

di Guido Busca
 Laboratorio di Chimica Industriale e Tecnologica -
 Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo -
 Università di Genova
 e Stefano Rossini
 Enitecnologie - San Donato Milanese (MI)
 stefano.rossini@enitecnologie.eni.it



LA CATALISI: UN “ASSO NELLA MANICA” DELLA CHIMICA PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE

Viene brevemente illustrato il ruolo della catalisi nello sviluppo delle tecnologie chimiche per la produzione e l'utilizzo ottimale dell'energia, per la protezione ambientale e per la produzione eco-compatibile di intermedi chimici.

All'inizio del terzo millennio poche discipline come la chimica si trovano in una situazione di difficoltà e, insieme, di trasformazione con prospettive entusiasmanti. L'opinione pubblica attribuisce alla chimica, e non senza alcune buone ragioni, il deterioramento ambientale con le sue dannose conseguenze, trascurando però ingiustamente il ruolo fondamentale di servizio che essa ha svolto nello sviluppo in tanti settori tecnologici e lo sforzo, già coronato da notevole successo, di adeguare i processi produttivi chimici ed energetici alle necessità di rispetto dell'ambiente che solo da pochi anni appaiono nella loro più evidente necessità. Sin da quando nel 1835 Berzelius evidenziò l'effetto di specie chimiche non reagenti sulla velocità di alcune reazioni (1), la catalisi è stata riconosciuta come un fenomeno naturale di importanza determinante nonché uno strumento insostituibile per la chimi-

ca preparativa e industriale. La catalisi è oggi giorno chiave di volta non solo nelle scienze biomediche, ma anche nella chimica industriale indirizzata allo sviluppo sostenibile, quando si consideri che circa 80-90% dei processi di produzione di materie chimiche è, in qualche modo, catalitico.

I dati economici riflettono l'importanza di questo settore: il mercato globale dei catalizzatori industriali ammonta attualmente a circa 12 miliardi di dollari e si prevede cresca con un ritmo del 4-8% l'anno nei prossimi futuro (2, 3). Esso si divide in parti quasi equivalenti nei settori della raffinazione (24%), ambientale (29%), chimico (26%) e dei polimeri (21%) (4). La vivacità e la rilevanza della catalisi, che in ambito industriale è da interpretarsi come un servizio a molti settori produttivi, è dimostrato dal continuo sviluppo a livello scientifico sempre più sofisticato e sempre più multidisciplinare. Il 2004 è stato un anno importante per la catalisi. Nel luglio

del 2004 infatti è stato celebrato il 13° Congresso Mondiale di Catalisi a Parigi, con la partecipazione record di oltre 2.000 delegati. D'altra parte, anche a livello nazionale, la catalisi rappresenta una disciplina scientifica di crescente interesse. Dal 6 al 10 giugno si è svolto a Lerici (La Spezia), co-organizzato dalle Università di Genova, Pisa e Parma per conto del Gruppo Interdivisionale di Catalisi (GIC) della Società Chimica Italiana, il XIV Congresso Nazionale GIC2004 - *Le scienze molecolari al servizio dell'Uomo*,



con la partecipazione di oltre 240 congressisti. Questi due eventi hanno consentito una riflessione più profonda del ruolo odierno di questa disciplina.

Catalisi, energia e rispetto dell'ambiente: ieri, oggi e domani

La catalisi ha avuto e avrà un ruolo rilevante nel prossimo futuro per l'utilizzo ottimale ed eco-compatibile delle fonti energetiche. Uno dei primi e più classici esempi riguarda le marmitte catalitiche, sviluppate a partire della fine degli anni Settanta in USA, anche se rese obbligatorie da noi solo da pochi anni. I recenti sviluppi dei sistemi catalitici basati su leghe di metalli nobili supportati su ossidi di Ce-Zr-Al consentono l'abbattimento di oltre il 90% di NO, CO e idrocarburi incombusti per le auto a benzina (three way catalysts (5)). Le tecnologie catalitiche di abbattimento degli NOx dai gas di scarico delle centrali termiche (6), degli inceneritori di rifiuti e dai forni industriali (basati su sistemi

benzine). I limiti imposti nell'Unione Europea (meno di 50 parti per milione di zolfo per il 2006 e probabilmente 10 ppm per il 2008) sembravano irraggiungibili solo due anni fa. Lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici, a base di solfuri di Ni-Mo, ha consentito di rendere ancor più efficienti i processi di idrodessolforazione (con cui nelle raffinerie si separa lo zolfo dagli idrocarburi), per cui i produttori

nuovo la catalisi avrà un ruolo importante. I processi per produrre idrogeno da idrocarburi (12), ma anche da materiali rinnovabili (biomasse (13) o bioalcoli) sono infatti catalitici. Persino per produrre idrogeno da acqua, si può usare un ciclo catalitico a base di ossidi di ferro (14). Da questi dati risulta con chiarezza il ruolo passato, presente e futuro della catalisi ambientale (15), nella



