

Microcristalli a base di ossidi misti di V e P

Controllo della morfologia

di Fabrizio Cavani, Francesca Pierelli, Federico Ghelfi e Gianluca Mazzoni

$(VO)_2P_2O_7$ è la fase attiva e selettiva per l'ossidazione del *n*-butano ad anidride maleica. La reattività catalitica è influenzata fortemente dalla morfologia. Infatti si pensa che la reazione proceda su di uno specifico piano cristallografico, il piano (200), in cui sono localizzati i siti attivi. In questo lavoro viene illustrato come sia possibile controllare la morfologia del catalizzatore.

L'ossidazione selettiva di *n*-butano rappresenta il più importante processo industriale per la sintesi di anidride maleica [1]. Il processo utilizza un catalizzatore eterogeneo, costituito da un ossido misto di vanadio(IV) e fosforo, a composizione $(VO)_2P_2O_7$ (pirofosfato di vanadile). Si tratta di un materiale di caratteristiche inusuali nel campo degli ossidi come catalizzatore di ossidazione; costituisce infatti uno dei pochi esempi di sistemi intrinsecamente "polifunzionali", contenenti cioè diversi tipi di centri attivi, necessari per una trasformazione estremamente complessa quale appunto l'ossidazione di una paraffina ad un composto contenente tre atomi di ossigeno ed un doppio legame. Si pensa che l'ossidazione selettiva del *n*-butano catalizzata da $(VO)_2P_2O_7$ proceda su di uno specifico piano cristallografico, il piano (200), in cui sono loca-

lizzati i siti attivi (V=O) [2, 3]. Al contrario i piani (042) e (010), perpendicolari a (200), sono non selettivi. Quindi i cristalliti che espongono preferenzialmente questo piano sono quelli più attivi. Si parla in questo caso di reazione "structure-sensitive", in quanto per un dato composto con una definita struttura cristallina, non tutte le facce cristallografiche sono cataliticamente attive per la reazione desiderata. La struttura ortorombica del $(VO)_2P_2O_7$ (Figura 1) è costituita da dimeri di vanadio 4+, (VO_6), separati tra di loro dai gruppi pirofosfato. Gli ottaedri di vanadio presentano una distorsione piramidale-quadrata.

Sintesi del pirofosfato di vanadile

Il pirofosfato di vanadile si ottiene tramite disidratazione termica di un precursore $VOHPO_4 \cdot xH_2O$ (ortofosfato aci-

F. Cavani, F. Pierelli, Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali - Università di Bologna - Viale Risorgimento, 4 - 40136 Bologna; F. Ghelfi, G. Mazzoni, Lonzagroup - Via E. Fermi - Scanzorosciate (BG). pierelli@ms.fci.unibo.it

Lavoro presentato al workshop, organizzato da Federchimica e Cnr, "Le nanotecnologie nella catalisi eterogenea: prospettive di sviluppo per processi puliti e ad alta selettività". Milano, 10 luglio 2001.

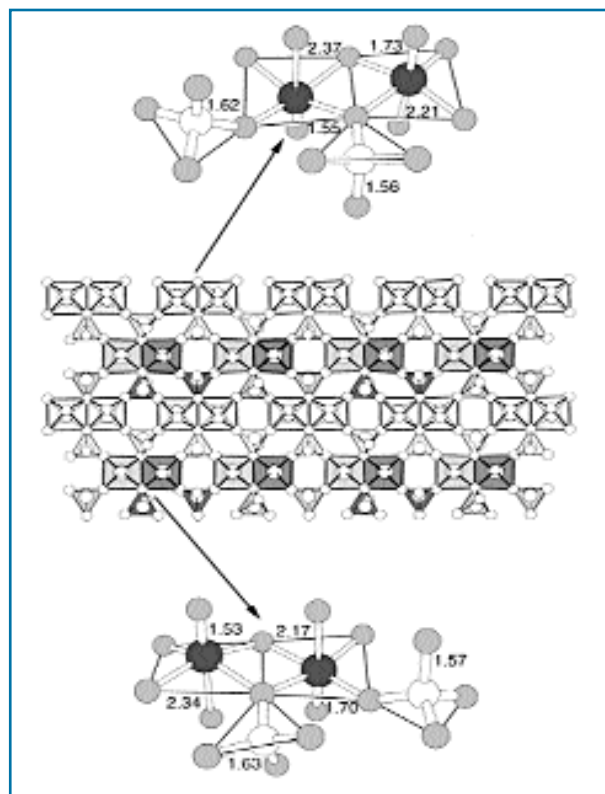


Figura 1 - Struttura del pirofosfato di vanadile

do di vanadile emiidrato). La trasformazione del precursore alla fase attiva $(VO)_2P_2O_7$ avviene con ritenzione della morfologia, ovvero le caratteristiche principali del precursore sono trasferite

