



PRODUZIONE GREEN E SU LARGA SCALA DI MOF

Il trasferimento tecnologico dei MOF dalla scala di laboratorio a quella industriale comporta la considerazione di diversi fattori, quali il costo dei precursori metallici e molecolari, la selezione di solventi green ad alta riciclabilità e l'impiego di percorsi sintetici alternativi, quali le sintesi senza solventi o meccanochimiche. Alcuni esempi significativi di trasferimento industriale dei MOF sono qui riportati.

Introduzione

Il trasferimento dei MOF dall'accademia all'industria è un processo in atto già da qualche anno e che passa necessariamente dalla capacità di produrli in grandi quantità, mantenendo le loro proprietà strutturali, tessiturali e chimico-fisiche caratteristiche. Seppur in numero relativamente limitato, l'ultimo decennio ha visto sia l'interesse di multinazionali sia la nascita di numerose start-up e piccole realtà industriali che hanno operato un efficace trasferimento tecnologico nella sintesi a larga scala di numerosi MOF con potenzialità applicative. Tra queste si annoverano BASF (Germania), Framergy (USA), Nua-da (Regno Unito, precedentemente nota come MOF Technologies), MOFapps (Norvegia), Promethan Particles (Regno Unito) e novoMOF (Svizzera), mentre aziende come Sigma Aldrich (Germania) o Strem Chemicals Inc. (USA) operano esclusivamente come distributori di MOF destinati alla ricerca accademica su scala più ridotta.

Una delle maggiori sfide nell'ambito dell'industrializzazione e della commercializzazione dei MOF riguarda la loro sostenibilità ambientale ed economica. Il passaggio dalle sintesi alla scala di laboratorio, nella quale per fini di ricerca le quantità prodotte sono nell'ordine dei grammi o dei milligrammi, a produzioni su larga scala, dove le quantità sono nell'ordine dei quintali o tonnellate di prodotto, ha fatto emergere nel corso degli anni una serie di criticità affrontate sia in ambito di ricerca di base sia in ambito di sviluppo e strategie industriali. In questo contesto, la resa spazio temporale (*space time*

yield), intesa come la quantità di prodotto utile ottenuta per unità di volume di reattore e per unità di tempo, la disponibilità e l'accessibilità economica delle materie prime, la sostenibilità e le operazioni di purificazione ed attivazione del prodotto finale sono considerati parametri chiave da prendere in considerazione prima dell'ottimizzazione della produzione su larga scala [1].

Lo sviluppo dei principi della green chemistry come requisito di sostenibilità ha reso necessaria un'intensa attività di ricerca al fine di ridurre le criticità

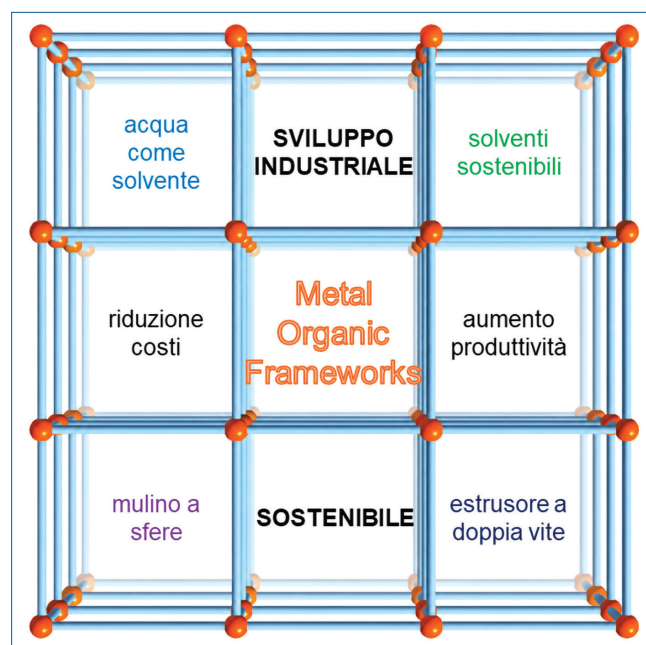


Fig. 1 - Fattori chiave per uno sviluppo industriale sostenibile dei MOF



normalmente rilevate nelle sintesi di laboratorio (Fig. 1). L'uso di strumenti di valutazione innovativi come Life Cycle Analysis (LCA) e Techno-Economic Analysis (TEA) ha permesso, negli ultimi anni, di ottimizzare i processi riducendo sensibilmente i costi e valorizzando gli aspetti di sostenibilità ambientale più critici (uso limitato di materie prime critiche, filiere corte, riciclo delle materie prime ecc.). In particolare, LCA permette di valutare gli impatti ambientali associati a un prodotto, processo o servizio lungo tutto il suo ciclo di vita considerando: estrazione delle materie prime, produzione e trasformazione, distribuzione, uso e smaltimento/riciclo.

