di sinterizzazione che portano alla diminuzione di area superficiale e di acidità superficiale nel catalizzatore A, fanno sì che questo sistema catalitico abbia una selettività a AM maggiore di quella mostrata dal catalizzatore X, nonostante questo sia drogato con Nb. Quest'ultimo confronto è molto interessante, perché porta a risultati non attesi; importante sarà continuare gli studi in questa direzione, cercando di dimostrare la diversa acidità superficiale con una misura quantitativa in grado di mettere in relazione la differenza di acidità con la differenza di selettività a AM osservata.

Infine, lo studio condotto sullo schema di reazione per la sintesi di AM a partire da n-butano mediante l'uso del catalizzatore A, ha permesso di ricavare informazioni molto importanti sulla natura degli intermedi di questa reazione. Infatti, nelle prove realizzate a basso tempo di contatto (inferiori a 0,16 g·s/ml), è stato possibile osservare la presenza di buteni, confermando così, almeno in parte, quelli che sono i principali schemi di reazione proposti in letteratura, che prevedono appunto i buteni come intermedi primari della reazione di sintesi di AM da n-butano; allo stesso tempo si ricava poi che, la successiva

ossidazione selettiva di questi intermedi a dare AM, può avvenire solamente quando il tempo di contatto tra il catalizzatore e la miscela di reazione è sufficientemente elevato, altrimenti, come si osserva dagli andamenti delle selettività a AM e CO_x, sono favorite le reazioni di ossidazione totale.

Per quanto riguarda invece il butadiene, ipotizzato come secondo intermedio della reazione, non è stato rivelato dalle analisi condotte; non è possibile però escludere con certezza che questo composto non si sia realmente formato: l'aumento di selettività a CO_x registrato a basso tempo di contatto, potrebbe infatti derivare dalla combustione dello stesso butadiene, o di altri composti.

È perciò molto importante continuare in futuro questo studio, per riuscire ad isolare altri intermedi di reazione e ricavare così informazioni importanti sullo schema di reazione.

6

Bibliografia

- ¹ www.chemical.ihs.com/WP/Public/Reports/ma.
- ² Ulmann's Chemical Encyclopedia, Vol A, 16 (2011) 54.
- ³ MSDS of Maleic Anhydride.
- ⁴ F. Cavani, F. Trifirò, Chem Tech, 24 (1994) 18.
- ⁵ P. Arpentier, F. Cavani, F. Trifirò, The tecnology 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 E. A. Lombardo, C. A. Sanchez, L. M. Cornaglia, Catal. Today, 15 (1992) 407.
- ¹¹ F. Cavani, A. Colombo, F. Giuntoli, F. Trifirò, P.Vazquez and P. Venturoli, "Advanced Catalysis and Nanostructured Materials", W.R.Moser (Ed.), Academic Press, (1996) 43.
- ¹² M. Meisel, G. U. Wolf and A. Bruckner, Proceed. DGMK Conference on "Selective Oxidations in Petrolchemistry", M. Boerus and J. Wertkamp (Eds.), Tagungsbericht, (1992) 27.
- ¹³ F. Cavani, F. Trifirò, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R. K. Grasselli, S.T. Oyama, A. M. Gaffney and J. E. Lyons (Edt.), (1997) 19.
- ¹⁴ N. F. Dummer, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, Adv. Catal., 54 (2011) 189.
- ¹⁵ J. W. Johnson, D. C. Johnston, A. J. Jacobson and J. F. Brody, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 8123.
- ¹⁶ M. R. Thompson, J. R. Ebner in P. Ruyiz and B. Delmon (Eds.) "New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis" Elsevier, Amsterdam, (1992) 353.
- ¹⁷ L. M. Cornaglia, C. Caspani, E. A. Lombardo, Appl. Catal., 15 (1991) 74.
- ¹⁸ R. M. Contractor, J. R. Ebner, M. J. Mummey in "New Developments in Selective Oxidations", G. Centi and F. Trifirò (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, (1990) 553.