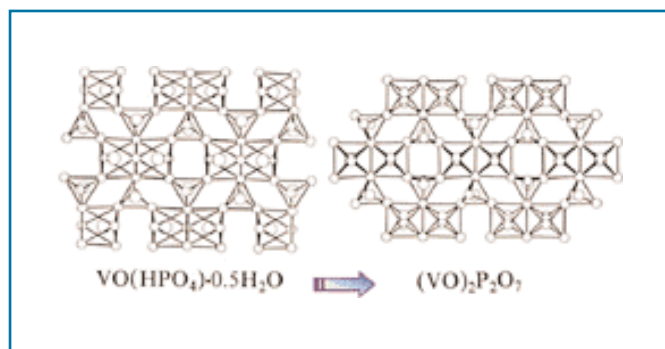


Figura 2 - Trasformazione topotattica dell'ortofosfato acido di vanadile emiidrato a pirofosfato di vanadile

al catalizzatore finale (pseudomorfismo dei due cristalli) [4]. In virtù di questa relazione pseudomorfica, il piano attivo (200) del pirofosfato è strutturalmente collegato al piano (001) del precursore (Figura 2). Di conseguenza è possibile controllare la morfologia del catalizzatore controllando quella del precursore, agendo sia sulla procedura di sintesi sia su quella del trattamento termico. L'ortofosfato acido di vanadile emiidrato viene preparato per riduzione di V^{V} (V_2O_5) a V^{IV} , seguita da addizione di acido fosforico. Tale riduzione può avvenire in mezzo acquoso o in mezzo anidro: nel primo caso si utilizza HCl o idrazina come agenti riducenti, nel secondo caso un alcool o una miscela di alcoli diversi sono impiegati come solventi e/o come agenti riducenti.

Le principali differenze tra i due precursori ottenuti derivano dalla morfologia dei cristalliti di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3): il precursore preparato in mezzo acquoso è più cristallino, mentre l'utilizzo di una miscela di alcool benzilico e isobutanolo porta alla formazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ con difetti strutturali dovuti all'alcool intrappolato tra i piani del precursore.

La preparazione in mezzo anidro risulta migliore perché genera catalizzatori caratterizzati da una reattività specifica più alta, presentando non solo un'area superficiale più elevata, ma anche una maggiore densità dei siti attivi [5-7].

Le fasi che consentono di ottenere il precursore in mezzo anidro possono essere così riassunte: riduzione di V_2O_5 , precipitazione di $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, lavaggio ed essiccazione a 110-150 °C per rimuovere l'alcool adsorbito. Una peculiarità del precursore è che, persino dopo il trattamento di essiccazione, esso può contenere una certa quantità di contenuto organico (%C), rappresentato dall'alcool usato per la sintesi oppure da

alcuni prodotti della reazione stessa. Tali composti possono essere sia a) fortemente adsorbiti sulla superficie, non facilmente rimovibili sia b) intercalati fisicamente o chimicamente nella struttura cristallina a "layers" del precursore. Infatti è possibile identificare direzioni cristallografiche (asse c della cella elementare) lungo le quali i cristalliti preferenzialmente crescono e spazi interlayer di ~5,7 Å, dove l'intercalazione di questi composti organici è stericamente possibile. Tale intercalazione induce modifiche alla periodicità della struttura. In questo caso specifico si può parlare di "cristallinità bidimensionale" con ordine reticolare solo nei piani perpendicolari alla direzione c della cella elementare, perché è proprio tra questi piani che avviene l'intercalazione del composto organico modificandone la distanza.