Storicamente, i MOF sono stati sintetizzati principalmente per via solvotermale, ovvero utilizzando solventi organici a temperature spesso superiori al loro punto di ebollizione normale. Il principale vantaggio offerto dalla sintesi solvotermale è indubbiamente la possibilità di isolare dei materiali altamente cristallini adatti alla risoluzione strutturale tramite diffrazione di raggi-X su cristallo singolo, tecnica di caratterizzazione necessaria per determinare le complesse architetture molecolari che non di rado caratterizzano i MOF. Tuttavia, questo approccio sintetico è affetto da una serie di svantaggi, quali temperature elevate, tempi di reazione lunghi, rese relativamente basse e l'utilizzo di solventi organici, come *N,N*-dimetilformammide (DMF) o *N*-metilpirrolidone (NMP), molto spesso scelti per la loro capacità di solubilizzare una vasta gamma di sali metallici e leganti organici, ma che presentano un elevato grado di tossicità sia intrinseca sia nei loro prodotti di decomposizione, tanto da essere soggetti a regolamentazione sulla base di una recente normativa europea [2]. Un altro fattore importante è anche la scelta dei precursori metallici: sali come cloruri e nitrati, comunemente utilizzati per sintesi in scala di laboratorio, non sono desiderabili su scala industriale a causa della loro natura corrosiva ed ossidante, rispettivamente, che causa problemi legati sia all'usura della strumentazione che in termini di rischi associati alle operazioni, generando scarichi corrosivi che rendono necessari dei post-trattamenti normalmente costosi. Da qui la necessità di sviluppare approcci più semplici, a minor impatto ambientale e più facilmente scalabili.

Sintesi in mezzo acquoso o con solventi derivati da biomasse

L'acqua è senz'altro il solvente più desiderabile per un processo di sintesi su larga scala, essendo facilmente disponibile in grandi quantità e a costo bassissimo, oltre a porre minori problemi in termini di rischi connessi al suo utilizzo e smaltimento. Chiaramente, l'uso di acqua come solvente implica la condizione necessaria che il MOF che si intende preparare sia stabile verso l'idrolisi. Posto che questa condizione sia verificata, l'ostacolo principale all'utilizzo dell'acqua per la sintesi di MOF è la scarsa solubilità di molti leganti organici in essa, che può portare a numerose difficoltà nel traslare su larga scala una sintesi che su piccola scala viene condotta in condizioni solvotermali.

Nel caso di leganti di natura carbosilica, che sono i più comunemente utilizzati, una possibilità è quella di combinarli con quantità stechiometriche di una base per deprotonarli ed aumentarne quindi la solubilità. La presenza del legante in forma deprotonata ha un impatto sulla cinetica di cristallizzazione, che viene sensibilmente accelerata. Se da un lato questo può essere un vantaggio, permettendo anche di effettuare reazioni a temperature inferiori al punto di ebollizione dell'acqua in tempi brevi [3], in alcuni casi la reazione può avvenire talmente velocemente da fornire solidi nanocristallini o amorfi con proprietà non corrispondenti a quelle del prodotto microcristallino desiderato.

In alternativa, l'uso di condizioni idrotermali o addirittura supercritiche, quindi combinando l'effetto di alte temperature (oltre 200 °C) e alte pressioni (nell'ordine di decine o centinaia di bar), può portare ad incrementare la disponibilità dei leganti organici in soluzione e quindi alla formazione accelerata del prodotto. Questo genere di sintesi richiede però la disponibilità di strumentazione in grado di sopportare le condizioni molto drastiche nelle quali la reazione viene condotta, oltre ad un notevole dispendio energetico legato all'alta temperatura di reazione. Una possibile soluzione è rappresentata da reattori in flusso continuo, in cui il volume di miscela di reazione da mantenere nelle condizioni richieste è molto più piccolo che in una classica sintesi in batch [4].

