



Catalisi e sviluppo di materiali nanostrutturati

a cura di Gabriele Centi

La catalisi eterogenea è stata una delle prime aree ad interessarsi allo sviluppo e alla progettazione di materiali nanostrutturati innovativi, in quanto la necessità di controllare a livello molecolare la trasformazione selettiva dei reagenti chimici, spesso in presenza di numerose reazioni competitive, ed altresì la necessità di avere materiali con porosità controllata, adeguata resistenza all'avvelenamento, elevate proprietà di resistenza termica e meccanica ecc., hanno spinto verso una progettazione su scala nanometrica della struttura e dell'architettura dei catalizzatori solidi. Sono inoltre state sviluppate numerose metodologie innovative per la sintesi di materiali dalle caratteristiche volute, in quanto non è solo la composizione dei catalizzatori, ma anche la loro nanostruttura e architettura a determinarne la funzionalità e reattività.

Per esemplificare il concetto si possono utilizzare alcuni esempi tratti dal "4th World Congress on Oxidation Catalysis" (16-21 settembre 2001, Berlino), quarto congresso mondiale sulla tematica, dopo il primo tenuto nel 1989 a Rimini. Quest'area della catalisi eterogenea è indicata nel "White Paper on Catalysis and Biocatalysis" (NIST - US, 1999) come quella capace di combinare al meglio innovazione scientifica/tecnologica e ritorno economico dell'investimento nella ricerca. Inoltre, per ossidazione selettiva, è spesso possibile realizzare in un singolo stadio complesse trasformazioni che richiederebbero altrimenti numerosi passaggi con metodologie non catalitiche.

Le reazioni di ossidazione selettiva di propano ad acido acrilico e isobutano ad acido metacrilico sono reazioni di notevole interesse industriale (la loro produzione mondiale è di vari milioni di t/anno). Le reazioni avvengono su ossidi con composizione molto complessa e contenenti Mo, V, Te e Nb come elementi chiave. Nel caso di sistemi multicomponenti, risulta facile avere nanosegregazione di fasi e quindi ottenere materiali non uniformi a livello di nanoscala, sebbene apparentemente uniformi a livello di macroscala. Questo porta ad un peggioramento del comportamento catalitico. Simili problemi si hanno spesso utilizzando sintesi sol-gel di ossidi misti, che solo con metodologie avanzate di caratterizzazione evidenziano la presenza di microdomini. Per ovviare a questo problema, è interessante citare l'approccio utilizzato da Ueda e Oshihara [1] per la sintesi di ossidi misti di Mo-V-Te-O con uniformità di composizione a livello di nanoscala. La preparazione utilizza il concetto di sintesi in condizioni idrotermali (alta temperatura e pressione) a partire da nanostrutture autoassemblanti, quali eteropolianioni con struttura di Anderson, la cui trasformazione controllata in condizioni idrotermali e/o supercritiche permette di ottenere superstrutture ordinate nel materiale finale che consentono un notevole miglioramento del comportamento catalitico rispetto a metodologie convenzionali di sintesi.

Risulta interessante notare come la metodologia di sintesi presenti molte analogie con la sintesi di zeoliti e di materiali mesoporosi, ove il concetto di nanostrutture autoassemblanti, ottenuto con l'aggiunta di tensioattivi, è quello chiave nel comprendere il meccanismo di sintesi. Simili criteri sono utilizzati nella sintesi di un ampio campo di materiali con struttura a "layer" e incorporanti vari elementi attivi.

I sistemi nanostrutturati in matrici micro- o meso-porose fanno parte di un altro dei settori di sviluppo dei catalizzatori di ossidazione selettiva. Questi materiali includono complessi inorganici incapsulati in zeoliti, ove spesso la deformazione indotta dall'inclusione nella matrice zeolitica permette un miglioramento del comportamento catalitico (il complesso di Jacobsen incapsulato nel solido poroso MCM-22 presenta un'attività più elevata rispetto allo stesso complesso in fase omogenea per l'ossidazione di olefine prochirali [2]), e nanoparticelle di ossidi e/o ioni isolati in matrici zeolitiche, in posizione "framework" od "extraframework".

Un esempio discusso in vari lavori presentati nel convegno è quello di catalizzatori Fe-ZSM-5, in particolare con riferimento alla sintesi di fenolo da benzene, processo catalitico di particolare rilevanza. La matrice zeolitica agisce da legante supramolecolare, capace di reagire dinamicamente all'effetto di coordinazione di molecole gassose sul sito attivo, in maniera molto simile a quanto osservato per enzimi. L'inclusione di ossidi od ossidi misti in matrici zeolitiche, altro argomento discusso nel convegno, porta ad ottenere nanoparticelle di questi ossidi che presentano una reattività differente da quella degli ossidi non in matrice microporosa ordinata.

Il terzo esempio riguarda l'utilizzo di nanofilamenti di carbone come catalizzatori innovativi per la deidrogenazione ossidativa dell'etilbenzene a stirene [4], altra reazione di particolare rilevanza industriale. L'utilizzo di nanofilamenti permette un notevole miglioramento del comportamento catalitico nella reazione catalitica.

Questi brevi esempi evidenziano solo alcuni casi, ma sono illustrativi del concetto che lo sviluppo di materiali nanostrutturati sia una parte integrante della cultura catalitica. Risulta inoltre interessante rilevare che un'attiva ricerca su queste tematiche è presente anche presso vari gruppi di ricerca italiani.

Bibliografia

- Book of extended abstracts of the 4th World Congress on Oxidation Catalysis, Dechema Pub., Frankfurt, 2001:
- [1] W. Ueda, K. Oshihara, **1**, 343.
 - [2] A. Zsigmond, G. Gbery, K.J. Balkus, **1**, 9.
 - [3] G.I. Panov, K.A. Dubkov, E.V. Starokon, **2**, 147.
 - [4] N. Maksimova, N. Keller, V.V. Roddatis, U. Wild, G. Mestl, R. Schlögl, **1**, 317.