Zeoliti e altri materiali porosi
Loro impatto sulle nuove tecnologie del terzo millennio

di Cristina Flego

Le nuove prospettive nel campo delle zeoliti e dei materiali porosi sono state oggetto della 2nd Feza Conference, organizzata dalla Associazione Italiana Zeoliti in rappresentanza della Federazione Europea. Accanto alle ultime evoluzioni nel campo della sintesi e della caratterizzazione, attenzione è stata posta sulle applicazioni di questi materiali in svariati campi dell'industria chimica per il miglioramento delle tecnologie esistenti e per un minor impatto ambientale.

La seconda conferenza della Federazione delle Associazioni Europee "Zeoliti" (Feza) si è tenuta a Giardini Naxos (Taormina) lo scorso settembre, organizzata dall'Associazione Italiana Zeoliti (Aiz) e in particolare dalle Università della Calabria e di Messina. Lo scopo del seminario è ben definito nel sottotitolo: valutare l'impatto delle zeoliti e dei materiali porosi in generale sulle tecnologie, che si stanno sviluppando in questi ultimi anni. Il miglioramento di queste nuove tecnologie per la produzione di prodotti chimici, sempre più importanti per il mantenimento dei nostri standard di vita e per la sicurezza e salute dell'ambiente, è di fondamentale interesse per tutti coloro che lavorano nel campo della chimica, ma il loro utilizzo necessita ancora di innovazioni sostanziali per decollare. Nella volontà degli organizzatori la 2nd Feza Conference doveva quindi proporsi come fonte di nuove idee sia per la ricerca fondamentale sia applicata e come "mappatura" degli interessi internazionali nel settore. Purtroppo la mancanza di un numero adeguato di presentazioni a carattere applicativo ha limitato questo obiettivo e l'evento non è divenuto quella fucina di nuove collaborazioni e di nuove applicazioni nei settori della catalisi e della chimica in generale auspicata nel sottotitolo. La conferenza è stata suddivisa nelle seguenti sessioni: (i) sintesi e caratterizzazione di zeoliti; (ii) materiali mesoporosi; (iii) materiali innovativi e loro applicazioni in catalisi; (iv) analisi di strutture e modellazione; (v) adsorbimenti, diffusione, separazione e permeazione; (vi) zeoliti naturali; (vii) scambio ionico e modifiche. Esperti del settore hanno tenuto lezioni di carattere generale, quale introduzione alle diverse tematiche. Mentre alcune sessioni, dedicate a sintesi, modificazioni e caratterizzazione, erano di specifico interesse per gli esperti del campo delle zeoliti e dei materiali porosi in generale, argomenti quali catalisi, separazioni e permeazioni risultavano di interesse per un più vasto uditorio. L'argomento dei materiali mesoporosi, pur facendo parte a pieno titolo del congresso, è stato sviluppato su un piano più "teorico": modellazione, sintesi e caratterizzazione sono stati trattati in varie presentazioni. Sono mancati invece esempi di applicazioni di questa famiglia di materiali alle problematiche industriali. Nel campo delle zeoliti, la maggior parte dei contributi, sia nella sintesi sia nelle applicazioni pratiche, era relativo a strutture note, con forte attenzione alle caratteristiche morfologiche delle stesse. Zeoliti a cristalli molto piccoli o cristalliti di zeolite abbinati ad un sistema mesoporoso sembrano essere la soluzione più comunemente proposta per migliorare le prestazioni catalitiche di questa classe di materiali. Di seguito si riporta una panoramica dei temi proposti più originali e di maggior interesse industriale.