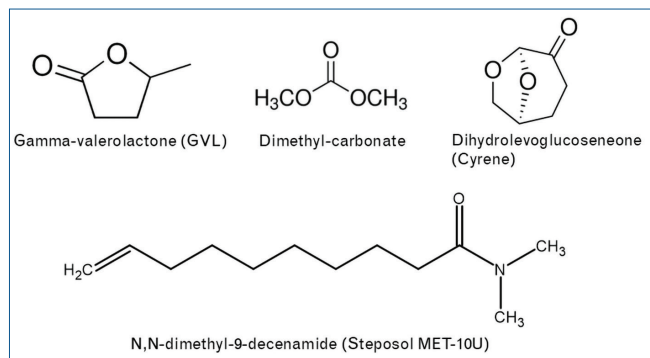


Fig. 2 - Formule di struttura di alcuni solventi sostenibili considerati come alternativi ai classici solventi dipolari aprotici

Un ultimo approccio per aggirare il problema della solubilità del legante organico è quello di partire da precursori che possano generarlo *in situ* tramite reazioni di idrolisi od ossidazione. Un esempio è l'utilizzo di esteri di acidi carbossilici, in particolare dell'acido tereftalico, uno dei leganti in assoluto più comuni perché commercialmente disponibile in grandi quantità a bassissimo costo, ma praticamente insolubile in acqua. Combinando condizioni di reazione blande (90 °C, 2 ore) e le giuste quantità di acido cloridrico e acetico, è possibile controllare le cinetiche di idrolisi dell'estere e di cristallizzazione del prodotto (in questo caso UiO-66, basato su zirconio) in maniera da evitare la segregazione di acido tereftalico non reagito [5].

Anche solventi organici derivanti dalla valorizzazione delle biomasse aventi caratteristiche chimico-fisiche simili a quelle di solventi polari aprotici comunemente usati nella sintesi di MOF di riferimento hanno mostrato ottimi risultati (Fig. 2). Il gamma-valerolattone (GVL), ad esempio, è un solvente polare aprotico termicamente stabile, che non mostra fenomeni di decomposizione fino a 150 °C in assenza di acqua. Il GVL può essere facilmente ottenuto su scala industriale dal processo di idrogenazione dell'acido levulinico estratto da biomasse lignee (cellulosa o emicellulosa) in condizioni di elevata pressione, risultando quindi accessibile a partire da biomasse non destinate all'alimentazione. Un confronto con i solventi organici polari comunemente utilizzati ha mostrato che il GVL è significativamente meno pericoloso per la salute umana rispetto a solventi quali NMP o DMF, offrendo al contempo livelli di ecotossicità comparabili o addirittura inferiori [6].

Altri solventi a basso profilo di ecotossicità recentemente usati nelle sintesi green di MOF sono il cyrene (dihydrolevoglucosenone), il dimetilcarbonato (DMC) e lo steposol MET-10U (*N,N*-dimetil-9-decenammide). Il cyrene viene prodotto su scala semi-industriale tramite pirolisi di cellulosa a fornire levoglucosenone, che viene quindi idrogenato cataliticamente. Il dimetilcarbonato, prodotto anche per applicazioni in batterie al litio, può essere ottenuto per gassificazione di biomasse lignocellulosiche da cui si ottiene metanolo rinnovabile che per reazione con CO₂, anch'essa ottenuta da fonti rinnovabili, permette la formazione del DMC. Steposol è una famiglia di solventi surfattanti ottenuti da feedstock rinnovabili a base di oli vegetali tramite reazioni di metatesi. Il prodotto a 10 atomi di carbonio, commercializzato come MET-10U è quello più utilizzato nella sostituzione di ammidi tossiche nei processi industriali.

In generale, tali solventi hanno permesso di sostituire la DMF e di ottenere diversi MOF di interesse applicativo come UiO-66, HKUST-1, ZIF-8, NU-1000 in alta resa ed elevato grado di cristallinità [7, 8]. Da notare come il costo di molti di questi solventi al momento sia ancora superiore a quello dei classici solventi organici, tuttavia una loro adozione su scala industriale dovrebbe contribuire a renderli più economicamente accessibili.

