



Ricerca di Sistema elettrico

Catalizzatori magnetici per l'efficientamento energetico dei processi produttivi nell'industria chimica

F.Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pentimalli

CATALIZZATORI MAGNETICI PER L'EFFICIENTAMENTO ENERGETICO DEI PROCESSI PRODUTTIVI
NELL'INDUSTRIA CHIMICA

F. Varsano, M. Bellusci, C. Alvani, A. La Barbera, F. Padella, M. Pentimalli (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori

Progetto: Processi e macchinari industriali

Obiettivo: Studio di catalizzatori magnetici a elevata attività con finalità di efficientamento energetico dei processi produttivi nell'industria chimica

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 I CONSUMI ENERGETICI NEI PROCESSI CHIMICI CATALITICI.....	7
2.1 I CONSUMI ENERGETICI NELL'INDUSTRIA CHIMICA.....	7
2.2 L'INDUSTRIA CHIMICA IN ITALIA.....	9
2.3 LA CATALISI NELL'INDUSTRIA CHIMICA.....	13
2.4 PROCESSI CHIMICI CATALITICI ENERGIVORI.....	15
3 LA CATALISI MAGNETICA.....	20
3.1 MATERIALI MAGNETICI PER LA CATALISI.....	20
3.2 SEPARAZIONE MAGNETICA.....	25
3.3 REATTORI MAGNETICAMENTE STABILIZZATI.....	30
3.4 CATALISI MAGNETICA PER INDUZIONE.....	37
3.4.1 <i>Caratteristiche magnetiche ed efficienza ipertermica a fini catalitici</i>	47
3.4.2 <i>Allestimento di un set-up sperimentale per lo studio di catalizzatori magnetici per induzione</i>	48
3.5 PROSPETTIVE DI APPLICAZIONE DELLA CATALISI MAGNETICA SU ALCUNI PROCESSI DI INTERESSE INDUSTRIALE.....	50
4 CONCLUSIONI.....	56
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	58

Sommario

Da una ricerca sullo stato dei consumi attuali di energia del settore chimico industriale emerge per l'Italia una situazione molto dinamica con più di 3000 imprese impegnate nella produzione di migliaia di prodotti che vanno dalla chimica di base e fibre, alla chimica fine e specialistica, alla realizzazione di prodotti per il consumo. Il settore chimico industriale, e in particolare il settore della chimica di base è secondo per consumi energetici dopo la siderurgia. Il costo dell'energia è una delle principali criticità del settore ed è assai penalizzante per le imprese. Pertanto ogni possibile intensificazione del processo e quindi incremento produttivo si traduce in un risparmio concreto. Nel presente report è riportato uno studio effettuato per verificare le potenzialità dei materiali magnetici ai fini dell'efficientamento energetico di alcuni processi produttivi. Il loro possibile utilizzo è stato valutato in tre possibili linee di intervento, specificamente: (i) come catalizzatore o relativo supporto per facilitarne il recupero nello stadio separativo mediante l'applicazione di campi magnetici, (ii) all'interno di reattori fluidizzati nei quali la presenza di un campo magnetico uniforme orientato parallelamente al flusso del fluido sostiene e stabilizza le particelle magnetizzabili limitando fortemente l'instabilità idrodinamica dei reattori fluidizzati anche in condizioni di velocità di gas superiori a quelle generalmente utilizzate nell'usuale fluidizzazione dei letti e (iii) come generatori di calore di processo mediante induzione magnetica. Infatti, nanoparticelle magnetiche immerse in un campo elettromagnetico alternato dissipano energia generando calore. Tale energia può essere sfruttata per l'alimentazione di reattori chimici ed ha il potenziale per essere una tecnica rivoluzionaria nella realizzazione di reattori ad alta efficienza energetica.

Dallo studio effettuato risulta che l'utilizzo di materiali magnetici offre sicuri vantaggi in termini di efficienza energetica sia nel caso della separazione magnetica che per lo sviluppo di reattori fluidizzati magneticamente stabilizzati. Tuttavia la catalisi magnetica per induzione, che prevede l'accoppiamento dell'attività catalitica con la generazione di calore localizzato, si configura come un *game changer* e costituisce una novità assoluta in campo industriale. Infatti, con la generazione istantanea di calore localizzata direttamente sul sito chimicamente attivo, è ragionevole immaginare lo sviluppo di una "**catalisi fredda**" dove, al sistema reattivo, è fornita solo l'energia necessaria per indurre la reazione catalitica, minimizzando dissipazione di calore e sprechi di materia ed energia. Sullo sviluppo di tale tecnologia notevole impatto ha il design e la sintesi del materiale magnetico che dovrà essere caratterizzato da un'elevata potenza di riscaldamento e buone proprietà catalitiche per il processo di interesse. Riguardo il design dei materiali il dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, a supporto della nostra attività, ha effettuato uno studio sui materiali magnetici fornendo delle linee guida per la scelta del materiale più idoneo per un determinato tipo di processo. La loro attività è stata svolta in feedback con il nostro studio, ed in particolare prendendo in considerazione alcuni processi chimici selezionati quali lo *steam* e *dry reforming*, la deidratazione di alcool a olefine e la trasformazione, mediante ossidazione catalitica, di molecole "piattaforma" provenienti da biomasse. In conclusione, il report evidenzia i possibili vantaggi dell'applicazione della catalisi magnetica per alcuni processi di enorme impatto per l'industria chimica, quali: (i) il *reforming* del metano, (ii) il *water gas shift*, (iii) la deidratazione di etanolo a etilene, (iv) il *dry reforming* del metano, (v) processi di bioraffineria.

1 Introduzione

Dal rapporto annuale di Federchimica emerge che l'industria chimica italiana, consumando circa il 30% dell'energia del settore Industria, si colloca al secondo posto per consumi dopo la siderurgia. Considerando poi che il costo dell'energia elettrica in Italia è mediamente più elevato che negli altri paesi pervenire ad un sostanziale risparmio nella bolletta energetica è fondamentale per accrescere la competitività del settore, soprattutto in considerazione del fatto che la percentuale di prodotti del settore chimico e farmaceutico destinati all'export attualmente è pari al 67%. Inoltre l'industria chimica è alla base di tutti i settori dell'economia e le strategie adottate in questo campo hanno un impatto diretto su tutti gli utilizzatori a valle. Pertanto è imprescindibile intervenire sui processi di produzione rendendoli energeticamente più efficienti sia in termini di uso dell'energia che delle materie prime, pervenendo cioè a un'intensificazione dei processi produttivi. I processi catalitici, a differenza di quelli stechiometrici, permettono: (i) un'inferiore apporto di reagenti, riducendo così sia lo sfruttamento di risorse e l'eventuale riciclo che la gestione della miscela di reazione non reagita; (ii) l'impiego di temperature, pressioni e in generale condizioni più blande, e di conseguenza impianti meno pericolosi e complessi; (iii) rese superiori, che si riflettono in intensificazione dei processi e che semplificano gli stadi di separazione e riciclo abbattendone i costi. Per questi motivi più del 90% dei processi di chimica industriale fa ricorso alla catalisi. Processi catalitici più performanti possono contribuire considerevolmente alla riduzione dei consumi energetici nell'industria chimica. Obiettivo del presente studio è valutare la possibilità di utilizzare materiali magnetici all'interno di processi catalitici al fine di ridurre il consumo di energia nel contesto chimico industriale. Il ruolo che i materiali magnetici possono rivestire è stato valutato in tre linee diverse d'intervento, specificamente: nello stadio separativo ovvero nella fase di recupero del catalizzatore, all'interno di reattori fluidizzati e come generatori di calore di processo.

Separazioni magnetiche: Un'efficiente separazione dei prodotti e il recupero e riutilizzo di catalizzatori, spesso molto costosi, sono stadi fondamentali per una gestione sostenibile dei processi chimico-industriali. La possibilità di utilizzare un campo magnetico esterno per le operazioni di separazione e recupero si presenta come una tecnica a basso costo in grado di abbattere completamente i consumi energetici dovuti a ultrafiltrazioni e ultracentrifugazioni, tecniche costose ma necessarie per le separazioni in molti processi industriali. I progressi nelle metodologie di sintesi di materiali permettono la funzionalizzazione diretta di nanoparticelle e nanocompositi magnetici con catalizzatori attivi nel processo industriale individuato, siano essi metalli, ossidi o molecole organiche. In quest'ultimo caso si prefigura la possibilità di colmare il divario fra catalisi eterogena e omogenea. Uno studio dello stato dell'arte della funzionalizzazione di nanoparticelle con specifiche proprietà magnetiche è indispensabile al design di materiali che mostrino caratteristiche ottimizzate sui parametri di processo per procedere quindi alla valutazione della praticabilità di tale tecnologia .

Reattori fluidizzati stabilizzati magneticamente: L'applicazione di un campo magnetico esterno all'ambiente di reazione può essere sfruttata per la stabilizzazione dei letti fluidizzati qualora il catalizzatore sia supportato su di un materiale magnetico o sia esso stesso magnetizzabile. Questa tipologia di reattori permette di portare avanti reazioni e processi chimici con maggior efficienza grazie ad un aumentato volume di produzione, dovuto alla possibilità di controllare l'espansione del letto modulando l'intensità del campo magnetico. Di fatto i reattori fluidizzati stabilizzati magneticamente si configurano come dei letti fissi espansi coniugando l'elevato trasferimento di massa e di calore dei letti fluidizzati con la facilità di operazione dei letti fissi. L'applicazione di questo concetto in catalisi ha preso piede solo recentemente grazie alla disponibilità di materiali magnetici opportunamente disegnati e stabili nelle condizioni di reazione. E' pertanto un campo di ricerca in piena espansione che trova applicazione in numerosi processi catalitici e che promette un'aumentata sostenibilità dei processi chimici industriali.

Catalisi magnetica per induzione: Nanoparticelle magnetiche immerse in un campo magnetico alternato possono dissipare energia sotto forma di calore. Tale proprietà può essere sfruttata in ambito chimico-industriale per fornire calore in modo efficiente ai processi chimici, in particolare quelli energivori. Infatti, il riscaldamento per induzione elettromagnetica si configura come uno dei metodi a più alta trasmissione di potenza giacché l'energia è direttamente trasferita all'interno del materiale da scaldare. La possibilità di accoppiare le proprietà magnetiche di alcuni materiali a quelle catalitiche per specifici processi è oggetto della presente indagine che mira a valutare l'applicabilità di tali materiali avanzati nel contesto produttivo chimico industriale.

Il rapporto si articola in più sezioni. Nella prima è riportata un'indagine che mira all'individuazione dei processi chimici particolarmente energivori in relazione al contesto Italiano. A seguire viene presentata una panoramica del ruolo della catalisi nell'industria chimica. Nella terza sezione si entra nel vivo della catalisi magnetica affrontata nei suoi tre aspetti citati. In aggiunta, sono riportate le più recenti strategie di sintesi di materiali magnetici funzionalizzati propedeutiche al design di nanomateriali con caratteristiche magnetiche ottimali per il loro utilizzo nei processi chimici, sia in forma di supporto, sia come materiale cataliticamente attivo. Infine, nell'ultimo capitolo sono individuati e descritti i processi per i quali l'applicazione di catalizzatori magnetici promette un'intensificazione produttiva finalizzata al risparmio energetico.

Parallelamente all'attività di studio il laboratorio si è dotato di strumenti di indagine finalizzati ad un'attività sperimentale, in particolare sono stati acquistati un generatore a induzione per i processi di catalisi magnetica in grado di funzionare su un'ampia gamma di frequenze, bobine in grado di generare campi magnetici nell'intervallo 0.05-0.1T e un micro gascromatografo per lo studio dei processi solido-gas, in particolare uno strumento ottimizzato per la determinazione di gas C1-C2.

2 I consumi energetici nei processi chimici catalitici

L'opportunità di utilizzare materiali magnetici per migliorare l'efficienza energetica dei processi chimici industriali va contestualizzata in quello che è lo scenario attuale e prospettico dei consumi di materia ed energia del settore nonché del panorama chimico-industriale italiano. Pertanto è stata condotta una ricerca sullo stato dei consumi attuali di energia del settore chimico industriale avvalendosi dei dati forniti dall'European Chemical Industry Council e di Federchimica volta all'individuazione dei processi catalitici più energivori sui quali indirizzare la messa in pratica della catalisi magnetica.

2.1 I consumi energetici nell'industria chimica

L'industria chimica è uno dei settori industriali che maggiormente utilizza energia, sia sotto forma di materie prime sia sfruttando calore ed elettricità nei processi produttivi. Nel 2013 il fabbisogno mondiale di energia per l'industria chimica ammontava a 15EJ/anno ($1\text{EJ}=10^{18}\text{ J}$) escludendo le materie prime e 42EJ/anno considerando le materie prime [1], valore che rappresenta il 30% della domanda energetica industriale nel mondo (IEA2012). Si stima che questi valori siano destinati a raddoppiare nei prossimi anni qualora non si intervenga nei processi e nelle tecnologie di produzione. Infatti, la proiezione a medio termine (2030) elaborata dall'European Chemical Industry Council (Cefic) [1] e riportata in Figura 2.1.1. , mostra una crescita delle vendite (e del fabbisogno) di prodotti chimici raddoppiata.

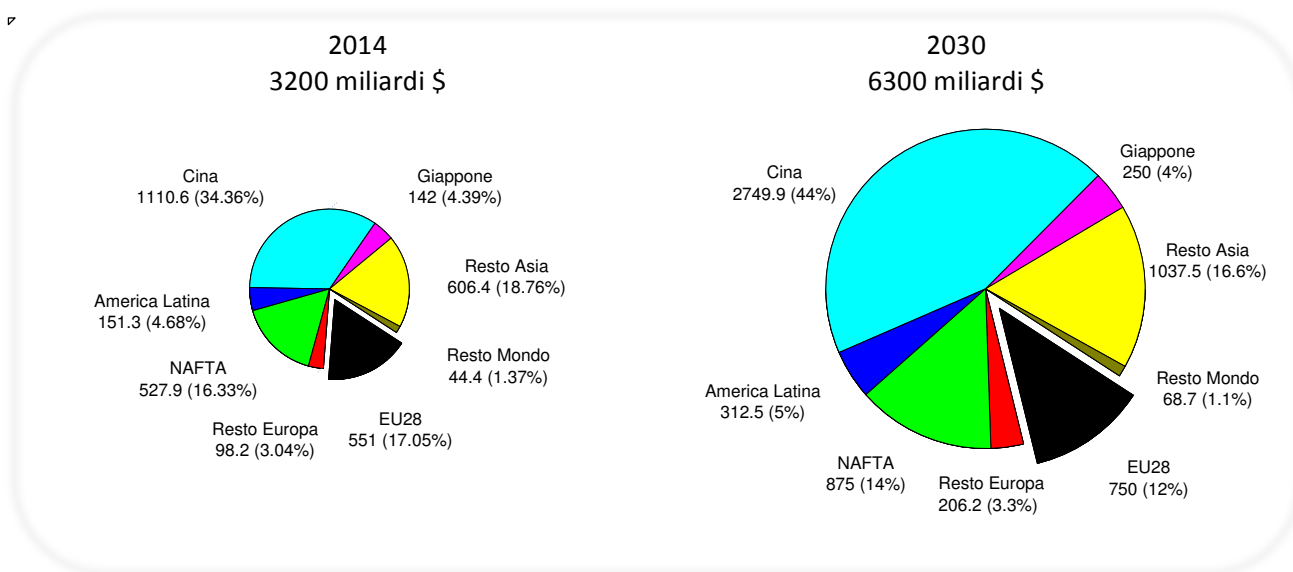


Figura 2.1.1. Distribuzione per area geografica delle vendite di prodotti chimici nel mondo nel 2014 e proiezione al 2030 [1].

Nonostante la proiezione mostri un parziale ridimensionamento della quota percentuale di vendite di prodotti chimici europei, l'industria chimica in Europa è stata e rimane un attore importante nel mercato mondiale e nel complesso il volume di produzione è destinato a crescere. Negli ultimi vent'anni la produzione ha registrato un costante incremento nelle vendite da 308 a 551 miliardi di euro, pari a circa l'80%, incremento non sufficiente a tenere il tasso di espansione del mercato mondiale, ma comunque indice di vitalità del settore. Per recuperare quote di mercato e competitività l'industria chimica europea sarà costretta a investire maggiormente in R&D al fine di rendere i processi produttivi più economici ed efficienti. In particolare, essendo l'industria chimica altamente energivora, la diminuzione del fabbisogno energetico per unità di prodotto è di cruciale importanza in Europa dove a differenza degli Stati Uniti e del

Medio Oriente i costi associati al consumo di energia sono più alti. Un esempio esplicativo di questa situazione è mostrato in Figura 2.1.2, dove è ben evidente il divario nel costo di vendita dell’etilene, uno dei prodotti della chimica di base a maggior impatto nell’industria chimica poiché *building-block* nella produzione delle plastiche, detergenti e rivestimenti. La produzione dell’etilene in Europa nel 2013 era tre volte più costosa che negli Stati Uniti, a causa del boom dello *shale gas*. Attualmente (2015) il gap si è ridotto (535\$/ton contro 222\$/ton) ma è evidente che il costo dell’energia costituisce un serio handicap per l’industria chimica europea.

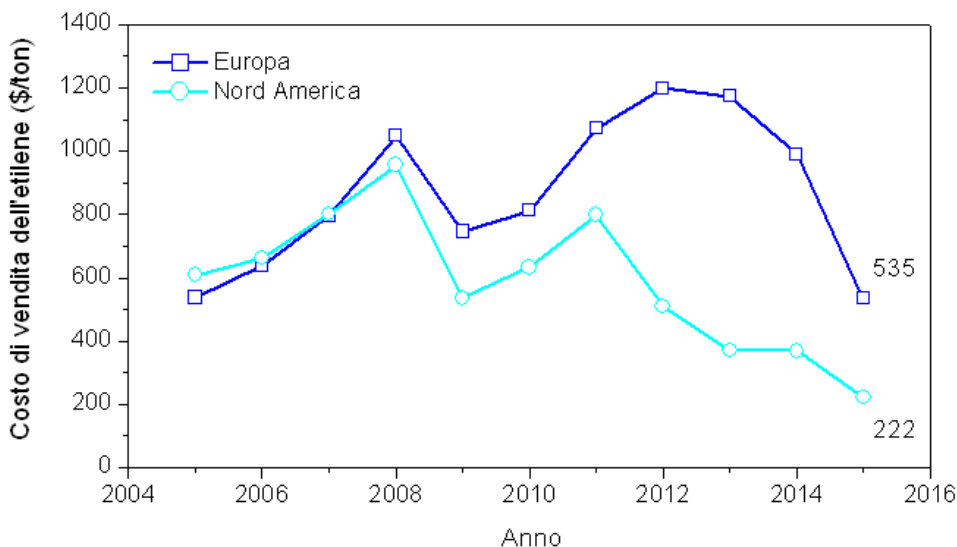


Figura 2.1.2. Fluttuazioni del costo medio di vendita (cash cost) dell’etilene negli ultimi 10 anni in Europa e nel Nord America. Il divario è dovuto al diverso costo dell’energia nei due continenti [1].

L’impegno del settore chimico industriale europeo a diminuire i consumi di energia è in atto da tempo. A fronte di un aumento costante della produzione di “chemicals” l’energia consumata allo scopo è diminuita negli anni grazie soprattutto all’implementazione di tecnologie di recupero del calore di processo, ad esempio nei processi di distillazione, evaporazione, essiccamento o dai bruciatori ad alta temperatura. Il seguente grafico (Figura 2.1.3) mostra come il consumo di carburanti ed elettricità nei processi produttivi dell’industria chimica Europea è passato da circa 68 a 51.5 milioni di tonnellate equivalenti di petrolio dal 1990 al 2013, con un calo del 24%, a fronte di un costante aumento della produzione. Di fatto, l’intensità energetica dei processi (definita come input di energia per unità di prodotto) è stata dimezzata nel corso degli ultimi 20 anni.

Consumo di energia nell'industria chimica in Europa

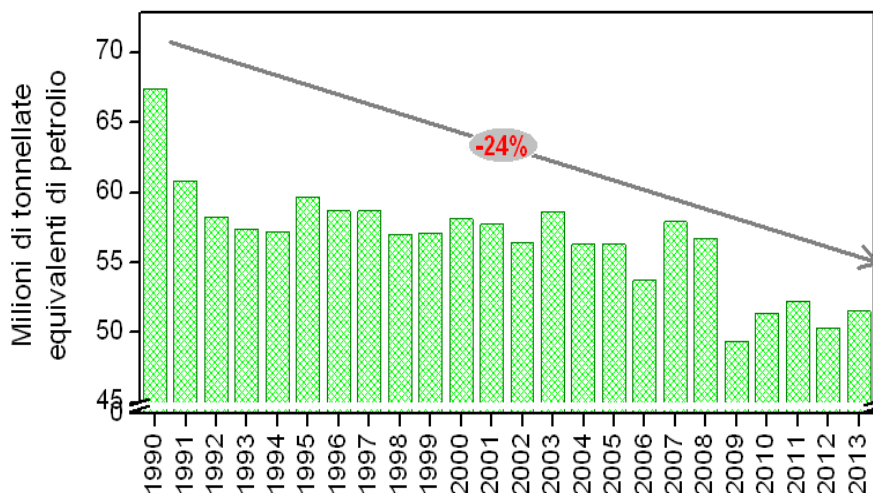


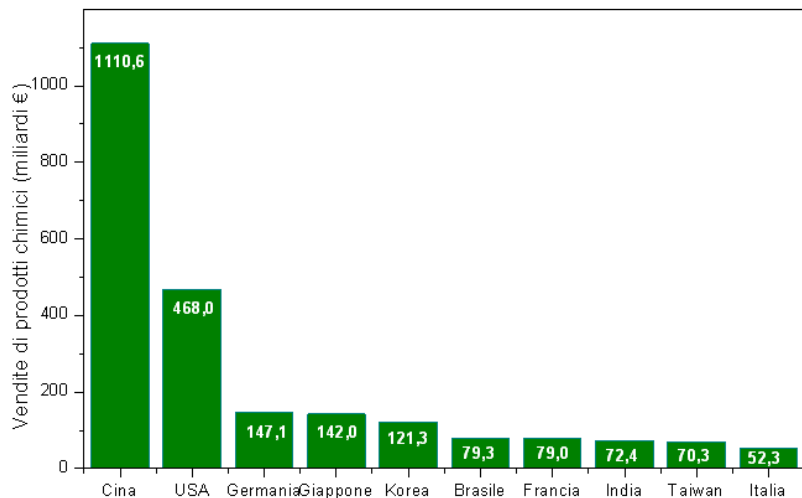
Figura 2.1.3. Consumo energetico (elettricità + combustibili) del comparto industriale chimico e farmaceutico dal 1990 al 2013 [1].

Ciò è stato possibile grazie a notevoli miglioramenti introdotti nei processi produttivi volti a un' aumentata sostenibilità (ambientale, energetica, sfruttamento delle risorse ecc.) e a un'attenta politica Europea impegnata a supportare questo settore produttivo (vedi l'istituzione degli High Level Group sulla competitività dell'industria chimica Europea [2], la creazione dell'European Chemical Agency [3], l'implementazione della Piattaforma Tecnologica Europea per la Chimica Sostenibile-Suschem [4] e il programma Care⁺ [5] sull'uso responsabile dell'energia).

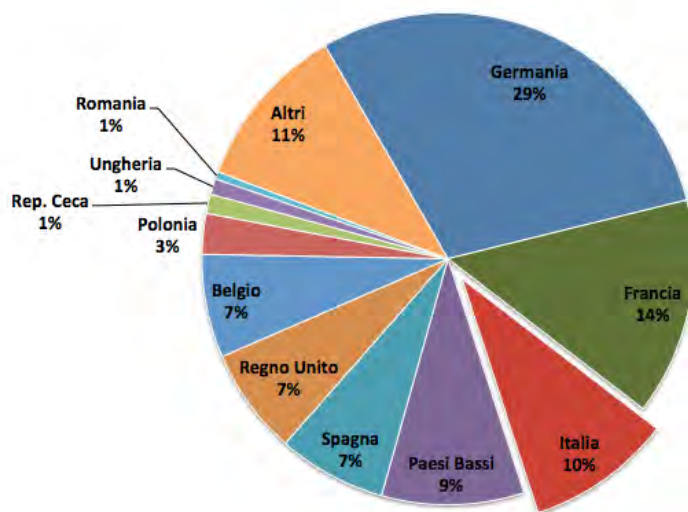
Dalle analisi di settore emerge che in generale non esiste una sola via alla sostenibilità ma una molteplicità di approcci. Avanzamenti nel settore della catalisi, dell'ingegneria dei reattori e nel design di processo possono contribuire tutti alla riduzione dell'impronta ecologica lasciata dal bisogno crescente di prodotti chimici attraverso un uso più efficiente delle materie prime, la riduzione di sottoprodotti e dei consumi energetici. Nei prossimi anni ci si aspetta di abbattere in modo consistente i consumi energetici del settore chimico grazie all'ideazione di nuove metodologie di sintesi, all'integrazione ed intensificazione dei processi industriali mediante l'introduzione di nuovi processi catalitici.

