



di Anna Maria Raspolli Galletti
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università di Pisa
roxy@dcci.unipi.it

LA CATALISI PER UNO SVILUPPO SOSTENIBILE: IL CONVEGNO DI CRACOVIA

Il convegno "Catalysis for Society" è stato un importante momento di incontro a livello internazionale per oltre 300 ricercatori accademici ed industriali impegnati nei diversi settori della catalisi, con grande prevalenza degli studiosi impegnati nell'ambito della catalisi eterogenea.

Nell'ambito del Convegno "Catalysis for Society", tenutosi a Cracovia nel maggio scorso e che rappresentava il 40° convegno annuale polacco di catalisi, sono state presentate 18 conferenze plenarie e 36 presentazioni orali, in larga parte dedicate, appunto, alla catalisi eterogenea nei suoi molteplici aspetti. Le presentazioni poster erano poi così ripartite: 42 su studi teorico-quantistici di catalisi eterogenea; 120 su reazioni catalitiche operanti in fase eterogenea; 15 su processi in fase omogenea; 7 sulla catalisi enzimatica; 65 dedicate alla sintesi e alla caratterizzazione dei catalizzatori.

L'evento si inseriva nelle attività del network di eccellenza IDECAT (<http://idecat.unime.it/>) ed ha visto la partecipazione ad invito di conferenzieri di altissimo livello scientifico, a partire dal premio Nobel Gerhard Ertl. Erano inoltre presenti le principali aziende produttrici di apparecchiature per la conduzione delle reazioni catalitiche e per la caratterizzazione spettroscopica dei catalizzatori.

Il convegno è stato aperto da Malgorzata Witco, organizzatore del Convegno, e dal chairman onorario Jerzy Haber, che nella sua presentazione introduttiva ha illustrato i principali risultati raggiunti negli ultimi anni dalla catalisi e che dovranno essere ulteriormente perfezionati nel XXI secolo per il costante miglioramento della qualità della vita in una realtà ormai globalizzata:

- 1) la messa a punto di materiali innovativi e di processi e prodotti ambientalmente compatibili;
- 2) l'applicazione di nuove tecniche di superficie che permettano di identificare i siti attivi e gli intermedi di reazione;
- 3) lo sviluppo della catalisi computazionale e della modellizzazione degli stadi elementari delle reazioni catalitiche;

- 4) la messa a punto di reattori innovativi;
- 5) l'impiego della biocatalisi per processi industriali ad alta attività e selettività;
- 6) lo sviluppo di nuove sorgenti energetiche.

La conferenza plenaria del premio Nobel Gerhard Ertl è stata dedicata alla reattività sulle superfici ed alla caratterizzazione delle stesse per la comprensione dei processi catalitici eterogenei, con particolare enfasi verso il chemisorbimento, dalla sintesi dell'ammoniaca all'ossidazione del CO, toccando gli argomenti presentati nella sua "Nobel Lecture" (G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3524).

Alla tematica della chimica delle superfici è stata rivolta anche la trattazione di G.A. Somorjai, che ha evidenziato come le avanzatissime strumentazioni disponibili presso l'università di Berkeley (G.A. Somorjai *et al. Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2155) permettano di studiare le superfici catalitiche non soltanto sotto alto vuoto ma anche ad alta pressione. È stata infatti recentemente messa a punto un'apparecchiatura per High Pressure Scanning-Tunneling Microscopy (HP-STM) che permette di acquisire immagini ad alta risoluzione delle superfici in condizioni di reazione, cioè ad alta pressione ed alta temperatura (fino a 700 °K), consentendo quindi un'indagine "in situ" del processo catalitico eterogeneo.

Un taglio decisamente in chiave di chimica sostenibile è stato dato da G.J. Hutchings alla sua brillante presentazione sull'impiego dei catalizzatori a base di oro e di Au/Pd in reazioni catalitiche altamente selettive di grande rilevanza applicativa. È infatti sempre più evidente come l'attività dei sistemi eterogenei ma anche omogenei a base di oro sia un "hot topic" per la messa a punto di processi chimici innovativi, come testimoniato dall'incremento notevolissimo del numero di pubblicazioni

e brevetti su tale tematica negli ultimi anni (G.J. Hutchings *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7896). Nella presentazione è stato dato maggiore rilievo all'ossidazione selettiva degli alcoli e, soprattutto, alla sintesi catalitica diretta di acqua ossigenata, una sfida tuttora aperta a causa dei ben noti problemi di troppo bassa selettività (Fig. 1). In tale ambito sono stati presentati i più recenti risultati conseguiti impiegando sistemi nanostrutturati Au-Pd supportati: tali sistemi riescono ad abbinare ad una promettente attività catalitica una selettività superiore all'80% (G.J. Hutchings, *Catalysis Today*, 2008, **138**, 9).

