

Institute of Nanostructured Materials - Palermo
National Research Council - Italy

XVI National Congress of Catalysis
GIC 2010
19 - 23 September 2010 - Palermo

Società Chimica Italiana
Università di Studi di Palermo

Aims
Deadlines
Program
Abstracts
Award
Venue
Accommodation
Registration
Organizers
Contacts

PHOTOS

DSM **micromeritics** **DR. REDDY'S**

IDECAT **eni** **VACUUM SCIENCE**

SCI-Gruppo Interdivisionale di Catalisi
SCI-Divisione di Chimica Industriale

Catalysis between innovation and tradition: new challenges and new opportunities for University and Industry

di Anna Maria Raspolli Galletti,
Mario Marchionna
Gruppo Interdivisionale di Catalisi e
Divisione di Chimica Industriale della SCI

TURNING POINT OF CATALYSIS

Lo scorso settembre Palermo ha ospitato la Scuola GIC 2010 ed il XVI Congresso Nazionale di Catalisi organizzati dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi (GIC) congiuntamente alla Divisione di Chimica Industriale della SCI. Filo conduttore di entrambi gli eventi è stata la messa a fuoco, se pure in prospettive diverse, dell'incalzante innovazione che i processi industriali stanno vivendo, a seguito dalla sempre più stringente necessità nel coniugare i requisiti di sostenibilità con quelli di efficienza di processo.

In generale, la scuola GIC (www.pa.ismnr.cnr.it/scuolagic2010/) ha visto la partecipazione di circa 70 dottorandi e giovani ricercatori dell'industria, italiani e stranieri, prevedendo numerose occasioni informali di incontro e discussione oltre che una sessione poster in cui i giovani hanno presentato e discusso le loro ricerche.

L'evento era dedicato alla memoria del prof. Adolfo Parmaliana e nella giornata di apertura Francesco Frusteri, suo amico e collega per molti anni, ne ha ricordato ai giovani la figura scientifica ed umana, sottoli-

neando come per il Prof. Parmaliana impegno didattico e scientifico ed impegno civile si univano in un unico progetto di vita. La scuola GIC ha voluto fornire ai giovani dottorandi e ricercatori industriali una visione dello stato dell'arte della ricerca più innovativa, sia accademica che industriale, sulle tematiche di maggiore interesse applicativo in ambito processistico, farmaceutico, della produzione di *fine chemicals*, della caratterizzazione dei materiali, della valorizzazione catalitica di fonti rinnovabili.



Angelo Vaccari dell'Università di Bologna ha evidenziato con numerose esemplificazioni come i processi industriali di sintesi dei *fine chemicals* stiano evolvendo da reazioni stechiometriche o semi-stechiometriche, caratterizzate da notevole formazione di sottoprodotti, verso processi ambientalmente ed economicamente più sostenibili grazie all'adozione di stadi catalitici eterogenei.

Zeoliti e/o idrotalciti sono state recentemente impiegate come catalizzatori eterogenei operanti in fase liquida o in fase gas in reazioni quali l'acilazione del mesitilene o del tiofene, le sintesi in fase gas delle alchil chinoline, degli indoli ed alchil indoli [A. Vaccari *et al.*, *J. Catal.*, 2005, **232**, 1]. Nei molti processi presi in esame l'adozione dei sistemi eterogenei ha garantito ottime prestazioni catalitiche unite a sostanziali miglioramenti nella gestione del processo dal punto di vista del recupero e riciclo del catalizzatore, dell'entità dei sottoprodotti, dei costi e dell'impatto ambientale.

Anche il seminario di Maurizio Selva dell'Università di Venezia si è focalizzato sulle innovazioni dei processi catalitici volti all'ottenimento di *fine chemicals* che hanno permesso di ridurre sensibilmente l'impatto ambientale. Tra i vari processi presi in esame di particolare interesse l'adozione di CO₂ supercritica per la self-metatesi delle α -olefine in processi continui e discontinui in presenza di sistemi eterogenei a base di renio eptossido [M. Selva *et al.*, *Green Chem.*, 2009, **11**, 229].