2.2 L'Industria chimica in Italia

L'Italia è un forte attore nel panorama mondiale dell'industria chimica, è terzo produttore in Europa e decimo al mondo con vendite per circa 52 miliardi di euro, com'è possibile vedere dal grafico in Figura 2.2.1.



(a)



(b)

Figura 2.2.1. Ripartizione della produzione chimica per paese nel mondo nel 2014 (a) e in Europa (b). L'Italia è decimo paese al mondo e terzo in Europa [1, 6].

In Italia sono presenti più di 3200 unità produttive operanti nei diversi settori della chimica, incluso il farmaceutico, che producono migliaia di prodotti in siti distribuiti su tutto il territorio nazionale, con una marcata concentrazione in Lombardia, seconda regione Europea per densità di imprese attive. Annualmente Federchimica produce un rapporto sullo stato dell'Industria chimica nel paese [6], da cui emerge che la chimica è presente in tutti i comparti produttivi, dalla chimica di base che produce i componenti fondamentali della filiera a valle, la chimica fine e specialistica che trasforma gli intermedi di base in prodotti ad alto valore aggiunto e destinati a tutti i settori manifatturieri, alla chimica per il consumo che è destinata direttamente al consumatore finale (Figura 2.2.2). La produzione avviene sia in grossi impianti concentrati in poli industriali (principalmente nel settore petrolchimico) che producono in continuo ampie quantità di prodotti, sia in impianti di piccola taglia che operano in modalità discontinua (*batch*), diffusi su tutto il territorio nazionale in più di 150 distretti industriali e generalmente dediti alla chimica fine e specialistica.

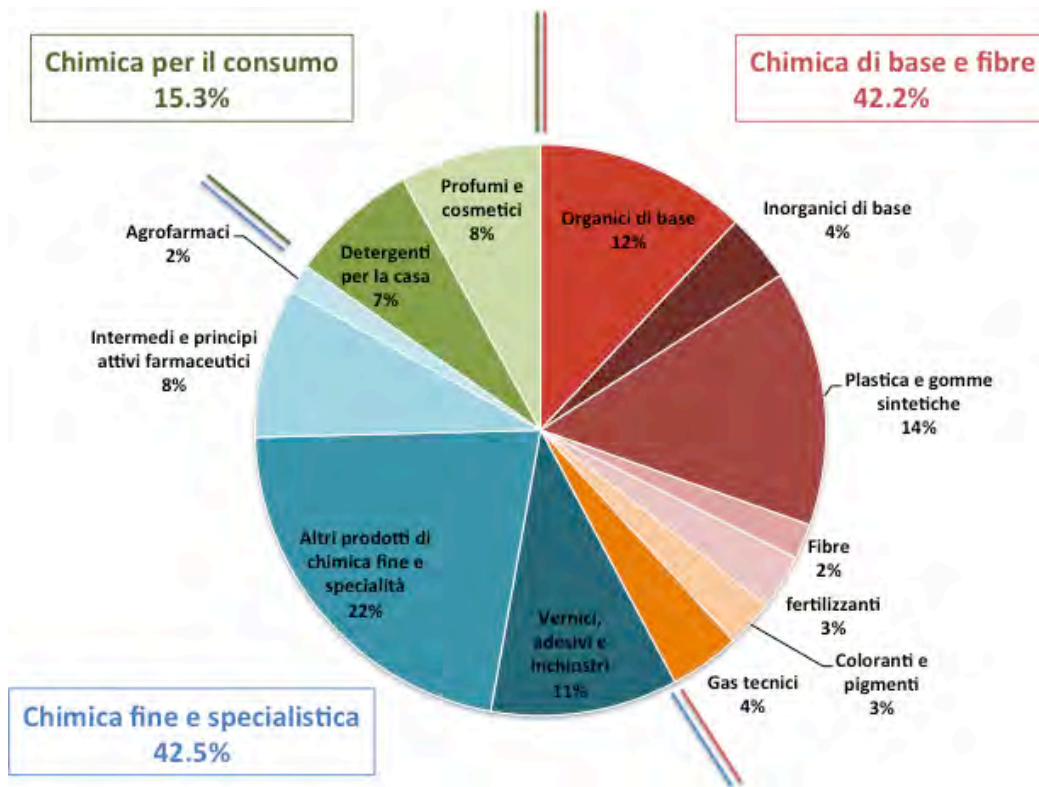


Figura 2.2.2. Ripartizione della produzione chimica in Italia [6].

Negli ultimi 10 anni i settori della chimica fine e specialistica, delle plastiche e delle fibre si sono espansi soprattutto grazie ad una domanda interna invariata e ad un aumento delle esportazioni. Il settore della chimica di base, soprattutto inorganica, si è invece ridimensionato a causa del costo dell'energia elettrica. La forte presenza di piccole e medie imprese (PMI) fa sì che emerga da sempre il modello dell'impresa chimica molto specializzata, spesso dedicata alla produzione di un singolo prodotto di elevata qualità. Grazie alla forte interazione con i distretti industriali sono in grado di creare prodotti e soluzioni innovative basate sulla ricerca (48% delle industrie chimiche hanno un settore R&D interno) e che rispondono ai requisiti specifici delle PMI del settore tradizionale del Made in Italy, aperte all'innovazione e pronte a testare e sviluppare nuovi prodotti. Se si considerano i principali gruppi chimici italiani con vendite mondiali superiori ai 100M€, circa il 60% della produzione è mantenuta su suolo nazionale e la delocalizzazione non ha agito come in altri comparti industriali.

L'industria chimica in Italia nel 2013 ha consumato circa il 30% dell'energia del settore Industria, in linea con l'andamento mondiale, e si colloca al secondo posto per consumi dopo la siderurgia. Considerando che il costo dell'energia elettrica in Italia è mediamente più elevato (circa il 30%) che negli altri paesi europei, pervenire ad un sostanziale risparmio è fondamentale per accrescere competitività, soprattutto in considerazione del fatto che la percentuale di prodotti destinati all'export attualmente è pari al 67% (settore chimico + farmaceutico). Inoltre poiché l'industria chimica è alla base di tutti i settori dell'economia, le strategie adottate in questo campo hanno un impatto diretto su tutti gli utilizzatori a valle.

Una grossa attenzione al risparmio energetico è già in atto, l'80% dei certificati bianchi proviene dal comparto chimico e l'Italia è il primo paese al mondo per l'utilizzo di impianti di cogenerazione e secondo nel campo dell'efficienza energetica. La quantità di energia utilizzata nelle produzioni varia considerevolmente all'interno dei settori della chimica. Per esempio se consideriamo il processo cloro-soda

(chimica di base inorganica) i costi associati al consumo di energia arrivano fino al 50% del costo di manifattura, al contrario nel settore farmaceutico, i costi energetici di processo solitamente non superano il 10%. In generale tutte le aziende coinvolte nella produzione di intermedi della chimica di base sono molto esposte al costo dell'energia.

Tra i primi 50 gruppi chimici italiani ben dieci sono attivi nella produzione di prodotti di base che in molti casi sono integrati nella produzione di intermedi, prodotti di chimica fine e specialistica e polimeri (plastiche, resine, fibre). La prima per fatturato e volumi di prodotti è Versalis, attiva nella sintesi di materie prime organiche da petrolio quali etilene, propilene, butadiene, BTX e monomeri necessari alla produzione di poliammidi, ma anche intermedi come stirene, cumene, fenolo, acetone, cicloesano e cicloesanone, etilbenzene. Nel campo dei polimeri l'azienda produce plastiche polistireniche, polietileniche, gomme, lattice e miscele di polimeri utilizzate per le più svariate applicazioni. In generale il settore dei polimeri è storicamente uno dei punti d'eccellenza della chimica in Italia e accanto a Versalis ad essere attive e leader europei nella produzione di plastiche, resine e fibre vi sono anche Mossi & Ghisolfi (principalmente polietilene tereftalato), Radici Group (poliammidi e tecnopolimeri plastici), Polynt, Acquafil, Montefibre (fibre acriliche), Novamont (MaterBi), Sinterama (poliesteri). La materia prima alla base della produzione dei polimeri è in alcuni casi prodotta da scarti agricoli, biomasse, ammidi e oli vegetali con attenzione alla sostenibilità ambientale dei processi e dei prodotti realizzati.

Alla luce del panorama descritto, per non perdere competitività nel mercato mondiale, il miglioramento dell'efficienza energetica dei processi chimici è una necessità imprescindibile per l'industria Italiana. Tale risparmio dei consumi può essere perseguito attraverso miglioramenti dei processi esistenti applicando le BTP (*best practice technologies*) e mediante l'ideazione di processi alternativi e tecnologie abilitanti. La seconda strada richiede tempi di attuazione più lunghi poiché *performance* positive allo stadio R&D vanno dimostrate su scala pilota o pre-industriale prima di trovare largo utilizzo. Ciò nonostante questo è l'unico percorso perseguibile [7], e ben s'innesta nel contesto italiano grazie alla propensione all'innovazione manifestata dal settore chimico industriale. L'efficientamento energetico nel settore chimico inoltre ha un impatto enorme in quanto i processi chimici sono alla base della catena di valore che va dalla materia prima al prodotto finito. I settori a più alto impatto sui quali concentrare gli sforzi sono quelli della chimica di base, per sua natura più energivora e quella della chimica fine e specialistica che in Italia rappresenta più del 40% dell'intero settore industriale.

2.3 La catalisi nell'industria chimica

Circa il 90% dei processi chimici industriali utilizzano catalizzatori per migliorare l'efficienza di produzione e ridurre l'uso di energia, abbassando così anche i livelli di emissione di gas serra.

I catalizzatori sono sostanze che aggiunte in piccole quantità stimolano un aumento nella velocità della reazione chimica generalmente facilitando un cammino di reazione con più bassa energia di attivazione e l'ottenimento di prodotti specifici. Diversamente dagli altri reagenti che partecipano alla reazione, i catalizzatori non sono consumati nel processo.

I catalizzatori possono essere nella stessa fase del reagente ed essere disciolti nella miscela di reazione (catalisi omogenea), dispersi allo stato solido nella miscela di reazione o presenti come *coating* nei reattori (catalisi eterogenea). Com'è possibile vedere in Figura 2.3.1, quest'ultima è utilizzata nell'80% dei processi industriali. La catalisi omogenea trova impiego in circa il 10% dei processi industriali essenzialmente limitata da problemi di gestione e separazione del catalizzatore dall'ambiente di reazione. L'utilizzo di enzimi per le trasformazioni chimiche è definito come biocatalisi. Questa rappresenta la parte minore (2%) del mercato dei catalizzatori e trova impiego principalmente nei processi fermentativi. Anche in questo caso la separazione del catalizzatore dall'ambiente di reazione costituisce un ostacolo ad una più ampia diffusione.

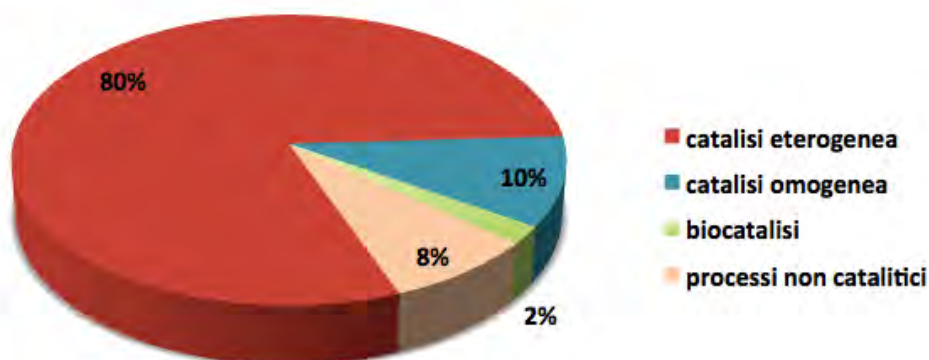


Figura 2.3.1. Distribuzione dei processi chimici riguardo all'utilizzo di catalizzatori.

In tabella 2.1 sono riportati alcuni esempi di processi catalitici consolidati nell'industria chimica, petrolchimica e biochimica e altri di processi catalitici di interesse ambientale.

Tabella 2.1. Principali processi catalitici commercializzati dalla seconda guerra mondiale al 2000 [8].

Anno di commercializzazione	Processo	Catalizzatore	Prodotto
1939-1945	Deidrogenazione	Pt-Al ₂ O ₃	toluene da metilcicloesano
	Deidrogenazione	Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	butadiene da n-butano
	Isomerizzazione di alcani	AlCl ₃	i-C ₇ -C ₈ da n-alcani
1946-1960	Ossidazione di aromatici	V ₂ O ₅	anidride ftalica da naftalene e o-xylene
	Hydrocracking	Ni-alluminosilicati	fuels da frazioni altobollenti di petrolio
1961-1970	Polimerizzazione (Ziegler-Natta)	TiCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃	polietilene da etilene
	Deidrogenazione	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -KOH	stirene da etilbenzene
	Ossidazione (Wacker process)	PdCl ₂ -CuCl ₂	acetaldeide da etilene
	Steam reforming	Ni-α-Al ₂ O ₃	Co, (CO ₂) e H ₂ da metano
	Ammonossidazione	Bi fosfomolibdato	acrilonitrile da propene
	Cracking catalitico a letto fluido	zeolite+alluminosilicati	fuels da frazioni altobollenti
	Reforming	Catalizzatori bimetallici (Pt, Sn, Re, Ir)	gasolio
1971-1980	Sintesi di metanolo a bassa pressione	Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	metanolo da CO, H ₂ , CO ₂
	Isomerizzazione	Enzimi immobilizzati su SiO ₂	fruttosio da glucosio
	Deparaffinazione di distillati	ZSM-5, mordenite	rimozione di n-alcani da gasolio
	Hydrorefining	Ni-, Co-MoS _x	idrodesolforazione, idrodenitrificazione
	Controllo emissioni Automobile	Pt-Rh-CeO ₂ -Al ₂ O ₃	rimozione di NO _x , CO, CH _x
1981-1985	Carbonilazione (Processo Monsanto)	Complessi organici di Rh	acido acetico da metanolo
	MTG (Processo Mobil)	Zeolite (ZSM-5)	gasolio da metanolo
	Alchilazione (Mobil-Badger)	Zeolite modificata	etilbenzene da etilene
1986-2000	Riduzione catalitica selettiva	V Ti (Mo, W) ossidi (monoliti)	riduzione di NO _x con NH ₃ a N ₂
	Esterificazione (sintesi MTBE)	resine a scambio ionico	metil-ter-butil etere da isobutene + metanolo
	Ossidazione (sumitomo chem., processo 2-step)	1. Mo, Bi, ossidi 2. Mo, V, PO (eteropoliacidi)	acido acrilico da propene
	Ossidazione (Monsanto)	vanadilfosfato	anidride maleica da n-butano
	Polimerizzazione fluid-bed (Unipol)	tipo Ziegler-Natta	polietilene e polipropilene
2000-	Sintesi di idrocarburi (Shell)	1. Co-(Zr,Ti)-SiO ₂ 2. Pt-SiO ₂	distillato medio da CO+H ₂
	Controllo ambientale (Processo di combustione)	Pt-Al ₂ O ₃ (monoliti)	deodorazione
	Ossidazione con H ₂ O ₂ (Enichem)	Ti silicalite	idrochinone e catecolo da fenolo
	Idratazione	enzimi	acrilammide da acrylonitrile
2000-	Ammonossidazione (Montedipe)	Ti silicalite	Cicloesano ossima da cicloesano, NH ₃ , H ₂ O ₂
	Deidrogenazione di alcani C ₃ , C ₄ (Processi Star e Oleflex)	Pt(Sn)-Zn alluminato	Olefine C ₃ , C ₄
	Distruzione catalitica di N ₂ O da acido nitrico di gas di tail gas (processo EnviNO _x , Uhde)	Pt-Al ₂ O ₃	Rimozione di N ₂ O
	HPPPO (BASF-Dow, Degussa-Uhde)	Fe zeolite	
		Ti silicalite	Propilene da propene

Il mercato mondiale per la catalisi nell'ambito dei processi chimici e dei processi di raffinazione del petrolio ha raggiunto circa 16.3 migliaia di miliardi di dollari nel 2012 [9], di questi il 75% sono usati nei processi chimici e il restante 25% nella raffinazione del petrolio. Tuttavia l'importanza della catalisi va oltre i processi chimici o di raffinazione. La catalisi è utilizzata per molte altre applicazioni industriali (es. per ridurre le emissioni di inquinanti nell'aria, per produrre detersivi).

I catalizzatori conducono la reazione verso uno specifico prodotto e generalmente permettono un più facile controllo di processo, garantendo più basse temperature e pressioni e migliori rese. Ciò implica minor fabbisogno energetico per operazioni di separazione e purificazione, minore ricircolo di materia e trattamenti sui prodotti di scarto ridotti. A dimostrazione che i catalizzatori sono fondamentali nel definire la selettività verso i prodotti riportiamo lo schema in Figura 2.3.2 dove è possibile osservare l'influenza del catalizzatore utilizzato in processi chimici industriali di largo impatto che impiegano gas di sintesi come materia prima.

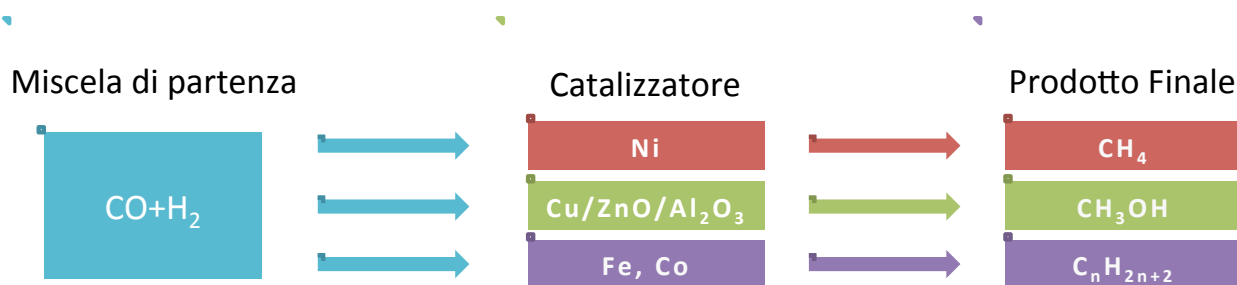


Figura 2.3.2. Selettività del catalizzatore per una miscela di idrogeno e monossido di carbonio.

Nella maggior parte dei casi l'implementazione di un nuovo catalizzatore in un processo produttivo si accompagna a modifiche nella reattoristica pertanto più che di miglioramenti del materiale catalizzatore si preferisce parlare di avanzamento dei processi catalitici accoppiando così il materiale e le tecnologie ad esso correlate.

2.4 Processi chimici catalitici energivori

L'industria chimica/petrochimica è uno dei settori industriali che maggiormente utilizza energia. Arriva a consumare circa il 10% della necessità energetica globale ed è responsabile del 7% delle emissioni globali di anidride carbonica. Inoltre, come visto, si stima che per molti composti chimici il volume di produzione globale sia destinato a raddoppiare entro il 2050.

Una recente indagine (2013) condotta dall'*International Energy Agency* congiuntamente all'*International Council of Chemical Associations (ICCA)* e *Dechema Society for Chemical Engineering and Biotechnology* ha identificato i prodotti chimici che presentano il maggiore volume di produzione mondiale annuo e li ha classificati in base al consumo energetico ed emissione di gas serra associato [10]. I 18 prodotti riportati in Figura 2.4.1 concorrono al 63% del consumo energetico (escludendo l'energia necessaria alla produzione della materia prima) mondiale nella produzione di *Chemicals* (industria chimica/petrochimica) e ben 4 prodotti (o classi di prodotti) quali ammoniaca, olefine (etilene e propilene), metanolo e BTX (aromatici leggeri o di base) spiccano per consumi energetici molto elevati e da soli ne contribuiscono per circa l'80%. Questi sono o possono essere prodotti attraverso processi catalitici.

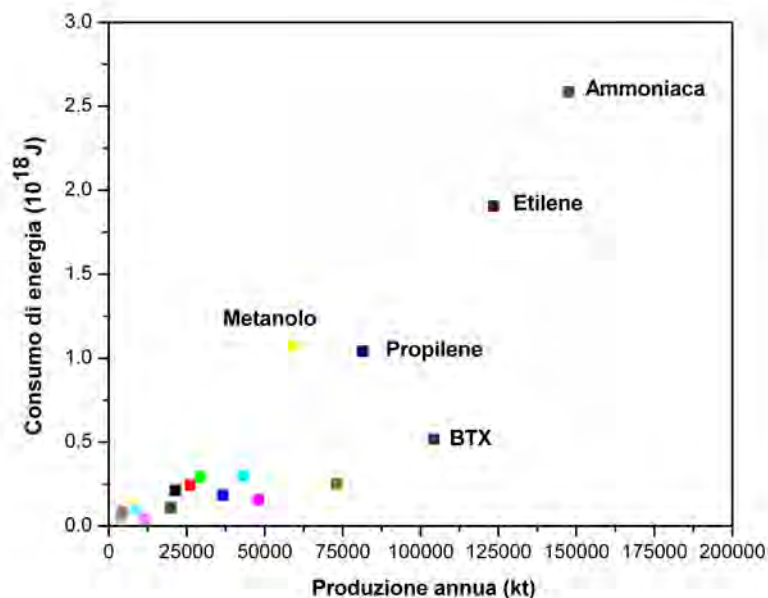


Figura 2.4.1. Consumo energetico mondiale in funzione delle quantità prodotte per i prodotti della chimica di base a maggior volume produttivo (2010). I prodotti con consumi energetici inferiori a 0.5 EJ riportati nel grafico sono in ordine crescente di produzione: caprolattame, acrilonitrile, ossido di propilene, fenolo, cumene, glicole etilenico, ossido di etilene, stirene, p-xylene, cloruro di vinile, acido tereftalico, polipropilene, polietilene [10].

Di seguito riportiamo sinteticamente lo stato dell’arte dei processi produttivi relativi alle suddette quattro classi di prodotti.

Le **olefine leggere** (etilene, propilene, buteni, e butadieni) sono composti che contengono una o più coppie di atomi di carbonio legati da un doppio legame. La produzione mondiale di etilene e propilene nel 2012 è stata di 220 milioni di tonnellate (Mt). Le olefine sono molto importanti per l’industria chimica e costituiscono la materia prima per molte plastiche, polimeri e fibre. Derivati delle olefine si possono trovare nei vestiti, nelle costruzioni civili, nella componentistica per automobili, negli aerei, nei computer, nelle vernici, nei solventi, nei cosmetici e nei prodotti farmaceutici.

Le olefine sono il punto di partenza di numerosi prodotti della chimica organica. Più del 50% dell’etilene è impiegato nella produzione di polietilene, mentre le quote restanti sono impiegate nella produzione di polistirene, glicole, vinilacetato e polivinilcloruro. Più del 50% di propilene è usato per produrre polipropilene. Altri prodotti includono gli esteri acrilici, fenolo e acetone, fibre acrilonitriliche, butanolo e etilesanolo e glicole propilenico. Circa il 47% del butadiene è usato per produrre gomme stirene/butadiene e lattice. Un ulteriore 27% è usato per produrre la gomma polibutadienica. E’ inoltre usato per produrre adiponitrile, precursore della produzione del nylon.

In Italia, unico produttore di olefine è Versalis mediante lo *steam cracking* della nafta (frazioni di oli con punto di ebollizione tra 95 e 195°C). Il cracking è il processo mediante il quale idrocarburi saturi sono convertiti in specie insature mediante una reazione di deidrogenazione. I processi produttivi possono essere effettuati per via termica (*steam cracking*) o catalitica a spese di elevata quantità di energia.

I costi energetici del processo di produzione dell’etilene sono elevati a causa dell’endotermicità della reazione di *steam cracking* che richiede il raggiungimento di temperature superiori agli 800°C per la dissociazione delle cariche e a causa dell’impiego di cicli frigoriferi per la successiva separazione e purificazione dei prodotti a bassissime temperature. Gli impianti sono quindi progettati in modo tale da recuperare la massima quantità possibile di energia, producendo nei forni di cracking vapore ad alta pressione che viene fatto espandere nelle turbine che forniscono l’energia necessaria ai cicli frigoriferi. La

valutazione della quantità di energia necessaria per la produzione di una tonnellata di etilene, definita convenzionalmente indice energetico, è calcolata sommando su base congruente le energie associate al consumo o produzione delle varie utilities (energia elettrica, carburante, vapore ecc). Il valore medio caratteristico dell'indice energetico dei vari impianti italiani risulta allineato con quello degli impianti europei [11].

Processo emergente per la sintesi di olefine che sta attirando l'attenzione e gli investimenti da parte dell'industria è la deidratazione degli alcoli che fa uso delle biomasse come materia prima.