L'impiego di catalizzatori nanostrutturati di oro supportati su ossidi metallici è stato ulteriormente enfatizzato da C.H. Christensen, che ha spaziato dalla produzione di acido acetico per ossidazione di soluzioni acquose di etanolo ottenuto da fonti rinnovabili all'esterificazione ossidativa condotta in metanolo della 5-idrossimetil-2-furaldeide (HMF) a dare direttamente il diestere metilico dell'acido 2,5-furan-dicarbossilico (FDMC), un potenziale sostituto dell'acido tereftalico per la produzione di polimeri (C.H. Christensen *et al.*, *Green Chem.*, 2008, **10**, 168) ottenibile da biomasse (Fig. 2).

Un altro interessante contributo nell'ambito dei processi a basso impatto ambientale è stato quello di A. Wolfson, che ha riportato svariati esempi di processi catalitici omogenei ed eterogenei condotti utilizzando glicerolo come solvente. Le reazioni indagate spaziano dalla reazione di Heck alle idrogenazioni chemo- ed enantio-selettive (A. Wolfson *et al.*, *Environ. Chem. Lett.*, 2007, **5**, 67).

Il tema nodale della sostenibilità e del ruolo dei catalizzatori per processi innovativi è stato al centro dell'elegante presentazione di G. Centi, che ha fornito una vasta esemplificazione, soffermandosi in particolare sulla catalisi per applicazioni energetiche, dalle celle a combustibile alla fotocatalisi (G. Centi *et al.*, *Catalysis Today*, 2008, **138**, 69). È stato evidenziato il ruolo determinante svolto dalla progettazione e dal controllo della nano-architettura dei catalizzatori avanzati, ottenuti adottando nuove metodologie sintetiche. Queste tematiche sono di grandissima attualità anche alla luce dei progetti lanciati nel 7° Programma Quadro dell'Unione Europea per il settore Energia.

Il tema della catalisi per applicazioni energetiche è stato peraltro un argomento centrale del convegno, data la stringente attualità di questa tematica. A.T. Bell ha presentato uno studio approfondito sulle prospettive della catalisi per la produzione di carburanti ed additivi per uso energetico. La sua disamina ha preso spunto dal documento (V.: www.sc.doe.gov/BES/reports/files/CAT_rpt.pdf) del dipartimento americano dell'energia (DOE) sull'impiego di materie prime non tradizionali in processi catalitici di sintesi di carburanti. Sebbene si cerchi anche una maggiore valorizzazione di materie prime fossili di scarto, quali sabbie ed argille bituminose, e del carbone ad opera di opportuni sistemi catalitici, appare sempre più stringente la necessità di perseguire la conversione catalitica di biomasse, ed in particolare di biomasse non impiegabili per uso alimentare (cfr. A. Corma *et al.*, *Chem. Rev.*, 2006, **106**,

4044). Un progresso significativo in questo settore applicativo, come sottolineato da Bell, può essere però raggiunto solo attraverso una migliore comprensione del processo catalitico (natura dei siti attivi, comprensione del meccanismo di reazione e della cinetica a livello di stadi elementari, messa a punto di metodi teorici di correlazione struttura-prestazione), mediante cioè ricerche di base. La tematica della catalisi per la produzione di combustibili di origine fossile sempre meno inquinanti è stata affrontata da H. Topsøe, che ha illustrato il percorso intrapreso dalla sua società, la Haldor Topsøe A/S, per la messa a punto di catalizzatori innovativi per processi catalitici di raffineria, quali la desulfurizzazione, l'idrosulfurizzazione ed anche per la rimozione di azotati (H. Topsøe *et al.*, *J. Catal.* 2007, **248**, 188 e *Catalysis Today*, 2008, **130**, 86). I nuovi catalizzatori Topsøe sono basati sulla tecnologia BRIM, che è il frutto di un'indagine approfondita della struttura atomica dei catalizzatori sia con metodi strumentali che computazionali tramite Scanning Tunneling Microscopy (STM), High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM) e Density Functional Theory (DFT). La combinazione tra queste tecniche sperimentali d'avanguardia e gli studi teorici ha permesso di correlare l'attività catalitica idrogenante ai cosiddetti siti catalitici di confine ("brim sites") che, pur non essendo coordinativamente insaturi, hanno il vantaggio di essere particolarmente esposti e quindi possono adsorbire anche molecole solforate stericamente impedito.