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

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

-
- ⁵⁶ C. Bouchy, M.J. Ledoux, C. Crouzet, H. Baudouin, K. Kourtakis, J.J. Lerou, WO 62 (200) 925.
- ⁵⁷ M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K. Kourtakis, P. Mills, J.J. Lerou, *J. Catal.*, 203 (2001) 495.
- ⁵⁸ M.J. Ledoux, S. Hantzer, C. Pham-Huu, J. Guille, M.P. Desanoux, *J. Catal.*, 114 (1998) 176.
- ⁵⁹ R.A. Overbeek, P.A. Warringa, M.J.D. Crombag, L.M. Visser, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Appl. Catal. A*, 135 (1996) 209.
- ⁶⁰ M. Alonso, M.J. Lorences, M.P. Pina, G.S. Patience, *Catal. Today*, 67 (2001) 151.
- ⁶¹ R. Mallada, M. Pedernera, M. Menendez, J. Santamaria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 620.
- ⁶² M. Pedernera, R. Mallada, M. Menendez, J. Santamaria, *AIChE J.*, 46 (2000) 2489.
- ⁶³ M. Trchova, P. Capkova, P. Matejka, K. Melanova, L. Benes, E. Uhlirova *J. of Solid State Chemistry*, 148 (1999) 197-204.
- ⁶⁴ F. Folco, "Ruolo del supporto in catalizzatori a base V/P/O per l'ossidazione di n-butano ad anidride maleica", Tesi di laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, A.A. 2008-2009.
- ⁶⁵ F. Girgsdies, M. Schneider, A. Brückner, T. Ressler, R. Schlögl, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 1258-1264.
- ⁶⁶ F. Pierelli "Catalizzatori per ossidazione di n-butano e n-pentano ad anidride maleica e ftalica". Tesi di dottorato in Chimica Industriale, Università degli studi di Bologna.
- ⁶⁷ N. Duvauchelle, E. Bordes et al., *J. Solid State Chem.*, 137 (1998) 311-324.
- ⁶⁸ G. Mazzoni, G. Stefani, F. Cavani, *Eur. Patent 804,963 (1997)*, assigned to Lonzagroup.
- ⁶⁹ S. Albonetti, F. Budi, F. Cavani, S. Ligi, G. Mazzoni, F. Pierelli, F. Trifirò, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 136 (2001) 141-146.
- ⁷⁰ V. V. Guliants, *Catal. Today*, 51 (1999) 255.
- ⁷¹ D. J. Thompson, I. M. Ciobîca, B. K. Hodnett, R. A. van Santen, M. O. Fanning, *Surface Science*, 547 (2003) 438.
- ⁷² D. J. Thompson, M. O. Fanning, B. K. Hodnett, *J. Molec. Catal A*, 198 (2003) 125.
- ⁷³ D. J. Thompson, M. O. Fanning, B. K. Hodnett, *J. Molec. Catal A*, 206 (2003) 435.