L'**ammoniaca** è un composto dell'azoto di formula chimica NH_3 . Si presenta come un gas incolore, dall'odore caratteristico. Sciolta in acqua, rende la soluzione nettamente basica. A causa dei suoi molti usi, l'ammoniaca è uno dei composti chimici inorganici più prodotti. La produzione mondiale di ammoniaca è stata stimata pari a di 198Mt. Più dell'80% dell'ammoniaca prodotta viene utilizzata per la produzione di fertilizzanti, la parte rimanente trova impiego nella produzione di plastiche, fibre, esplosivi, farmaci. L'ammoniaca viene sintetizzata secondo la reazione diretta in fase gassosa:



mediante il processo Haber-Bosch, inventato nel 1904, che richiede alte temperature (circa 500°C) e alte pressioni (150-300bar) e catalizzatori efficienti (comunemente a base Fe). La reazione è esotermica. L'idrogeno necessario si ricava dal *syngas* (miscela di monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H_2), con la presenza in quantità variabile anche di metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2)) o per separazione dai gas di cokeria; l'azoto viene prodotto per frazionamento dell'aria con il processo Linde o con il processo Claude. Nel caso di *syngas* prodotti con reazione di *reforming* con vapore, l' N_2 è già presente nella miscela perché il *reforming* secondario viene fatto con aria e non con O_2 puro. La fonte del *syngas* è di solito il gas naturale. In Italia, a Ferrara, c'è un solo impianto per la produzione di ammoniaca con una capacità massima di circa 600 mila tonnellate/anno.

BTX (benzene, toluene, xylene). Benzene, toluene e xylene sono composti aromatici importanti per la produzione di polimeri, altri composti chimici e numerosi prodotti di consumo (solventi, vernici, farmaceutici). Questi tre aromatici sono spesso co-prodotti del *reforming* catalitico della nafta, sebbene possono essere utilizzati anche altri metodi. La carica di alimentazione viene inviata in un reattore che contiene un catalizzatore di platino a circa 500°C . I prodotti di reazione vengono condensati e, dopo averne eliminato l'idrogeno e gli idrocarburi leggeri, vengono sottoposti a estrazione con solvente. La frazione aromatica (con rese del 70%) viene suddivisa mediante distillazione frazionata in benzene, toluene, xylene, mentre i componenti non aromatici vengono inviati al cracking termico in presenza di vapore.

Molto del benzene prodotto è utilizzato nella produzione di etilbenzene che è usato per produrre stirene e polistirene. Piccole quantità di stirene sono anche utilizzate nella produzione di resine ABS (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene). Il polistirene è il quarto polimero termoplastico più prodotto, utilizzato principalmente nel packaging e per isolamento termico. Circa il 22% di benzene è usato per la produzione di cumene che è usato per produrre fenolo e acetone. Il fenolo è un intermedio nella produzione di resine fenoliche, nella farmaceutica e nella produzione di varie plastiche. Più della metà del toluene prodotto è usato nella produzione di benzene mediante idrossilazione. Altri importanti usi sono la produzione di toluendiisocianato, un monomero per la produzione di poliuretani ed esplosivi. Gli isomeri di xylene più utilizzati sono l'orto-xylene e il para-xylene, così denominati sulla base della posizione del gruppo metile sull'anello a 6 atomi di carbonio. Il para-xylene è quello più richiesto in quanto utilizzato nella produzione di acido tereftalico, un importante intermedio nella produzione di fibre di poliestere e resine.

In un tipico processo per la produzione di benzene, toluene e xylene, la nafta entra in un reattore o una serie di reattori contenenti catalizzatori in platino in un'atmosfera di gas contenente idrogeno per sopprimere la formazione di coke che è uno dei principali problemi di perdita di attività dei catalizzatori. Il reformato è quindi sottoposto a ulteriori processi mediante diversi metodi a seconda del prodotto

desiderato: (1) estrazione della miscela di aromatici, (2) separazione di ciascun aromatico mediante distillazione, (3) idrodealchilazione del toluene.

In Italia l'unica azienda attiva nella sintesi di materie prime organiche da petrolio è la Versalis.

Il **metanolo** è un composto chimico di sintesi prodotto principalmente da gas naturale o da carbone. E' un importante intermedio dell'industria chimica, impiegato nella produzione di acido acetico, resine, metil-ter-butil-etero, e altri *chemicals*. Circa il 40% è convertito in formaldeide e ulteriormente processato in plastiche, vernici, esplosivi e tessili. E' usato anche come liquido antigelo, solvente e carburante per autotrazione. Sempre nel campo energetico il metanolo trova impiego nelle *fuel cells*. Un altro promettente impiego del metanolo è quello per la produzione di olefine, tramite il processo detto MTO (Methanol-To-Olefins). Il mercato mondiale del metanolo nel 2012 è stato stimato in 58 milioni di tonnellate. Tutte le tecnologie commerciali per la produzione di metanolo prevedono tre sezioni di processo (1) preparazione del gas di sintesi (*reforming* o gassificazione del carbone), (2) sintesi di metanolo, (3) purificazione del prodotto.

Il *syngas* è convertito cataliticamente a metanolo ad elevate pressioni P (50-100 bar) e temperature T=200-300°C utilizzando catalizzatori a base di Cu/ZnO/Al₂O₃.

La principale reazione di sintesi può essere scritta:



Considerando gli aspetti energetici della reazione ($\Delta H = -91 \text{ kJ/mol}$) la produzione di metanolo è favorita da alte pressioni e basse temperature.

In Tabella 2.2 sono riportate in sintesi le condizioni operative descritte e i costi energetici dei processi industriali. Riguardo i consumi energetici associati alla produzione di prodotti chimici è importante distinguere tra processi e prodotti. Il processo si riferisce a tutti gli stadi, sia catalitici che non, che trasformano la materia prima in prodotto. Quasi tutti gli stadi richiedono input energetici. Un prodotto può essere sviluppato utilizzando processi diversi a seconda delle materie prime a disposizione, del costo dell'energia nel sito di produzione e delle soluzioni impiantistiche. Pertanto generalmente i valori dei costi energetici sono forniti come valor medio calcolato su diverse tecnologie. Per un dato processo sono riportati l'intensità energetica media degli impianti operativi nel mondo espressa come SEC (*Specific Energy Consumption*) e il valore ottenuto applicando le migliori tecnologie (BPT, *Best Practice Technology*). I dati rappresentano il consumo energetico di un processo calcolato includendo l'uso diretto (combustibile, vapore) e indiretto (elettricità) di energia. I valori non includono gli stadi di separazione e purificazione a valle del processo, il recupero di calore di scarto e il contenuto energetico del *feedstock*. Nell'ultima colonna è riportato il consumo teorico minimo del processo ottenuto considerando solo il calore di reazione. La differenza fra questi ultimi due valori rappresenta l'eccesso energetico ed evidenzia i sostanziali margini di miglioramento ottenibili in termini di efficienza energetica. Giacché il consumo teorico minimo non è ottenibile nella pratica un limite operativo pratico da utilizzare come benchmark è del 30% superiore al dato teorico riportato in tabella.

Tabella 2.2. Condizioni operative dei processi chimici industriali più energivori e consumi energetici medi (fonte [12])

Prodotto	Materia prima	T (°C)	Catalizzatori	Consumo energetico specifico di processo (GJ/t)	Consumo applicando le migliori tecnologie (GJ/t)	Consumo teorico minimo (GJ/t)
Ammoniaca	N ₂ , H ₂	350-550	Fe su Al ₂ O ₃ -K ₂ O	15.4*	9	5.8
				27.9**	22	5.8
Olefine (etilene, propilene)	Nafta	750-1000	Zeoliti	16.5	12	5
	Alcool***	450	γ-Al ₂ O ₃	0.75	0.57	ND
BTX (benzene, toluene, xilene)	Nafta, H ₂	500	Zeoliti/PtCl ₂	2.5-5	2.2	ND
Metanolo	CO, CO ₂ , H ₂	240-300	Cu su ZnO/Al ₂ O ₃	13.9*	10	5.1
				24**	20	9.1

* idrogeno da gas di sintesi

** idrogeno da gassificazione del carbone

*** I dati riportati si riferiscono alla deidratazione di etanolo ad etilene.

E' importante sottolineare come in molti dei processi riportati l'idrogeno è materia prima del processo. Questo è prodotto, a spese di energia, mediante *reforming* del metano o gassificazione del carbone, a temperature intorno ai 700°C. Dalla tabella emerge la significativa incidenza dei costi di produzione dell'idrogeno nei processi di sintesi di metanolo e ammoniaca. Per entrambi i prodotti la produzione del gas di sintesi è parte integrante del processo industriale. In particolare negli impianti di produzione di metanolo la preparazione e compressione del gas di sintesi è responsabile di circa il 60% dell'investimento e praticamente tutta l'energia è consumata in questa sezione di processo. Pertanto la produzione di *syngas* diventa lo *step* su cui intervenire ai fini di un efficientamento del processo.

Per quanto riguarda le olefine spicca per bassi consumi il processo di produzione di etilene da etanolo che avviene a temperature decisamente più basse rispetto al processo attualmente in uso, cracking della nafta, con il quale si produce il 99% dell'etilene. Attualmente la diffusione su larga scala di questo processo alternativo è limitata dal costo della materia prima, tuttavia in un'ottica di sostenibilità ambientale la possibilità di ottenere l'etanolo dalle biomasse si inserisce all'interno di una catena di valore innovativa.

L'ideazione di nuovi processi catalitici mediante utilizzo di nuove materie prime, nuovi processi di separazione che portino all'intensificazione delle produzioni dovrà essere necessariamente rivolta alla riduzione dei costi energetici dei prodotti elencati in tabella. Per questi ultimi, infatti, visti i volumi di produzione, anche miglioramenti relativamente piccoli avranno un impatto sui consumi energetici globali. In tale ottica, la catalisi chimica gioca un ruolo fondamentale e prospettico nella riduzione dei consumi energetici.

3 La catalisi Magnetica

Come visto, la catalisi è un oggetto centrale nell'ambito dell'efficientamento dei processi chimici industriali. Per quanto riguarda l'impatto della catalisi sul consumo di energia si possono ipotizzare differenti scenari da quelli più conservativi, all'applicazione di nuove tecnologie in processi consolidati (miglioramenti incrementali dei processi catalitici) fino ai cosiddetti "*game-changers*", dove s'ipotizza un cambio di paradigma ossia ad esempio l'introduzione di nuovi processi catalitici, materie prime alternative, e nuovi reattori. In tale ambito, l'utilizzo di materiali magnetici nello sviluppo dei processi chimici catalitici può costituire un *game-changer* da valutare nelle sue potenzialità per l'efficientamento dei processi produttivi. Le proprietà magnetiche dei materiali possono essere sfruttate in diverse fasi del processo con fini diversi. Di seguito sono discusse tre possibili linee d'intervento che prefigurano impatti diversi sul miglioramento dei processi:

Separazione Magnetica: tale approccio consiste nello sviluppare catalizzatori magnetici o supportare catalizzatori tradizionali su substrati magnetici al fine di ottimizzarne il recupero, risparmiando l'energia necessaria ai processi separativi.

Reattori Fluidizzati Stabilizzati Magneticamente: materiali magnetici possono essere sospesi all'interno di un reattore mediante l'applicazione di un campo magnetico (DC) esterno. Nei Reattori fluidizzati Magneticamente Stabilizzati (RMS) si realizza una sospensione stabile del catalizzatore che permette intensificazioni di processo grazie ad un controllo ottimizzato del trasferimento di massa e di calore ottenendo condizioni di lavoro tipiche dei reattori a letto fisso ma ad alti flussi di materia e bassa resistenza idraulica.

Generatore di calore: i materiali magnetici (siano essi stessi catalizzatori o supporto di catalizzatori tradizionali) sono utilizzati come sistemi di generazione di calore mediante riscaldamento elettromagnetico a induzione. Tale tecnica permette di generare il calore necessario al processo chimico direttamente sulla superficie del catalizzatore evitando di riscaldare l'ambiente di reazione.

Aspetto centrale della catalisi magnetica è il materiale magnetico. Che sia esso stesso il catalizzatore del processo o funga da supporto per i catalizzatori (generalmente metalli preziosi o enzimi) le sue proprietà chimiche, fisiche, morfologiche e magnetiche ne determinano la funzionalità, pertanto di seguito è riportata una panoramica sul design chimico dei catalizzatori magnetici e sulle relative tecniche di sintesi. Le nozioni riguardanti le proprietà magnetiche dei materiali costituiscono invece oggetto specifico della relazione "Design Magnetico di Catalizzatori" prodotta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (DCUF).

3.1 Materiali magnetici per la catalisi

Materiali magnetici utilizzabili nella catalisi eterogenea sono metalli puri (Fe, Co, Ni), leghe (FePt, FePt₃, NiCo, AlNiCo), ossidi metallici (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Co_xMn_(1-x)Fe₂O₄, MnFe₂O₄, NiFe₂O₄). Tuttavia, nanoparticelle di metalli puri raramente sono utilizzate tal quali poiché vi sono difficoltà nella sintesi e nell'utilizzo del materiale stesso correlate ad una facile ossidabilità. L'utilizzo di nanoparticelle di metallo per la catalisi magnetica è spesso associato a strutture composite (*core-shell*, *yolk-shell* etc..). Inoltre, le proprietà magnetiche e chimiche dei metalli puri possono essere significativamente alterate con lo sviluppo di leghe. Le ferriti, materiali ferrimagnetici, aventi struttura a spinello e formula del tipo AB₂O₄ sono tra i materiali più utilizzati e studiati nella catalisi eterogenea [13, 14]. Il reticolo dello spinello è composto da un arrangiamento cubico compatto di 32 atomi di ossigeno, che costituiscono la cella elementare. In tale arrangiamento tra gli atomi di ossigeno si vengono a formare siti tetraedrici (64 per cella unitaria) e siti ottaedrici (32 per cella unitaria). Le ferriti hanno una struttura a spinello normale o a spinello inverso, ma in entrambi i casi sono occupati 8 siti tetraedrici e 16 ottaedrici. Nella struttura a *spinello normale* gli ioni

trivalenti (generalmente Fe^{3+}) occupano i siti ottaedrici, mentre gli ioni divalenti (Ni, Mn, Co, Zn, Fe...) occupano i siti tetraedrici. Nella struttura a *spinello inverso* gli ioni divalenti sono nelle posizioni ottaedriche insieme a 8 ioni trivalenti e i restanti ioni trivalenti sono situati nei siti tetraedrici. Gli spin dei cationi nei siti ottaedrici e tetraedrici sono antiparalleli, ma esiste comunque un momento magnetico netto che sarà intrinsecamente correlato alla composizione ed alla disposizione dei metalli nel reticolo. Per esempio l'inserimento di ioni Co^{2+} all'interno di una matrice di ossido di ferro ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) migliora l'anisotropia magnetica rispetto a nanoparticelle di magnetite di analoga dimensione, mentre la presenza di Mn^{2+} ne comporta una diminuzione. Una descrizione approfondita delle proprietà magnetiche dei materiali utilizzabili in catalisi è riportata nel rapporto del DCUF.

Poiché le proprietà chimico-fisiche e quindi catalitiche dei materiali nanostrutturati sono correlate alla loro morfologia [15], la qualità dei nanosistemi prodotti dipende significativamente dal metodo di sintesi utilizzato. Esistono diversi metodi che si possono utilizzare per la sintesi dei nanocatalizzatori: a) processi *top-down* che producono nanostrutture a partire da una porzione di materiale macroscopica, solitamente detta bulk, mediante operazioni mecano-chimico-fisiche; b) processi *bottom-up* che assemblano componenti molecolari per sviluppare nanosistemi complessi. Tra i processi *top-down* un metodo ad elevata sostenibilità consiste nella *macinazione meccanica ad alta energia* (meccanochimica) cioè nella riduzione meccanica del materiale bulk in nanoparticelle. Tra i processi bottom up troviamo le sintesi di nanoparticelle in fase liquida (*coprecipitazione di sali in soluzioni acquose, coprecipitazione di sali in nanoreattori micellari, sintesi idrotermali e solvotermali, tecniche di sintesi sol-gel, decomposizione di composti metallorganici in solventi altobollenti*) e le meccanosintesi non convenzionali che consistono nella sintesi di nanoparticelle a partire da precursori (generalmente sali) e opportuni disperdenti/stabilizzanti [16, 17, 18]. Quest'ultimo metodo si è rivelato particolarmente performante nella sintesi delle ferriti.

Tra i metodi riportati la coprecipitazione è considerata essere il modo più facile per generare ad esempio ossidi a base di ferro. Tipicamente è condotta con una soluzione acquosa contenente i sali metallici e una base aggiunta in condizioni inerti a temperatura ambiente. La purezza di fase, la dimensione e la forma di queste particelle dipenderà per esempio dalla natura del precursore dal pH di reazione, dalla temperatura e dal tempo di reazione. I vantaggi di questo metodo si basano sulla sua semplicità, sull'ampia disponibilità di precursori metallici, sull'uso di soluzioni acquose e sulla buona resa di reazione. Tuttavia la maggiore limitazione è la difficoltà nel controllare la dimensione delle particelle e quindi la polidispersione delle polveri ottenute. Stessa problematica è riscontrata nelle precipitazioni in microemulsioni. Particelle monodisperse si ottengono, invece, da metodi di sintesi che prevedono la decomposizione termica di precursori organo-metallici ad alta temperatura in presenza di tensioattivi che fungono da stabilizzanti.

La meccanosintesi non convenzionale basata sull'utilizzo di sali metallici in presenza di disperdenti e/o agenti stabilizzanti è invece una tecnica di sintesi sostenibile, a basso costo, a basso impatto ambientale e con un buon controllo dimensionale. In Figura 3.1.1 è riportata una rappresentazione schematica della meccanosintesi di nanoparticelle magnetiche di una ferrite di manganese (MnFe_2O_4) [17].

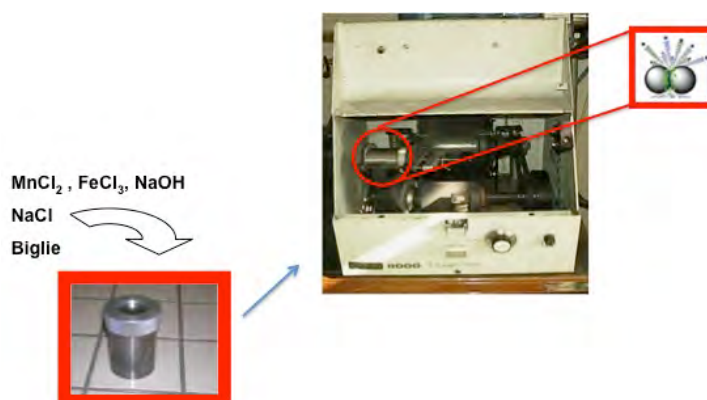


Figura 3.1.1. Rappresentazione schematica della meccanosintesi di nanoparticelle magnetiche di MnFe_2O_4 .

In questo tipo di sintesi le reazioni sono attivate meccanicamente sfruttando l'energia trasferita dal mulino alle biglie e da esse alla polvere. Il singolo urto ne promuove le reazioni desiderate (poiché è necessario che si abbia un'energia rilasciata alla polvere superiore all'energia di attivazione richiesta), la frequenza degli urti efficaci determina la cinetica della reazione.

Il design di un nanocatalizzatore, dopo la sintesi della nanoparticella, prevede la funzionalizzazione con opportuni stabilizzanti che limitano inevitabili fenomeni di aggregazione e/o la funzionalizzazione con le molecole cataliticamente attive. La funzionalizzazione sfrutta, in genere, reazioni in fase liquida e/o più convenientemente può essere talvolta realizzata *one-pot* con la sintesi delle nanoparticelle tal quali.

I materiali da utilizzare ai fini della catalisi magnetica devono essere progettati mediante specifico design a seconda del ruolo all'interno del processo. Le moderne tecniche di sintesi permettono la realizzazione di materiali compositi in numerose configurazioni. Generalmente il design prevede che il sistema abbia una componente magnetica in forma nanostrutturata, un rivestimento di tipo organico o inorganico ed eventualmente la loro funzionalizzazione con i catalizzatori specifici del processo selezionato.

I nanocompositi possono essere sviluppati in varie morfologie descritte in Figura 3.1.2.

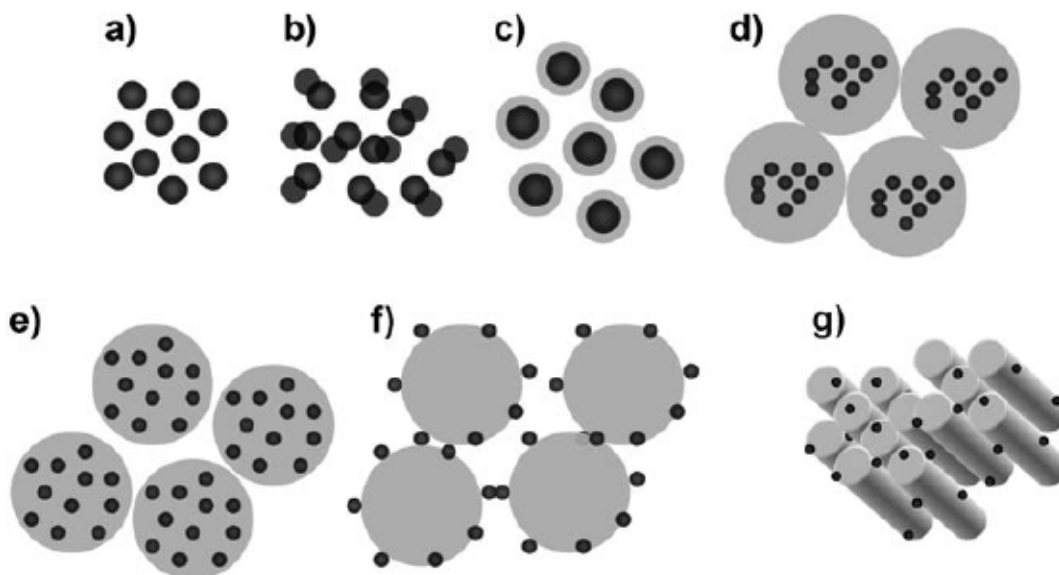


Figura 3.1.2. Differenti morfologie di nanoparticelle/nanocompositi. a) Nanoparticelle sferiche, b) nanoparticelle bimetalliche, c) nanoparticelle *core-shell*, d) ed e) nanoparticelle magnetiche inglobate in matrici nanostrutturate, f) particelle sferiche decorate con nanoparticelle magnetiche, g) nanoparticelle magnetiche incapsulate in materiali mesoporosi.

Diversi sono gli approcci sintetici utilizzati per lo sviluppo di tali sistemi. Di seguito sono riportati alcuni esempi che dimostrano le potenzialità delle moderne tecniche di sintesi per lo sviluppo di sistemi catalitici con varie composizioni e morfologie per diverse classi di reazioni.

In Figura 3.1.3 è riportato lo schema di sintesi di un catalizzatore per la riduzione di composti nitroaromatici costituito da oro supportato su magnetite sintetizzato da Gawande et al.[19].



Figura 3.1.3. Nanosistema a base oro supportato su magnetite sviluppato mediante impregnazione di precursori dell'oro su magnetite e successive reazioni di riduzione

Il nanocatalizzatore è stato sviluppato mediante impregnazione di un precursore dell'oro (HAuCl_4) su nanoparticelle magnetiche e successiva riduzione chimica.

Sempre per la riduzione di nitroaromatici, Dong et al. [20] hanno sintetizzato un catalizzatore separabile magneticamente a base nickel e palladio immobilizzati su nanosfere di silice mesoporosa. La presenza di Ni riduce il consumo di Palladio e rende il catalizzatore riutilizzabile grazie alla possibilità di separarlo magneticamente. Il catalizzatore Ni-Pd/silice è stato sintetizzato mediante sintesi in soluzione ad alta temperatura e successiva riduzione del Nickel (II) e del Palladium (II). La silice è stata preparata mediante sintesi liquida ad alta temperatura e pressione (idrotermale) ed è stata funzionalizzata con gruppi sulfidrilici (-SH) per l'immobilizzazione delle nanoparticelle Ni-Pd.

La Figura 3.1.4 descrive gli steps di sviluppo di un nanocatalizzatore a base Ru supportato su nanoparticelle magnetiche [21] da utilizzare per reazioni di metatesi olefinica importanti nella sintesi di polimeri, nella petrolchimica e prodotti chimici [22].

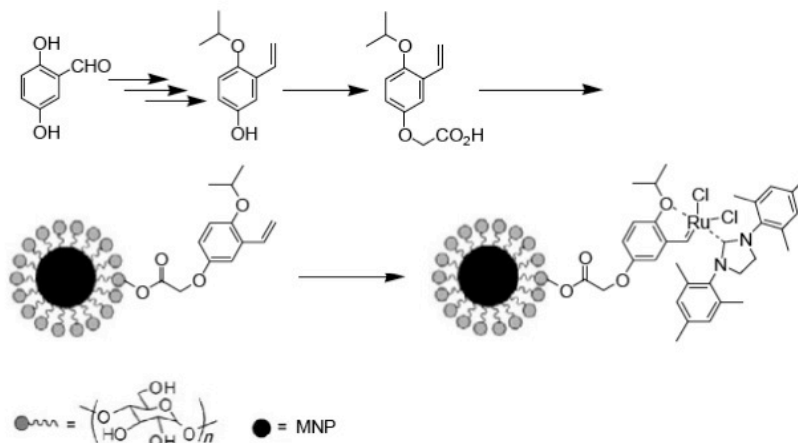


Figura 3.1.4. Sintesi di un catalizzatore a base Ru supportato su nanoparticelle magnetiche (MNP).

