

# EuroCombiCat 2002

## European Workshop on Combinatorial Catalysis

di Cristina Flego

*EuroCombiCat 2002, organizzato dal consorzio europeo CombiCat e dalla Divisione di Chimica industriale della Sci, è stato dedicato alla catalisi combinatoriale, ovvero all'applicazione di soluzioni tecnologiche innovative (sperimentazione ad alte prestazioni, metodi combinatoriali) alla catalisi.*

*L'attualità e complessità della tematica hanno portato a dialogare tra loro esperti in diversi settori (catalisi, ingegneria, informatica, robotica) e a promuovere la formazione di consorzi e networking.*

**E**uroCombiCat 2002 si è tenuto a Ischia lo scorso giugno, organizzato nell'ambito del progetto europeo CombiCat e dalla Divisione di Chimica Industriale della Società Chimica Italiana, sotto il patrocinio della Comunità Europea. L'argomento del seminario è stata la catalisi combinatoriale, ovvero l'applicazione di una serie di soluzioni tecnologiche innovative per aumentare l'efficienza della sperimentazione in catalisi. Soluzioni tecnologiche che stanno evolvendo così rapidamente da esigere un loro monitoraggio in tempo reale, specialmente considerando che sino a cinque anni fa erano basate su metodologie di frontiera, mentre oggi sono prossime ad un impiego consolidato, almeno in alcuni settori specifici.

La complessità della tematica porta alla necessità di far dialogare intorno ad un unico tavolo esperti in settori molto distanti tra loro, quali catalisi, ingegneria, informatica, robotica, chimica analitica, micro-meccanica, data management, nel comune interesse di applicare la sperimentazione ad alte prestazioni (High-Throughput Experimentation, HTE) e i metodi combinatoriali alla catalisi. E proprio questo è stato uno degli aspetti più interessanti dell'evento.

C. Flego, EniTecnologie - Milano. cflego@enitecnologie.eni.it

L'estrema attualità dell'argomento trattato (e delle sue potenziali ricadute in campo industriale) ha permesso di trasformare quello che per volontà degli organizzatori doveva essere un seminario di lavoro limitato all'ambiente europeo in un congresso di estensione mondiale (92 partecipanti provenienti da 16 differenti paesi), con partecipazione di scienziati provenienti da nazioni quali Usa, Arabia Saudita, Corea, Algeria, Kazakistan ed equamente distribuiti tra il mondo dell'industria e quello dell'università.

L'Italia, e in particolare il mondo accademico italiano, è stata poco rappresentata: a parte il comitato locale (Dipartimento di Chimica, Università di Napoli) solo due partecipanti appartenevano all'università.

Questa assenza ha confermato un atteggiamento contro-corrente rispetto al resto del mondo scientifico e dell'industria, anche italiana, già riscontrato in altre occasioni ed interpretato da molti come scarso interesse o scetticismo verso la catalisi combinatoriale.

### Le pubblicazioni e i brevetti

"Indice di interesse" dell'ambiente scientifico ed economico al settore sono state considerate ad esempio da C. Miroda-

tos (Cnrs-Villeurbanne, Francia) nella sua presentazione di apertura, le pubblicazioni. Un centinaio di articoli pubblicati nel solo 2001 e un'ampia produzione di brevetti (ca. 1.800 nell'ultimo decennio) mostrano un vivo interesse sia accademico sia industriale, confermato anche da un impatto economico significativo (200-300 milioni di euro negli ultimi cinque anni). Indicativa è stata l'analisi della forma a campana della produzione di brevetti, con un massimo nel 1996-97 e la crescita esponenziale delle pubblicazioni: il forte interesse iniziale di piccole e medie imprese, il successivo coinvolgimento delle università e l'attuale fase "valutativa" delle grandi compagnie industriali. A questo riguardo è interessante notare come nuove apparecchiature sono spesso sviluppate tramite joint-venture tra università e ditte produttrici. Per ottenere dei risultati economicamente interessanti, bisogna limitare l'applicazione di questa disciplina al miglioramento di processi già esistenti, mentre al momento è difficile pensare di portare a livelli industriali processi completamente nuovi "scoperti" con approccio combinatoriale.



## Le tematiche

A conferma della necessità di una visione a 360 gradi, le tematiche affrontate nel seminario hanno toccato tutti i settori della catalisi combinatoriale, dalla preparazione e caratterizzazione dei materiali con sistemi robotizzati e HTE (preparazioni in parallelo di anche 64 materiali) allo screening con reattori multi-campione (32 minireattori in parallelo), al data management tramite algoritmi avanzati per la pianificazione degli esperimenti e l'analisi dei risultati. Interessanti esempi di approccio combinatoriale alla sintesi di nuovi materiali sono stati offerti da numerosi oratori.

Tra le plenary lecture, l'intervento di T. Bein (Università di Monaco, Germania) ha riguardato l'utilità della sintesi HT nello sviluppo di materiali con potenzialità catalitica (quali zeoliti, AIPO, Mn arsenati) con risparmio di tempo e denaro tramite l'uso di piccolissime quantità di templante in sistemi con multi-autoclavi in parallelo.

T. Maschmeyer (Delft University, Olanda) ha illustrato un esempio di sperimentazione in parallelo finalizzata alla sintesi della Ge-ZSM-5. Nel corso della sperimentazione sono stati variati alcuni parametri, quali precursore del silicio, rapporto molare ( $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contenuto di Ge ( $\text{Ge}/(\text{Ge} + \text{Si})$ ), mentre le modalità di cristallizzazione (170 °C, 5 g) e di calcinazione (550 °C, 10 g) sono state mantenute costanti. Con questa serie di esperimenti si è arrivati alla sintesi di un materiale cristallino con il Ge in struttura, le cui caratteristiche chimico-fisiche sono attualmente in fase di caratterizzazione.