Paolo Melchiorre dell'Istitut Català de Investigació Química di Tarragona ha invece messo in luce le più efficienti strategie sintetiche di sintesi asimmetrica che si avvalgono dell'organocatalisi basata su ammine secondarie chirali (amminocatalisi asimmetrica) [P. Melchiorre *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 6138]. Queste attivano i composti carbonilici iniziando così sequenze di reazioni asimmetriche in cascata ("*organocascade catalysis*") che permettono di accedere a molecole

chirali molto complesse nell'ambito dei prodotti naturali o farmaceutici, ottenendo elevati eccessi enantiomerici con una strategia ottimale sia dal punto di vista dell'economia atomica che dell'impatto ambientale di processo.

Passando alla farmaceutica, Silvia Armaroli di Sigma-Tau ha illustrato alcune importanti ed attuali applicazioni catalitiche in processi farmaceutici, quali la reazione di Heck e di Suzuki, l'alchilazione di Minisci e l'ossidazione con sistemi a base di manganese e di rutenio. Sono state evidenziate le peculiarità dei processi catalitici volti alla sintesi dei farmaci, in particolare a riguardo delle problematiche connesse con la contaminazione del prodotto con intermedi e sottoprodotti genotossici e carcinogenici.

Antonello Mai dell'Università La Sapienza di Roma ha invece spaziato nell'ambito interdisciplinare degli enzimi epigenetici. Tali

modulatori svolgono un ruolo determinante non solo nelle sindromi tumorali ma anche in molte altre gravi patologie, quali HIV-1, infezioni funginee, leucemie. La presentazione ha evidenziato come l'epigenetica implichi un approccio multidisciplinare che vede la centralità della chimica accanto alla biologia molecolare, alla chimica farmaceutica ed ai test clinici [A. Mai *et al.*, *Curr. Pharm. Des.*, 2009, **15**, 3940].

Manuela Rodrigues dell'Università di Salerno ha invece trattato della catalisi enzimatica e soprattutto dei diversi tipi di inibizione enzimatica e delle loro importanti applicazioni nella messa a punto di farmaci innovativi.

Le problematiche delle applicazioni della catalisi per la riduzione dell'impatto ambientale provocato dai composti organici volatili (VOCs) sono state al centro della presentazione di Leonarda Liotta del CNR di Palermo. La conversione catalitica dei VOCs appare infatti come la strategia di elezione per riuscire a raggiungere il livello prefisso dal protocollo di Göteborg e la scelta dei catalizzatori opportuni, a base di metalli nobili (in particolare Pt o Pd) supportati su ossidi metallici è un argomento di stringente attualità [L. Liotta *et al.*, *Catal. Lett.*, 2009, **127**, 1935]. Il seminario ha messo l'accento sull'ottimizzazione dei sistemi catalitici (in termini di preparazione, morfologia, effetto degli eventuali promotori) e sulle più recenti indagini volte alla comprensione del meccanismo di ossidazione dei VOCs.

Anche Siglinda Perathoner dell'Università di Messina ha affrontato il tema della catalisi ambientale nei suoi diversi aspetti: dall'ottenimento di *fine chemicals* da biomasse alla messa a punto di nuovi processi a basso impatto ambientale, flessibili ed adatti anche a produzioni di piccola e media scala. Tra i diversi esempi citati di particolare interesse la messa a punto del processo di sintesi diretta di acqua ossigenata in presenza di catalizzatori di palladio.

Il seminario di Edoardo Garrone del Politecnico di Torino è stato rivolto alle informazioni quantitative desumibili dalle misure di spettroscopia IR (IRS) delle specie adsorbite, condotte a temperature variabili, per la caratterizzazione delle superfici catalitiche. Tra i numerosi esempi forniti di particolare interesse lo studio dell'adsorbimento di idrogeno molecolare e di CO su diversi tipi di zeoliti: tale approccio permette di determinare via IRS a temperatura variabile le entalpie ed entropie standard di adsorbimento finora generalmente determinate per via calorimetrica [E. Garrone *et al.*, *Chem. Phys. Letters*, 2008, **456**, 68].

