



Matteo Maestri
 Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes
 Dipartimento di Energia, Direttore
 Politecnico di Milano
 matteo.maestri@polimi.it

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2026.108.2.58>

UN APPROCCIO MULTISCALE ALL'INGEGNERIA DELLE REAZIONI CHIMICHE

La catalisi eterogenea è alla base di numerosi processi industriali e svolge un ruolo centrale nelle strategie per la sostenibilità energetica e ambientale. Comprendere le prestazioni dei sistemi catalitici richiede tuttavia di collegare fenomeni che avvengono su scale molto diverse, dalla chimica dei siti attivi fino al funzionamento dei reattori. L'approccio multiscale rappresenta oggi uno strumento fondamentale per affrontare questa sfida.

Questo articolo riprende e sviluppa alcuni dei temi principali della lezione che ho tenuto lo scorso 31 ottobre presso il Mapei Auditorium in occasione della consegna della Medaglia Giorgio Squinzi, conferita dalla Società Chimica Italiana, Divisione di Chimica Industriale, che ringrazio per il riconoscimento.

L'ingegneria delle reazioni come scienza multiscale

La catalisi eterogenea è alla base di gran parte dell'industria chimica moderna e di molte delle tecnologie che sostengono la produzione di vettori energetici, materiali e intermedi chimici essenziali per la società contemporanea. Questi processi si basano sull'impiego di catalizzatori in grado di

accelerare le reazioni e migliorare l'efficienza energetica dei processi.

L'ingegneria delle reazioni chimiche nasce proprio dalla necessità di comprendere e controllare queste trasformazioni su scala industriale [1]. Fin dagli inizi della disciplina è stato evidente che la sola conoscenza della chimica non fosse sufficiente per comprendere e progettare il funzionamento del reattore alla scala applicativa: era necessario comprendere e progettare la fluidodinamica e il trasferimento di massa ed energia all'interno dei reattori. I sistemi catalitici sono intrinsecamente multiscale (Fig. 1). A livello molecolare avvengono le trasformazioni chimiche elementari sui siti attivi del catalizzatore. A scala mesoscopica entrano in gioco fenomeni di diffusione e trasporto nei pori e nelle particelle catalitiche. Infine, a scala di reattore intervengono fenomeni macroscopici di mescolamento e trasferimento di massa ed energia [2]. Comprendere l'interazione tra i fenomeni reattivi a livello molecolare e l'ambiente in cui essi avvengono è quindi al cuore dell'ingegneria delle reazioni catalitiche. Tuttavia, questo non significa soltanto tenere in considerazione l'ambiente macroscopico di reazione a livello reattoristico. Un aspetto altrettanto importante, infatti, riguarda l'ambiente

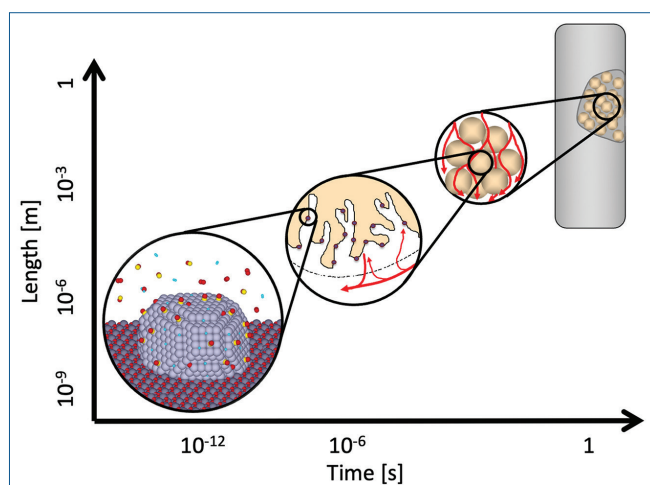


Fig. 1 - Rappresentazione multiscale dei processi catalitici eterogenei: la funzionalità del catalizzatore emerge dall'interazione tra fenomeni che si sviluppano dalla scala molecolare dei siti attivi fino alla scala macroscopica del reattore

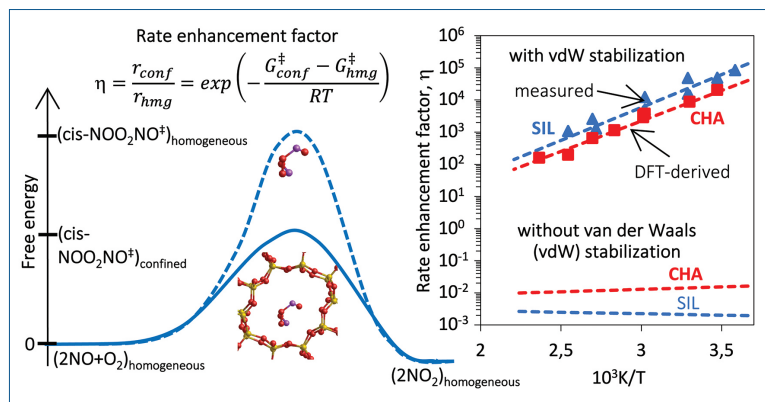


Fig. 2 - Stabilizzazione dell'energia libera dello stato di transizione per confinamento in cavità di dimensioni molecolari. Le interazioni van der Waals tra lo stato di transizione e le pareti del materiale possono ridurre la barriera di attivazione: la stabilizzazione entalpica dovuta al confinamento supera la perdita entropica associata alla restrizione dello spazio molecolare dovuta al confinamento. Adattata da [3]