Estremamente attuale, sempre in ambito energetico, è stata la tematica proposta da V.N. Parmon, che ha studiato la conversione catalitica degli idrocarburi leggeri in idrocarburi liquidi a più alto peso molecolare. Questo studio, effettuato presso il Boreskov Institute of Catalysis di Novosibirsk nasce dalla grave problematica economica ed ambientale della Siberia, costretta ad inviare all'inceneritore per produzione di elettricità o calore oltre 35 milioni di t/anno di idrocarburi leggeri estratti dai giacimenti posti in località remote, non industrializzate e prive di infrastrutture, a causa delle notevoli difficoltà di trasporto delle paraffine C₃-C₄. Infatti le ben note notevolissime differenze di temperatura tra estate ed inverno in Russia fanno sì che gli alcani C₃-C₄, a seconda della stagione, siano allo stato liquido o allo stato gassoso.

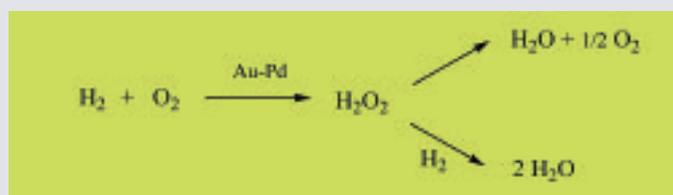


Fig. 1

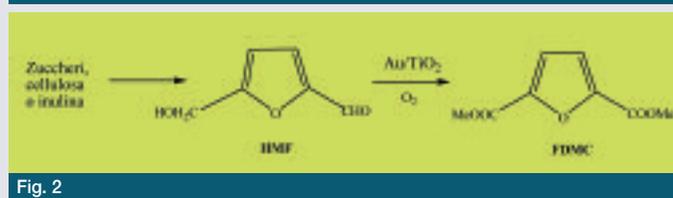
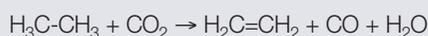


Fig. 2

Per risolvere tale emergenza sono state ottimizzate diverse reazioni catalitiche, che spaziano dall'impiego di sistemi zeolitici per l'aromatizzazione delle paraffine leggere alla Fischer-Tropsch in reattori a membrana innovativi, all'inserimento del metano e/o delle paraffine leggere in idrocarburi più pesanti (V.N. Parmon *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 457 e *Applied Catal. A: General*, 2004, **258**, 159). Lo sviluppo di questi processi è al momento a livello di scala semi-industriale.

Un coinvolgente contributo, che per altro ha toccato da vicino la realtà italiana, è stato quello di F. Cavani, che ha evidenziato il ruolo della catalisi nella sfida per la sostenibilità nel contesto industriale ed economico del nostro Paese. Durante la sua presentazione, pur non nascondendo le difficoltà che in particolare la ricerca accademica si trova ad affrontare in questo momento, l'oratore ha messo in evidenza come la collaborazione tra industria e università abbia permesso la messa a punto di processi catalitici economicamente validi sia su piccola che su larga scala. Il contributo accademico può essere molteplice: dalla messa a punto di nuovi catalizzatori allo studio del meccanismo di reazioni complesse per il conseguimento di migliori prestazioni, dall'ottimizzazione del catalizzatore alla progettazione di nuove soluzioni reattoristiche. Traendo spunto dalla sua esperienza personale, Cavani ha illustrato il percorso di ottimizzazione di diversi processi industriali, quali: a) l'ossidazione in fase gas dell'*o*-xilene ad anidride ftalica; b) l'ammossidazione del propano ad acrilonitrile (F. Cavani *et al.*, *Catalysis Today*, 2008, **138**, 97); c) l'ossidazione selettiva del butano ad anidride maleica; d) la sintesi industriale di un "fine chemical", qual è l'alcol vanillico.