Alessandro Longo del CNR di Palermo ha invece preso in esame la caratterizzazione dei sistemi catalitici dal punto di vista delle interazioni tra metalli nobili ed ossidi riducibili: la trattazione ha mostrato le nozioni teoriche di base e le potenzialità della tecnica SAXS (Small Angles X-rays Scattering) per tali applicazioni [A. Longo *et al.*, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2004, **48**, 133].

Elena Groppo, dell'Università di Torino, ha preso in esame il fondamentale ruolo delle tecniche spettroscopiche, ed in particolare delle spettroscopie FT-IR e UV-Vis, nella comprensione dei processi catalitici eterogenei di polimerizzazione dell'etilene, dai catalizzatori Phillips ed Union Carbide ai sistemi Ziegler-Natta [E. Groppo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7305]. Tali metodi spettroscopici permettono di identificare i siti attivi riuscendo a superare le difficoltà connesse con la loro elevata diluizione e la complessità dei sistemi multicomponenti.

Un'altra tematica di sempre maggior interesse affrontata nell'ambito del seminario è stata l'ottenimento di combustibili e *fine chemicals* da materie prime rinnovabili.

Eric Heeres dell'Università di Groningen ha svolto un'interessante presentazione sull'ampio spettro di molecole ottenibili con processi catalitici a partire da diversi tipi di biomasse lignocellulosiche, collegandosi ad un più generale contesto di bioraffineria. Tra le molecole prese in considerazione in particolare i *building blocks* fenolici ottenibili dalla frazione ligninica e l'acido levulinico ottenuto dalla conversione acidocatalizzata della frazione cellulosa.

Roberto Buzzoni dell'Istituto Eni-Donegani di Novara ha invece trattato l'impiego delle risorse rinnovabili in ottica energetica, dopo aver inquadrato gli attuali scenari di domanda energetica e le prospettive future sulle risorse da valorizzare. Sono state quindi approfondite, anche fornendo le nozioni teoriche di base, le tematiche della fotocatalisi solare, sia dal punto di vista del foto-splitting dell'acqua per produrre idrogeno sia della riduzione fotocatalitica della CO₂.

L'argomento della conversione di fonti rinnovabili in energia e prodotti chimici è stato sviluppato anche da Claudio Bianchini del CNR di Firenze, che ha trattato l'evoluzione dei sistemi catalitici impiegati nei diversi tipi di fuel cells, trattando queste come reattori catalitici per la contemporanea e selettiva produzione di energia elettrica e prodotti chimici a partire da materie prime rinnovabili. Oltre alle tradizionali fuel cells basate su elettrocatalizzatori nanostrutturati, è stata mostrata la nuovissima generazione di "Organometallic Fuel Cells" (OFC) con sistemi anodici a base di complessi organometallici di rodio [C. Bianchini *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, in press].

Rivolta a metter in luce l'innovazione nei processi catalitici industriali nel settore petrolchimico è stata la brillante lezione di Domenico Sanfilippo, cui è stata assegnata la Targa Fauser. Sanfilippo ha preso in esame selezionati *case history* industriali, dalla sintesi dell'MTBE ai processi di deidrogenazione catalitica, evidenziando il lungo percorso che porta dalla scala di laboratorio fino all'impianto industriale, con le relative problematiche di ingegnerizzazione e scale up. Tra i processi descritti con particolare enfasi il processo SNOW di sintesi dello stirene che permette di impiegare etano anziché etilene, messo a punto da Snamprogetti in collaborazione con Dow [D. Sanfilippo *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 2007, **167**, 505]. L'importanza della collaborazione tra ricercatori, della sinergia di competenze tecnologiche e dello scambio dei saperi è un aspetto fondamentale che la conferenza Fauser ha saputo trasmettere ai più giovani, tanto che non a caso si è chiusa con la frase di Charles Darwin "in the long history of humankind (and animal kingdom too), those who learned to collaborate and improvise most effectively prevailed".