che esiste alla scala molecolare, nella prossimità immediata del sito attivo. Un tema emerso con particolare evidenza negli studi recenti riguarda proprio il ruolo dell'ambiente molecolare nella determinazione della reattività catalitica. Questo aspetto è legato alla struttura dell'ambiente locale in cui avvengono gli eventi chimici elementari, cioè allo spazio molecolare che circonda il sito attivo e che determina l'interazione tra reagenti, intermedi e stati di transizione. La struttura dello spazio a livello molecolare in cui avviene la reazione può influenzare in modo significativo l'energia libera degli stati di transizione. Nei materiali microporosi, ad esempio, l'ambiente confinato può stabilizzare gli stati di transizione attraverso interazioni tipo van der Waals con le pareti del materiale [3]. In queste condizioni, effetti di confinamento possono modificare le barriere energetiche delle reazioni e influenzare significativamente le velocità di reazione. Studi sperimentali e teorici hanno dimostrato che cavità di dimensioni molecolari possono stabilizzare stati di transizione anche in assenza di specifici siti attivi. Per esempio, nel caso dell'ossidazione di NO, calcoli di struttura elettronica hanno evidenziato come il confinamento all'interno di strutture zeolitiche anche in assenza di specifici siti attivi possa ridurre le barriere di attivazione e portare a rilevanti aumenti delle velocità di reazione (Fig. 2). Questi risultati mostrano come la struttura dell'ambiente di reazione possa influenzare direttamente le proprietà cinetiche dei sistemi catalitici [3].

Necessità di un approccio interdisciplinare

La previsione delle prestazioni dei sistemi catalitici richiede l'integrazione di descrizioni fisiche e chimiche su scale spaziali e temporali molto diverse. Approcci multiscala che combinano teoria, esperimenti e modellazione stanno progressivamente rendendo possibile collegare proprietà atomistiche e prestazioni catalitiche osservate macroscopicamente. Questa integrazione tra discipline scientifiche diverse è stata sottolineata più volte anche da Giorgio Squinzi, che osservava come l'innovazione emerga spesso all'interfaccia tra chimica e ingegneria [4]. Nel caso della catalisi industriale, comprendere come la chimica dei siti attivi si traduca nelle prestazioni di un reattore rappresenta una delle sfide centrali della ricerca contemporanea nell'ambito dell'ingegneria delle reazioni chimiche e richiede un approccio sempre più multidisciplinare.

Negli ultimi anni diversi studi hanno dimostrato come l'integrazione tra teoria, esperimenti avanzati e modellazione possa fornire una comprensione quantitativa dei processi catalitici. Questo ha creato la base per incorporare all'interno della disciplina della *chemical reaction engineering* strumenti e metodologie che tradizionalmente appartenevano ad ambiti scientifici molto differenti, come la spettroscopia operando, la modellazione atomistica e l'analisi microcinetica dei meccanismi di reazione. I risultati ottenuti in questo contesto sono stati spesso sorprendenti e molto innovativi, a riprova del fatto che l'innovazione emerge frequentemente proprio all'interfaccia tra discipline. Un primo esempio riguarda l'integrazione tra spettroscopia operando e analisi cinetica. Tecniche spettroscopiche accoppiate direttamente a reattori catalitici consentono oggi di osservare l'evoluzione dei siti attivi durante la reazione in condizioni realistiche di funzionamento. Per esempio, nel caso della reazione NH₃-SCR su catalizzatori Cu-CHA, misure operando UV-Vis combinate con l'analisi della composizione della fase gas hanno permesso di quantificare direttamente la dinamica redox dei siti Cu²⁺/Cu⁺ e di derivare una legge cinetica per il ciclo catalitico. Questo tipo di approccio consente di collegare direttamente l'evoluzione dello stato