Shokouhimehr et al. [23] hanno riportato un metodo economico e facilmente scalabile per sintetizzare nanocompositi magnetici a base di carbonio poroso. Il catalizzatore sviluppato contiene alte quantità di nanoparticelle di catalizzatore facilmente accessibili. Queste caratteristiche ne aumentano l'efficienza catalitica. L'intera procedura riguardante la preparazione di tale composto è descritta nella Figura 3.1.5. Microparticelle di un composito polimerico sono state ottenute da pirrolo e sali di Palladio o Platino mediante una reazione redox in presenza di nanoparticelle a base di ossido di ferro. Il pirrolo polimerizza utilizzando Pd(II) e Pt(II) come agenti ossidanti che vengono quindi ridotti a Pd e Pt metallici e inglobati all'interno della matrice polimerica e quindi del carbonio poroso dopo la carbonizzazione.

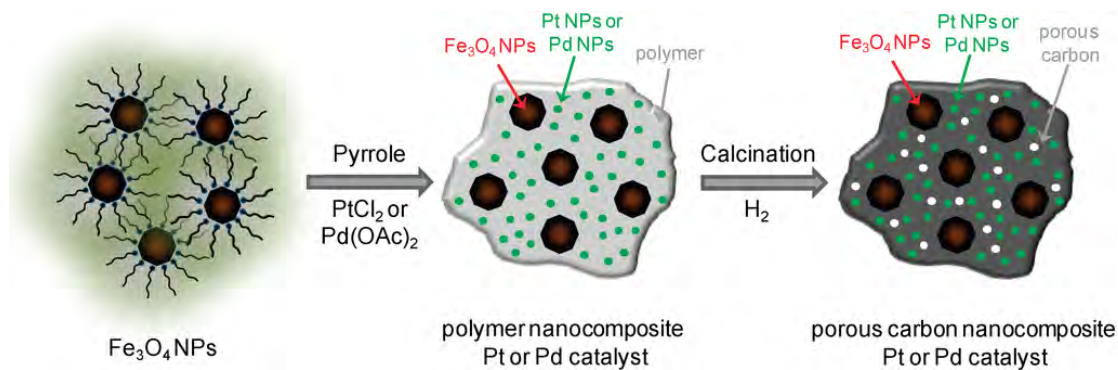


Figura 3.1.5. Schema di sintesi di una matrice porosa di carbonio contenente nanoparticelle magnetiche e nanoparticelle di catalizzatore a base Pt e Pd.

Sistemi di questo tipo possono essere utilizzati come *frameworks* per il supporto di altri tipi di catalizzatori [24].

Pertanto dalla letteratura è evidente come le attuali tecniche di sintesi e lo sviluppo della nanotecnologia permette rilevanti miglioramenti nella produzione di catalizzatori ad elevata efficienza con elevate precisione nella forma, dimensione e caratteristiche superficiali.

Ad esempio nelle strutture *core-shell* i catalizzatori sono protetti da una *shell* che isola le nanoparticelle di catalizzatore, e previene la loro migrazione e coalescenza durante le reazioni catalitiche. Nella Figura 3.1.6 è riportato un esempio di configurazione *core-shell* di un catalizzatore magnetico sintetizzato da Shokouhimehr et al.[25]. Il sistema sviluppato consiste in nanoparticelle di palladio fissate su un *layer* polimerico da utilizzare nell'ossidazione di alcool, nelle reazioni di *cross-coupling* di Suzuki e nella riduzione di nitroaromatici. La dispersione delle nanoparticelle nella matrice polimerica migliora l'attività catalitica e la stabilità del catalizzatore in condizioni di reazione estreme. Per lo scopo nanoparticelle di Fe_3O_4 sono state funzionalizzate con silice, sono state trattate termicamente e funzionalizzate con pirrolo. Il prodotto ottenuto è stato disperso in una soluzione di acetato di palladio e dopo 3 ore di reazione è stato recuperato il nanocatalizzatore magnetico di interesse.

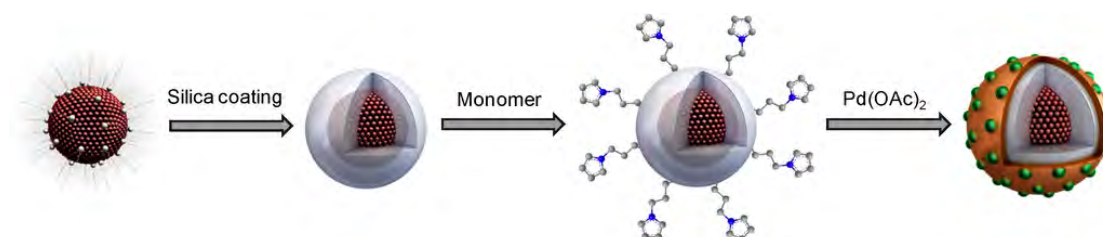


Figura 3.1.6. Rappresentazione schematica di un nanocatalizzatore a base Palladio su nanoparticelle di magnetite in configurazione *core-shell*.

Zang et al. [26] hanno disegnato e prodotto nuovi composti magnetici *core-shell* a base di ossidi di ferro e di strati di un polielettrolita anionico sul quale hanno fatto assorbire cationi di Zn e crescere un *framework* metallo organico (ZIF-8). Il prodotto ottenuto consiste in microsferiche cataliticamente attive che sono state utilizzate in un reattore magnetico in flusso (Figura 3.1.7).

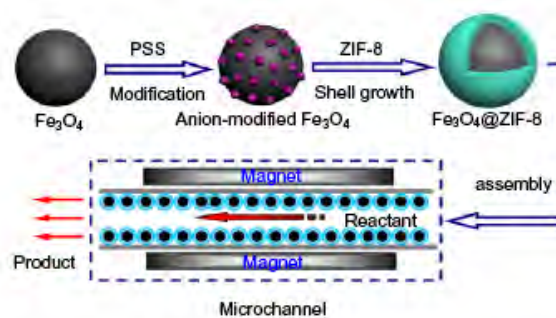


Figura 3.1.7. Rappresentazione schematica della preparazione del catalizzatore magnetico misto organico/inorganico e del suo utilizzo in reattore a flusso [26].

Altra possibile struttura è quella *yolk-shell* che consiste di un nucleo magnetico incapsulato in una capsula cava con una *shell* permeabile. Yao et al. [27] hanno sviluppato un metodo per produrre *yolk-shell* composti con un ossido di ferro magnetico e una *shell* di silice mesoporosa ancorando nanoparticelle di palladio sulla superficie interna del nanosistema. Il sistema sviluppato ha mostrato elevate attività, alta selettività e riciclabilità superando i limiti dei nanocatalizzatori convenzionali. Infatti la *shell* mesoporosa non solo permette una veloce diffusione dei reagenti e dei prodotti ma protegge anche le nanoparticelle dall'esposizione esterna e quindi dalla corrosione in soluzione. Il metodo di sintesi è schematizzato in Figura 3.1.8. In particolare nanoparticelle di magnetite porosa (Fe_3O_4) sono state sintetizzate per via liquida ad alta pressione e temperatura (sintesi solvotermica) utilizzando agenti precipitanti e molecole organiche quali modulanti di forma. Le nanoparticelle magnetiche sono state funzionalizzate con carbonio mediante sintesi idrotermica e quindi con nanoparticelle di Pd a partire da sali di palladio in presenza di agenti riducenti. Il nanocomposito ottenuto è stato disperso in una miscela di solventi contenente tensioattivi e ammoniaca e quindi è stato aggiunto ortosilicato tetraetile. Dopo riscaldamento a 600°C per 3 ore è stata ottenuta la struttura magnetica *yolk-shell*.

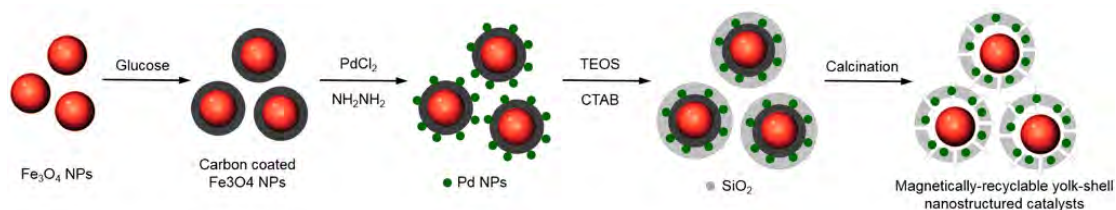


Figura 3.1.8. Procedura di sintesi sviluppata per un nanocomposito magnetico a struttura *yolk-shell*.

In letteratura sono riportati moltissimi altri esempi sullo sviluppo di sistemi magnetici che possono essere utilizzati come catalizzatori tal quali o come supporti per l'immobilizzazione di catalizzatori inorganici, organici e enzimatici [28]. Lo sviluppo di tali sistemi è in continua crescita ed ha un notevole impatto nell'implementazione di nuovi processi a migliorata sostenibilità energetico-ambientale.

3.2 Separazione magnetica

In ogni processo chimico produttivo la separazione dei prodotti dal solvente, dagli eventuali reagenti in eccesso, dal catalizzatore e/o dai possibili prodotti secondari della reazione costituisce uno stadio necessario e generalmente energivoro. In particolare in tutti i processi catalizzati, il recupero e riutilizzo del catalizzatore è fondamentale considerato l'elevato costo della maggior parte di questi materiali. Ancor più in reazioni in fase liquida (tipicamente la sintesi di molecole organiche nell'industria chimico-farmaceutica) l'applicazione di catalizzatori in fase omogenea è spesso contraddistinta, oltre che dai costi elevati dei materiali catalizzatori, dalla difficoltà dei processi di separazione e riciclo di questi ultimi. Pertanto a dispetto degli intrinseci vantaggi (solubili nel mezzo di reazione, maggiore attività e selettività) sono utilizzati in meno del 10% dei processi industriali rilevanti [13]. Per sopperire agli svantaggi della catalisi

omogenea si sta facendo ricorso sempre più spesso all'eterogeneizzazione di catalizzatori omogenei cioè la possibilità di legare il catalizzatore omogeneo a supporti solidi quali polimeri, silice, allumina, titania e altri ossidi metallici che possono essere recuperati mediante tecniche di separazione più convenzionali come filtrazioni e centrifugazioni. Tuttavia l'utilizzo di catalizzatori eterogenei pone problemi di trasferimento di massa all'interno dei pori del catalizzatore ed alla superficie della particella comportando una diminuzione dell'attività e della selettività. La nanostrutturazione dei supporti rappresenta un'efficiente soluzione per superare tali svantaggi ma introduce nuove problematiche associate al costo delle relative fasi di separazione. L'utilizzo di particelle aventi ad esempio un diametro inferiore a 100 nm (nanoparticelle) e quindi con elevate aree superficiali garantisce la presenza di molti siti cataliticamente attivi eliminando i limiti cinetici associati alla diffusione nei pori. Tuttavia le nanoparticelle sono difficili da separare mediante le tradizionali tecniche di filtrazione e richiedono metodi di separazione costosi e poco specifici quali ad esempio l'ultracentrifugazione e la nanofiltrazione. Questo svantaggio può essere superato utilizzando nanoparticelle magnetiche che possono essere rimosse in modo semplice ed efficiente (tipicamente >99%) dall'ambiente di reazione mediante l'applicazione di un campo magnetico esterno. Infatti, nel caso di sviluppo di separatori magnetici a magnete permanente, dopo l'iniziale costo d'investimento, i costi energetici relativi alla separazione sarebbero praticamente azzerati.

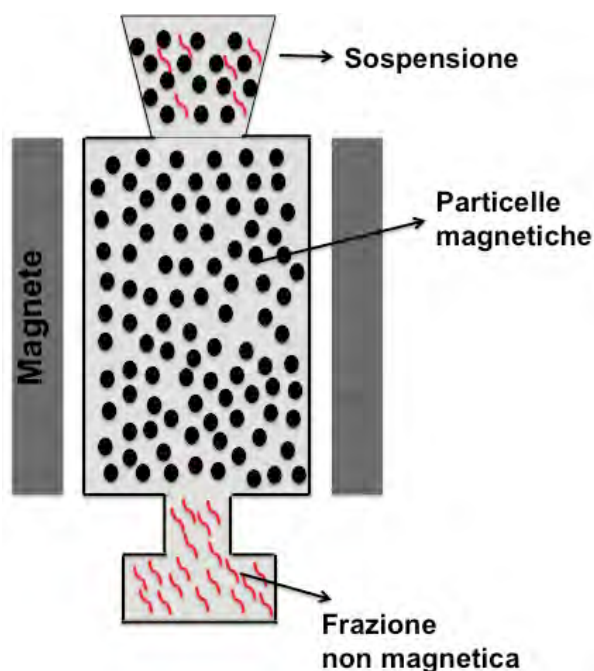


Figura 3.2.1. Separazione di catalizzatori magnetici mediante l'applicazione di un campo magnetico esterno.

Separatori a magneti permanenti, che non richiedono energia, su piccola scala trovano ampia applicazione nell'industria biotecnologica per purificare miscele complesse al fine di isolare proteine, separare cellule e biocatalizzatori [29].

A livello industriale, la separazione magnetica è da molti anni utilizzata nelle industrie alimentari, chimiche, plastiche e farmaceutiche. Generalmente, in tali ambiti, i separatori magnetici sono utilizzati nelle linee di processo in continuo per rimuovere impurezze magnetiche. I sistemi utilizzati sono ad elevati gradienti e funzionano come una colonna in un flusso continuo di processo. Gli elettromagneti generalmente richiesti per le applicazioni menzionate richiedono però energia. Questo ha rappresentato un limite alla diffusione di tale tecnologia su larga scala. In campo chimico industriale questo limite è superabile mediante l'utilizzo di magneti permanenti.

Qui di seguito sono descritti alcuni importanti esempi di modificazione di processi industriali mediante l'introduzione di separatori magnetici. Zong et al. [30] riportano ad esempio la modificazione del processo

industriale di idrogenazione dell'acido benzoico, un importante processo per la sintesi commerciale dell' ϵ -caprolattame mediante il processo Sni Viscosa. Nel lavoro è descritta l'introduzione di un promotore a base Ni e il riciclo di quest'ultimo mediante separatore magnetico. Con tali modifiche l'attività del catalizzatore Pd/C e l'economia del processo industriale sono state sostanzialmente migliorate.

In letteratura sono riportati molti esempi a supporto dell'applicabilità di nanoparticelle/nanocompositi superparamagnetici come catalizzatori e supporti di catalizzatori per diversi tipi di reazioni di elevato interesse industriale: 1) formazione di legami C-C; 2) reazioni di idrogenazione; 3) idroformilazioni; 4) Ossidazione ed epossidazione; 5) Organocatalisi; 6) catalisi enantioselettiva; 7) Reazioni acido-base; 8) altre reazioni (dealogenazioni, idrogenolisi di epossidi ecc..)[13, 31].

In tutti gli esempi riportati, le particelle utilizzabili ai fini della separazione magnetica devono avere specifiche proprietà:

- i. Devono essere superparamagnetiche. Infatti, mostrando coercitività e magnetizzazione residua nulle quando il campo è rimosso, non devono essere demagnetizzate prima del loro riutilizzo.
- ii. Per evitare fenomeni di aggregazione, che potrebbero vanificare l'importanza del comportamento superparamagnetico, le nanoparticelle devono essere opportunamente funzionalizzate.

Di seguito riportiamo alcuni esempi di catalizzatori magnetici per ogni classe di reazione:

Formazione di legami C-C. Le reazioni di coupling di Heck, Suzuki e Sonogashira sono reazioni molto studiate per la formazione di legami C-C. I relativi prodotti trovano applicazioni nella sintesi di prodotti naturali e composti bioattivi. La difficoltà nel riciclare e riutilizzare catalizzatori solubili a base di palladio è stata ampiamente superata in passato dall'eterogeneizzazione su vari supporti solidi. Come alternativa, Gao e collaboratori hanno immobilizzato complessi di palladio con ligandi a base di carbeni N-Eterociclici sulla superficie di nanoparticelle magnetiche per generare catalizzatori di complessi di Pd supportati su ossidi di ferro per reazioni di cross-coupling di Suzuki, Heck e Sonogashira. Per la sintesi del catalizzatore magnetico, 1-methylimidazole è stato legato alla superficie di nanoparticelle di ossido di ferro e una successiva deprotonazione del gruppo imidazolico con Pd(OAc)₂ in presenza di Na₂CO₃ ha prodotto il complesso di palladio (NHC-Pd) (Figura 3.2.2).

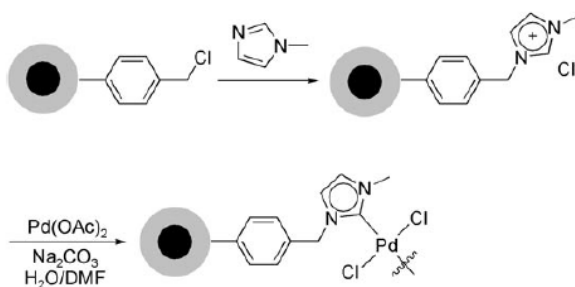


Figura 3.2.2. Sintesi di complessi NHC-Pd immobilizzati su nanoparticelle di ossido di ferro e utilizzati come catalizzatori per reazioni di *cross-coupling*.

Il catalizzatore sviluppato ha mostrato alte rese di conversione nelle reazioni descritte in precedenza e riassunte schematicamente in Figura 3.2.3.

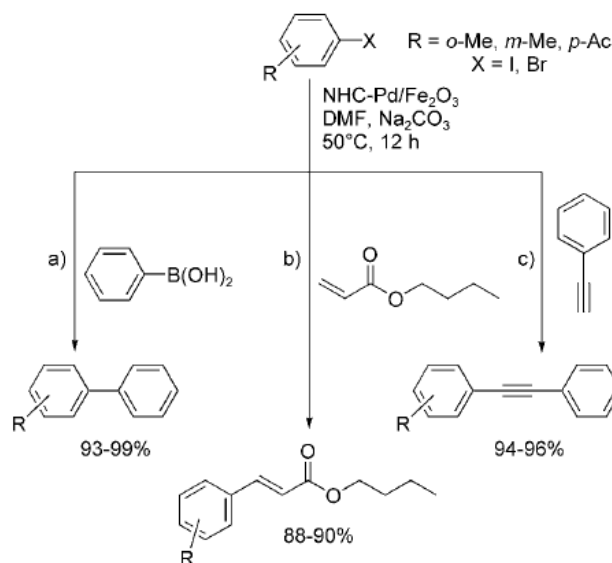


Figura 3.2.3. Attività catalitica del sistema NHC-Pd/ossido di ferro nelle reazioni di Suzuki (a), Heck (b) e Sonogashira (c).

L'utilizzo di tali catalizzatori, grazie a un più facile accesso dei reagenti ai siti attivi rispetto ai catalizzatori eterogenei convenzionali, ha migliorato l'attività catalitica e facilitato la separazione mediante magnetofiltrazione con un potenziale abbattimento dei costi energetici associati alle fasi di separazione e recupero.

Idrogenazioni. L'idrogenazione di alchini o alcheni catalizzata da metalli di transizione e l'idrogenazione dei chetoni sono reazioni organiche di rilevante importanza a causa delle loro numerose applicazioni nella sintesi di prodotti della chimica fine. Generalmente queste reazioni sono catalizzate da metalli nobili. Nanoparticelle di questi metalli sono state immobilizzate su supporti con alte aree specifiche superficiali in modo da poter essere riciclati e riutilizzati. Tuttavia il *coating* di metalli nobili sulla superficie di nanoparticelle metalliche è abbastanza difficile. Pertanto di recente sono state sviluppate nanoparticelle bimetalliche core-shell.

Ad esempio Jun et al. [32] hanno dimostrato questo approccio per la sintesi di core-shell Co@Pt nanoparticelle ottenute da reazioni di transmetallazione tra Pt(hfac)₂ (hfac: hexafluoroacetylacetonate) e nanoparticelle di cobalto e hanno investigato l'attività catalitica della shell di platino in diverse reazioni di idrogenazione. Gli autori hanno dimostrato una migliore attività (100% di idrogenazione di diversi substrati stirene, nitrobenzene in condizioni blande di reazione), una maggiore durata del catalizzatore e ovviamente un riciclo più facile grazie alla caratteristica magnetica del core. Nanoparticelle magnetiche funzionalizzate con ammine e tioli sono state utilizzate anche per la stabilizzazione di Pd, Ru, e Ni [33].

Idroformilazioni. Le idroformilazioni, ovvero la conversione di olefine in aldeidi, attraverso l'addizione di CO e H₂, rappresentano una delle più importanti trasformazioni sintetiche sviluppate nel ventesimo secolo con applicazioni industriale su larga scala. La quantità di prodotti di idroformilazione per anno ne riflette l'importanza, infatti le aldeidi sono importanti intermedi nella sintesi di plasticizzanti e detergenti. Da qui l'interesse della ricerca per lo sviluppo di soluzioni che garantiscano un'attività ottimale dei costosi catalizzatori utilizzati e un'efficiente e facile separazione per il loro riutilizzo [31].

In letteratura sono riportati molti esempi a riguardo. Yoon et al. [34] hanno legato complessi del rodio su nanoparticelle magnetiche a base di CoFe₂O₄ e ne hanno testato l'attività catalitica per l'idroformilazione di olefine. I sistemi sviluppati, in modo analogo ai corrispondenti sistemi omogenei, hanno mostrato un'alta attività catalitica e un'eccellente regioselettività, insieme al vantaggio di un loro più semplice recupero e riutilizzo grazie al supporto magnetico.

Ossidazioni e epossidazioni. L'ossidazione di alcoli e olefine è importante nella produzione di *fine chemicals*. Mizuno e al. hanno sviluppato un catalizzatore eterogeneo a base di idrossido di rutenio $\text{Ru}(\text{OH})_x$ supportato su ferriti magnetiche. Questo sistema è risultato attivo nel catalizzare l'ossidazione aerobica degli alcoli ad ammine come anche la riduzione dei composti carbonilici a alcoli. Questi sistemi hanno mostrato attività catalitica su un ampio range di substrati inclusi aromatici, alifatici e molecole eterocicliche in buone rese e senza richiedere aggiunta di additivi e/o mediatori. Cosa importante, l'isolamento dei prodotti è stato facilmente ottenuto utilizzando un campo magnetico esterno e il catalizzatore recuperato è stato riutilizzato più volte senza significative perdite nelle performance catalitiche.

Riguardo le epossidazioni, gli epossidi, per esempio, ossidi di etilene e propilene, sono importanti intermedi nella produzione industriale di vari *chemicals*. Considerando l'importanza economica di questi prodotti c'è molta attenzione nel mettere a punto processi di produzione sostenibili. A questo riguardo, Thiel e collaboratori [35] hanno dimostrato che nanocatalizzatori ibridi organici-inorganici supportati su nanoparticelle magnetiche sono risultati efficienti catalizzatori nell'epossidazione selettiva di olefine. Studi di riciclo hanno mostrato che i catalizzatori possono essere facilmente recuperati e riutilizzati senza una significativa perdita di attività.

Organocatalisi. L'organocatalisi, ovvero la catalisi di reazioni che utilizzano molecole organiche prive di metalli quali catalizzatori, recentemente ha ricevuto molta attenzione e un ampio *range* di reazioni ha beneficiato degli sviluppi in tale area. L'immobilizzazione di molecole organiche su nanoparticelle solide permette di colmare il divario fra la catalisi omogenea e quella eterogenea, di gran lunga preferita in ambito industriale grazie alla maggior facilità con cui il catalizzatore è separabile dall'ambiente di reazione per poter essere poi riciclato. La possibilità di legare la molecola organica ad un substrato magnetico come abbiamo visto rende la procedura di recupero ancora più semplice e più efficiente da un punto di vista energetico. Il primo nano-organocatalizzatore separabile magneticamente è stato sviluppato da Polshettiwar [31] utilizzando glutazione, un tripeptide con proprietà antiossidanti (Figura 3.2.4). Questo sistema ha mostrato una rilevante efficienza nella sintesi di una serie di pirroli e grazie alle proprietà magnetiche del supporto, è stato possibile recuperare facilmente il catalizzatore mediante un campo magnetico esterno.

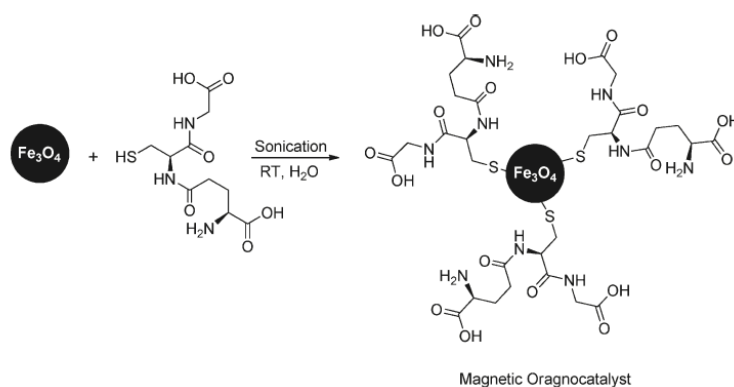


Figura 3.2.4. Sintesi un catalizzatore a base di glutazione (attivo nelle reazioni di sintesi di pirroli) separabile magneticamente.

