

di Gabriele Centi
 Presidente della Federazione
 Europea delle Società di Catalisi
 gabriele.centi@unime.it

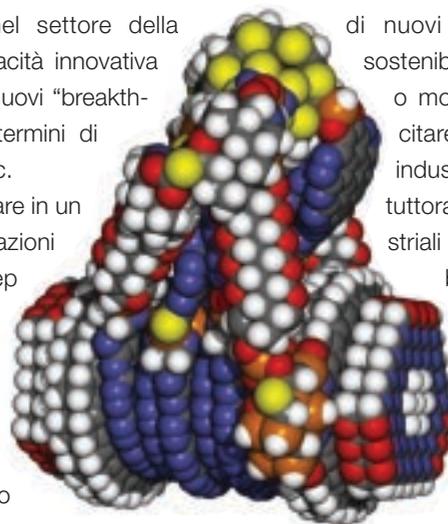
LA SFIDA DELLE NANOTECCNOLOGIE PER LA CATALISI ETEROGENEA

Verso lo sviluppo di “catalytic nanofactories”

Il report della US National Science Foundation “Future Directions in Catalysis: Structures that Function on the Nanoscale” (NSF, June 2003) riporta che “catalysis are undoubtedly the most successful current application of nanotechnology” e “catalysts are the engines that power the nanoworld”. Tuttavia, all’interno della comunità di catalisi, in particolare quella eterogenea, è abbastanza vivo il dibattito su quali siano le effettive sfide ed opportunità offerte alla catalisi dalla crescente attenzione, a livello internazionale e nazionale, sui concetti di nanotecnologie e nanoscienze.

La catalisi eterogenea è centrale allo sviluppo di una chimica, energia e produzione sostenibile, e per la protezione dell’ambiente. Tuttavia, sono crescenti anche le sfide (i) per l’utilizzo di nuove risorse, ad esempio rinnovabili, nella produzione chimica e non chimica, (ii) per la produzione di combustibili puliti, incluso l’utilizzo dell’H₂ come vettore energetico ed ad esempio per la produzione dell’H₂ per scissione fotocatalitica dell’acqua, e (iii) per lo sviluppo di “zero-waste processes”. Queste sfide richiedono non solo uno sviluppo incrementale

delle conoscenze nel settore della catalisi, ma una capacità innovativa verso lo sviluppo di nuovi “breakthrough” nell’area, in termini di materiali, reazioni, ecc. La capacità di realizzare in un unico passaggio reazioni complesse multi-step è una delle caratteristiche della catalisi eterogenea. Questo è ovviamente un passaggio chiave per lo sviluppo



di nuovi processi di chimica sostenibile con emissioni nulle o molto basse. Si possono citare molti esempi, anche industriali, sebbene esistano tuttora molti processi industriali a vari stadi che potrebbero essere semplificati in questa direzione, ad esempio la sintesi del fenolo, del metil metacrilato o dell’acido acetico. La soluzione a questo

problema, centrale anche a molti problemi nel settore dei processi per un'energia sostenibile, richiede un approccio multi-scala che integri i livelli molecolare e nanoscala tipici del problema catalitico. E qui sorge il problema prima citato del rapporto tra nanotecnologie e catalisi eterogenea. È noto che il comportamento catalitico, specie in reazioni complesse, dipende non solo dalla natura del sito attivo, ma anche dall'intorno del sito attivo. D'altra parte, è noto che la natura e reattività di particelle di dimensioni nanometriche può essere significativamente differente da quella di particelle più grandi. Ad esempio particelle di oro supportate aventi dimensioni inferiori a circa 5 nm hanno reattività largamente differente da quella di particelle di

tutti questi siti attivi, in quanto è necessario che ogni stadio avvenga con l'opportuna velocità, come in una sequenza produttiva di una fabbrica.