Nel suo esempio di approccio combinatoriale alla sintesi di materiali, D. Akporiaye (UOP-Sintef, Norvegia) ha identificato 498 fasi pure, inclusa una nuova, e 221 materiali amorfi tra i 960 campioni sintetizzati.

Basti pensare all'onere in termini di ore-uomo per un analogo lavoro con metodi convenzionali per convincersi dell'utilità di questa nuova disciplina. Per ottenere dei risultati "scalabili" è però importante sia considerare un approccio alla preparazione che dia materiali rappresentativi, sia definire un metodo di screening predittivo per questi materiali a potenziale interesse catalitico.

### Ottimizzazione dei processi

Un esempio di ottimizzazione sia della sintesi sia delle condizioni di reazione è

stato portato da A. Corma (Csic-Università di Valencia, Spagna). Tramite applicazione di reti neurali per l'individuazione dello spazio sperimentale e la valutazione critica dei risultati, alla preparazione di materiali con un sistema robotizzato e al testing in sistema a 16 reattori in parallelo è arrivato all'individuazione della composizione ottimale di un materiale attivo nella reazione di isomerizzazione di n-paraffine.

Anche J. Moulijn (ChemTech University of Delft, Olanda) ha portato alcuni esempi di come l'automazione e la riduzione di scale nelle apparecchiature permettono di ridurre le ore-uomo necessarie allo sviluppo non solo di materiali, ma anche al loro testing.

Nell'ambito dell'integrazione tra metodologie combinatoriali e conoscenze fondamentali nel campo della catalisi, Moulijn ha puntualizzato come tutti i fenomeni in grado di aggiungere rumore al risultato di un test catalitico in reattore a letto fisso possano essere trascurati solo nella fase di screening primario (nella quale, sovente, una risposta di tipo qualitativo viene ritenuta soddisfacente).

Viceversa tali fenomeni devono essere attentamente valutati nel corso dello screening secondario, durante il quale vengono raccolte informazioni più raffinate sull'attività catalitica (ad esempio, finalizzate al calcolo di una equazione cinetica).

Ovviamente, il prezzo da pagare alla qualità del dato è una minore "parallelizzazione" e quindi una maggiore lentezza del testing.

### Data management

In presenza di notevoli quantità di variabili potenzialmente influenti sul risultato di un esperimento, così come di un numero considerevole di esperimenti effettuati (o da effettuarsi) è importante disporre di strumenti matematici per la programmazione degli esperimenti e l'analisi dei risultati. Per questo motivo si è assistito ad un abbinamento tra tecniche provenienti dalla statistica classica (ad esempio, il disegno degli esperimenti) con metodologie matematiche più innovative ispirate ai sistemi biologici, come gli algoritmi genetici e le reti neurali artificiali.

L'impiego di queste metodologie in catalisi è stato illustrato nel corso di numerose presentazioni, ad esempio quelle tenute da Corma, G. Grubert (ACA, Berlino, Germania), L. Baumes (Cnrs, Villeurbanne, Francia), C. Klanner (Max

Planck Inst., Mulheim an der Ruhr, Germania), A. Tompos (Università di Budapest, Ungheria).

Tutti hanno enfatizzato l'importanza della validità delle informazioni iniziali perché "è necessaria una scelta intelligente di dati iniziali per ottenere risultati intelligenti".

Inoltre è risultata molto importante la valutazione sistematica di tutti i risultati, perché solo in questo modo è possibile imparare qualcosa sulla chimica dei sistemi studiati e in molti casi la conoscenza è importante quanto la scoperta di nuovi materiali di interesse.

Un'interessante parte del seminario è stata la tavola rotonda, una discussione aperta a tutti i partecipanti focalizzata su tutti i temi "caldi" della catalisi combinatoriale: brevetti, controindicazioni, consorzi.

Tra le controindicazioni, il divario tra catalizzatore "reale" e materiale potenzialmente attivo è quello che maggiormente vivacizza il confronto, oltre al dilemma "filosofico" di quanto l'approccio combinatoriale sia da considerarsi antitetico alla creatività ed alle conoscenze scientifiche di base, patrimonio dei ricercatori.

Il processo di validazione dei risultati è stato un altro argomento che ha suscitato una discussione generalizzata tra i partecipanti alla tavola rotonda.

Da un lato il mondo accademico ha proposto l'applicazione di metodi standardizzati, ben definiti per validare la qualità della sintesi e del testing effettuati con metodi combinatoriali, dall'altro l'industria ha mostrato numerose perplessità nel rendere "completamente" pubbliche tutte le informazioni relative alle modalità di realizzazione di materiali e test catalitici.

## Conclusioni

La formazione di consorzi è stata invece pubblicizzata come mezzo per promuovere il dialogo tra le diverse realtà e l'integrazione tra diverse specializzazioni che caratterizzano questa tematica.

L'atmosfera rilassata e amichevole che si è instaurata durante il congresso si è rispecchiata anche negli eventi sociali, dove i partecipanti hanno potuto continuare le loro "estenuanti" discussioni sul pro e contro della catalisi combinatoriale.

Questo è anche un invito a proseguire i lavori e ad associarsi per meglio rafforzare le conoscenze di ciascuno con le competenze complementari degli altri.