Effetto del tipo di alcool sulle caratteristiche del precursore

Appare evidente come la natura dell'alcool con le sue proprietà (potere riducente, temperatura di ebollizione, dimensione molecolare) influenzi lo spessore dei cristalliti, quindi la morfologia e l'area superficiale del precursore. La letteratura brevettuale e scientifica è ricca di studi sull'effetto della natura del riducente (alcool) sulle caratteristiche del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Un esempio significativo è riportato dal lavoro di Myiake e Doi (T. Myiake *et al.*, in 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli *et al.* (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1997, 835), in cui il precursore

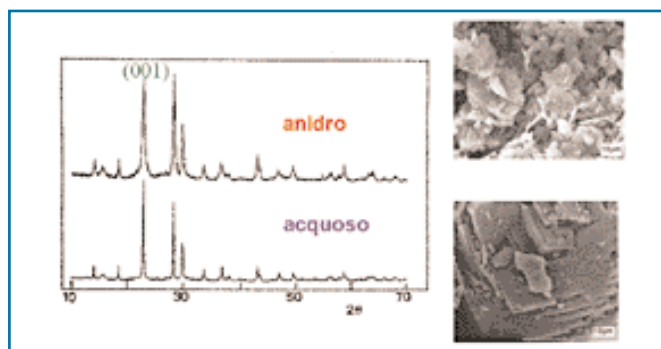


Figura 3 - Spettri XRD dei due precursori ottenuti in mezzo anidro e acquoso e relative fotografie SEM

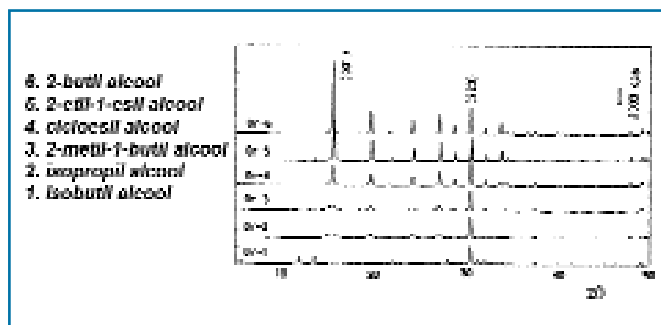


Figura 4 - Spettri di diffrazione a raggi X dei precursori

viene sintetizzato per reazione di V_4O_9 (preparato per riduzione di V_2O_5 con isobutanolo a refluxo per 48 h) con differenti alcoli a 110 °C in presenza di H_3PO_4 .

Con isobutanolo, isopropanolo e 2-metil-1-butanolo gli spettri di diffrazione ai raggi X (Figura 4) mostrano solo il riflesso corrispondente al piano (220) intenso, mentre tutti gli altri appaiono allargati e poco intensi. Questo significa che il rapporto $R = \text{FWHM}(220)/\text{FWHM}(001)$, definito come "aspect ratio" o fattore morfologico dal momento che indica l'esposizione preferenziale di specifici piani cristallografici, è molto basso. Perciò le dimensioni dei cristalliti in direzione perpendicolare alla faccia {001} sono piccole (questo significa esposizione preferenziale di tale faccia).

Invece quando si utilizzano cicloesano, 2-etil-1-etanolo o 2-butanolo tutti i picchi relativi a $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ sono intensi, indicando un alto grado di cristallinità.

Con questi alcoli il rapporto R aumenta considerevolmente, e di conseguenza anche le dimensioni dei cristalliti sono più grandi.

Dagli spettri al ^{31}P -NMR dei precursori risulta che solo i campioni più cristallini mostrano il picco relativo a $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ intenso, confermando l'ordine a breve raggio del cristallo dell'ortofosfato acido di