Si può quindi parlare dello sviluppo di "catalytic nanofactories" capaci di realizzare selettivamente processi complessi in un unico stadio, in termini di reagente che si adsorbe sulla superficie del catalizzatore e prodotto che desorbe. Alcuni processi catalitici, anche industriali, già realizzano questo. Ad esempio la sintesi dell'anidride maleica da *n*-butano è un'ossidazione a 14 elettroni, con l'inserimento di tre atomi di ossigeno e l'estrazione di otto atomi di idrogeno dal substrato di partenza. Ed avviene selettivamente su catalizzatori a base di pirofosfato di vanadile. Ma

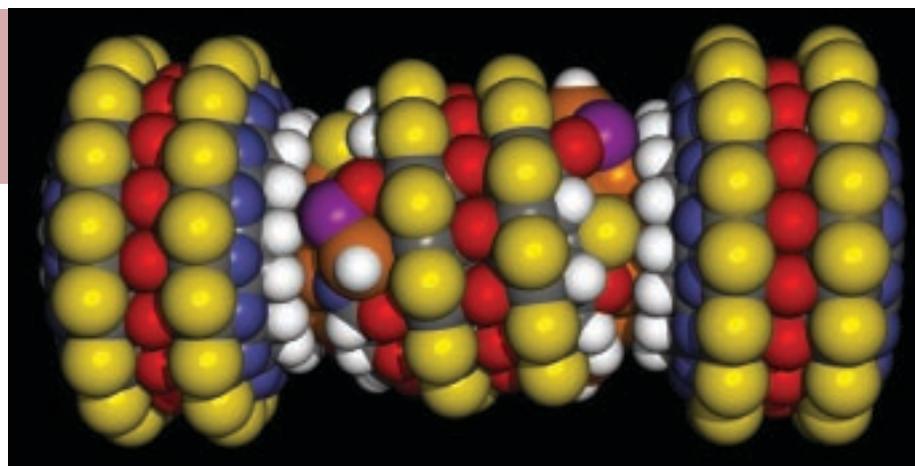
di progettare e sviluppare sistemi *ad hoc* capaci di realizzare in maniera controllata reazioni complesse.

L'introduzione di concetti di controllo ed assemblaggio nanomolecolare sviluppati recentemente in vari settori dei nanomateriali offre varie opportunità alla catalisi eterogenea per realizzare questo obiettivo. Prendiamo come esempio lo sviluppo di un processo di ossidazione selettiva di un alcano (propano) ad acido acrilico, ove è necessario avere (i) un sito di attivazione dell'alcano al corrispondente alchene, (ii) un sito di inserimento di ossigeno su questo intermedio, (iii) un sito di attivazione dell'ossigeno per la riossidazione del sito precedente che coinvolge ossigeno strutturale del catalizzatore, spazialmente

10 nm o superiori. Da questi due aspetti deriva l'attenzione, sempre data in catalisi eterogenea, alla sintesi e caratterizzazione di nanomateriali, giustificando l'affermazione prima fatta che la catalisi eterogenea può essere considerata il primo esempio di applicazione con successo delle nanotecnologie.

Tuttavia, le sfide prima ricordate richiedono una capacità diversa, ovvero la possibilità di:

- 1) identificare la sequenza di reazioni che permettono di realizzare selettivamente la reazione voluta, e dei siti attivi necessari per ognuno di questi stadi della reazione;
- 2) la capacità di costruire sistemi 3D contenenti tutti questi siti attivi necessari per la reazione e nell'opportuna sequenza ed architettura;
- 3) la capacità di concertare la reazione di



non si riesce a controllare il processo, e fermarlo ad esempio ad uno stadio intermedio quale il γ -butirrolattone, che oggi è prodotto industrialmente per idrogenazione dell'anidride maleica ottenuta a sua volta per ossidazione del *n*-butano, sebbene l'analisi del meccanismo di reazione indichi che il lattone è un intermedio da *n*-butano ad anidride maleica. Si ottiene quindi un prodotto più ossidato che viene poi idrogenato.