Sintesi meccanochimica

La sintesi meccanochimica offre degli indubbi vantaggi rispetto alla sintesi solvotermale, potendo essere condotta in totale o quasi totale assenza di solvente (Fig. 3). Una reazione meccanochimica avviene per trasferimento di energia meccanica tramite un'azione di macinazione dei reagenti solidi. La macinazione viene comunemente condotta con dei mulini a sfere (*ball-mill*): i reagenti solidi vengono introdotti in un contenitore (giara) costituito da un materiale duro (acciaio, agata, zirconia) insieme ad alcune sfere dello stesso materiale. La giara, una volta chiusa, viene scossa attraverso un moto oscillatorio (vibromulino) o posta in veloce rotazione (mulino planetario). L'energia necessaria ad innescare la reazione, modulabile attraverso la scelta dell'opportuna frequenza e dei materiali costituenti la giara e le sfere, deriva da urti e frizioni in grado di promuovere reazioni all'interfaccia dei solidi rea-

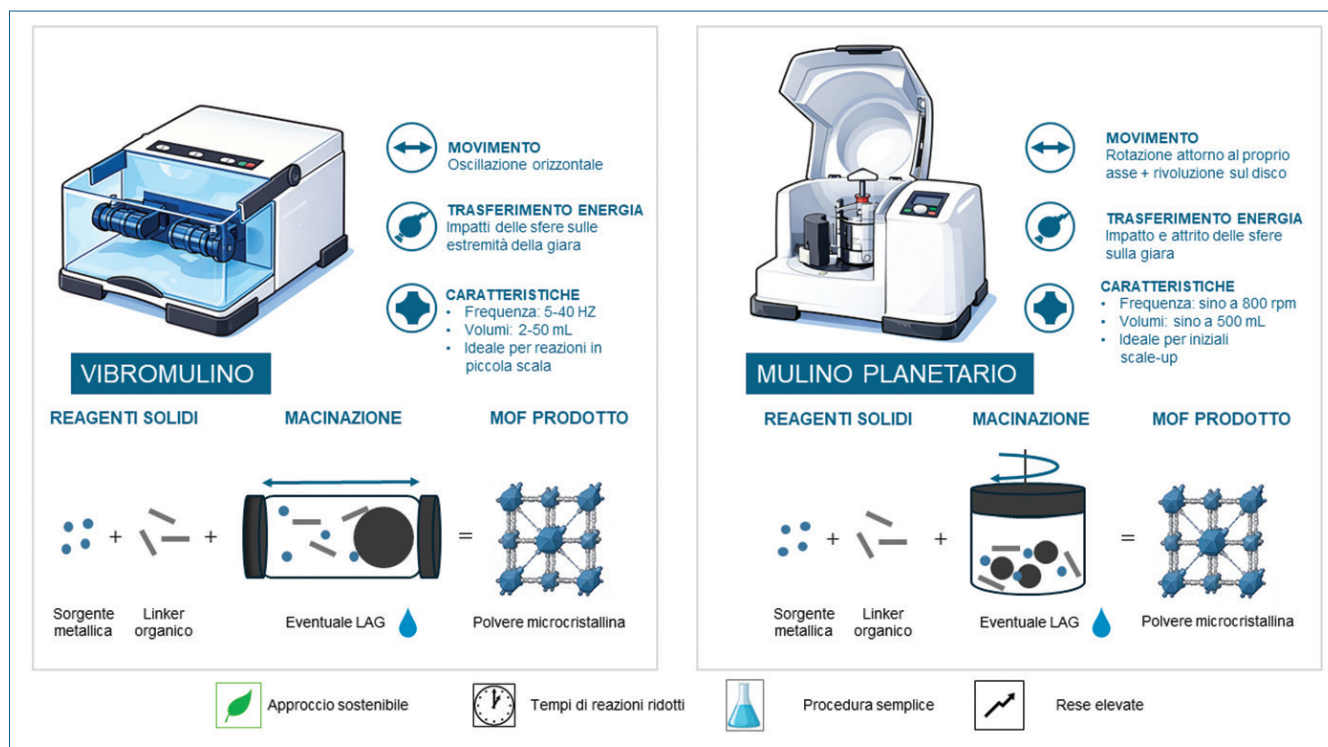


Fig. 3 - Vibromulino e mulino planetario a confronto per la sintesi mecanochemica di MOF con evidenziate le diverse dinamiche di macinazione che interessano i reagenti solidi all'interno della giara

genti. Se la macinazione avviene in totale assenza di solvente si parla di *neat grinding*, mentre l'utilizzo di un volume ristretto di solvente, dell'ordine di μL per mg di solidi, definisce il *liquid assisted grinding* (LAG). Il LAG offre il vantaggio di accelerare la cinetica della reazione e di portare alla formazione di specie più cristalline. Spesso si dimostra fondamentale nella sintesi di MOF, specialmente se flessibili, in quanto la conformazione dell'impalcatura cristallina può dipendere fortemente dal tipo di solvente incluso.