V-W-Ti ossido usando ammoniaca come riducente), e quelle, in via di sviluppo in anni recenti, per la denitrificazione degli esausti dei motori Diesel (7) sono tra i principali responsabili di un netto miglioramento della qualità dell'aria delle città industriali nonostante l'aumento del traffico e l'ulteriore sviluppo industriale. Grazie a queste tecnologie (che consentono di ottemperare ai limiti europei delle tabelle EURO IV e EURO V per gli autoveicoli), a Milano la media annuale di CO nell'aria è scesa da 6,8 mg/m³ nel 1989 a 1,8 mg/m³ nel 2001, mentre in varie città tedesche essa è già ben sotto 1 mg/m³. Similmente il benzene è ora ben sotto i 5 µg/m³ e le emissioni degli NOx, già ridotte di circa l'80% tra il 1985 e il 1995 dovrebbe ridursi entro il 2010 di un altro 60% con l'applicazione delle tabelle EURO V (8).

Un ulteriore netto miglioramento dell'aria delle metropoli è atteso nei prossimi anni grazie all'ulteriore drastica diminuzione del contenuto di zolfo nei combustibili (diesel e

sono in grado già ora di soddisfare i limiti imposti (9). In alternativa, sono in studio processi di desolforazione biocatalitica (10).

È già comunque pronta anche la soluzione a "zolfo zero", che si rifà ad una delle fonti energetiche predominanti nei prossimi decenni: il gas naturale. Si tratta dei processi cosiddetti GTL (gas-to-liquids) che consentono di trasformarlo, in due o tre passaggi, in combustibile per autotrazione. Impianti dimostrativi di varia scala del processo Fischer-Tropsch, rinnovato e attualizzato, dimostrano la competitività di questa tecnologia basata sulla produzione di gas di sintesi su catalizzatori a base di nichel e la successiva produzione di idrocarburi su catalizzatori a base di ferro o cobalto (11). E di zolfo non ce ne è neanche un po'.

Se poi si realizzerà, come da alcuni preconizzato, la cosiddetta "hydrogen society", con l'ampio utilizzo dell'idrogeno come vettore di energia "pulita", prodotta in maniera "distribuita" da miriadi di celle a combustibile, di

riduzione delle emissioni inquinanti e nel settore energetico.

La catalisi consente anche la distruzione delle diossine e degli analoghi composti clorurati persistenti (PCDD, PCDF, PCB) dai fumi dei forni di incenerimento dei rifiuti urbani (16), tanto che l'uso di questa tecnica e di quelle complementari di adsorbimento su carboni attivi o di scrubbing, ha permesso un abbassamento di circa 100 volte delle emissioni di diossine negli Usa tra il 1995 e il 2000 (17). In Europa le emissioni di diossine da parte degli inceneritori, normalmente dotati di tecnologie di abbattimento, è mediamente ridotta a valori davvero infinitesimali (0,0001 ng/m³) (18) cioè anche mille volte inferiori ai limiti di legge (0,1 ng/m³), tanto che gli inceneritori non rappresentano più la principale fonte di emissioni di diossine, che sono ora gli impianti siderurgici. Questo è un buon motivo per lo sviluppo degli impianti "waste-to-energy" o termovalorizzatori, il cui impatto ambientale è notevolmente diminuito.

Catalisi e "chimica verde"

Indubbiamente la catalisi ha ed avrà sempre più un ruolo nella sviluppo della cosiddetta chimica verde (19), imperniata sull'uso di reagenti più benigni e sull'eliminazione di sottoprodotti. Nel primo caso si possono citare ad esempio lo sviluppo di catalizzatori acidi solidi (zeoliti, zirconie solfatate) al posto di acido solforico e fluoridrico, l'utilizzo dell'acqua ossigenata come ossidante, grazie a catalizzatori eterogenei tipo la titanio silicalite (TS-1) o omogenei come il cosiddetto TAML (Fe-Tetra Amino Macrocyclic Ligand) al posto di cromo esavalente o cloro, lo sviluppo della catalisi in CO₂ supercritica, evitando quindi solventi più o meno tossici. Nel secondo caso si fa comunemente riferimento all'efficienza atomica (EA), espressa come $PM_{\text{prodotto}}/\sum_i(PM_{\text{reagenti}})_i$ e al fattore di accettabilità ambientale E (20), indicato come kg sottoprodotti/kg prodotto, che tipicamente raggiunge valori di 25-100 in chimica fine e farmaceutica. I processi catalitici, in queste aree, permettono EA del 100% - esempio classico la sintesi di ossido di etilene per inserzione diretta di ossigeno sul doppio legame promossa dall'argento rispetto alla via per della cloridrina - oppure di semplifi-

care enormemente il numero di passaggi per arrivare al prodotto, come nel caso della tetralina di Wong (21). Ulteriori importanti contributi attesi sono nell'induzione della corretta stereoselettività.