Gianpiero Groppi del Politecnico di Milano ha trattato la tematica dell'intensificazione di processo prendendo in esame i principali parametri (quali trasferimento di massa e di calore, caduta di pressione, resistenza meccanica) che devono essere valutati nella messa a punto dei diversi materiali catalitici strutturati da impiegare in processi gas-solido. L'analisi ha evidenziato le diverse prestazioni ottenibili, adottando tipi diversi di supporti strutturati quali schiume metalliche e ceramiche o *honeycomb* monolitici in importanti reazioni industriali quali la produzione del syngas e l'ossidazione dell'o-xilene.

Stefano Rossini di Eni ha infine evidenziato come l'evoluzione attuale della raffineria (peggioramento della qualità del greggio di partenza a fronte di una sempre più elevata qualità richiesta al prodotto finale e spostamento della richiesta del mercato verso il diesel) sia accompagnata da una conseguente modifica dei processi volta sia all'ottimizzazione dell'efficienza energetica che alla valorizzazione ottimale delle materie prime fossili ed anche di quelle rinnovabili in un'ottica di bioraf-



fineria. In questo ultimo ambito si inserisce uno dei processi descritti: il recente processo catalitico UOP/Eni *Ecofining* di produzione del *Green Diesel*, un componente di qualità caratterizzato da elevata stabilità ed ottima compatibilità con il diesel di raffineria.

Il XVI Congresso Nazionale di Catalisi (www.pa.ismn.cnr.it/gic2010/) ha rappresentato un importante momento di confronto tra oltre 120 ricercatori accademici ed industriali italiani e stranieri. Dopo la cerimonia di apertura del convegno è stata assegnata la Medaglia Pino ad Angelo Vaccari dell'Università di Bologna, in riconoscimento del contributo allo sviluppo di processi catalitici coniugando gli aspetti scientifici con quelli di applicazione industriale. Vaccari ha tenuto un'interessante Pino Lecture dal titolo "*Novel preparation ways of hydrotalcite type phases, precursors of catalysts for H₂ production from natural gas*" in cui ha evidenziato come i sistemi idrotalcitici modificati con nichel o con metalli nobili possano essere impiegati per la preparazione di catalizzatori attivi nell'ossidazione parziale del metano. È stata anche presa in esame l'intensificazione del processo attraverso la messa a punto di opportuni sistemi supportati su supporti metallici strutturati e lo studio delle prestazioni catalitiche risultanti, correlandole in particolare alla composizione dei precursori idrotalcitici di partenza impiegati.

Nell'ambito del convegno è stata inoltre assegnata la Medaglia Chini, in collaborazione fra le Divisioni di Chimica Industriale e Inorganica, a Luigi Resconi di Borealis Polyolefine GmbH (Austria) per le ricerche nel campo della catalisi organometallica di polimerizzazione. Resconi ha presentato un'avvincente Chini Lecture sul tema "*Selectivity in olefins polymerization: from catalyst structure to material properties*" in cui ha ripercorso il lavoro di ricerca sui processi di polimerizzazione catalizzati in particolare da sistemi metallocenici svolto in ambito Montedison, prima presso l'Istituto Donegani e poi presso il Centro Ricerche Giulio Natta di Ferrara. La presentazione è stata centrata sui fattori determinanti lo stereocontrollo del processo di polimerizzazione e sulla correlazione tra stereoregolarità delle poliolefine e le loro proprietà.

Infine Alessandro Gallo dell'Università di Milano ha ricevuto il Premio Parmaliana per la migliore tesi di dottorato: Gallo ha presentato i principali risultati del proprio lavoro di ricerca "*Nanostructured catalytic systems for a sustainable employment of energy sources*", volto alla messa a punto di innovativi sistemi catalitici nanostrutturati da impiegare come elettrocatalizzatori in fuel cells, nella deidrogenazione del propano e nell'ossidazione del metano [A. Gallo *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 9030].