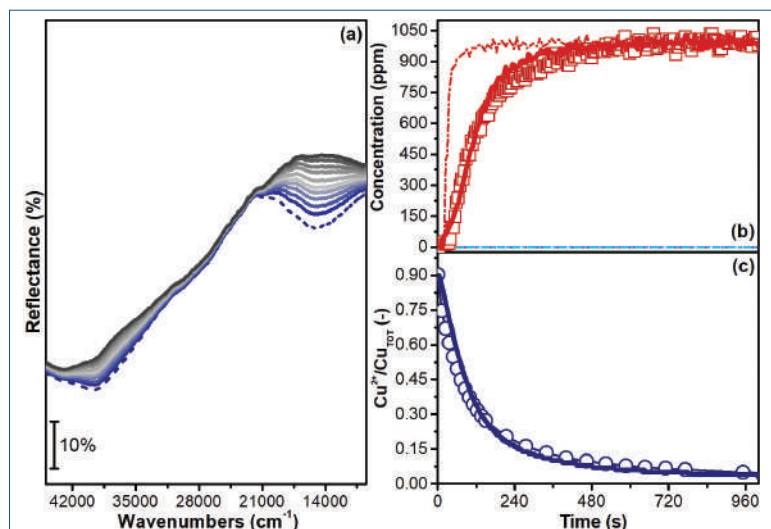


Fig. 3 - Spettri UV-Vis operando (a) e dinamica redox dei siti Cu durante il ciclo di riduzione della reazione NH_3 -SCR su catalizzatori Cu-CHA. L'analisi combinata degli spettri (b) e dell'evoluzione della composizione della fase gas (c) consente di quantificare la dinamica $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e di derivare una legge cinetica per il ciclo catalitico. Adattata da [5]

del catalizzatore con la risposta cinetica osservata a livello di reattore (Fig. 3), aprendo nuove possibilità per l'interpretazione quantitativa dei meccanismi catalitici basati sulla misura diretta della dinamica del sito in attivo in condizioni di reazione [5]. Approcci analoghi sono stati applicati anche allo studio della formazione di carbonio durante la reazione di *dry reforming* catalitico del metano. Tecniche di spettroscopia Raman operando, integrate con l'analisi cinetica del sistema, hanno permesso di seguire in modo diretto la formazione e l'evoluzione delle specie carboniose sulla superficie catalitica e di chiarire il loro ruolo nel determinare la cinetica del processo e i fenomeni di disattivazione del catalizzatore [6]. A livello teorico, lo sviluppo di modelli microcinetici rappresenta uno degli strumenti fondamentali per collegare le proprietà atomistiche dei catalizzatori alle prestazioni macroscopiche dei processi. L'approccio microcinetico consente, infatti, di descrivere la rete completa delle reazioni elementari che avvengono sulla superficie del catalizzatore

e di individuare i percorsi di reazione dominanti che determinano la velocità e la selettività del processo. In questo contesto, la combinazione tra calcoli di struttura elettronica e modelli microcinetici consente di stimare parametri cinetici fondamentali a partire da proprietà atomistiche e di utilizzare tali informazioni per interpretare i risultati sperimentali e guidare lo sviluppo di nuovi materiali catalitici. Studi recenti hanno mostrato come l'attività catalitica delle reazioni gas-solido possa dipendere in modo significativo non solo dalla natura chimica del catalizzatore ma anche dalla dimensione e dalla forma delle nanoparticelle metalliche. Comprenderne e prevederne i cambiamenti in condizioni rilevanti per la catalisi è un argomento di indubbia importanza. Pertanto, una direzione di sviluppo particolarmente rilevante è rappresentata dai modelli cinetici "struttura-dipendenti", che consentono di descrivere e analizzare la struttura dei catalizzatori metallici su scala nanometrica e la loro dinamica in condizioni di reazione. Per esempio, nel caso della metanazione della CO_2 su catalizzatori a base di nichel, analisi teoriche hanno evidenziato come specifici siti attivi localizzati alle interfacce tra diverse facce cristalline possano dominare l'attività catalitica complessiva [7]. In questi sistemi, la distribuzione dei siti attivi dipende sia