- ⁷⁴ D. J. Thompson, I. M. Ciobîca, B. K. Hodnett, R.A. van Santen, M.O. Fanning, *Catal. Today*, 91 (2004) 177.
- ⁷⁵ F. Trifirò, *Catal. Today*, 16 (1993) 91.
- ⁷⁶ G. Centi, G. Fornasari, F. Trifirò, *J. Catal.*, 89 (1984) 44.
- ⁷⁷ S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, (1996) 413.
- ⁷⁸ G. Centi, F. Trifirò, *Catal. Today*, 3 (1988) 151.
- ⁷⁹ Z. Y. Xue, G. L. Schrader, *J. Catal.*, 184 (1999) 87.
- ⁸⁰ H. S. Horowitz, C. M. Blackstone, A. W. Sleight, G. Tenfer, *Appl. Catal.*, 38 (1988) 193.
- ⁸¹ F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal.*, 157 (1997) 195.
- ⁸² G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Ricchiaroli, *Catal. Today*, 32 (1996) 1330.
- ⁸³ G. Calestani, F. Cavani, A. Duran, G. Mazzoni, G. Stefani, F. Trifirò and P. Venturoli in "Science and Technology in Catalysis 1994" Kodansha, (1995) 179.
- ⁸⁴ F. Cavani, A. Colombo, F. Giuntoli, E. Gobbi, F. Trifirò, P. Vazquez, *Catal. Today*, 32 (1996) 125.
- ⁸⁵ V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, V. M. Belousov, *Appl. Catal.*, 96 (1993) 135.
- ⁸⁶ G. J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier, J. C. Volta, *Nature*, 368 (1994) 41.
- ⁸⁷ M. Abon, K. Béré, A. Tuel, P. Delichere, *J. Catal.*, 156 (1995) 28.
- ⁸⁸ K. Ait-Lachgar, M. Abon, J.C. Volta, *J. Catal.*, 171 (1997) 383.
- ⁸⁹ K. Ait-Lachgar, A. Tuel, M. Brun, J.M. Herrmann, J.M. Krafft, J.R. Martin, J.C. Volta, *J. Catal.*, 177 (1998) 224.
- ⁹⁰ G. J. Hutchings, C. J. Kiely, M. T. Sananes-Schulz, A. Burrows, J. C. Volta, *Catal. Today*, 40 (1998) 273.
- ⁹¹ P. L. Gai, K. Kourtakis, *Science*, 267 (1995) 661.
- ⁹² P. L. Gai, K. Kortakis, D. R. Coulson, G. C. Sonnichsen, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 9916.
- ⁹³ P. L. Gai, *Topics Catal.*, 8 (1999) 97.
- ⁹⁴ F. Cavani, S. Ligi, T. Monti, F. Pierelli, F. Trifirò, S. Albonetti, G. Mazzoni, *Catal. Today*, 61 (2000) 203.
- ⁹⁵ P. A. Agaskar, L. De Caul, R. K. Grasselli, *Catal. Lett.*, 23 (1994) 339.

-
- ⁹⁶ M. Bacchini, “Ruolo dello stato di valenza del vanadio in ossidi misti di vanadio e fosforo, catalizzatori per l’ossidazione selettiva di n-butano e n-pentano”, Tesi di laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, A.A. 1999/2000.
- ⁹⁷ Z. Du, J. Ma, F. Wang, J. Liu, J. Xu, *Green Chem.* 13 (2011) 554.
- ⁹⁸ H. Guo, G. Yin, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 17516–17522.
- ⁹⁹ N. Alonso-Fagùndez, M. Lopez Granados, R. Mariscal, M. Ojeda, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1984-1990.
- ¹⁰⁰ Kirk – Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth edition, 4 (1992) 691.
- ¹⁰¹ F. Trifirò, *La Chimica & l’Industria* (Giugno 2010) 96-101.
- ¹⁰² A. Caldarelli, Tesi di Dottorato in Chimica Industriale, XXV Ciclo.
- ¹⁰³ B. G. Harvey, H. A. Meylemans, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86 (2011) 2.
- ¹⁰⁴ N. Qureshi, T. C. Ezeji, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2 (2008) 319.
- ¹⁰⁵ R. Horyń, R. Klimkiewicz, *Appl. Catal. A*, 351 (2008) 184.
- ¹⁰⁶ R. Horyń, R. Klimkiewicz, *Appl. Catal. A*, 370 (2009) 72.
- ¹⁰⁷ C. Cobzaru, S. Oprea, E. Dumitriu, V. Hulea, *Appl. Catal. A*, 351 (2008) 253.
- ¹⁰⁸ A. Ungureanu, S. Royer, T.V. Hoang, D. Trong On, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84 (2005) 283.
- ¹⁰⁹ H. Hattori, *Appl. Catal. A*, 222 (2001) 247.
- ¹¹⁰ Kh. M. Minachev, O. K. Atal’yan, M. A. Markov, *Russ. Chem. Bull.*, 27 (1978) 2437.
- ¹¹¹ H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, M. A. Barteau, *J. Catal.*, 155 (1995) 219.
- ¹¹² J. Raskó, J. Kiss, *Appl. Catal. A*, 287 (2005) 252.
- ¹¹³ J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, *Appl. Catal. A*, 287 (2005) 244.
- ¹¹⁴ R. A. Hernandez, U. S. Ozkan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1454; U.S. Ozkan, G.L. Schrader, *J. Catal.*, 95 (1985) 137.
- ¹¹⁵ F. Trifirò, G. Caputo, P. Forzatti, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14 (1975) 22.
- ¹¹⁶ F. Cavani, G. Centi, F. Trifirò, *Ind. & Eng. Chem., Product R&D*, 22 (1983) 570-577.
- ¹¹⁷ F. Cavani, G. Centi, I. Manenti, F. Trifirò, *Ind. & Eng. Chem., Product R&D*, 24 (1985) 221-226.
- ¹¹⁸ G. Brunetto, “Studio di un nuovo processo per la sintesi di anidride maleica mediante ossidazione di 1-butanolo”, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università degli Studi di Bologna, A.A. 2011/2012.