Altri esempi di eterogeneizzazione di catalizzatori omogenei utilizzando materiali magnetici come supporto riguardano l'ossidazione selettiva di alcoli primari e secondari e la catalisi di reazioni di scambio di alogeno [31,13].

Reazioni acido-base. Jones e collaboratori hanno riportato la prima sintesi di catalizzatori acido-base supportati su nanoparticelle magnetiche applicati a diverse trasformazioni catalitiche. Polshettiwar e Varma hanno utilizzato idrossido di rutenio supportato su nanoparticelle magnetiche per l'idrolisi di nitrile,

un efficiente metodo per la sintesi di ammidi e molto utilizzato per applicazioni chimiche e farmaceutiche [31].

Altre reazioni. Oltre ai tipici processi catalitici descritti sopra, i materiali recuperabili per via magnetica sono stati descritti come capaci di catalizzare un ampio *range* di reazioni. Infatti, grazie alle loro proprietà chimico-fisiche, le nanoparticelle magnetiche possono essere funzionalizzate con vari gruppi funzionali e quindi si possono generare diversi tipi di siti catalitici che possono essere utilizzati in varie reazioni. A titolo di esempio sono riportate applicazioni per la de-alogenazione di aromatici [36], per reazioni di polimerizzazione radicaliche [37].

Altro importante vantaggio della separazione magnetica è la possibilità di separare i diversi catalizzatori presenti in reazioni a cascata e multi-stadio condotte all'interno dello stesso reattore [13].

In questo ambito, diversi esempi sono riportati sui processi di separazione meccanica effettuati in letti magneticamente fluidizzati [38]. Il letto fluidizzato è sempre stato riconosciuto come una tecnica che può essere utilizzata per la separazione di particelle in funzione della dimensione e della densità. Poiché il campo magnetico trattiene le particelle magnetiche ma non può influenzare il movimento di quelle non magnetiche, se la miscela è sotto fluidizzazione, i componenti non magnetici più leggeri saranno trasportati nella parte superiore del letto mentre quelli magnetici saranno separati nella parte inferiore. Questo principio base è implementato e sviluppato in varie configurazioni di fluidizzazione assistita magneticamente. Utilizzando tale principio Andreas et al. [39] hanno riportato la separazione di Fe, Cr e Ca da limonite e la purificazione di minerali.

La letteratura riportata evidenzia le potenzialità della separazione magneticamente e i limiti, relativi soprattutto a problemi di scale-up [40]. Il design di magneti permanenti in grado di generare forti campi insieme alla ricerca su nuovi materiali magnetici rappresentano un fattore chiave per l'ulteriore sviluppo di tale tecnologia e la sua diffusione su larga scala.

3.3 Reattori magneticamente stabilizzati

Un letto si dice fluidizzato quando un fluido, solitamente un gas, fluisce verticalmente attraverso un letto di particelle solide di dimensioni opportune a una velocità sufficiente a sostenerle superando l'influenza della forza di gravità e impartendo una turbolenza simile a quella di liquidi bollenti. La velocità del fluido deve essere tale da sospendere il letto in maniera uniforme senza portare via il solido dal reattore che lo contiene. Durante la fluidizzazione del letto si realizza un contatto eccellente fra le particelle di solido e il mezzo gassoso fluidizzante che si traduce in un incremento del trasferimento di massa e di calore rispetto ai letti fissi decretandone il successo in molti tipi di processi industriali, dai semplici trattamenti termici (quali l'essiccamento) ai processi catalitici, nonostante i costi maggiori associati alla movimentazione di gas e ad una reattoristica generalmente più complessa se paragonata ai letti fissi. I reattori a letto fluidizzato hanno però dei limiti intrinseci quali la quantità di fluido che può passare attraverso il letto senza comprometterne il funzionamento, ad esempio la perdita di reattivo/catalizzatore per trascinamento pneumatico, la formazione di bolle e l'attrito fra particelle solide e pareti del reattore causato da un'elevata turbolenza (fenomeni di *slugging* che polverizzano il solido deattivandolo). Per sopperire a tali inconvenienti sono stati sviluppati procedure e sistemi, quali deflettori, piatti di distribuzione di gas, vibrazioni meccaniche, utilizzo di particelle con dimensioni non uniformi, che tuttavia non risolvono appieno le problematiche.

L'applicazione di un campo magnetico [41] si configura come una soluzione efficace ed efficiente nel raggiungimento di una fluidizzazione omogenea dei letti catalitici. Infatti, la presenza di un campo magnetico uniforme orientato parallelamente al flusso del fluido sostiene e stabilizza particelle solide magnetizzabili limitando fortemente l'instabilità idrodinamica del reattore (formazione di bolle e moto

turbolento). Nella maggior parte delle applicazioni la *driving force* per il regime fluidizzato resta il fluido che attraversa il letto solido ed il campo agisce come stabilizzatore. In questo modo è possibile operare in condizioni tali da non avere fluttuazioni di pressione, evitando circolazione del solido e presenza di bolle causate dalla turbolenza, operando con velocità di gas superiori a quelle generalmente utilizzate nell'usuale fluidizzazione dei letti (Figura 3.3.1.). Di fatto il letto fluidizzato magneticamente ha l'apparenza di un letto fisso espanso, combinando in questo modo i vantaggi dei letti fissi (ad esempio la facilità di operazione e il confinamento del catalizzatore all'interno del reattore) e dei letti fluidizzati (bassa caduta di pressione, elevato trasferimento di massa e di calore).

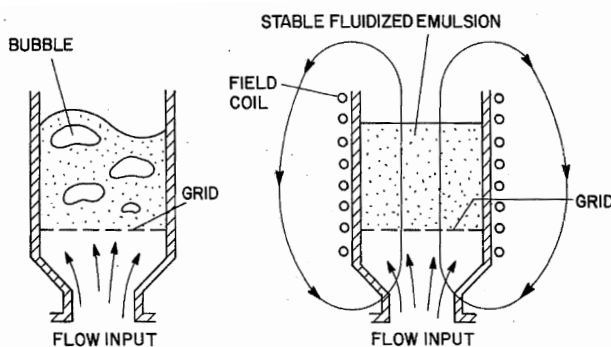


Figura 3.3.1. Due schemi di reattori fluidizzati a confronto. A sinistra un reattore fluidizzato convenzionale dove si evidenzia la presenza di bolle all'interno del letto quale svantaggio tecnologico. A destra la fluidizzazione è resa stabile dall'applicazione di un campo magnetico.

Nei reattori fluidizzati stabilizzati magneticamente (RSM) le particelle ferromagnetiche sono sottoposte ad un campo magnetico spazialmente uniforme, invariante nel tempo, diretto assialmente rispetto al flusso. A seconda dell'intensità del campo magnetico applicato e della velocità del fluido si osservano tre regimi di funzionamento [42,43]: il regime "*scattered particulate*", il regime "*chain*" e quello di "condensazione magnetica", riportati in Figura 3.3.2. .

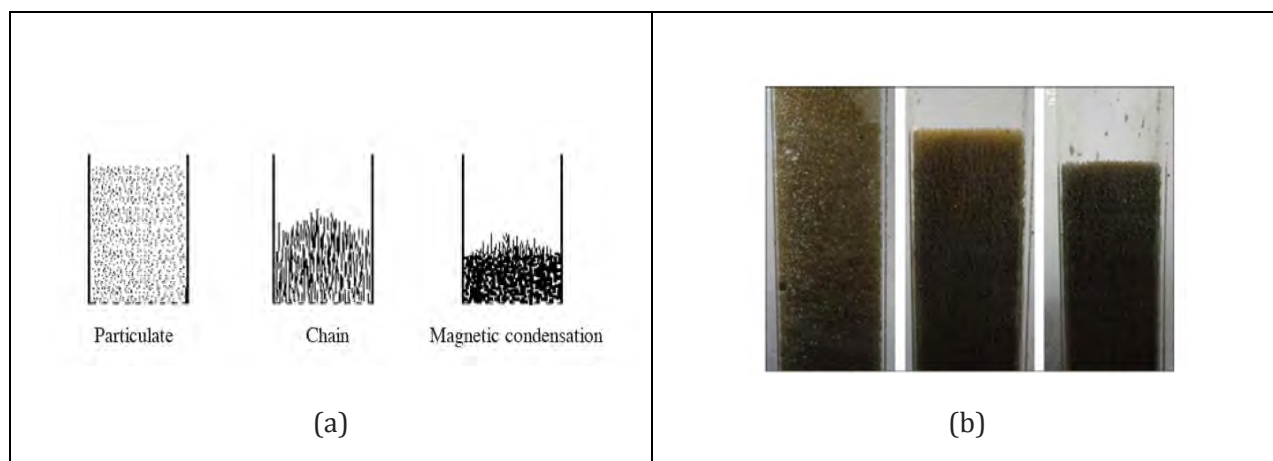


Figura 3.3.2. Strutture che può assumere un letto fluidizzato magneticamente a seconda dell'intensità del campo applicato e della velocità del fluido [43]. In (b) le tre strutture osservate sperimentalmente. Nell'esempio riportato la forza del campo magnetico è zero (regime fluidizzato non stabilizzato), 30kA/m (regime *chain*) e 50kA/m (regime condensato). La LHSV (*liquid hourly space velocity*, ovvero il rapporto fra il flusso di reagente, in questo caso un liquido, e volume del reattore/catalizzatore), è $1h^{-1}$.

Sotto l'influenza di un campo magnetico debole le particelle di catalizzatore si muovono liberamente (regime particolato). All'aumentare del campo magnetico le particelle coalescono e formano delle catene orientate lungo la direzione del campo magnetico. Quando il campo magnetico diviene ancora più intenso l'intero letto si aggrega, perdendo la fluidizzazione. Nei primi due casi la dimensione del letto diminuisce all'aumentare del campo mentre nel terzo caso le dimensioni rimangono costanti. Quando il letto opera in regime "particolato" si possono osservare fenomeni di rimescolamento e trascinamento mentre quando opera in regime di condensazione la superficie del catalizzatore diviene scarsamente accessibile riportando il reattore a condizioni simili a quelle di un letto fisso. Pertanto il regime ottimale di funzionamento è quello "chain" in cui il letto è stabile e mostra un grado di vuoto uniforme. Tale regime si ottiene regolando opportunamente l'intensità del campo magnetico e la velocità del fluido. Nella figura seguente si riporta un digramma di stato, misurato sperimentalmente, che caratterizza un letto solido/liquido fluidizzato stabilizzato magneticamente al variare dell'intensità del campo [44] all'interno di un reattore cilindrico. Tali diagrammi sono generalmente il punto di partenza per l'ottimizzazione delle condizioni idrodinamiche del reattore e sono realizzati studiando le condizioni specifiche dei singoli processi. Esistono alcune *review* che raccolgono i risultati di diversi studi sperimentali relativi allo studio del trasferimento di calore [45] e di massa [43] in reattori magneticamente stabilizzati solido-gas e solido-liquido.

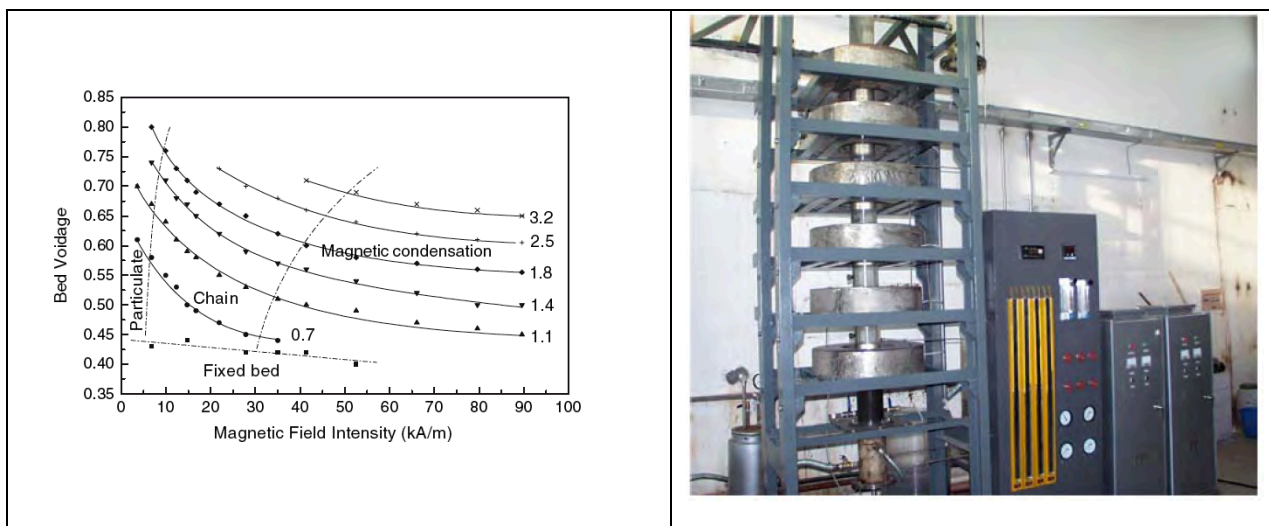


Figura 3.3.3 Diagramma di fase per operare il letto magneticamente stabilizzato: dipendenza della frazione di vuoto del letto dall'intensità di campo magnetico e della velocità del fluido ($1.1-3.2 \cdot 10^{-2}$ m/s). Il reattore (diametro 140 mm, altezza 2 m, sei spire magnetiche) è freddo ed è stato realizzato per studiare le proprietà idrodinamiche e le condizioni ottimali di fluidizzazione dei letti magnetici utilizzando un catalizzatore solido con quattro diversi *grain size* (30–70 mm, 70–125 mm, 125–180 mm e 180–400 mm). Dallo studio citato emerge che condizione necessaria per uno scale-up commerciale dei reattori fluidizzati magneticamente è la possibilità di realizzare un campo magnetico uniforme [44].

Un risultato saliente della stabilizzazione magnetica dei reattori fluidizzati è che le velocità effettive del fluido sono generalmente del 20% superiori a quelle utilizzate per un letto fluidizzato [46]. In alcuni casi è stato possibile operare i reattori magneticamente stabilizzati con velocità di gas fino a 30-40% superiori che in assenza di campo ottenendo la stessa espansione del letto e senza trasporto di particelle fuori dal letto con conseguente considerevole intensificazione dei processi [46].

Le prime ricerche pionieristiche sulla stabilizzazione dei letti fluidizzati sono state condotte nel blocco Sovietico all'inizio degli anni sessanta, in particolare da Filippov (Latvian Academy of Sciences, Riga, Lettonia) e dal gruppo di Ivanov (University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria). Dopo diversi anni di esperimenti scala-laboratorio il lavoro di Ivanov si è concentrato sulla realizzazione e l'esercizio di un impianto pilota (Dimitrovgrad) per la sintesi dell'ammoniaca nel periodo che va dal 1974 al 1987. I primi esperimenti erano volti al confinamento magnetico del catalizzatore per impedirne la

fuoriuscita dal reattore più che alla sua fluidizzazione assistita da campo magnetico, in seguito furono provate differenti configurazioni di reattore. Sfortunatamente la scelta di posizionare i solenoidi all'interno del reattore, sottoponendoli a condizioni ardue (alta temperatura e pressione) e causandone una breve vita, portò ad un abbandono della tecnologia [43].

Da un'analisi della letteratura brevettuale [47,48,49,50,51,52,53] si evince che la ricerca tecnologica sulla stabilizzazione magnetica dei letti fluidizzati è fiorita intorno alla fine degli anni settanta/inizio anni ottanta, portata avanti dalla Exxon Corporation mediante un programma scientifico metodico, che ha prodotto innovazione soprattutto nel design dei reattori. Riassumendo i principali risultati degni di nota: i ricercatori della Exxon hanno dimostrato che: i) è necessario un campo magnetico uniforme per assicurare un adeguato contatto fluido-solido nel letto; ii) il sistema magnetico deve essere posto all'esterno del reattore sia ai fini dell'ottenimento di un campo uniforme sia per permettere ai solenoidi di lavorare in condizioni ambiente; iii) è necessario studiare il sistema letto/campo magnetico/flusso indipendentemente dal particolare processo termico per avere informazioni (diagrammi di stato) della fluidodinamica del sistema in modo da poter ottimizzare l'ingegneria del reattore.

Exxon inoltre per la prima volta ha posto l'accento sui materiali magnetici (catalizzatori o supportati) utilizzati in questo tipo di reattori arrivando a definirne e progettarne il design specifico [50]. Nonostante tutta una serie di successi non si è giunti all'implementazione dei reattori ai fini commerciali e nel 1990 Exxon ha chiuso il programma di sviluppo. Una *review* dei risultati salienti del progetto si trova in [54].

Uno dei motivi per cui la tecnologia della stabilizzazione magnetica dei reattori fluidizzati ha subito un calo di interesse alla fine degli anni ottanta è legato ai costi alti originati da materiali ancora poco performanti. Infatti, nonostante i reattori magneticamente stabilizzati abbiano dimostrato indubbi vantaggi in un ampio numero di processi, il loro utilizzo non si è affermato a livello commerciale per motivi economici. L'ottenimento di un campo magnetico stabile e uniforme si è rivelato energeticamente costoso, anche nel caso di catalizzatori con buone proprietà magnetiche (per i quali le proiezioni economiche erano favorevoli) poiché l'attività magnetica del catalizzatore nel tempo tende a diminuire soprattutto a causa di shock termici con conseguente demagnetizzazione del materiale da sospendere. Inoltre i materiali compositi (qualora il catalizzatore di processo non sia ferromagnetico è necessario supportarlo su materiale ferromagnetico) si sono rivelati più difficili da magnetizzare di quanto fosse previsto. Di conseguenza i campi magnetici da applicare per ottenere la magnetizzazione desiderata sono risultati essere considerevolmente più alti dell'atteso.

La ricerca nel campo dei materiali negli ultimi decenni ha compiuto notevoli passi avanti nell'ottenimento di particelle di diverse forme, morfologia, composizione e dimensioni controllabili e di materiali compositi con caratteristiche magnetiche e stabilità ben superiori al passato [55, 56, 57]. La produzione di nanocatalizzatori ingegnerizzati ha fatto sì che l'interesse intorno all'argomento sia rinato, soprattutto in campo petrolchimico, ed abbia portato alla realizzazione di impianti commerciali. In particolare in Cina il *Research Institute of Petroleum Processing* (RIPP) della SINOPEC ha lavorato attivamente ad un programma di sostenibilità energetica e ambientale rivolto alla produzione del caprolattame (intermedio alla base della produzione di varie poliammidi, tra cui il nylon). Utilizzando l'eccellente attività catalitica del nichel nelle reazioni di idrogenazione e le sue proprietà magnetiche, è stato sviluppato un catalizzatore a base di una lega di nichel amorfa particolarmente performante in grado di operare in letti magnetici a basse temperature. Tale catalizzatore costituisce il cuore di un reattore stabilizzato magneticamente (RSM) per l'*hydrorefining* (purificazione) del caprolattame [44, 58]. L'applicazione di tale tecnologia in un impianto pilota ha prodotto un'intensificazione di processo che ha portato alla riduzione della temperatura di reazione e del volume del reattore, ad una riduzione del 60% del consumo di catalizzatore e aumento di 20 volte dell'efficienza della reazione di idrogenazione se paragonata allo stato dell'arte. Dal 2003 Sinopec ha installato cinque impianti industriali da 200-400kt/anno realizzati con tecnologia RSM (Figura 3.3.4). Basandosi sui risultati dell'applicazione commerciale l'investimento per la produzione del caprolattame è diminuito del 70%, i costi di operazione sono scesi del 10% senza generazione di scarti di produzione. Grazie a questi risultati la Cina è passata velocemente da importatore a primo produttore mondiale di caprolattame [59,60].



Figura 3.3.4. Due reattori industriali magneticamente stabilizzati per la purificazione (*hydrorefining*) del caprolattame: 200 kt/anno (a sinistra) e 300kt/anno (a destra).

La realizzazione degli impianti commerciali ha ridato vita ad una moltitudine di attività di ricerca che ruotano intorno alla applicazione della tecnologia di fluidizzazione magnetica per un elevato numero di processi industriali, dalla sintesi di biodiesel [61], all'idrogenazione di composti aromatici [62, 63], all'idrogenazione selettiva di acetilene [64], all'oligomerizzazione selettiva delle olefine [65], all'eterificazione delle benzine leggere [66], alla metanazione di CO per la purificazione dell'idrogeno prodotto da *reforming* di gas naturale [67, 68, 69].

Qui di seguito segnaliamo quelli più interessanti in vista di una loro futura applicazione industriale volta al risparmio energetico.

Metanazione del CO nel processo di purificazione dell'idrogeno: la quasi totalità dell'idrogeno prodotto al mondo per scopi industriali si ottiene dal *reforming* di idrocarburi. In questo processo inevitabilmente una piccola quantità di CO (0.2-0.4%) rimane nel flusso di idrogeno prodotto e deve essere abbattuto per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori nei processi a valle. L'attuale tecnologia prevede la rimozione del CO attraverso il processo di metanazione (trasformazione del CO in CH₄) utilizzando catalizzatori a base di nichel in letto fisso riscaldati alla temperatura di circa 300°C e con basse velocità del gas. L'utilizzo di reattori fluidizzati magneticamente stabilizzati in questo processo ha ridotto di 100°C la temperatura di reazione con un incremento della velocità del gas di otto volte [67, 42, 69]. Nella seguente tabella sono paragonati i parametri di processo in reattori convenzionali e fluidizzati stabilizzati magneticamente.

Tabella 3.1. Paragone fra le performances di reattori a letto fisso e Reattore Stabilizzato Magneticamente per il processo di metanazione [70].

	Industria petrolchimica X	Industria petrolchimica Y	Processo in reattore stabilizzato magneticamente
Catalizzatore	Ni/Al ₂ O ₃	Ni-Co/ Al ₂ O ₃	Ni amorfo
Temperatura (°C)	280	260-285	160
Pressione (MPa)	3.1	2.9	3.0
GHSV(h⁻¹)*	6500	6500	50000
Concentrazione CO nel feed (ppm)	4700	2600	2000-2500
Concentrazione CO in uscita (ppm)	<3	<10	<1

*Gas hourly space velocity: indica il rapporto fra la portata volumetrica del gas in ingresso al reattore ed il volume del letto catalitico.

La tabella evidenzia come l'utilizzo della tecnologia innovativa (RMS) produca un abbassamento della temperatura operativa e l'intensificazione del processo (7 volte) con vantaggi significativi in termini di efficientamento energetico.

Idrogenazione selettiva dell'acetilene nei processi di purificazione dell'etilene: impurezze di acetilene (0.3-3%) presenti nella frazione di etilene che deriva dal cracking degli idrocarburi sono sufficienti ad avvelenare i catalizzatori dei processi di polimerizzazione. Pertanto prima di essere inviato ai reattori di polimerizzazione l'etilene viene sottoposto a processi di purificazione, tipicamente l'idrogenazione selettiva dell'acetilene. La selettività del processo d'idrogenazione dell'acetilene è condizionata dai trasferimenti di massa e calore all'interno del reattore perciò la fluidizzazione magnetica si configura come un'ottima risposta alle problematiche del processo. Utilizzando un catalizzatore tipico delle reazioni di idrogenazione (Pd/Al₂O₃) supportato su un core magnetico (NiFe₂O₄) in un reattore RSM si è visto che la conversione dell'acetilene può essere mantenuta pari al 100% fino a velocità del gas (GHSV-Gas Hourly Space Velocity) pari 12000h⁻¹, con una selettività verso l'etilene dell'84%, valori da confrontare con quelli di un convenzionale reattore a letto fisso che utilizza catalizzatore commerciale (36% e 63%) [42,64].

Eterificazione delle benzine leggere prodotte per Cracking Catalitico Fluidizzato (FCC): in questo esempio la tecnologia dei reattori magneticamente stabilizzati è applicata a uno dei processi più importanti dell'industria petrolchimica. Le olefine costituiscono circa il 40-60% delle benzine leggere prodotte per cracking catalitico. Circa la metà sono terziarie, principalmente C5-C6, e sono sottoposte a un processo di eterificazione, generalmente con metanolo, per migliorare la qualità del prodotto. Attualmente, il processo avviene in reattori a letto fisso che utilizzano delle resine acide quali catalizzatori. In generale il processo commerciale è complicato con costi elevati sia di realizzazione che di funzionamento dell'impianto. Recentemente è stato ideato e sviluppato un nuovo catalizzatore, una resina acida (poly(stirene-divinilbenzene)solfonato) caricata con nanoparticelle di magnetite, ed è stato studiato sperimentalmente il suo utilizzo all'interno di reattori magneticamente stabilizzati. La performance del catalizzatore all'interno dei RSM è superiore a quella in letto fisso in condizioni operative identiche (rapporto MeOH/olefine terziarie, pressione, temperatura, velocità del liquido). La resa del processo è sempre superiore (in alcune condizioni operative è addirittura tripla) e meno sensibile al variare dei parametri di processo. Inoltre questo tipo di reattore permette il caricamento e scaricamento del catalizzatore senza dover interrompere la produzione candidandosi a rendere il processo industriale più semplice, sostenibile per l'ambiente ed economico [66].