C. Flego, EniTecnologie - San Donato Milanese (MI). cflego@enitecnologie.eni.it

Le zeoliti e l'ambiente

Il riciclaggio di plastiche è una problematica di grande interesse dal punto di vista ambientale e tra le varie alternative presenti attualmente, il cracking catalitico è stato visto portare interessanti risultati. D.P. Serrano (Escet, Spain) ha proposto il trattamento di residui plastici (Ldpe, Hdpe, PP) con catalizzatori zeolitici a base di H-ZSM-5 al fine di ottenere olefine leggere (C_3-C_5). La caratteristica della zeolite che maggiormente influisce sulla reattività è la dimensione delle particelle.
Modulando le variabili di sintesi, quali temperatura e tempo di cristallizzazione, pressione e agitazione, è possibile ottenere particelle di dimensioni sempre più piccole, da ultra small a nano, con miglioramenti nelle prestazioni catalitiche. La zeolite H-ZSM-5 nanocristallina (a morfologia cubica e dimensioni dell'ordine di 25-60 nm) mostra alta conversione dei residui plastici (C≥95% per Ldpe e Hdpe a 340 e 360 °C, rispettivamente) e buone selettività per la frazione olefinica C_3-C_5 (ca. 70% a 340 °C). L'influenza delle dimensioni dei cristalliti è stata dimostrata anche nel lavoro presentato da E. van Steen (Università Città del Capo, Sud Africa) e dedicato al confronto tra le attività di TS-1 e Ti-Beta nell'idrossilazione del fenolo. Sono state considerate con particolare attenzione le limitazioni diffusionali causate dalla diversa dimensione e geometria dei pori presenti in questi due materiali zeolitici. È stato trovato che la reazione è limitata dal trasferimento di massa e fattori di rendimento sono stimati essere prossimi a 1 per dimensioni dei cristalli inferiori a 0,1 μm. Una limitazione di questo lavoro riguarda però l'uso dei coefficienti diffusionali misurati in assenza di acqua ossigenata, che in passato si era visto influire notevolmente sulla diffusività delle specie reattive.

Abbattimento degli inquinanti

Tutte le tematiche ambientali sono di grande attualità. Per questo motivo, un argomento molto studiato è l'applicazione di materiali zeolitici per l'abbattimento degli ossidi di azoto dai gas di scarico. Gli ossidi di azoto contribuiscono fortemente ad aumentare l'effetto serra, con un impatto 300 volte superiore a quello già temibile della CO_2. K. Kunimori (Università Tsukuba, Giappone) ha dimostrato il ruolo fondamentale giocato dalle zeoliti (in particolare di Fe-Beta) nel processo di decomposizione catalitica di N_2O e di riduzione catalitica selettiva (SCR) con idrocarburi (metano, etano).

Il saluto di benvenuto da parte del comitato organizzatore

La sala congressi in un momento di distrazione: ovvero il Teatro Greco di Siracusa

Accanto alla presentazione di risultati ottenuti con impianti a livello di laboratorio, alcuni contributi hanno pubblicizzato tecnologie che hanno già raggiunto la commercializzazione. Ad esempio, S.H. Oh (SK Corp., Sud Corea) ha descritto un processo per la conversione di aromatici pesanti ottenuti nei processi di raffineria in composti aromatici quali benzene, toluene e xileni (BTX), ad alto valore aggiunto. Il catalizzatore bifunzionale (ART-11), metallo nobile e supporto zeolitico, è stato prodotto da Zeolyst, mentre la tecnologia è proprietà SK. L'impianto è attivo da giugno 2001. L'introduzione del metallo nobile ha permesso di migliorare le prestazioni in transalchilazione (da un'alimentazione C_{99} si ottiene il 35% di BTX) e di aumentare la vita del catalizzatore.