- ¹¹⁹ F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal. A*, 157 (1997) 195-221.
- ¹²⁰ J. McMurry, *Chimica Organica*, Piccin, 2009.
- ¹²¹ M. Perissinotto, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 121 (1997) 103-109.
- ¹²² G. Chen, S. Li, F. Jiao, Q. Yuan, *Catal. Today*, 125 (2007) 111-119.
- ¹²³ P. Vazquez, L. Pizzio, C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantano, G. Moltrasio, J. Aguirre, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 161 (2000) 223-232.
- ¹²⁴ M. J. Janik, J. Macht, E. Iglesia, M. Neurock, *J. Phys. Chem.*, 113 (2009) 1872-1885.
- ¹²⁵ P. Berteau, B. Delmon, J.-L. Dallons, A. Van Gysel, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 307-323.
- ¹²⁶ F. M. Bautista, B. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.*, 130 (1995) 47-65.
- ¹²⁷ M. A. Makarova, E. A. Paukshtis, J. M. Thomas, C. Williams, K.I. Zamaraev, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 1711-1714.
- ¹²⁸ L. Matachowski, A. Drelinkiewicz, E. Lalik, D. Mucha, B. Gil, Z. Brozek-Mucha, Z. Olojniczak, *Microporous Mesoporous Mater.*, 144 (2011) 46-56.
- ¹²⁹ M. Ammam, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 6291-6312.
- ¹³⁰ S. Lis, *J. Alloys and Compounds*, 300-301 (2000) 88-94.
- ¹³¹ X. Lopez, L. Vila-Nadal, X. Aparicio-Angles, J. M. Poblet, *Phys. Procedia*, 8 (2010) 94-103.
- ¹³² M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 219-237.
- ¹³³ I. A. Weinstock, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 113-170.
- ¹³⁴ A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, *Appl. Catal. A: Gen.*, 285 (2005) 126-131.
- ¹³⁵ V. Palermo, G. P. Romanelli, P. G. Vazquez, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 373 (2013) 142-150.
- ¹³⁶ L. Jing, J. Shi, F. Zhang, Y. Zhong, W. Zhu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 10095-10104.
- ¹³⁷ P. Xiao, F. Dumur, M. A. Tehfe, B. Graff, J. P. Fouassier, D. Gigmes, J. Lalevee, *Macromol. Chem. Phys.*, 214 (2013) 1749-1755.
- ¹³⁸ J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 327-357.
- ¹³⁹ J. Berzelius, *Ann. Phys. Chem.*, 82 (1826) 369.
- ¹⁴⁰ M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Springer, 1983.
- ¹⁴¹ C. L. Hill, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 1-2.
- ¹⁴² L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2868.

¹⁴³ J. F. Keggin, *Nature*, 131 (1933) 908.

¹⁴⁴ A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *J. Catal.*, 164 (1996) 422-432.

¹⁴⁵ T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, *J. Mol. Catal.*, 74 (1992) 247-256.

¹⁴⁶ H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.*, 393 (2011) 331-339.