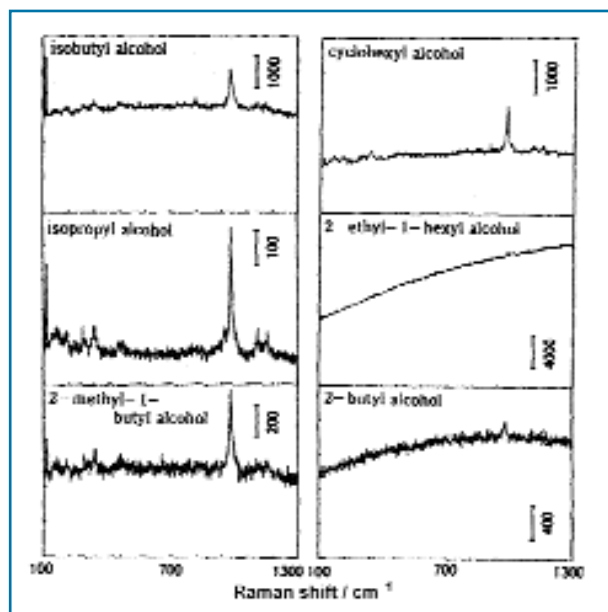


Figura 5 - Spettri Raman dei precursori

vanadile emiidrato, specialmente per 2-butanolo e 2-etil-1-esanolo. È possibile riscontrare una proporzionalità tra grado di cristallinità stimato dai diffrattogrammi e le intensità dei picchi al ^{31}P -NMR. Anche gli spettri Raman (Figura 5) confermano che i precursori caratterizzati da R piccolo e quindi da un basso grado di cristallinità e da una cattiva risoluzione al ^{31}P -NMR, presentano un'esposizione preferenziale della faccia {001}. Infatti per questi campioni l'intensità del picco principale (stretching della specie $\text{V}=\text{O}$) è maggiore ri-

spetto a quello dei campioni più cristallini. Questo è dovuto al fatto che tali precursori presentano una maggiore concentrazione delle specie $\text{V}=\text{O}$ sulla superficie, in quanto esse sono localizzate proprio sulla faccia {001}. Le fotografie SEM dei precursori con R piccolo (isobutanolo, isopropanolo e 2-metil-1-butanolo) rivelano una morfologia a "rosetta", tipica di una struttura a "layer"; mentre quelle relative ai precursori con R grande (cicloesano, 2-etil-1-esanolo o 2-butanolo) rivelano una morfologia "plate", tipica di una struttura

"bulky" (Figura 6).

Effetto del trattamento termico sulla morfologia

La microstruttura esibita dal catalizzatore può essere determinata controllando non solo la procedura di sintesi, ma anche quella del trattamento termico (temperatura di esercizio, atmosfera reagenti), durante il quale avviene la disidratazione del precursore alla fase attiva. Questo aspetto viene chiarito confron-

tando tre differenti catalizzatori $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, ottenuti sottoponendo uno stesso precursore (sintetizzato in mezzo anidro con 2-butanolo come agente riducente) a trattamento in flusso di azoto a diverse temperature e per differenti tempi di calcinazione [8]. Tali campioni differiscono per area superficiale, colore, stato di ossidazione del vanadio, dimensioni dei cristalliti e grado di cristallinità (Tabella 1).

La morfologia varia da "platy" (per temperatura di calcinazione bassa, $T=420^\circ\text{C}$) a prismatica (per temperatura di calcinazione alta, $T=850^\circ\text{C}$) e la microstruttura da cristalli a mosaico ($T=420^\circ\text{C}$) con esposizione preferenziale della faccia {100} a cristalli "bulky" ($T=850^\circ\text{C}$).

La Figura 7 illustra l'evoluzione morfologica dei tre campioni con la temperatura. A bassa temperatura ($T=420^\circ\text{C}$) si forma la già citata struttura a mosaico, costituita da un gran numero di piccoli cristalliti, separati da aree disorganizzate, costituite soprattutto da dislocazioni. Quando la temperatura di calcinazione è più grande di 420°C , la cristallinità (e quindi le dimensioni dei cristalliti) del solido aumenta secondo il meccanismo di crescita dei domini coerenti. In un primo momento l'evoluzione della cristallinità del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ avviene senza modificare la morfologia. Questo stadio è rappresentato dal campione Pyro-750, caratterizzato da microcristalli di più grandi dimensioni, da irregolarità e frat-

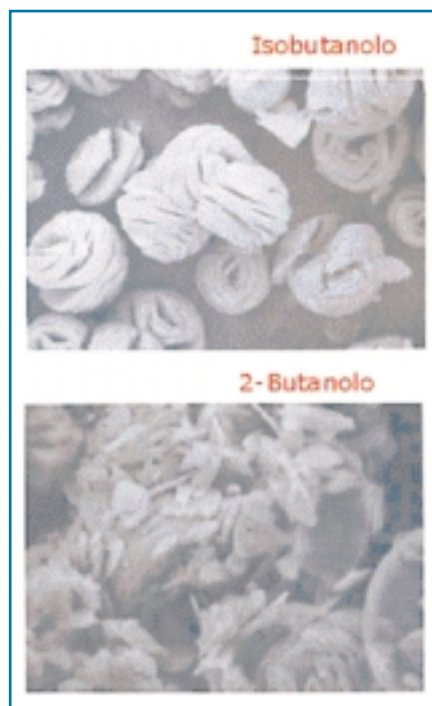


Figura 6 - Fotografie SEM

Tabella 1 - Caratteristiche principali dei tre campioni calcinati [8]