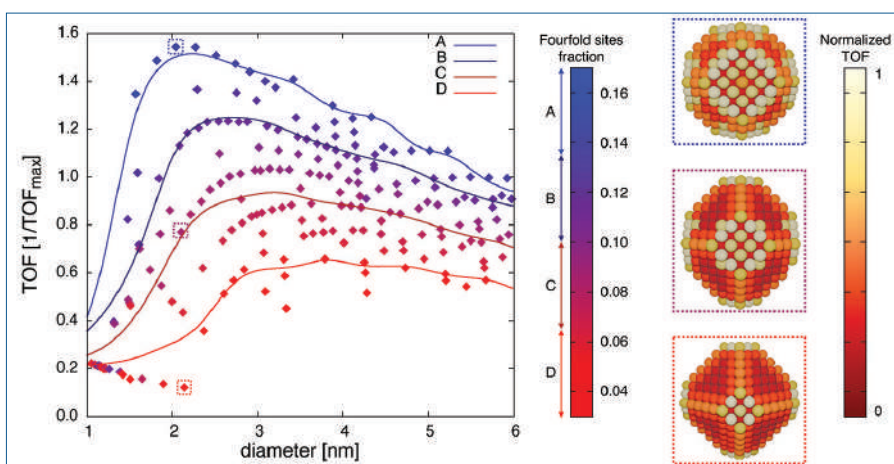


Fig. 4 - Dipendenza dell'attività catalitica dalla dimensione delle nanoparticelle di nichel nella reazione di metanazione della CO_2 . L'attività osservata deriva dalla distribuzione statistica delle diverse morfologie delle nanoparticelle e dalla corrispondente popolazione di siti attivi sulla superficie, evidenziando l'origine della *structure sensitivity* della reazione. Adattata da [8]



dalla morfologia delle nanoparticelle sia dalla loro dimensione, e ciò può portare a comportamenti apparentemente contrastanti dal punto di vista sperimentale (Fig. 4). L'analisi teorica consente quindi di fornire una base quantitativa per interpretare tali osservazioni e comprendere l'origine della cosiddetta "structure sensitivity" delle reazioni catalitiche [8].

Infine, un ulteriore livello di integrazione è rappresentato dal collegamento tra modelli cinetici dettagliati e simulazioni di reattore. Approcci di modellazione multiscala permettono oggi di accoppiare descrizioni microcinetiche della chimica di superficie con simulazioni fluidodinamiche dei reattori catalitici, consentendo di analizzare quantitativamente l'interazione tra chimica di superficie, fenomeni di trasporto e condizioni operative del processo. In questo modo diventa possibile studiare in maniera coerente come le proprietà intrinseche del catalizzatore, determinate a scala atomistica, si riflettano nel comportamento macroscopico del sistema reattivo. Questo pone le basi per un approccio realmente olistico allo studio dei processi catalitici, capace di collegare in modo rigoroso e quantitativo la scala dell'atomo con quella del reattore [9, 10].

Conclusioni e prospettive

L'integrazione tra chimica, modellazione teorica e ingegneria delle reazioni chimiche sta progressivamente trasformando il modo in cui studiamo e progettiamo i sistemi catalitici. L'approccio multiscala consente, infatti, di collegare la comprensione dei fenomeni molecolari alla previsione delle prestazioni dei reattori, fornendo strumenti sempre più efficaci per interpretare il comportamento dei sistemi catalitici in condizioni operative realistiche. Negli ultimi anni, i progressi nella spettroscopia operando, nella modellazione microcinetica e nelle simulazioni multiscala hanno reso possibile ottenere informazioni sempre più dettagliate sui meccanismi di reazione e sull'evoluzione dei siti attivi durante il funzionamento del catalizzatore. Questi sviluppi stanno contribuendo a colmare il divario tra la descrizione fondamentale dei processi catalitici e la loro applicazione in condizioni reali di processo. In prospettiva, il continuo sviluppo e l'integrazione di strumenti sperimentali e teorici avanzati permetteranno di migliorare ulteriormente la capacità di

analizzare e comprendere i processi catalitici. In particolare, la combinazione tra tecniche operando, modelli microcinetici e simulazioni di reattore rappresenta una delle direzioni più promettenti per lo sviluppo della catalisi e dell'ingegneria delle reazioni. Questo percorso contribuirà allo sviluppo di approcci sempre più quantitativi allo studio dei sistemi catalitici e alla progettazione di tecnologie chimiche più efficienti e sostenibili, capaci di affrontare alcune delle sfide più rilevanti della chimica e dell'energia nel contesto della transizione verso sistemi industriali sempre più sostenibili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.P. Dudukovic, *Science*, 2009, **325**, 698.
- [2] M. Maestri, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10244.
- [3] M. Maestri, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 15725.
- [4] G. Squinzi, "La pericolosa forbice tra chimica e ingegneria: c'è una soluzione?", *La Chimica e l'Industria*, 2001, **83**(2), 30.
- [5] C. Negri, N. Usberti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202408328.
- [6] R. Colombo, G. Moroni *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**, e202408668.
- [7] M.I. Alam, R. Cheula *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 6601.
- [8] G. Spanò, M. Ferri, *et al.*, *ACS Catal.*, 2025, **15**, 8194.
- [9] D. Micale, C. Ferroni *et al.*, *Chem. Ing. Tech.*, 2022, **94**, 634.
- [10] M. Bracconi, M. Maestri, *Chem. Eng. J.*, 2020, **400**, 125469.

A Multiscale Approach to Chemical Reaction Engineering

Heterogeneous catalysis underpins many industrial processes and plays a central role in strategies aimed at improving energy and environmental sustainability. Understanding catalytic performance requires linking phenomena occurring across different time and length scales, from surface chemistry to reactor behavior. Multiscale approaches are becoming essential tools to address this challenge.