Oligomerizzazione delle olefine: la produzione di diesel pulito, libero da zolfo e composti aromatici mediante l'oligomerizzazione delle olefine è un metodo molto promettente. Si tratta di un processo catalitico che permette di convertire olefine leggere (C3-C6) a gasolio e diesel. Recentemente è stata dimostrata la possibilità di implementare questo processo in un reattore magneticamente stabilizzato che fa uso di Ni/g-Al₂O₃/Fe₃O₄ quale catalizzatore magnetico e benzine leggere (provenienti da cracking catalitico fluidizzato-FCC) quale materia prima in ingresso. I risultati della sperimentazione sono stati messi a confronto con l'operatività di un reattore letto fisso dimostrando un'intensificazione del processo di produzione qualora si utilizzi un reattore fluidizzato stabilizzato magneticamente [65].

Produzione di Biodiesel: il biodiesel deriva dalla reazione di transesterificazione di triacilgliceroli (di origine naturale) con il metanolo. La produzione di diesel da biomassa attualmente è considerata un *hot-topic*. Infatti, il *Chinese National Energy Administration* ha varato un programma nazionale sulla produzione di energia da biomasse per il quale si prevede di raggiungere un consumo di biodiesel di 12 milioni di tonnellate entro il 2020 e il Dipartimento per l'Agricoltura americano ha finanziato un programma grazie al quale si vuole arrivare a produrre il 20% del carburante per trasporto dalle biomasse entro il 2030 [71]. La reazione di transesterificazione può essere catalizzata sia chimicamente che enzimicamente. Quest'ultima è di gran lunga preferibile ma al momento il suo utilizzo è stato limitato a causa della scarsa stabilità nel tempo dell'enzima e dalla sua difficoltà di recupero e riciclo dall'ambiente di reazione. Tali problemi possono essere superati immobilizzando l'enzima su un substrato solido, in particolare magnetico (la lipasi viene immobilizzata su microsferi di Fe₃O₄ ricoperte di chitosano). L'utilizzo del catalizzatore supportato in reattori fluidizzati stabilizzati magneticamente ha dimostrato una resa migliore della reazione di transesterificazione ed una stabilità del catalizzatore migliore rispetto ai letti fluidizzati, nonché una maggior facilità nel recupero [61].

Il cuore dei reattori fluidizzati stabilizzati magneticamente è il materiale magnetico. Che sia esso stesso il catalizzatore del processo o funga da supporto per i catalizzatori (generalmente metalli preziosi o enzimi) le sue proprietà chimiche, fisiche, morfologiche e magnetiche influenzano il comportamento del reattore e ne determinano la funzionalità. Queste proprietà non sempre si combinano in modo favorevole. A titolo di esempio, i materiali magnetici di base quali Fe, Ni, Co e Fe₃O₄ con proprietà ottimizzate per la fluidizzazione magnetica (elevata magnetizzazione) spesso esibiscono una bassa capacità di assorbimento in quanto particelle microcristalline hanno una bassa superficie specifica, al contrario gli stessi materiali in forma di nanoparticelle attive nei processi catalitici mostrano proprietà magnetiche non sempre all'altezza delle aspettative, specie se fungono da supporto (il rivestimento esterno del cuore magnetico ne abbassa la magnetizzazione).

Ciò che emerge dallo studio dello stato dell'arte è che per sviluppare con successo un reattore fluidizzato stabilizzato magneticamente è necessario, partendo dalla chimica di processo, sviluppare un letto catalitico *tailored*. Infatti, se in alcuni casi limitati non si è dovuto provvedere allo sviluppo di nuovi materiali dimostrando che l'utilizzo di materiali commerciali era efficace (è sufficiente stabilire il contenuto ottimale di fase magnetica per assicurare la stabilità del letto in regime *chain*) in generale è necessario un accurato studio delle proprietà del letto catalitico e lo sviluppo di materiali magnetici specifici, anche in forma composita (con una fase catalitica attiva e una magnetica). Questi ultimi sono costituiti o da una struttura porosa (per esempio zeoliti o materiali polimerici) progettata e sintetizzata appositamente che inglobi particelle magnetiche oppure da materiali magnetici funzionalizzati superficialmente.

L'applicabilità di questa classe di reattori è stata dimostrata con successo per processi operativi nelle medio-basse temperature T<350°C evidenziando notevoli vantaggi in termini di efficientamento del processo produttivo. L'implementazione della tecnologia a processi a più alta temperatura presenta difficoltà correlate alla scelta dei materiali magnetici da utilizzare come catalizzatori e all'accoppiamento dell'impiantistica tradizionale con i sistemi di sospensione magnetica. Pertanto il trasferimento dei risultati ottenuti per le medio basse temperature non è immediato e si rende necessaria la valutazione di un effettiva convenienza in termini di efficienza energetica.

3.4 Catalisi magnetica per Induzione

Nell'industria chimica la maggior parte dell'energia è utilizzata in fornaci, caldaie e bagni riscaldanti a circolazione. Infatti, la sintesi di molecole è condotta, ove necessario, applicando un riscaldamento con una sorgente esterna di calore. Questi sono metodi lenti e inefficienti per trasferire energia al reattore poiché dipendono dalla conduttività termica dei materiali, dall'idrodinamica dei reattori, etc.

A titolo di esempio riportiamo in tabella il trasferimento di potenza relativo a vari processi di riscaldamento [72], dal quale si evince come l'induzione magnetica sia di gran lunga il più efficace.

Tabella 3.2. Trasmissione di potenza per diversi metodi di riscaldamento.

Riscaldamento	Trasmissione di potenza (W/cm ²)
Convezione	0.5
Irraggiamento	8
Conduzione	20
Fiamma	1000
Induzione	30000

Il riscaldamento a induzione è una tecnica nota che trova numerose applicazioni industriali in particolare nei processi di saldatura, incollaggio, trattamenti termici in generale, laddove sono coinvolti materiali conduttori. La conversione di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica in calore per mezzo di nanoparticelle magnetiche al contrario costituisce una novità assoluta in campo industriale ed ha il potenziale di essere una tecnica rivoluzionaria nella realizzazione di reattori chimici ad alta efficienza energetica. L'ipertermia indotta magneticamente è stata proposta più di un decennio fa in campo medico, allo scopo di necrotizzare le cellule tumorali, e solo recentemente è stato ipotizzato che lo stesso principio di riscaldamento ad induzione potesse essere applicato anche nel campo dei processi chimici. In questo caso, le caratteristiche magnetiche del materiale da utilizzare non potranno che essere differenti per i diversi scopi poiché al contrario dell'ambito medico, dove le temperature in gioco non devono superare i 40°C, in ambito chimico è spesso necessario raggiungere temperature superiori ai 150°C.

Da un punto di vista tecnico il sistema è molto semplice: consiste in una spira ad induzione ed un generatore di corrente alternata (Figura 3.4.1). La spira, o bobina, è utilizzata per trasferire l'energia dall'alimentatore del riscaldamento a induzione al sito specifico da riscaldare mediante la generazione di un campo elettromagnetico alternato. Il materiale catalitico, che può costituire il letto fisso o mobile del reattore chimico, si trova all'interno del campo magnetico. La dimensione delle spire va progettata in funzione del processo e definisce l'intensità del campo magnetico. Il sistema di riscaldamento e il reattore chimico non sono in contatto ma in una configurazione che permette all'induttore di essere disaccoppiato dall'ambiente chimico, potenzialmente aggressivo.

La sfida principale, affinché la catalisi magnetica diventi una nuova frontiera tecnologica in campo chimico industriale, consiste nel progettare e realizzare materiali che mostrino al tempo stesso una elevata potenza di riscaldamento se immersi in un campo magnetico alternato e buone proprietà catalitiche per la reazione in esame. Non sempre sarà possibile coniugare tutte le proprietà su di un solo materiale e in alcuni casi si dovrà necessariamente ricorrere alla realizzazione di materiali compositi.

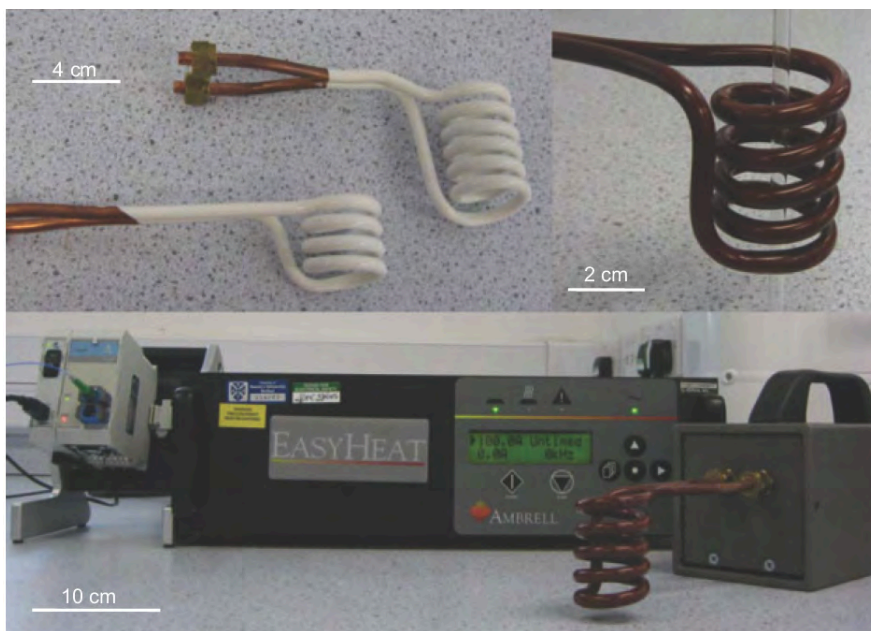


Figura 3.4.1. Immagine del set up sperimentale in scala laboratorio costituito dal generatore di potenza e dalla testa di lavoro. Esempi di alcune bobine realizzate in tubi di rame. un reattore tubolare contenente il materiale magnetico catalizzatore da riscaldare è posizionato al centro dell’induttore (bobina).

Tra i principali vantaggi di questa tecnologia vi è la capacità dell’induzione a radio frequenza di trasferire l’energia direttamente al materiale da scaldare (letto catalitico) a causa dell’assorbimento selettivo di energia da parte di materiali magnetici selezionati che si configurano come *hot spot* all’interno del reattore. Ciò ha enormi implicazioni nel miglioramento dell’efficienza e nell’intensificazione dei processi produttivi. Innanzitutto, il riscaldamento per induzione dei letti catalitici fa sì che il calore di processo sia fornito direttamente dove è necessario, pertanto il *bulk* del liquido (o del gas) rimane relativamente freddo paragonato alla temperatura della superficie del catalizzatore. Questo ha conseguenze non solo in campo energetico ma anche in termini di intensificazione di processo poiché le reazioni parassite non catalizzate, ma comunque attivate dalla temperatura, sono ridotte considerevolmente. Le pareti del reattore sono più fredde del letto catalitico, non costituiscono più una resistenza al trasferimento del calore tipico dei reattori scaldati dall’esterno e viene meno la necessità di progettare reattori complessi in configurazione multi-tubolare.

In Figura 3.4.2. è riportato uno schema di un letto catalitico riscaldato per induzione e i differenti profili di temperatura per due reattori, uno scaldato in modo tradizionale dall’esterno e uno mediante induzione a radio frequenza.

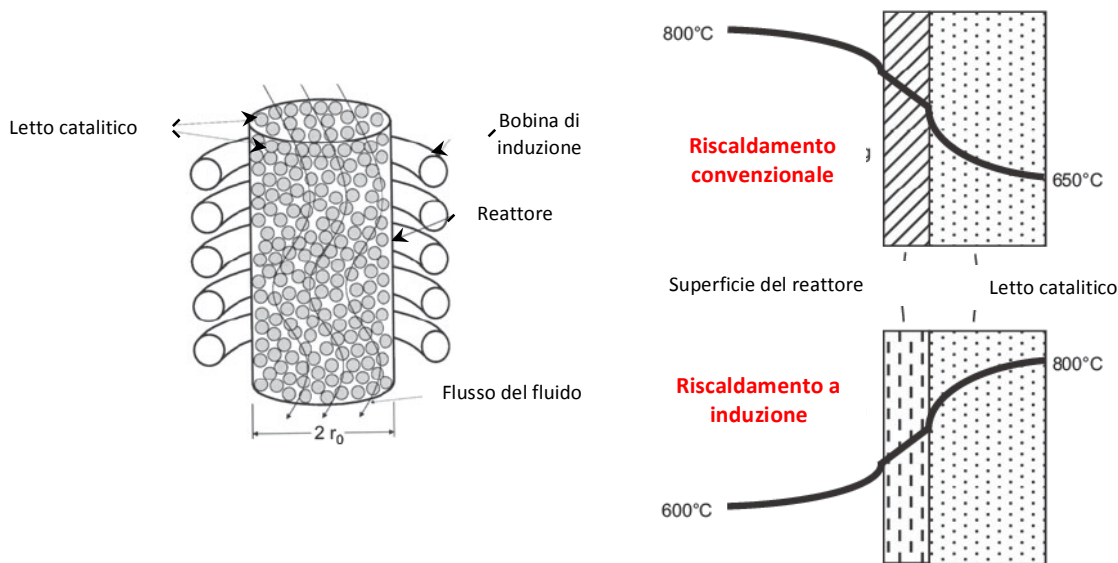


Figura 3.4.2. (a) Schema di un reattore a letto fisso al cui interno le particelle magnetiche che costituiscono il letto catalitico vengono riscaldate mediante induzione a radio frequenza. (b) Profili di temperatura di reattore riscaldato attraverso le pareti mediante sorgente esterna di calore (in alto) e mediante riscaldamento per induzione a radiofrequenza del letto catalitico (in basso). Oltre ad una maggiore efficienza termica il reattore riscaldato mediante induzione ha il vantaggio di una maggiore selettività della reazione chimica poiché sono inibite le reazioni collaterali sulle superfici calde del reattore [73].

Diversamente dall'irraggiamento con microonde (altro tipo di riscaldamento senza contatto proposto di recente [74]) dove può esserci interazione della radiazione elettromagnetica con un ampio numero di materiali costituenti il reattore e con i più comuni solventi, il riscaldamento per induzione è molto specifico. Solo i materiali conduttori o magnetici possono essere scaldati per induzione e questo semplifica molto la reattoristica.

La possibilità di trasferire calore per induzione elettromagnetica (ipertermia indotta magneticamente) è basata sulle specifiche proprietà delle nanoparticelle magnetiche esposte a un campo magnetico alternato. Al contrario dei materiali conduttori dove il riscaldamento per induzione avviene a causa della generazione di correnti elettriche indotte (parassite) sulla superficie dei materiali, i meccanismi di generazione del calore nei materiali magnetici sono molteplici e costituiscono l'argomento di uno specifico rapporto prodotto dall'Università di Firenze. Brevemente, le particelle magnetiche possono generare calore se immerse in un campo magnetico oscillante mediante tre meccanismi principali, tra cui *Hysteresis loss* (perdita per isteresi), rilassamento di Néel e rilassamento di Brown. L'intensità del riscaldamento dipende dalla frequenza e dall'intensità del campo magnetico ma anche dalle dimensioni delle particelle. Infatti a seconda della natura chimica, della morfologia e delle dimensioni del materiale un meccanismo dissipativo prevarrà o meno sugli altri, con conseguenze sulla quantità di calore generato e sull'intervallo di temperatura raggiungibile. La misura del riscaldamento delle particelle all'interno del campo può essere espressa in termini di calore generato mediante tre grandezze equivalenti: la perdita di potenza specifica (*SLP-specific loss power*), il tasso di assorbimento specifico (*SAR, specific absorption rate*), la potenza specifica di riscaldamento (*SHP, specific heating power*). Esse descrivono la quantità di energia del campo magnetico che viene convertita in calore e sono espresse in W/g (di materiale magnetico). Tali grandezze sono influenzate dalla magnetizzazione di saturazione del materiale, la sua suscettività e anisotropia magnetiche, dimensione, forma e distribuzione delle particelle, frequenza e forza del campo magnetico alternato applicato e dalla viscosità del mezzo qualora queste ultime siano immerse in un fluido. Al fine di massimizzare la dissipazione di energia (calore fornito al sistema reagente) sarà necessario ottimizzare forma e dimensioni delle particelle del materiale selezionato e le condizioni sperimentali (frequenza e intensità di campo).

La temperatura che si raggiunge effettivamente sulla superficie del catalizzatore è difficile da prevedere e al momento non vi sono misure sperimentali dirette. In letteratura vengono riportate misure indirette basate sulla dispersione del calore generato. La presenza di un campo a radiofrequenza rende la misura della temperatura complessa in quanto le termocoppie standard, essendo costituite da materiali conduttori, non sono adatte allo scopo in quanto le correnti parassite generate dal campo elettromagnetico generano calore esse stesse. Sonde di temperatura in fibra ottica hanno un intervallo di misura limitato ai 300°C, mentre il pirometro ad infrarosso è poco preciso (l'emissività va calibrata attentamente ed è funzione delle proprietà di superficie). Al momento la scelta ricade sulle telecamere a IR per una misura in situ dei gradienti, più che della temperatura assoluta.

La scelta e l'ottimizzazione dei materiali da utilizzare alle temperature tipiche dei processi energivori (500-1000°C) è più stringente rispetto a quanto riportato in letteratura per applicazioni in campo medico (ipertermia) [75, 76, 77]. Infatti, per ottenere temperature elevate i materiali selezionati devono avere ottime proprietà di dissipazione di energia sotto forma di calore e una temperatura di Curie superiore alla temperatura del processo selezionato, pena la perdita di proprietà magnetiche.

Ad esempio, catalizzatori attivi da un punto di vista chimico possono non avere le proprietà magnetiche tali da poter raggiungere le temperature ottimali di reazione una volta stimolati dal campo magnetico esterno. Il nichel, materiale ferromagnetico e catalizzatore prediletto in un elevato numero di processi chimici industriali, ha una temperatura di Curie di 354°C che ne limita il suo utilizzo come materiale suscettibile di riscaldamento per induzione al di sopra di tale temperatura.

E' quindi necessario e di primaria importanza il design specifico delle proprietà magnetiche del materiale catalizzatore, una volta definito il processo chimico industriale.

La generazione di campi magnetici ad alta frequenza è relativamente costosa energeticamente poiché la potenza necessaria aumenta con il quadrato del campo applicato. Invece il calore dissipato dalle particelle ottimizzate aumenta linearmente col valore del campo. Pertanto ai fini di un rendimento energetico ottimale sarà preferibile lavorare con dei campi magnetici deboli (1mT-100mT) e ad una frequenza compresa fra 20kHz e 400kHz [78].

L'utilizzo di nuovi materiali nella forma di nanoparticelle magnetiche che combinino proprietà tipiche della catalisi chimica (attività specifica, morfologia, area superficiale etc..) con la possibilità di trasferire calore al sistema reagente mediante riscaldamento a induzione a radiofrequenza, costituisce una piattaforma di lavoro innovativa, con effetti ad ampio impatto sull'efficienza dei processi e dell'integrazione di sistemi. I catalizzatori magnetici rappresentano quindi una promessa sostanziale nell'ambito della catalisi chimica e possono giocare il ruolo di *game-changer* nei diversi settori dell'industria chimica.

Questo nuovo concetto è stato proposto molto di recente [72] nell'ambito della sintesi di molecole organiche e il *proof of concept* è stato dimostrato sperimentalmente per reazioni di interesse industriale quali la sintesi di idrocarburi mediante processo Fischer-Tropsch e la reazione di sintesi di acido cianidrico (HCN) solo nel 2015. I materiali impiegati sono ovviamente molto diversi a seconda del campo applicativo e ribadiamo il ruolo fondamentale che rivestono nel conseguimento di processi ad alta efficienza. Qui di seguito riportiamo alcuni esempi applicativi significativi per l'industria di intermedi organici e farmaceutici e per alcune reazioni di interesse energetico.

I processi catalitici in fase liquida sono tipici dell'industria chimica che si occupa della sintesi di composti organici (chimica fine, specialistica e farmaceutica). Recentemente è stato proposto l'utilizzo, per la sintesi di diverse molecole organiche, di reattori a flusso nei quali il catalizzatore magnetico eterogeneo è posto in un letto fisso. Questi reattori riscaldati mediante induzione hanno mostrato efficienze superiori a quelle osservabili mediante riscaldamento convenzionale [74, 79]. La scelta dei reattori a flusso è motivata dal fatto che processi industriali consolidati si basano su questo tipo di reattori che hanno dimostrato maggiore affidabilità e controllo nel trasferimento di massa ed energia rispetto ai processi *batch*, miglior controllo dei parametri di reazione (temperatura, tempi di reazione, quantità di reagenti e solventi, efficacia di mescolamento) e dimensioni ridotte.

Per trasferire calore al reattore sono stati utilizzati diversi materiali magnetici commerciali tra i quali MagSilica® (un nucleo magnetico di Fe₂O₃/Fe₃O₄ con uno shell di SiO₂) ha mostrato i risultati migliori (vedi Figura 3.4.3). Si ritiene che il comportamento più performante di MagSilica rispetto agli altri materiali

valutati sia in parte motivato dal ruolo della *shell* di SiO_2 che impedisce alle nanoparticelle di ossido di ferro di formare dei *clusters*, con conseguente perdita delle proprietà superparamagnetiche.

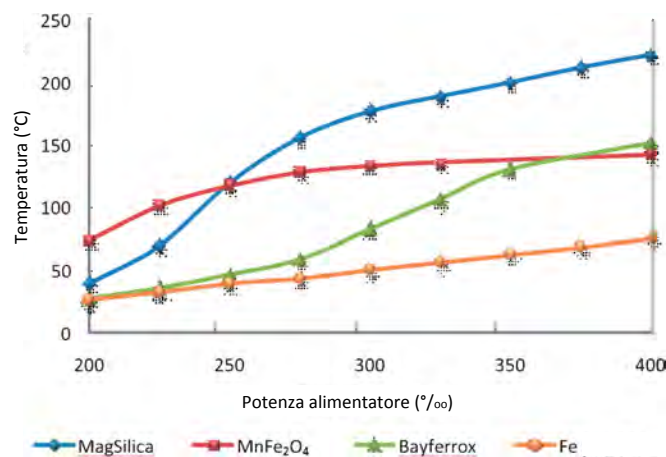


Figura 3.4.3. Variazione della temperatura media del reattore in funzione della potenza applicata per vari materiali magnetici. Il numero riportato in ascisse si riferisce alla percentuale di potenza fornita dal campo magnetico che viene trasferita al materiale da riscaldare [79].

La temperatura riportata in letteratura è misurata con un pirometro in grado di rilevare la temperatura media del reattore ma non quella raggiunta sulla superficie delle particelle.

In Figura 3.4.4 è mostrata una foto del reattore a flusso all'interno dell'induttore (b) insieme a uno schema del set up sperimentale utilizzato (c). Il reattore a flusso è riempito con un letto fisso di materiale magnetico (a) secondo lo schema riportato in (d). In considerazione dell'intervallo di temperature in gioco nei processi di sintesi organica, i reattori sono realizzati in vetro o polimeri performanti quali il polietereeterchetone (PEEK) utilizzato in applicazioni ingegneristiche grazie alla buona resistenza chimica e meccanica. Tale configurazione è stata testata per diverse reazioni utilizzando nanoparticelle magnetiche commerciali, senza cioè ottimizzare il riscaldatore per le specifiche esigenze, intendendo in questo modo dimostrare un'ampia flessibilità e versatilità della tecnica. I lavori pubblicati sull'argomento sono dedicati alla dimostrazione della validità dell'applicazione dell'ipertermia magnetica nella sintesi organica ai fini dell'intensificazione dei processi chimici di sintesi e descrivono un elevato numero di reazioni per le quali l'accoppiamento delle tecnologie del riscaldamento a induzione e della reattoristica a flusso ha dimostrato risultati interessanti in termini di resa di prodotto se paragonato ai processi *batch* riscaldati in modo convenzionale.