Campione	Temperatura di calcinazione ($^\circ\text{C}$)	Tempo di calcinazione (h)	Colore	Dimensioni medie del cristallo L_m ($\text{\AA}$)
Pyro-420	420	48	marrone	437
Pyro-750	750	3	grigio	995
Pyro-850	850	24	blu-grigio	$>>1.000$

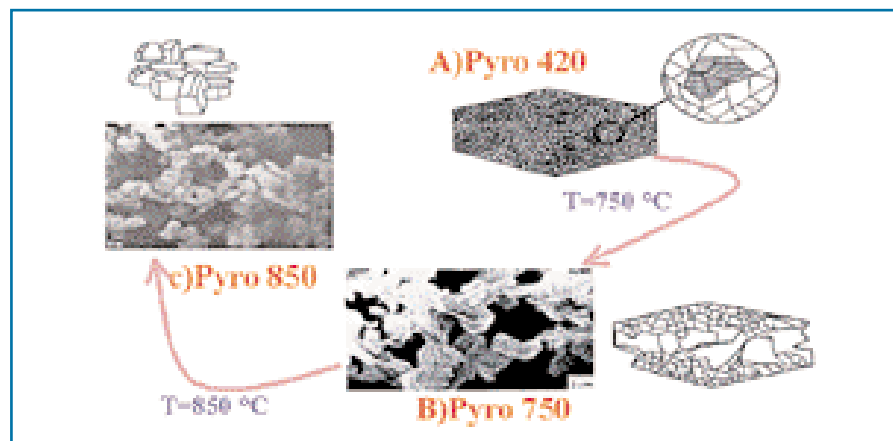


Figura 7 - Evoluzione morfologica dei tre campioni con la temperatura [8]

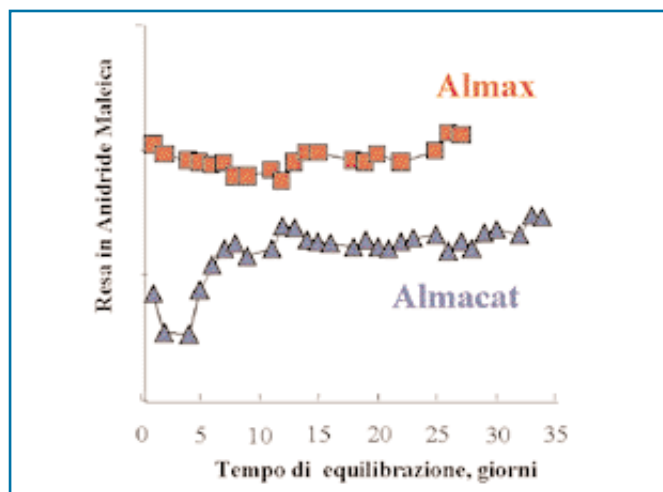


Figura 8 - Effetto del tempo di equilibratura sulla resa in anidride maleica per i campioni Almacat e Almax

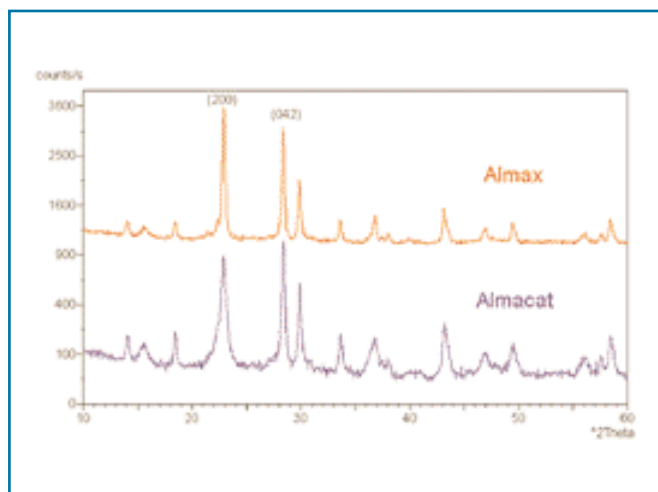


Figura 9 - Spettri XRD dei due campioni Almacat e Almax

ture nel cristallo, ma anche da zone in cui ancora permane la struttura a mosaico. Quando la temperatura di calcinazione aumenta fino a 850 °C, i cristalliti osservati per Pyro-750 sono prima rotti e poi sinterizzati. Si ottiene così il Pyro-850, avente una microstruttura prismatica.