Dal punto di vista operativo, la sintesi è decisamente semplice ed i vantaggi rispetto alla sintesi solvotermale sono particolarmente evidenti sul piano della sostenibilità. La drastica riduzione del solvente e la possibilità di evitare temperature di reazione elevate comportano meno rifiuti, minori costi di gestione ed un profilo più favorevole in termini di sicurezza, salute e ambiente [9]. Anche i tempi risultano solitamente ridotti: reazioni che in autoclave richiedono ore, se non addirittura giorni, possono essere completate in pochi minuti. La quasi totale assenza del solvente semplifica notevolmente l'isolamento del prodotto, ottenendo polveri microcristalline che

possono essere velocemente caratterizzate attraverso diffrazione di raggi X.

È solo a partire dagli anni 2000 che la mecanochemica diviene sistematicamente utilizzata per la sintesi di MOF, e, ad oggi, sono noti protocolli mecanochemici per la maggior parte dei MOF iconici [10], come HKUST-1, ZIF-8, IRMOF-1 e UiO-66, caratterizzati da aree superficiali simili, se non più alte, rispetto ai prodotti ottenuti in soluzione. È importante sottolineare come l'ambiente di reazione mecanochemico possa portare a profili reattivi diversi da quelli in soluzione, potendo quindi produrre materiali non accessibili, o non facilmente accessibili, per via convenzionale. In letteratura sono riportate fasi polimorfe o transienti non osservate nelle sintesi in soluzione [11]. Questo rende il *ball-milling* ancora più interessante per la scoperta di nuovi MOF. Pur essendo un ambiente di reazione intrinsecamente eterogeneo, la stechiometria della reazione può essere controllata in modo efficace, dirigendo la sintesi verso il prodotto desiderato, anche attraverso processi *multi-step* basati sull'accrescimento dimensionali dei *framework* cristallini, da polimeri 1D a MOF 3D [12].

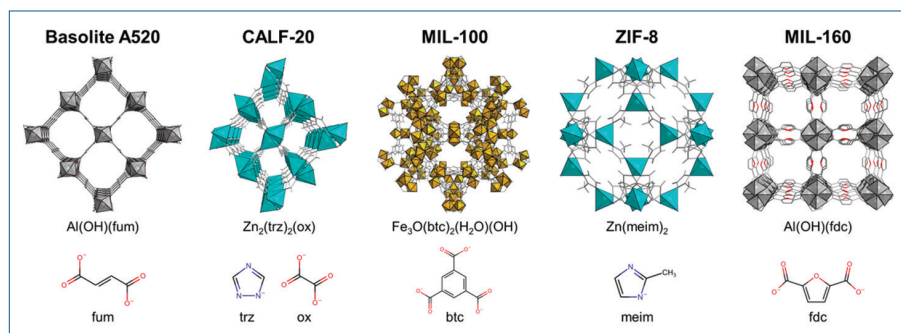


Fig. 4 - Alcuni esempi di MOF prodotti su larga scala: struttura cristallina, formula chimica e leganti organici utilizzati

Sintesi su larga scala: esempi rappresentativi

Diversi MOF di interesse applicativo sono stati prodotti su larga scala con successo negli ultimi 15 anni mettendo in pratica le strategie sintetiche sopra descritte. In questa sezione vengono presentati alcuni esempi rilevanti (Fig. 4).

La BASF è storicamente l'azienda che si è maggiormente impegnata nella produzione di MOF in scala industriale. Uno degli esempi di MOF prodotti su scala di tonnellate è il fumarato di alluminio (Basolite A520), ottenuto in condizioni di pressione ambiente, utilizzando acqua come solvente e solfato di alluminio come precursore metallico. Il MOF è stato ottenuto con una resa spazio temporale estremamente elevata, pari a $3000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{giorno}^{-1}$ [13]. Negli ultimi anni, BASF si è anche spesa per la produzione su scala di tonnellate del CALF-20, basato su Zn, 1,2,4-triazolo e acido ossalico e, ad oggi, il MOF di riferimento per cattura di CO_2 in ambito industriale, sviluppando un processo condotto a pressione ambiente in miscela di acqua ed etanolo usando zinco carbonato basico come precursore metallico, con un costo stimato del prodotto finito sui 20-30 \$ kg^{-1} , prossimo a quello di alcune zeoliti comunemente usate in industria.