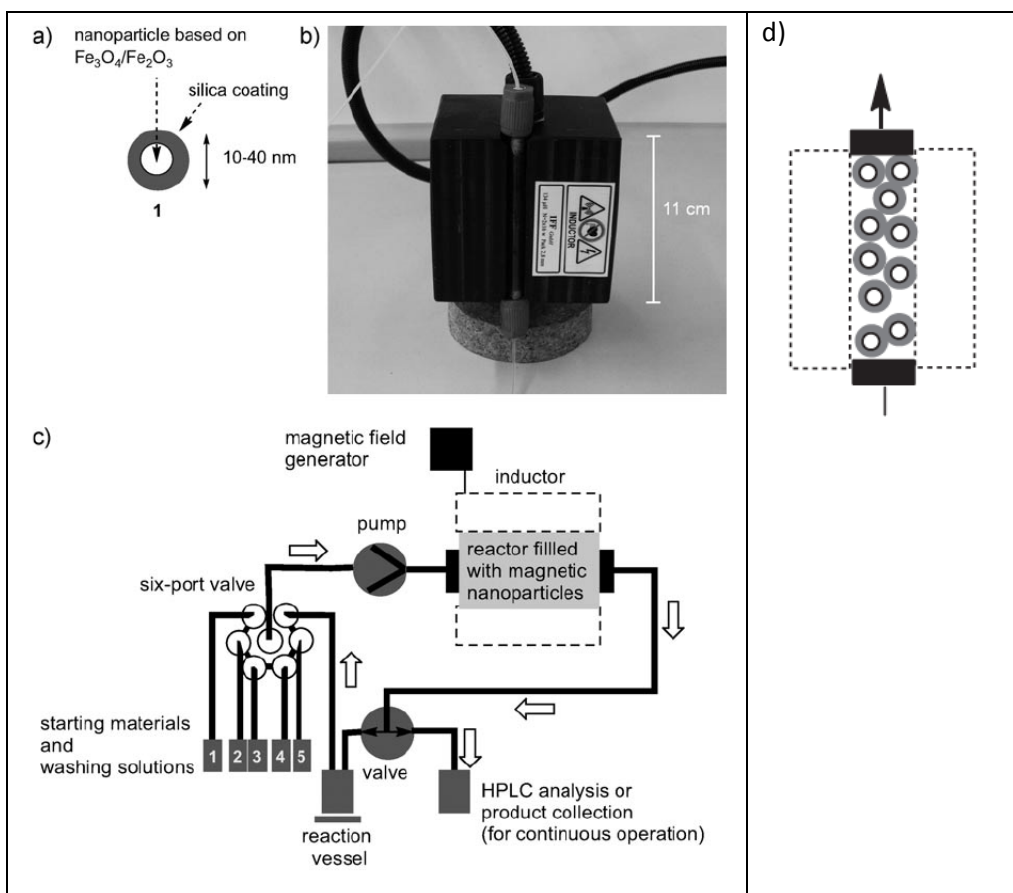


Figura 3.4.4. In a) è riportato uno schema del materiale MagSilica utilizzato ai fini del riscaldamento a induzione. In b) il reattore a flusso in PEEK (polietereterchetone) all'interno dell'induttore. In c) lo schema del set up sperimentale. In d) uno schema del reattore a flusso la cui foto è riportata in (b) riempito con un letto di MagSilica [79].

Un primo esempio a supporto dell'efficacia del riscaldamento a induzione è riportato da Kirschning in [72] dove vengono paragonate le rese di una reazione tipica della chimica organica (riarrangiamento di Claisen) utilizzando tre diversi tipi di riscaldamento.

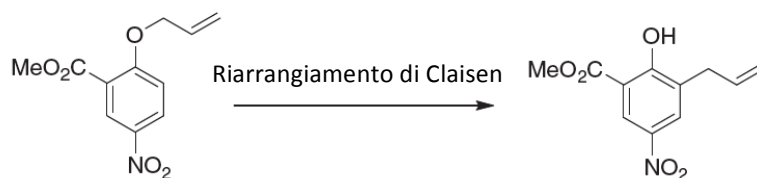


Figura 3.4.5. Schema della reazione di riarrangiamento di Claisen.

Tabella 3.3. Resa della reazione chimica descritta in Figura 3.4.5.

	Bagno a olio	Riscaldamento con microonde	Riscaldamento ad induzione
Condizioni di reazione	200°C, toluene, 120 min	200°C, SiC, toluene, 120min	200°C, 25kHz, MagSilica, toluene, 120min
Resa (%)	17	38	39

A parità di tempo di reazione e temperatura media del reattore la resa del processo raddoppia passando dal convenzionale riscaldamento in bagno al riscaldamento per induzione poiché quest'ultimo fornisce un modo molto rapido ed efficiente di riscaldare.

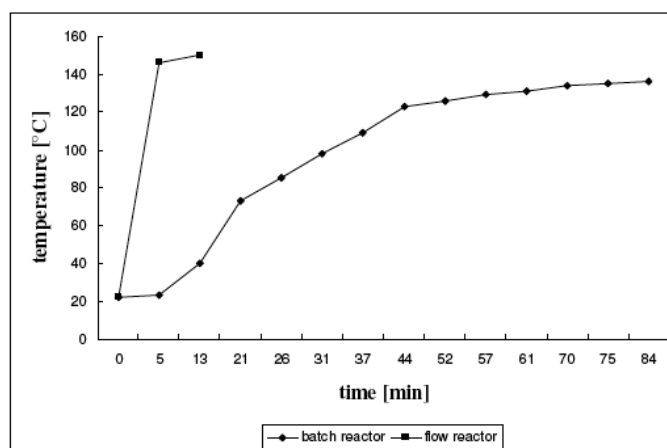


Figura 3.4.6. Profili di riscaldamento di un reattore batch riscaldato con un bagno a olio con controllo di temperatura e di un reattore a flusso scaldato per induzione magnetica. Da [79] Supporting Info.

Dalla Figura 3.4.6 è evidente che le particelle magnetiche possono essere scaldate in pochi minuti a 150°C mentre il reattore riscaldato a olio impiega circa 70 minuti a raggiungere la temperatura desiderata. Lo stesso comportamento si osserva nel raffreddamento.

Nella maggior parte degli esempi riportati da Kirschning [79] il materiale magnetico non catalizza la reazione chimica ma agisce come un efficiente generatore di calore localizzato. Il passo seguente nella direzione della catalisi magnetica è consistito nel funzionalizzare le medesime nanoparticelle magnetiche con un catalizzatore metallico (Pd) realizzando così un materiale composito che combinasse in sé le proprietà chimica (catalisi) e fisica (induzione magnetica). Tale catalizzatore è stato utilizzato con successo in diverse reazioni di idrogenazione selettiva e *cross-coupling*, aprendo la strada ad un infinito numero di reazioni nel campo della sintesi organica, al momento limitate semplicemente dalla possibilità di funzionalizzazione delle nanoparticelle magnetiche con l'apposito gruppo funzionale catalitico. In Figura 3.4.7 a titolo di esempio sono riportate due sintesi (entrambe sono reazioni di formazione legame C-C) in cui è stato utilizzato un catalizzatore di MagSilica funzionalizzata con il palladio all'interno dell'apparato sperimentale descritto in Figura 3.4.4.

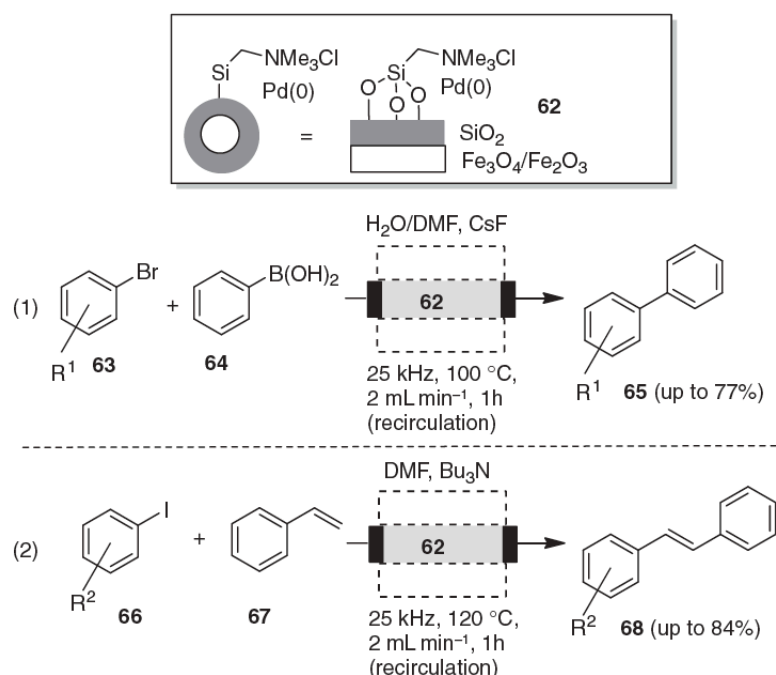


Figura 3.4.7. Reazione di formazione legame C-C catalizzata da Pd immobilizzato su MagSilica in reattore a flusso riscaldato per induzione magnetica. Il numero 62 indica la composizione del letto catalitico riportata schematicamente nel riquadro in alto. (1) e (2) due reazioni esemplificative di reazioni di condensazione. In parentesi sono riportate le rese.

In entrambi gli esempi, le rese dei processi sono state soddisfacenti e il catalizzatore è stato riciclato più volte senza perdita di resa.

Sempre nell'ambito della sintesi organica Rebrov [80] ha dimostrato l'efficacia del riscaldamento a induzione per una sintesi stechiometrica tipica dell'industria farmaceutica, la formazione di un'amide, in un reattore a flusso (Figura 3.4.8). Questo è un processo non catalizzato, attivato termicamente per cui l'utilizzo del materiale magnetico è esclusivamente funzionale al riscaldamento mediante induzione. La scelta di questo metodo di riscaldamento è motivata dal fatto che un riscaldamento veloce della miscela reattiva minimizza la formazione di prodotti indesiderati, aggiungendo ai vantaggi di un miglioramento dell'efficienza energetica un'intensificazione di processo. Il catalizzatore utilizzato è una ferrite di nichel supportata su ossido di titanio ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$) non commerciale preparato mediante sintesi mecano chimica allo stato solido.

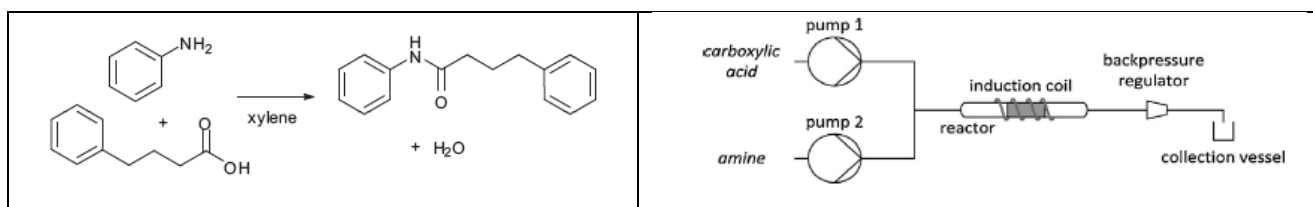


Figura 3.4.8. Sintesi diretta di un'amide a partire dall'anilina e dall'acido 4-fenilbutirrico (a). In (b) un diagramma dell'apparato sperimentale.

Le misure sperimentali hanno dimostrato un ottimo controllo della temperatura ($\pm 1.5^\circ\text{C}$) durante tutto il corso della reazione, una conversione pari al 50% dei reagenti a 170°C . Restano problemi legati alla stabilità del catalizzatore sui lunghi periodi. Un'ottimizzazione del catalizzatore è riportata in [81] dove è stata perfezionata la sintesi di microtubi di ferrite mista di nichel e zinco. Grazie ai risultati incoraggianti è stato

realizzato un reattore per reazioni catalitiche consecutive [82] progettato con due zone riscaldate adiacenti e successivamente ne è stato proposto lo scale-up [83].

La maggior parte dei processi descritti finora sono reazioni che avvengono alle medio basse temperature e sono spesso di natura esoterma. In questi casi l'efficienza energetica è un problema di secondaria importanza se paragonato alla scarsa selettività dei processi o all'elevato costo della materia prima, per cui le ricadute in termini di efficienza energetica dovute alla catalisi magnetica sono indirette e derivano dall'intensificazione dei processi produttivi.

La diminuzione dei consumi energetici è invece prioritaria in tutti quei processi che avvengono ad alta temperatura, in particolare le reazioni endoterme.

In questi processi la possibilità di utilizzare nanoparticelle magnetiche riscaldate per induzione a radio frequenza presenterebbe numerosi vantaggi:

1. A livello nanoscopico il riscaldamento a induzione è istantaneo e ciò permette di far partire ed interrompere il processo di conversione chimica a piacimento, azione che permetterebbe l'utilizzo di fonti primarie di energia discontinue.

2. Sotto l'effetto del campo magnetico si raggiungono alte temperature solo localmente, direttamente sul catalizzatore. Grazie all'efficienza e alla velocità del riscaldamento a induzione, la superficie del catalizzatore si riscalda rapidamente e la reazione catalizzata prende avvio senza dover attendere che tutto il reattore si porti alla temperatura di processo. Il mancato surriscaldamento del reattore diminuisce considerevolmente gli sprechi di energia.

3. Il trasferimento di energia avviene per induzione, che come abbiamo visto è un metodo molto efficiente.

4. Così come l'elevata velocità di riscaldamento consente un rapido start-up del processo, analogamente la superficie del catalizzatore si raffredda rapidamente una volta rimossa l'induzione. Lo spegnimento rapido della reazione costituisce un grosso vantaggio per le reazioni esotermiche che possono andare fuori controllo contribuendo a un miglioramento della sicurezza dei processi. Il riscaldamento a induzione permette il controllo della temperatura semplicemente aggiustando la potenza dell'induttore grazie ad un avvio veloce e ad un sistema di riscaldamento basato sull'elettricità piuttosto che a fiamma. In sintesi, il riscaldamento per induzione di particelle magnetiche si configura come un metodo efficiente, veloce ed uniforme nel riscaldamento dei letti catalitici e dei gas che vi fluiscono.

L'applicazione di questa tecnologia a livello industriale ha la grande potenzialità di consentire l'implementazione dei processi energivori in modo economicamente fattibile e in impianti di piccola taglia. La riduzione delle dimensioni degli impianti e l'accoppiamento a fonti di energia rinnovabile permetterebbe una transizione verso una decentralizzazione della produzione e accumulo di energia e generazione distribuita di prodotti chimici (ad esempio da biomassa).

Una criticità nell'applicazione della tecnologia è legata alla scelta dei materiali magnetici da utilizzare allo scopo, le cui proprietà sono dipendenti dalla temperatura. Come visto, superata una temperatura di soglia (T_{Curie}) il materiale magnetico perde le sue proprietà. In Tabella 3.4 riportiamo le temperature di Curie per alcuni materiali di interesse per la catalisi magnetica. Per ottenere temperature superiori ai 1000°C la scelta ricade necessariamente sul cobalto (e sue leghe con altri metalli).

Tabella 3.4. Temperatura di Curie per alcuni materiali di interesse per la catalisi magnetica.

Materiale	Tc (°C)
Fe	770
γ -Fe ₂ O ₃	645
Fe ₃ O ₄	575
Ni	358
MnFe ₂ O ₄	510
NiFe ₂ O ₄	590
Co	1127

Un processo sul quale è stata recentemente sperimentata la possibilità di applicare la catalisi magnetica per induzione è il processo Fischer-Tropsch.

Si tratta di un ben noto processo di stoccaggio di energia sottoforma di idrocarburi liquidi a partire dal gas di sintesi (idrogeno e monossido di carbonio) mediante conversione catalizzata.



Gli idrocarburi prodotti sono combustibili e oli lubrificanti di elevata qualità la cui composizione è funzione della temperatura di processo e del tipo di catalizzatore utilizzato. I catalizzatori più comunemente impiegati sono il rutenio, il nichel, il ferro e il cobalto. Al momento la conversione di gas naturale o di biomasse ad idrocarburi è una delle tecnologie più promettenti nel settore industriale energetico. Al fine di avere un grosso impatto sull'economia del processo, oltre chiaramente all'efficientamento della generazione del gas di sintesi, il fattore su cui investire in innovazione è il miglioramento dell'efficienza termica dell'impianto Fischer-Tropsch. La tecnologia corrente prevede l'utilizzo di impianti commerciali di produzione di tre tipi, *slurry bed*, letto fluidizzato e letto fisso multitubolare. In tutti e tre i casi, la conversione chimica richiede impianti di produzione di grossa taglia che avendo un'inerzia elevata hanno dei tempi di riscaldamento e avvio della produzione lunghi. La criticità nell'applicazione della catalisi magnetica al processo Fischer-Tropsch è legata al fatto che non esistono nanomateriali disponibili a singolo componente che mostrino allo stesso tempo grosse potenze di riscaldamento quando immersi in campo magnetico alternato, e buone proprietà catalitiche per l'idrogenazione del CO. Pertanto il materiale è stato sviluppato appositamente. Esso è costituito da un *core* ferromagnetico responsabile del riscaldamento e da una superficie catalitica specifica per il processo (Ru, FeCo) come riportato schematicamente in Figura 3.4.9. L'efficacia del riscaldamento ad induzione è stata recentemente dimostrata in laboratorio [84]. I catalizzatori utilizzati hanno SAR comprese tra i 30 e 65W/g a 50mT e 54kHz.

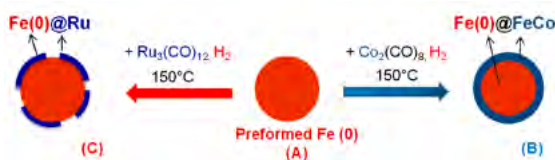
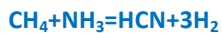


Figura 3.4.9. Schema relativo alla preparazione di due catalizzatori utilizzati per il processo Fischer-Tropsch a partire da nanoparticelle di ferro metallico (A). In (B) un composito core-shell con un nucleo di Fe e un ricoprimento di FeCo. In (C) un composito core-shell Fe@Ru.

Da un punto di vista energetico di processo, grazie all'efficienza e alla velocità del riscaldamento a induzione, la reazione catalitica parte istantaneamente senza procedure preliminari di attivazione del catalizzatore. Basandosi sui risultati ottenuti si è potuto stimare un'efficienza energetica pari all'88%, valore di notevole interesse e che incoraggia ulteriore attività sperimentale sull'argomento.

Un secondo esempio applicativo della catalisi magnetica riguarda la reazione di sintesi dell'HCN. Il procedimento è stato presentato nel 2015 in un brevetto della Haldor Topsøe, società leader mondiale nella catalisi per processi chimici e petrolchimici [85]. HCN è un intermedio di sintesi di interesse industriale in quanto materia prima in numerosi processi chimici (adiponitrile, acetone, cianidrine, cianuro di sodio, diversi pesticidi). Poiché è un liquido altamente tossico in condizioni ambientali ed è soggetto a numerose restrizioni per quanto concerne l'imballaggio e il trasporto, potrebbe essere molto utile produrlo in loco per essere prontamente utilizzato. Al momento non esistono impianti di piccola taglia perché nella pratica, per rendere economicamente conveniente il processo altamente energivoro si utilizzano impianti di produzione di grossa taglia. La catalisi magnetica potrebbe rivelarsi la giusta tecnologia per una produzione sostenibile (energeticamente ed ambientalmente) dell'HCN.

La reazione chimica è la seguente:



(4)

E' una reazione endotermica (~ 256KJ/mol) la cui temperatura di processo è nell'intervallo 700-1000°C. Considerata l'elevata temperatura di reazione, questo esempio riportato nella letteratura brevettuale è particolarmente interessante poiché costituisce un ottimo punto di partenza per l'implementazione della catalisi magnetica allo *steam-reforming* che come abbiamo visto è alla base della sintesi dell'ammoniaca e del metanolo, due tra i processi più energivori su scala globale (Figura 2.4.1).

Nel brevetto sono proposti come materiali magnetici nanoparticelle di Fe (Tc 770°C), cobalto (Tc 1115°C), AlNiCo e leghe Co-Ni. Per raggiungere temperature così elevate è suggerito che il materiale magnetico abbia dimensioni tali per cui il meccanismo di dissipazione del calore sia principalmente per *hysteresis loss* e si stima che le dimensioni delle nanoparticelle utilizzate siano di qualche centinaio di nm. L'utilizzo di nanoparticelle di qualche decina di nanometri che dissipano principalmente per rilassamento di Neel richiederebbe l'applicazione di frequenze elevate (MHz) e quindi apparecchiature costose. Infine, per limitare il *sintering* delle particelle di metallo è opportuno supportare il catalizzatore su materiale ceramico, come avviene comunemente nei processi catalitici ad alta temperatura (ad esempio nel brevetto viene proposto MgAl₂O₄ come supporto).

I parametri operativi utilizzati per le reazioni studiate in letteratura sono riassunti in Tabella 3.5.

Tabella 3.5. Catalizzatori magnetici, intervallo di frequenze e campi magnetici applicati per processi dove è stato proposto l'utilizzo della catalisi magnetica per induzione.

Reazione	Catalizzatore	Tprocesso (°C)	Reattore (B/F)*	Campo magnetico/frequenza	Rif.
C-C coupling	Pd su MagSilica®	100-120	F	Non disponibile, 25kHz,	74
Sintesi di ammidi	Nantubi NiFe ₂ O ₄ su TiO ₂	20-240	F	Non disponibile, 280kHz	80
Sintesi di idrocarburi (Fischer-Tropsch)	Fe(0)NP, Fe(0)@Ru, Fe(0)@FeCo	300-500	B	20-80mT/50-300kHz	78,84
Sintesi HCN	NiCo, AlNiCo Supportati	700-900	F	<500mT/ 0.5-100kHz	85

*B=Batch/F=Flusso

Affinché questa tecnologia si affermi in campo industriale, è indispensabile mantenere valori di campo magnetico e radiofrequenza contenuti sia per contenere i costi dell'investimento iniziale sia per limitare il consumo di energia. E' quindi indispensabile ottimizzare l'efficienza ipertermica dei materiali per gli specifici processi investigati.

3.4.1 Caratteristiche magnetiche ed efficienza ipertermica a fini catalitici

Dalla rassegna dei lavori prodotti emerge la poca attenzione finora riservata al design magnetico dei materiali utilizzati per i processi indagati. In particolare, in alcuni casi i materiali utilizzati per fornire calore al sistema reattivo sono stati scelti in quanto commercialmente disponibili.

Lo studio effettuato dal DCUF evidenzia invece le notevoli possibilità di ottenere sistemi ad elevata efficienza ipertermica grazie all'ottimizzazione delle proprietà magnetiche dei catalizzatori. I risultati ottenuti, infatti, forniscono una piattaforma sulla base della quale, una volta stabiliti i requisiti base

associati al processo chimico di interesse (temperatura di esercizio, mezzo di reazione, flussi di materia e necessità di catalizzatori supportati), è possibile individuare il materiale che assicuri la migliore prestazione in termini di efficienza. Tra i vari aspetti è riportata la possibilità di incrementare l'efficienza ipertermica agendo sia sulla chimica sia sulla morfologia dei sistemi. Inoltre forniscono, per un sistema di nanoparticelle con una SAR definita, modelli che descrivono l'incremento della temperatura ottenibile in funzione del tempo di applicazione del campo magnetico alternato in condizioni adiabatiche e non, e una valutazione dell'efficienza dell'accoppiamento magnetico tra le particelle ed il campo alternato.

I materiali magnetici attualmente disponibili esibiscono valori di SAR intorno a 50-100W/g che come abbiamo visto sono sufficienti per ottenere le medio-alte temperature. L'ottimizzazione del design magnetico del catalizzatore permette di aumentare la SAR di un ordine di grandezza con enorme impatto sui consumi di energia e sulla quantità di catalizzatore magnetico da utilizzare nel processo.

Pertanto la ricerca di nuovi materiali magnetici promette avanzamenti per la messa in pratica della catalisi magnetica al fine dell'efficientamento dei processi chimici e rappresenta un'importante sfida nell'ambito della scienza dei materiali e dello sviluppo di sistemi industriali innovativi

Le attuali tecniche di sintesi, descritte nel paragrafo 3.1, permettono la realizzazione di materiali ingegnerizzati quali materiali compositi, eventualmente supportati e/o stabilizzati, che garantiscono al contempo ottimali proprietà catalitiche e di generazione di calore.

3.4.2 Allestimento di un set-up sperimentale per lo studio di catalizzatori magnetici per induzione

In Figura 3.4.10 è mostrato uno schema concettuale del set-up allestito per lo studio sperimentale di catalizzatori magnetici. Questo è costituito da un sistema di riscaldamento a induzione regolabile in feedback con un lettore ottico di temperatura, un reattore chimico ed un micro gas cromatografo.

Il sistema di riscaldamento a induzione selezionato è uno strumento compatto e con testa di induzione portatile. Questo permette un facile accoppiamento fra la bobina ed il reattore chimico in diverse configurazioni. Il sistema a induzione ha una potenza massima in uscita di 2,4KW e una frequenza di lavoro nel *range* 150-400kHz. Il campo magnetico conseguibile è funzione della geometria della bobina e della densità delle spire. La bobina acquisita ha una densità di 8 spire per un'altezza di circa 42mm (190 spire/m). Tale bobina lavora a circa 225kHz. Con la corrente massima impostabile di 480A si ottiene un campo magnetico di circa 115mT, valore in linea con quelli utilizzati in letteratura per esperimenti di catalisi magnetica. Qualora fossero necessari campi più intensi è possibile cambiare la permeabilità magnetica all'interno delle spire utilizzando dei concentratori magnetici. Lo strumento è collegato ad un regolatore di potenza che lavora in feedback con un pirometro ottico. In questo modo è possibile impostare una temperatura massima di lavoro e mantenerla costante. La scelta del pirometro ottico quale strumento per leggere la temperatura media del materiale come spiegato in precedenza è motivata dalla difficoltà di utilizzare termocoppie in presenza di campi magnetici.