Per studiare il ruolo della microstruttura nell'ossidazione e quindi la sua influenza sulle proprietà catalitiche sono state condotte analisi TGA in flusso di ossigeno ed esperimenti TAP (temporal analysis product), da cui risulta che il pirofosfato di vanadile con microstruttura a mosaico (Pyro-420) possiede la più alta ossocapacità (capacità di immagazzinare O₂), da cui dipende la maggiore attività specifica di tale catalizzatore.

Lonzagroup e Lummus hanno sviluppato nel periodo 1980-1990 una tecnologia a letto fluido per anidride maleica da butano, il processo Alma, ed un catalizzatore sempre basato su V/P/O, Almacat, che possiede eccellenti proprietà di resistenza meccanica e di prestazioni. La procedura di preparazione coinvolge un trattamento termico in flusso di azoto a temperature maggiori di 500 °C, determinando un pirofosfato di vanadile difettivo contenente specie V³⁺. Viene mostrato (Figura 8) l'andamento della

resa in anidride maleica in funzione del tempo di equilibratura, per prove condotte in impianto pilota dalla capacità di 1 kg di catalizzatore.

La variazione delle prestazioni nel tempo esibita dal catalizzatore Almacat è correlata alla progressiva ossidazione del V³⁺ a V⁴⁺ ed al contemporaneo incremento della cristallinità del pirofosfato di vanadile.

Lonzagroup ha recentemente ottimizzato il trattamento termico del precursore, sviluppando a livello industriale una nuova generazione di catalizzatori V/P/O altamente efficienti, Almax, caratterizzati da prestazioni catalitiche stabili e da una maggiore resa in anidride maleica rispetto al catalizzatore Almacat. La nuova procedura utilizza condizioni particolari di temperatura, pressione e atmosfera [9], e permette di ottenere un pirofosfato di vanadile ben cristallizzato, evitando inoltre la formazione di composti V/P/O amorfi e cristallini indesiderati. Le differenti prestazioni dei due catalizzatori Almax e Almacat durante il tempo di equilibratura possono essere attribuite alle differenti caratteristiche morfologiche dei due campioni, che sono confrontate in Figura 9 e Tabella 2.

La differenza maggiore diventa evidente se si confronta il fattore morfologico

R per i due catalizzatori equilibrati (ovvero dopo 35-40 giorni di marcia). Tale fattore è diverso per i due campioni, e questo può spiegare la loro differente prestazione.

Quindi le condizioni particolari utilizzate per il catalizzatore Almax permettono di ottenere un catalizzatore avente caratteristiche morfologiche più idonee per le condizioni di reazione impiegate nella tecnologia a letto fluido e conferma l'importanza del trattamento termico nel controllare la morfologia (ovvero la diversa esposizione di piani cristallografici) e come quest'ultima influenzi in modo drammatico la reattività.

Bibliografia

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, in *Catalysis*, J.J. Spivey et al. (Eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994, Vol. 11, 246.
- [2] A. Satsuma, *Science and Technology in Catalysis*, 1994, 281.
- [3] E. Bordes, *Catalysis Today*, 1993, **16**, 27.
- [4] E. Kesteman, *Preparation of Catalysts VI*, Elsevier Science B.V., 1995, 707.
- [5] F. Trifirò, *Catalysis Today*, 1998, **41**, 21.
- [6] F. Cavani, F. Trifirò, *Preparation of Catalysts VI*, Elsevier Science B.V., 1995, 1.
- [7] F. Cavani, F. Trifirò, *Chemtech*, 1994, **24**, 18.
- [8] E. Bordes et al., *Catalysis Letters*, 1999, **57**, 81.
- [9] G. Mazzoni, G. Stefani, F. Cavani, *Eur. Patent* 804,963, 1997, Lonza-group.

Tabella 2 - Caratteristiche principali dei due campioni Almacat e Almax

Campioni	FWHM (200)	R=FWHM (042)/FWHM (200)	V ³⁺ /V ⁵⁺ (%)
Almacat (fresco)	nd	nd	13/0
Almacat (equilibrato)	0,47	0,57	≤1/0
Almax (fresco)	0,24	0,91	0/10
Almax (equilibrato)	0,30	0,83	≤1/0,5