La sfida per la catalisi eterogenea è quin-

separato dal sito precedente in quanto in questo processo si generano specie adsorbite di ossigeno che sono non selettive nell'ossidazione di idrocarburi, e (iv) un sito per un veloce trasporto a lunga distanza di elettroni, ecc. Oggi esistono catalizzatori capaci di effettuare questa reazione, ma non con sufficiente selettività. La produzione industriale richiede tre stadi, la deidrogenazione del propano a propilene, l'ossidazione di questo ad acroleina/acido acrilico e l'ossidazione

dell'acroleina ad acido acrilico. L'obiettivo è di sviluppare un catalizzatore adatto ove sia possibile il controllo non solo della natura, ma anche dell'organizzazione 3D di questi siti che consenta di massimizzare la selettività e di effettuare la reazione in un unico stadio. La Figura sotto riportata presenta uno schema concettuale di questa "catalytic nanofactory". Sono possibili varie situazioni più o meno complesse che coinvolgono la presenza di vari tipi di nanoparticelle e/o siti attivi sulla superficie, vari strati porosi attivi e/o isolanti, ecc.

I siti attivi, nanoparticelle e/o fasi necessarie per far avvenire la sequenza di reazioni è sequenzialmente inserita all'interno dei pori di una membrana a film sottile (su supporto macroporoso per dare le necessarie caratteristiche meccaniche) e la membrana a sua volta inserita all'interno di un microreattore, ove ad esempio l'idrocarburo e l'ossigeno sono a contatto

con le due facce della membrana. L'intensificazione del processo possibile con questo tipo di accoppiamento di catalizzatori nanoingegnerizzati e microreattore è stato stimato possa ridurre, a pari produttività, di oltre un ordine di grandezza le dimensioni dell'apparato, consentendo nel contempo vantaggi in termini di miglioramento dell'efficienza energetica e della sicurezza. Un'ulteriore aspetto da sottolineare è la possibilità di realizzare un'efficiente "scale-down" dei processi e quindi realizzare processi chimici economici ed efficienti anche per medio-piccole produzioni, consentendo quindi una delocalizzazione della produzione chimica nei vari luoghi di utilizzo, specie se anche lo sviluppo parallelo dell'introduzione di nuovi sistemi compatti di separazione possa consentire di realizzare "processes in the box", ovvero processi chimici estremamente compatti.

Tecniche non convenzionali nel settore della preparazione di catalizzatori eterogenei, ma abbastanza comuni nella preparazione di nanomateriali e film sottili (ad esempio deposizioni sotto vuoto indotta da pulsioni laser, pulsed molecular beam, tecniche litografiche, ecc.) possono permettere lo sviluppo di queste "catalytic nanofactories". Oggi esistono già alcuni esempi di catalizzatori preparati con queste caratteristiche, ma la sfida è di abbinare la conoscenza in dettaglio della chimica e cinetica catalitica superficiale, alla possibilità di controllare a livello nano e molecolare la natura e distribuzione dei siti attivi. I progressi che ci si attende in questo settore sono rapidi e si pensa che già nell'arco di circa 5-6 anni possano essere disponibili alcuni esempi di questi tipi di nuovi catalizzatori. La critica spesso mossa di possibile costo eccessivo di catalizzatori preparati con questa metodologia non è condivisibile, perché, come ampiamente dimostrato per la sintesi di vari nanomateriali, uno sviluppo industriale di queste metodologie di preparazione di catalizzatori potrebbe ridurre drasticamente i costi a valori compatibili con l'applicazione industriale.

Quindi l'introduzione effettiva di nuovi concetti nella preparazione e controllo dei catalizzatori derivanti dalle metodologie sviluppate nel settore dei nanomateriali e delle nanotecnologie sta aprendo nuove prospettive di ricerca estremamente interessanti nella catalisi per lo sviluppo di nuove generazioni di processi per un'energia e produzione sostenibili. Questa sfida non solo richiede di dedicare risorse in questa direzione, ma anche di stimolare il processo innovativo in tutto il settore della catalisi e la sua stretta integrazione con le altre aree culturali dei materiali nanotech.