Giulio Deganello dell'Università di Palermo ha tenuto una conferenza plenaria dove ha riassunto alcuni dei principali risultati conseguiti nello studio di processi catalitici eterogenei. Nell'idrogenazione di diolefine ed alchini impiegando sistemi di palladio supportati su pomice, ha evidenziato come la presenza di ioni di metalli alcalini in questo particolare supporto impartisca a questi sistemi, accuratamente caratterizzati, proprietà catalitiche peculiari. Nella sua conferenza plenaria Guido Busca dell'Università di Genova ha esposto i più recenti risultati delle ricerche sull'impiego della spettroscopia infrarossa del CO adsorbito

per la caratterizzazione di catalizzatori metallici supportati sottoposti a diversi trattamenti di riduzione ed ossidazione. Tra gli esempi citati i sistemi supportati a base di rodio per l'ossidazione parziale del metano, i sistemi supportati di rame per l'ossidazione dei VOCs, i sistemi di nichel per lo steam reforming e per la metanazione, i sistemi di cobalto e rutenio per la reazione di Fischer-Tropsch, i sistemi a base di oro per le reazioni di ossidazione.

La conferenza plenaria di Ferruccio Trifirò dell'Università di Bologna è stata invece rivolta ad un riesame del suo lavoro di ricerca in catalisi eterogenea, affrontando i molteplici aspetti del processo catalitico (sintesi di sistemi catalitici innovativi, caratterizzazione spettroscopica dei materiali in bulk ed in superficie, messa a punto del reattore ottimale). Le reazioni esaminate da Trifirò sono state moltissime, spaziando dall'ossidazione del propilene ad acroleina, all'ammonossidazione, all'ossidazione del butano, degli idrocarburi leggeri, dal metano al pentano, all'abbattimento dei VOCs.

Un'importante giornata del convegno è stata dedicata esclusivamente alle presentazioni di ricercatori industriali, che hanno fatto il punto sugli aspetti più innovativi e le relative problematiche di diversi settori produttivi. Paolo Pollesel di Eni ha affrontato la trattazione dei nuovi processi catalitici di raffineria e bioraffineria, volti alla valorizzazione di materie prime fossili sottoutilizzate e/o non convenzionali, come gli oli pesanti e il cosiddetto gas remoto. Stephan Wellach di Grace Davison ha approfondito le più recenti innovazioni dei catalizzatori per FCC, mentre Bernard Reesnik di Basf ha preso in esame i più recenti processi di idrogenazione in ambito petrolchimico. William Addiego di Corning ha evidenziato il ruolo dei supporti strutturati innovativi nei processi catalitici industriali trattando come *case history* i catalizzatori supportati a base di oro impiegati per la reazione di shift del gas d'acqua. C. Lambert di Biazzi ha trattato le più recenti innovazioni nei processi di idrogenazione focalizzandosi sul settore farmaceutico e dei *fine chemicals*. Hans-Ulrich Blaser di Solvias ha affrontato le più recenti innovazioni nel settore della catalisi asimmetrica, in particolare per quanto concerne i processi omogenei di idrogenazione enantioselettiva e G. Meek di Reddy's Custom Pharmaceutical Services ha ampliato l'esemplificazione ad altri settori della catalisi asimmetrica, come l'idroformilazione, l'alchilazione allilica e la catalisi in trasferimento di fase. Oliver May di DSM ha ampliato il quadro dei processi catalitici per *fine chemicals* trattando delle più recenti innovazioni in biocatalisi.

Il Congresso ha visto anche la presentazione di circa 40 comunicazioni orali ed una ricca sessione poster, che hanno rappresentato importanti occasioni di discussione e confronto tra i partecipanti.

In conclusione, entrambe le manifestazioni hanno fornito un'interessante rassegna sulle evoluzioni più recenti nel campo della catalisi, ponendo particolare attenzione sia agli aspetti di ricerca fondamentale, sia a quelli più prettamente applicativi, cercando di coprire il più possibile lo spettro delle diverse realtà industriali interessate e di fornire un'immagine a tutto tondo della versatilità dei processi catalitici.