Tutto questo riduce notevolmente il fattore E, fin'anche ad azzerarlo, come nella produzione di caprolattame da cicloesanone, dopo i contributi di EniChem in ammassazione (NH₃/H₂O₂/TS-1) e Sumitomo in trasposizione di Beckman catalizzata da ZSM-5 ad alto rapporto Si/Al. Un'interessante variante è quella dei "fotocatalizzatori", polveri la cui attività catalitica viene indotta dall'irradiazione con luce visibile o ultravioletta. Sono già in commercio cementi fotocatalitici (22), oppure vernici fotocatalitiche: grazie a questi materiali, pareti di palazzi o costruzioni in genere, illuminate dal sole, catalizzano la distruzione dell'ozono troposferico (quello dannoso perché formato quaggiù sulla crosta terrestre e poi da noi respirato) e la mineralizzazione di inquinanti dell'aria (ossidi di azoto e zolfo, idrocarburi) che vengono trasformati in ioni e dilavati dall'acqua piovana, purificando così l'aria. Tali materiali, che sono "autopulenti", possono anche essere depositati sulle carrozzerie delle automobili.



Questa breve e incompleta rassegna serve da introduzione a più specifici lavori dove i coordinatori delle diverse sessioni del congresso GIC-2004 prenderanno in esame i settori più innovativi della catalisi. L'auspicio è che questo numero de *La Chimica e l'Industria* contribuisca alla presa d'atto che la chimica, grazie anche alla ricerca e lo sviluppo nei diversi settori della catalisi in stretto connubio con il disegno di reattori innovativi e lo sviluppo di processo, continuerà a contribuire all'avanzamento tecnologico della nostra civiltà nel rispetto dell'ambiente e della sicurezza.

Bibliografia

- (1) B. Lindström, L.J. Pettersson, *Cattech*, 2003, **7**(4), 130.
- (2) *Focus on catalysts*, Giugno 2004, 1-2
- (3) *Focus on catalysts*, Settembre 2002, 1-2.
- (4) R. Prada Silvy, *Appl. Catal. A: General*, 2004, **261**, 247.
- (5) J. Kaspar *et al.*, *Catal. Today*, 2003, **77**, 419.
- (6) G. Busca *et al.*, *Inquinamento*, 2002, **34**, 40.
- (7) F. Prinetto *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 2001, **103**, 12732.
- (8) C. Cucchi, Auto Oil II results and need for further emission reductions, International Conference on Euro V, Milano, Dicembre 2003.
- (9) F.L. Plantenga, R.G. Leliveld, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **248**, 1.
- (10) F. De Ferra, A. Robertiello, *Tpoint*, Enitecnologie, 2002, **3**, 17.
- (11) a) W. deGraaf, F. Schrauwen, World scale GTL, *Hydrocarbon Engineering*, May 2002; b) *Tpoint*, Enitecnologie, 2001, **4**, 1-2; c) J. Gerlings *et al.*, *Appl. Catal A: General*, 1999, **186**, 27.
- (12) J.R. Røstrup-Nielsen *et al.*, *Advances in Catalysis*, 2002, **47**, 65.
- (13) R.D. Cortright *et al.*, *Nature*, 2002, **418**, 964.
- (14) S. Rossini *et al.*, Hydrogen with intrinsic CO₂ sequestration: the Eni "One step Hydrogen" process", DGMK Tagungbericht, 2003-2, ISSN 1433-9013 ISBN-936418-04-7, Proceedings "Innovation in the Manufacture and Use of hydrogen", October 15-17 2003, Dresden (D).
- (15) G. Centi *et al.*, *Catal. Today*, 2002, **75**, 3.
- (16) G. Busca *et al.*, Catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases. A review, inviato per la stampa.
- (17) S.M. Hays, L.L. Aylward *et al.*, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2003, **37**, 202.
- (18) U. Quaß *et al.*, *Chemosphere*, 2004, **54**, 1319.
- (19) P. Ingallina, C. Perego, *Tpoint*, Enitecnologie, 2000, **3**, 13.
- (20) R.Sheldon, *Chemtech*, 1994, March, 38.
- (21) A.M. Raspolli Galletti *et al.*, Selective catalytic hydrogenolysis for the efficient synthesis of Wong tetraline, a key intermediate for anthracyclines, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici, 2004, Book of abstracts, Vol. 1, p. 45-46, 2004.
- (22) L. Cassar, Cementitious materials and photocatalysis, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici, 2004, Book of abstracts, Vol. 1, p. 28-29, 2004.