Anche in ambito accademico sono stati sviluppati processi di sintesi con potenziale per la produzione su larga scala. Il MOF MIL 100(Fe), basato su acido 1,3,5-benzentricarbossilico, è stato sintetizzato in acqua senza la necessità di utilizzare HF, originariamente presente nella sintesi su piccola scala. Tuttavia, per ottenere un MOF caratterizzato da porosità migliorata, è stato necessario un processo di purificazione in due fasi, comprendente una doppia estrazione con solvente (mediante una miscela di acqua ed etanolo) e un successivo trattamento chi-

mico con NH_4F [14]. Un reattore a flusso continuo è stato adottato per la sintesi idrotermale alla pressione di 240 bar del ZIF 8, 2-metilimidazolato di zinco microporoso e idrofobico, ottenuto con una velocità di produzione pari a $27 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ su scala di laboratorio e $810 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ su scala pilota, raggiungendo una resa spazio temporale record di $210.000 \text{ kg m}^{-3} \text{ giorno}^{-1}$ [15]. La produzione

di MOF su larga scala tramite meccanochimica è stata dimostrata tramite estrusori a doppia vite, che permettono di operare in continuo sia in condizioni *neat* che LAG, fornendo prodotti di qualità comparabile a quelli ottenuti per via solvotermale con rese spazio-temporali altissime, in virtù dell'altissima concentrazione dei reagenti [16]. Più recentemente Serre e co-autori hanno riportato la sintesi scalabile del MOF MIL-120 di alluminio, basato sull'acido 1,2,4,5-benzenetetracarbossilico, selezionando i diversi precursori metallici in base al costo e al loro basso grado di corrosività e riuscendo a ottenere il MOF ad elevata purezza con solvente acquoso e a pressione ambiente. I precursori di alluminio selezionati sono stati idrossiacetato di alluminio o alluminio di sodio e hanno portato alla sintesi sulla scala del kg di 60 e 100 $\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, rispettivamente, come resa spazio temporale [17].

Conclusioni

La scalabilità dei MOF rappresenta un presupposto essenziale per il loro trasferimento tecnologico verso applicazioni industriali. I casi analizzati nel presente articolo evidenziano come il superamento dei limiti delle sintesi solvotermali convenzionali richieda l'adozione di approcci più sostenibili, basati sull'impiego di acqua o solventi organici derivanti da biomassa, precursori meno critici e tecnologie ad alta efficienza e basso impatto ambientale, quali meccanochimica e processi continui basati sull'uso di estrusori. In tale contesto, resa spaziotemporale, costi di processo, e metriche quali LCA e TEA costituiscono parametri determinanti per lo sviluppo di processi produttivi competitivi e sostenibili. Il Nobel per la Chimica 2025 rappresenta quindi un riconoscimento della maturità scientifica di questi



BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Chakraborty *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**, 2309089.
- [2] eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/1907/oj/eng
- [3] M. Sánchez- Sánchez *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1500.
- [4] P.A. Bayliss *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3796.
- [5] P. Agola *et al.*, *RSC Sustainability*, 2026, **4**, 466.
- [6] D. Morelli Venturi *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**, 17154.
- [7] J. Zhang *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 7186.
- [8] P. Marino *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 16356.
- [9] S.L. James *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413.
- [10] J.M. Marrett *et al.*, *Adv. Mater.*, 2025, **37**, 2418707.
- [11] J. Beamish-Cook *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2021, **21**, 3047.
- [12] G. Cagossi *et al.*, *RSC Mechanochem.*, 2026, **3**, 280.
- [13] M. Gaab *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 131.
- [14] Y.K. Seo *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **157**, 137.
- [15] A.S. Munn *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 12811.
- [16] D. Crawford *et al.*, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 1645.
- [17] B. Chen *et al.*, *Adv. Sci.*, 2024, **11**, 2401070.

Green and Large Scale Production of MOFs

The technological transfer of MOFs from laboratory to industrial scale involves several factors such as the cost and availability of metal and molecular precursors, the choice of green solvents with high recyclability and the employment of alternative synthetic paths such as solvent-free or mechanochemical syntheses. Some important examples of successful industrial transfer of MOFs are here reported.

RIDEFINISCI LE TUE PERFORMANCE

DETECTION POTENZIATA. MENO INTERRUZIONI. OLTRE LA SCOPERTA.



- Analizza con sicurezza un'ampia gamma di composti critici.
- Raggiungi limiti di rilevazione ancora più bassi con una sensibilità a livello di picogrammi.
- Massimizza la redditività prolungando le prestazioni del metodo e la durata della colonna.



RESTEK