Il problema non ancora risolto della selettività nell'attivazione ossidativa degli alcani è stato approfondito anche da V.C. Corberàn, che ha preso in esame il ruolo svolto dai catalizzatori a base di ossidi metallici nanostrutturati. La selettività nella deidrogenazione ossidativa risulta dipendente da numerosi fattori, dal tipo di catalizzatore alla natura dell'agente ossidante, al tipo di reattore adottato. In questo contesto l'impiego di CO₂ come ossidante alternativo nella deidrogenazione selettiva dell'etano in presenza di catalizzatori nanostrutturati a base di ossidi di cerio appare di interesse ed ha permesso di incrementare la selettività e la produttività in etilene (V.C. Corberàn *et al.*, *Catalysis Today*, 2005, **99**, 33):



Ulteriori miglioramenti delle prestazioni catalitiche possono essere conseguiti dall'introduzione di cationi di metalli di transizione (come Cr, V, Ni)



Fig. 3 - Institute of Catalysis and Surface Chemistry" dell'Accademia Polacca delle Scienze

nella struttura di ossidi mesoporosi. Tra i molti ottimi contributi presentati sulla tematica della caratterizzazione dei catalizzatori merita di essere sottolineato il lavoro di B.M. Weckhuysen sulle informazioni desumibili sui sistemi catalitici eterogenei dalla combinazione delle informazioni derivanti da diverse tecniche "in situ": i) la Magnetic Resonance Imaging (MRI); ii) la spettrometria e microspettrometria infrarossa e di fluorescenza; iii) la microscopia in luce polarizzata (B.M. Weckhuysen *et al.*, *Chem. eur. J.*,

2008, **14**, 1718). Dallo stesso gruppo di ricerca è stato inoltre presentato un impiego assolutamente innovativo della tecnica tomografica TEDDI (Tomographic Energy Dispersive Diffraction Imaging) per tracciare un profilo "tridimensionale" della distribuzione e composizione di catalizzatori supportati (A.M. Beale *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8832): questa tecnica appare estremamente interessante e idonea a vaste applicazioni.

Per ribadire il taglio "etero" del convegno bisogna notare che anche per quanto riguarda la biocatalisi molte presentazioni erano rivolte a varie tecniche di immobilizzazione degli enzimi su supporti insolubili in acqua, quali gel di silice o polimeri variamente funzionalizzati. Da citare in questo ambito il vasto lavoro presentato da A.B. Jarzebski (A.B. Jarzebski *et al.*, *Catal. Today*, 2007, **124**, 2) che ha riportato uno studio comparativo delle prestazioni biocatalitiche, in termini di attività, stabilità, riciclabilità, di diversi enzimi (laccasi, tripsina, tirosinasi, invertasi, glucoamilasi...) immobilizzati su supporti inorganici o polimerici; i silicati mesoporosi si sono rivelati i supporti più efficienti, tanto da poter essere valutata l'ingegnerizzazione di questi sistemi ancorati.

Durante il convegno è stata inoltre organizzata un'interessante visita all'"Institute of Catalysis and Surface Chemistry" dell'Accademia Polacca delle Scienze, nelle immediate vicinanze del centro di Cracovia, che ha permesso di apprezzarne l'elevato livello scientifico e tecnologico (<http://atom.ik-pan.krakow.pl/>) (Fig. 3). In particolare l'attività di ricerca riguarda il settore dello studio dei fenomeni superficiali, sia dal punto di vista teorico che spettroscopico e catalitico, la chimica dei colloidali, degli ossidi mesoporosi e dei materiali nanostrutturati. Oltre alle strumentazioni avanzate, all'ottimo livello delle attrezzature dei laboratori, in questa visita e in tutto lo svolgimento del congresso si è percepito l'entusiasmo, il coinvolgimento e la grande dedizione dei ricercatori polacchi impegnati nel settore della catalisi, non soltanto dei colleghi di fama internazionale, ma anche dei tantissimi giovani ricercatori, testimonianza di un Paese che vede nella ricerca scientifica la strada maestra per una crescita realmente sostenibile.