Separazioni e permeazioni

Oltre alle applicazioni nel campo della catalisi, materiali zeolitici trovano ampio utilizzo nel settore delle separazioni e permeazioni, in quanto risultano particolarmente adatte all'adsorbimento selettivo di composti organici a causa delle caratteristiche del loro sistema pororso.
J.L. Sotelo (Università Complutense, Spagna) ha descritto l'uso di zeoliti tipo FAU (X, Y) per la separazione di composti azotati e solforati da carburanti liquidi (benzina o diesel), al fine di ottemperare ai sempre più rigidi regolamenti europei. Le zeoliti, dopo trattamento con cationi basici (Na, K, Cs), sono state usate quali materiali sorbenti per separare contemporaneamente composti organici contenenti S e N attraverso l'interazione con i cationi all'interno dei canali zeolitici. Sono stati osservati comportamenti diversi in presenza di benzotiofene e di indolo quali composti modello. L'adsorbimento di indolo aumentava all'aumentare del rapporto Si/Al della zeolite e al diminuire dell'elettronegatività del catione. Nel caso del benzotiofene invece l'adsorbimento aumentava al diminuire di entrambi i parametri. Questo comportamento era dovuto alla presenza sul materiale zeolitico di siti diversi per l'adsorbimento dei composti contenenti S e N. Uno studio comparativo ha confermato che i composti a base di N potrebbero essere rimossi selettivamente dai carburanti, evitando al contempo l'avvelenamento dei catalizzatori per idrodesolforazione con composti azotati.

Membrane zeolitiche

Negli ultimi anni, l'utilizzo delle membrane zeolitiche ha suscitato sempre maggiore interesse. In questa tematica si inseriva la presentazione di Y. Oumi (JAI Science & Technology, Giappone) relativa all'influenza della cristallinità in silicaliti sulla capacità di adsorbire selettivamente uno dei due componenti in una miscela acqua/etanolo. In questo caso la diversa cristallinità era data dai difetti strutturali presenti alla superficie, che dipendevano a loro volta dalla presenza in ambiente di sintesi di HF o meno. L'adsorbimento di acqua era favorito dalle interazioni con un elevato numero di difetti, mentre nel caso dell'etanolo questa caratteristica aveva un effetto negativo. La quantità assorbita delle due specie è legata al loro rapporto nella miscela iniziale: ad esempio per una miscela $EtOH/H_2O=50$, sono adsorbiti 0,4 g/g di EtOH e 0,005 di H_2O. L'etanolo è adsorbito più selettivamente a basse pressioni di equilibrio (40 molecole di EtOH per cella unitaria rispetto a 10 molecole nel caso dell'acqua).

Le zeoliti e la "scienza della salute"

Una delle nuove aree di utilizzo delle zeoliti, quali materiali sorbenti e cataliticamente attivi, è la "scienza della salute". Tra le diverse applicazioni in questo settore, interessanti prospettive sono state proposte nel contributo di Y. Xu (Università Nanjing, Cina): l'aggiunta di zeolite nelle sigarette per rimuovere prodotti cancerogeni quali N-nitrosammine. La dispersione di zeoliti nel tabacco favorisce l'adsorbimento di N-nitrosammine, che restano legate alla zeolite per un ampio intervallo di temperatura. La natura del sistema poroso influisce notevolmente sia sulla capacità di adsorbimento sia sulla temperatura di decomposizione di questi composti: NaY si è dimostrata la zeolite con le prestazioni più interessanti.

Conclusioni

Spunti e idee per nuove applicazioni di materiali zeolitici dunque non sono mancati alla 2nd Feza Conference. Sono forse mancati a questa conferenza gli utilizzatori di questi materiali, proprio quei tecnici che dovrebbero essere maggiormente interessati e coinvolti nelle applicazioni industriali di zeoliti. Come commento conclusivo si potrebbe dire che nel settore delle zeoliti non sono state fatte scoperte rilevanti. Le strutture più studiate continuano ad essere quelle "storiche" e le maggiori innovazioni sono relative all'ottimizzazione della sintesi e delle caratteristiche chimico-fisiche costruite *ad hoc*. Sforzi sono stati invece fatti per ampliare la gamma delle applicazioni industriali, anche se sono ancora poche le tecnologie basate su zeoliti realmente in commercio. I materiali mesoporosi dopo un decennio di grande attenzione, sembrano essere arrivati ad una situazione di stallo, sia nell'identificazione di nuovi sistemi che nei loro utilizzi.
Questo fatto contrasta in parte con la tendenza degli esperti nel settore che prevedono per il futuro la necessità di lavorare con zeoliti a canali di dimensioni sempre maggiori. Per una conferma di questa teoria bisognerà aspettare la terza edizione della conferenza organizzata dal Feza.