Il reattore da utilizzare per le prove di catalisi è un tubo di quarzo. Questo è montato su uno strumento presente in laboratorio (Autochem 2920 Micromeritics) dedicato allo studio delle interazioni solido-gas ad alta temperatura. Tale strumento è dotato di flussimetri per la regolazione di flussi di miscele di gas e di un detector a termoconduttività per la misura quantitativa delle concentrazioni di gas in miscele binarie. Poiché tale strumento non permette agilmente la separazione dei gas prodotti nell'ambiente di reazione, è stato acquisito un micro gas cromatografo (μ -GC) portatile da collegare all'uscita dell'Autochem. Il μ -GC acquisito è uno strumento portatile, adatto a misure sia in laboratorio sia in impianto per studi di processo, con tempi di misura ed analisi rapidi (2 minuti). È configurato con due canali di misura totalmente indipendenti (iniettori differenziati, gas di trasporto differenziati, due colonne diverse, detector a termoconduttività differenziati). Ogni canale ha una sua calibrazione indipendente, volume di iniezione e velocità di flusso indipendenti.

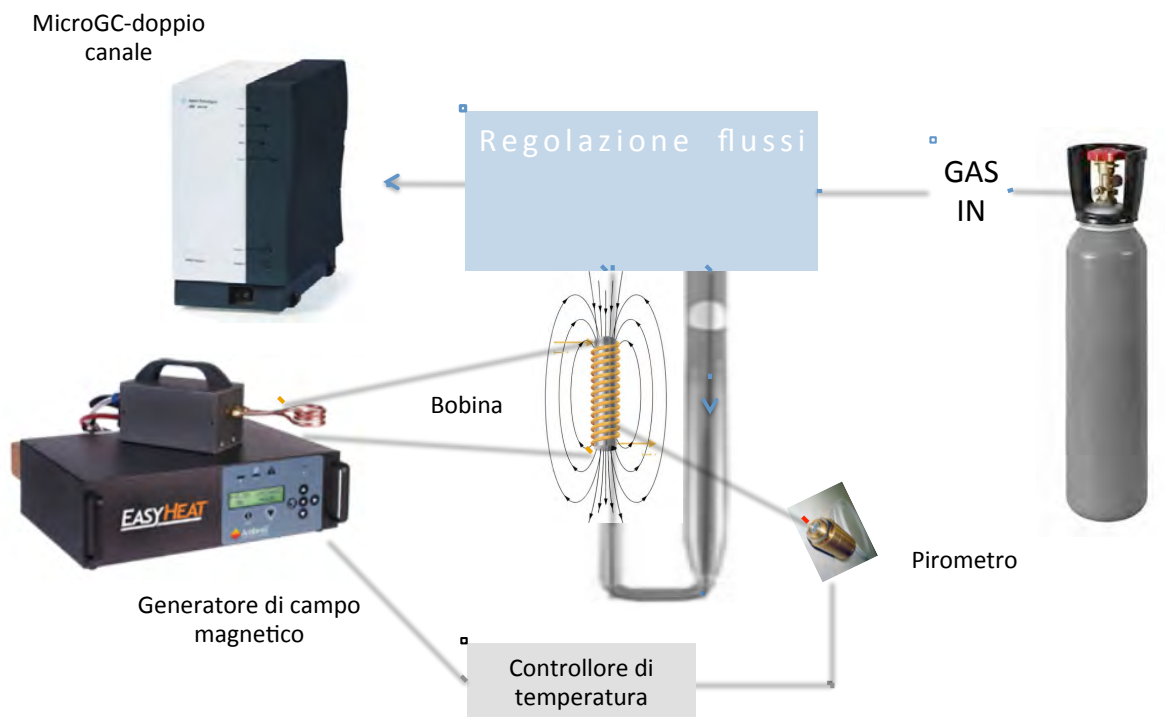


Figura 3.4.10 . Schema del *set-up* allestito per studi sperimentali di catalisi magnetica.

3.5 Prospettive di applicazione della catalisi magnetica su alcuni processi di interesse industriale

Dopo aver esaminato la catalisi nei suoi tre aspetti risulta evidente come la catalisi a induzione appare più di ogni altra in grado di intervenire con un sostanziale risparmio di energia sui processi chimico industriali. Infatti, l'applicazione di un campo magnetico esterno per le operazioni di separazione e recupero abbatte i consumi energetici dovuti a operazioni di separazione intervenendo quindi solo su una fase del processo. I reattori fluidizzati stabilizzati magneticamente, nonostante abbiano riscosso interesse in campo petrolchimico riducendo sensibilmente i consumi energetici, rappresentano un avanzamento delle tecnologie di fluidizzazione dei letti e quindi un efficientamento circoscritto all'ingegneria dei reattori. In entrambi i casi si tratta di miglioramenti incrementali che si manifestano come avanzamenti dello stato tecnologico attuale o nella migliore delle ipotesi di tecnologie emergenti.

La catalisi per induzione, invece, si configura come un cambio di paradigma (*game changer*) ovvero come una tecnologia che può cambiare lo status quo delle produzioni attuali e delle catene di valore in modo significativo. Infatti, utilizzando materiali magnetici quali agenti ipertermici viene fornita l'energia necessaria alla reazione chimica scaldando solo la superficie del catalizzatore localmente interagente. In tal modo si evita il riscaldamento di tutto il sistema reattivo avendo come conseguenza non solo un risparmio dato dal mancato riscaldamento del reattore e delle *utilities* ma anche dall'abbattimento dei fenomeni dissipativi e quindi dallo spreco di calore ed energia dovuto a perdite e mancato recupero. Questo cambierebbe le modalità stesse in cui avviene il trasferimento di calore nei processi chimici catalitici dando il via allo sviluppo di una "**catalisi fredda**" dove, al sistema reattivo, è fornita solo l'energia necessaria per indurre la reazione catalitica. In aggiunta ai notevoli risparmi di energia menzionati, ulteriori risparmi sono associati all'aumento di vita del catalizzatore in genere deattivato alle alte temperature. Inoltre lo sviluppo di una catalisi fredda agisce come intensificatore di processo inibendo reazioni collaterali attivate termicamente aumentando la selettività delle reazioni.

Come visto nel paragrafo 2.2, la chimica di base e fibre e la chimica fine specialistica sono i due settori che con uguale peso, rappresentano l'85% della produzione chimica italiana. La chimica di base in particolare richiede elevati consumi di energia, intrinseci alle modalità stesse delle trasformazioni chimiche. Con l'obiettivo di ideare e sviluppare una processistica chimica a ridotto fabbisogno di energia mediante l'utilizzo di sistemi catalizzatori ad attività magnetica sono nel seguito individuati una serie di processi sui quali concentrare l'attenzione, rilevanti per l'industria chimica nazionale e comunque all'interno delle linee di sviluppo della stessa. All'interno di tali processi sarà avviata un'attività sperimentale volta a valutare l'efficacia di nuovi processi catalitici mediante il disegno e l'acquisizione di materiali catalizzatori magnetici sviluppati ad hoc e la verifica dei vantaggi energetici acquisibili rispetto al processo tradizionale. Riportiamo quanto individuato in Tabella 3.6. Per i primi quattro processi, di elevato consolidamento industriale, sono indicati parametri significativi quali temperatura, il catalizzatore e l'energia minima teorica richiesta. Il quinto processo si riferisce ad un'ampia classe di reazioni, attualmente nella fase della ricerca industriale, all'interno della trasformazione in corso dell'intera industria chimica verso la sostenibilità. L'attenzione è rivolta alle cosiddette bioraffinerie in quanto dedite alla produzione di prodotti chimici di base, combustibili ed energia a partire da biomasse. A seguire sono descritti con maggior dettaglio i processi riportati in tabella.

Tabella 3.6 Processi selezionati sui quali analizzare l'opportunità dell'utilizzo di catalizzatori magnetici.

Processo	Prodotto	T (°C)	Catalizzatore Commerciale	ΔH (kJ/mol)	Note
Steam reforming	H ₂ , CO	800-950	Ni	206	Stadio energivoro di numerosi processi che utilizzano idrogeno come feedstock (es. metanolo, ammoniaca e idrocarburi)
Water gas shift	H ₂ , CO ₂	190-250 350-450	a) Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ b) CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	-41	Aumenta la resa in idrogeno nei processi di <i>reforming</i>
Dry reforming	H ₂ , CO	600-1000	Ni, Ni-Co	247	Consuma CO ₂ e produce syngas con elevato rapporto CO/H ₂ ideale per la produzione di combustibili liquidi
Deidratazione di etanolo	etilene	450	γ -Al ₂ O ₃	44.9	Processo sostenibile alternativo a quello in uso che sfrutta combustibili fossili come <i>feedstock</i>
Bioraffineria	molecole di base	100-150	ND	ND	Le molecole base prodotte possono essere utilizzate per ottenere prodotti simili a quelli dei derivati del petrolio

Steam reforming. L'idrogeno è un importante *raw material* per l'industria chimica e la raffinaria e gioca un ruolo fondamentale nel futuro del settore energetico. L'idrogeno prodotto è utilizzato principalmente per processi altamente energivori quali: la produzione di ammoniaca e metanolo (circa il 51% in miscele con azoto e ossidi di carbonio), seguono i trattamenti di idrogenazione nelle raffinerie (48%) e altri usi correlati all'industria alimentare, all'industria di semiconduttori e all'industria metallurgica (1%). Il *reforming* del metano è al momento il processo che produce grossi volumi di gas in impianti di grossa taglia [86, 87]. Le principali reazioni coinvolte sono le seguenti:



La prima è una reazione fortemente endotermica favorita alle alte temperature. La seconda nota come *water gas shift reaction* aumenta la resa in idrogeno ed è leggermente esotermica. È generalmente utilizzata per ridurre il contenuto di CO nel flusso di gas o per aggiustare il rapporto H₂/CO ai fini di processi chimici successivi.

Una buona conversione del metano a idrogeno richiede temperature operative superiori a 700°C (la reazione è spontanea) ma generalmente si utilizza un intervallo tra 800 e 950°C.

Sono disponibili diverse tecnologie per fornire calore al processo. Queste tecnologie si differenziano in base al modo di trasferimento di calore (convettivo, radiante e combustione interna). La maggior parte degli impianti industriali si basa sul trasferimento radiante in reattori tubolari. Il riscaldamento ad induzione potrebbe essere una soluzione efficace in quanto uno dei fattori limitanti dei reattori tubolari è il trasferimento di calore. I progressi nelle tecnologie di *reforming* hanno permesso di abbassare i costi degli impianti grazie all'utilizzo di materiali di costruzione di reattori tubolari più performanti ma soprattutto grazie a una migliore comprensione dei meccanismi di reazione, dei meccanismi di avvelenamento dei catalizzatori (zolfo e carbone) e miglioramento dei catalizzatori.

I catalizzatori utilizzati normalmente nei processi di *steam reforming* sono a base Ni. Il cobalto e metalli nobili sono ugualmente attivi ma più costosi [88]. Tentativi di utilizzare catalizzatori non metallici non hanno avuto successo commerciale a causa della bassa attività.

L'applicazione della catalisi magnetica ad induzione nei processi di *steam reforming* potrebbe abbassare significativamente le temperature di processo con notevoli guadagni in termini dei costi associati al *reformer*, alla formazione irreversibile di carbonio nel reattore e al consumo energetico.

Una criticità relativa all'applicazione dell'induzione magnetica allo steam reforming è la bassa temperatura di Curie del Nickel (345°C). Per temperature operative superiori, sarà necessario sviluppare un nuovo catalizzatore supportato su un materiale con adeguata temperatura di Curie. Sulla base della piattaforma fornita da DCUF i materiali adeguati a raggiungere e operare alle alte temperature sono il cobalto, leghe nichel/cobalto e AlNiCo. Poiché la fase cataliticamente attiva nel processo è il nichel, il catalizzatore sarà preferibilmente un composito di Ni (preferibilmente di dimensioni intorno ai 20nm) e Co (preferibilmente particelle di qualche centinaio di nm) sottoforma di nanoeterostrutture (per esempio core-shell e dimeri nanostrutturati) supportati su substrati tipici della catalisi eterogenea ad alta temperatura (MgAl₂O₄, CaAl₂O₄, ZrO₂, MgO) per inibire i processi di *sintering*. Al fine di limitare i consumi del generatore di potenza e l'interazione della radiofrequenza con l'ambiente circostante i campi magnetici applicati dovranno essere inferiori a 1T e la frequenza inferiore ai 500kHz.

I materiali utilizzati saranno sviluppati con tecniche di sintesi semplici, a basso costo e di facile scale-up quali la meccanochimica, e tecniche in fase liquida descritte nel paragrafo 3.1

Water Gas Shift. La reazione di spostamento del gas d'acqua (*Water Gas Shift Reaction-WGSR*) è un'importante reazione industriale per la produzione di idrogeno e di *chemicals* (come già osservato ha notevole impatto su *steam reforming*, produzione di ammoniaca, produzione di metanolo e sintesi Fisher-Tropsch di idrocarburi). È una reazione reversibile, moderatamente esotermica, termodinamicamente favorita a basse temperature e cineticamente ad alte temperature. Poiché non comporta un cambio di

volume dai reagenti ai prodotti non è influenzata dalla pressione. Industrialmente la reazione è condotta in più stadi con differenti catalizzatori per ottimizzare la conversione. Comunemente si ha un high-temperature shift (HTS) condotto a circa 350-450 °C utilizzando catalizzatori a base di ossidi di ferro ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e un Low temperature shift condotto a 190-250 °C con catalizzatori a base di ossidi di rame e zinco ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$). In questo caso, date le più basse temperature di processo il design del catalizzatore magnetico è meno critico. [89] Le fasi ad attività catalitica riportate sopra possono essere sviluppate sottoforma di nano-eterostrutture con sistemi ferritici quali mediatore di calore. Inoltre in letteratura sono riportati studi sulla possibilità di utilizzare fasi ad attività catalitica alternative quali la magnetite (Fe_3O_4) che avendo proprietà magnetiche non richiederebbe lo sviluppo di forme composite.

Dry reforming. Il *dry reforming* del metano è un processo molto studiato che ha importanza sia scientifica che industriale. La reazione consuma CO_2 e produce syngas che può essere usato per produrre un ampio *range* di prodotti quali alcani e prodotti ossigenati per mezzo della sintesi Fischer-Tropsch. I maggiori svantaggi associati a questo processo sono le reazioni secondarie. Tra le più importanti la “reverse water-gas shift” (8), la reazione di *cracking* del metano (9) e la reazione di Boudouard (10). Queste reazioni influenzano la selettività del processo. Inoltre le reazioni (10) e (11) comportano formazione di carbonio con conseguenti problemi associati alla de-attivazione dei catalizzatori. Pertanto, per avere buone conversioni, a livello industriale, è fortemente richiesto l’uso di catalizzatori ad elevate attività, selettività e buona stabilità alla deposizione di carbonio. La possibilità di riscaldare il catalizzatore mediante induzione magnetica ha il potenziale di ridurre fortemente l’impatto delle reazioni parassite che portano alla formazione di carbonio essendo queste ultime favorite dalle alte temperature delle pareti del reattore.



I materiali proposti quali catalizzatori magnetici sono analoghi a quelli descritti per lo steam reforming.

Deidratazione di alcol a olefine. Un prodotto di grande interesse, caratterizzato da consumo energetico di produzione molto elevato è l’etilene (vedi Figura 2.4.1). L’etilene è uno dei composti organici più diffusi al mondo prodotto in Italia dalla Versalis mediante *cracking* di idrocarburi. Considerando la necessità dell’industria chimica di orientarsi verso fonti di energia e materie prime alternative, processi a maggiore sostenibilità energetica ed ambientale quali la deidratazione di alcoli a olefine e in particolare dell’etanolo a etilene hanno ampie prospettive di sviluppo. Tale processo confrontato con il *cracking* risulta economicamente fattibile [90] e ulteriori miglioramenti potrebbero essere apportati inserendo nel processo una nuova tecnologia quale la catalisi magnetica.

Il processo di deidratazione dell’etanolo a etilene tipicamente include due stadi: la deidratazione dell’etanolo e la purificazione dell’etilene prodotto. Nella maggior parte dei reattori industriali sono utilizzati catalizzatori a base allumina, etanolo al 95% (p/p) temperature di circa 300-500°C e pressioni di 0.1-0.2 MPa.

La deidratazione dell’etanolo a etilene è una reazione endotermica e la reazione secondaria più importante è lievemente esotermica.



Il prodotto principale è etere etilico quando la temperatura è al di sotto di 300°C ed è etilene al di sopra. Pertanto in tale processo la selezione e il design dei dispositivi di produzione sono critici. Per questo tipo di processo sono stati sperimentati sia reattori a letto fisso che reattori a letto fluidizzato e in quest'ultimo caso sono state ottenute rese più alte [91,92]. Questo processo rappresenterebbe pertanto un utile modello su cui sperimentare due importanti aspetti della catalisi magnetica: la fluidizzazione magnetica e il riscaldamento per induzione.

Anche in questo caso la sperimentazione delle potenzialità della catalisi magnetica sul processo rende necessario il design e lo sviluppo di catalizzatori magnetici e/o supporti che permettano di sfruttare in modo ottimale la catalisi magnetica nelle condizioni operative di processo.

Un'idea di sviluppo consiste nell'impregnazione del catalizzatore commerciale ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con materiali magnetici. Da un punto di vista chimico la possibilità di utilizzare ossidi magnetici è da preferire ai metalli, in particolare gli ossidi di ferro quali magnetite e maghemite. In considerazione dell'ambiente di reazione (rilascio di H_2O) quest'ultimo è da preferire in quanto il Fe è tutto al massimo stato di ossidazione.

Processi di Bioraffineria. Per sperimentare l'applicabilità della catalisi magnetica per induzione anche a basse temperature, processi di interesse possono essere reazioni di ossidazione con O_2 di glucosio, *cleavage* ossidativo di glicoli, idrogenazione di aldeidi con H_2 o via *H-transfer*.

Un processo *highly-challenging* riguarda la trasformazione di molecole "piattaforma" da biomasse in fase liquida. Molecole chiave in queste trasformazioni sono il furfurale e l'idrossimetilfurfurale, che si ottengono per idrolisi acido-catalizzata da zuccheri, e che a loro volta sono ossidate o idrogenate per sintetizzare altre molecole di interesse industriale. Le reazioni sono condotte in ambiente acquoso a temperature tra 100-150°C, e di solito la selettività è non elevatissima.

La chimica dei furani e dei loro derivati appare essere molto interessante per l'ottenimento di carburanti e prodotti chimici da materie prime rinnovabili [93]. L'utilizzo di questi composti per ottenere dei materiali macromolecolari può essere pianificato fino ad ottenere delle strategie sintetiche simili a quelle dei derivati del petrolio. Inoltre da alcune di queste molecole, che vengono considerate quali molecole piattaforma, è possibile ottenere una grande varietà di composti. Uno dei capostipiti di questa famiglia è senza dubbio il furfurale, ottenuto per depolimerizzazione idrolitica acido catalizzata dei pentosi, zuccheri che si trovano facilmente dai residui della lavorazione del legno e dagli scarti prodotti in agricoltura. Attualmente la maggior parte del furfurale è convertita in alcol furfurilico, che è utilizzato come precursore per la sintesi di resine con numerose applicazioni.

Il secondo derivato fondamentale appartenente alla famiglia dei furani è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) che si sintetizza a partire da zuccheri o polisaccaridi con sei atomi di carbonio. L'HMF può essere poi convertito nella rispettiva dialdeide (2,5-furandicarbossialdeide) e nel diacido (acido 2,5 furandicarbossilico, FDCA) e in altri prodotti estremamente interessanti per l'industria chimica. Le possibili applicazioni sintetiche dell'HMF sono strettamente legate alla natura dei gruppi funzionali presenti e alla presenza dell'anello furanico. Si possono infatti effettuare trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico e sull'anello furanico, riduzioni ed ossidazioni selettive. In particolare, la riduzione selettiva del gruppo aldeidico porta alla formazione del 2,5 bis(idrossimetilfurano), che è un'importante molecola base per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche. Mentre la riduzione sia del gruppo aldeidico che del gruppo alcolico porta al 2,5-dimetilfurano, molecola di interesse particolare per il suo alto contenuto energetico ed il suo potenziale utilizzo come biocombustibile. L'ossidazione dell'HMF può essere effettuata selettivamente sul gruppo aldeidico o sul gruppo ossidrilico per ottenere rispettivamente l'acido 5 idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCA) e il 2,5-diformilfurano (DFF) oppure può avvenire su entrambi i gruppi funzionali: in questo caso si ha la formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) un monomero utilizzato per la sintesi di una nuova classe di biopolimeri, alternativi a quelli ottenuti da acido tereftalico. Ad esempio, l'azienda Avantium si propone di usare questa molecola per produrre il polietilene furandicarbossilato (PEF) ed utilizzarlo quale sostituto rinnovabile del PET. Questa azienda sta sviluppando una serie di partnerships con la Coca-Cola Company (TCCC) and con la Danone per lo sviluppo di bottiglie al 100% in PEF and con Solvay per la creazione di poliammidi furaniche. La preparazione di FDCA da 5-idrossimetil-2-furfurale (HMF) è stata ampiamente studiata negli ultimi 20 anni, utilizzando vari

catalizzatori e differenti condizioni di reazione. Uno svantaggio della sintesi attualmente applicata per queste produzioni è l'utilizzo di catalizzatori omogenei a base di sali metallici e solventi organici, che rendono il processo costoso e ad elevato impatto ambientale. Inoltre, la purezza del FDCA prodotto e del polimero da esso ottenibile risultano ancora bassi.

L'utilizzo di catalizzatori magnetici come agenti attivi nella produzione di calore per induzione e anche supporti per le successive fasi di separazione potrebbero migliorare le rese in condizione di reazioni moderate (temperatura e pressione). In particolare per la sintesi di furfurale e l'idrossimetilfurfurale le basse temperature permettono una più facile selezione dei materiali magnetici da utilizzare quali agenti ipertermici. Sulla base delle indicazioni fornite dallo studio di DCUF e delle competenze specifiche del gruppo di ricerca coinvolte in questa attività possono essere utilizzati sistemi ferritici in forma composita con catalizzatori acidi (zeolite magnetica).

4 Conclusioni

Lo studio condotto ha analizzato le potenzialità dell'utilizzo di materiali magnetici quali sostitutivi dei catalizzatori tradizionali nei processi chimici catalitici. Tali sistemi innovativi sono stati valutati relativamente a tre linee di intervento nei processi produttivi, ovvero (i) nelle operazioni di separazione e recupero, (ii) all'interno di reattori fluidizzati e (iii) come generatori di calore di processo mediante induzione magnetica (catalisi fredda).

Dei tre sistemi di catalisi magnetica, la catalisi fredda è una linea di ricerca a maggior vantaggio prospettico essendo in grado di cambiare le modalità stesse in cui avviene il trasferimento di calore nei processi chimici catalizzati. Infatti, la capacità dell'induzione a radiofrequenza di trasferire l'energia direttamente al materiale da scaldare (letto catalitico) grazie all'assorbimento selettivo di energia da parte di materiali magnetici selezionati permette di lasciare il *bulk* del liquido (o del gas) relativamente freddo paragonato alla temperatura della superficie del catalizzatore. Con la generazione istantanea di calore localizzata direttamente sul sito chimicamente attivo, è fornita solo l'energia necessaria per indurre la reazione catalitica, eliminando dissipazione di calore e sprechi di materia ed energia con notevoli vantaggi in termini di efficientamento dei processi produttivi.

Lo studio ha permesso l'individuazione di processi di alto impatto sull'industria chimica italiana sui quali implementare attività sperimentali volte all'efficientamento energetico mediante sostituzione dei sistemi catalitici tradizionali e applicazione della catalisi magnetica per induzione.

In particolare i processi selezionati sono:

- i) *Reforming* del metano stadio energivoro di numerosi processi che utilizzano idrogeno come *materia prima*, ad esempio la produzione di metanolo, ammoniaca e idrocarburi mediante la sintesi di Fischer-Tropsch.
- ii) *Water gas shift* aumenta la resa in idrogeno nei processi di *reforming*.
- iii) Deidratazione di etanolo produzione di etilene mediante un processo sostenibile.

Altri processi di interesse prospettico, dato il loro impatto in campo energetico e ambientale, sono:

- iv) *Dry reforming* del metano produzione di *syngas* a spese di CO₂.
- v) Processi di bioraffineria trasformazione mediante ossidazione catalitica di molecole "piattaforma" provenienti da biomasse.

Elemento centrale affinché la catalisi magnetica realizzi i risultati di efficientamento prospettati è la progettazione e realizzazione di materiali che mostrino al tempo stesso un'elevata potenza specifica di riscaldamento (*Specific Absorption Rate* >100W/g) quando immersi in un opportuno campo magnetico alternato (H<1T, f<500kHz) e buone proprietà catalitiche per il processo chimico di interesse.

Di fondamentale importanza è il design magnetico del materiale per lo specifico processo chimico. In tale ambito, l'attività del DCUF, svolta in collaborazione con ENEA, ha permesso l'individuazione delle caratteristiche magnetiche fondamentali delle classi di materiali da utilizzare quali catalizzatori magnetici sostitutivi per i processi individuati. In particolare:

- i) leghe a base di Ni e Co ad esempio AlNiCo, con eventuale supporto a base di materiali ceramici inerti quali Al_2O_3 , ZrO_2 necessari ad inibire fenomeni di *sintering*, materiali con proprietà magnetiche/catalitiche fino a oltre 1000°C.
- ii) Ossidi di ferro e ferriti anche in forma composita con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeoliti acide e altri ossidi che mostrano attività catalitica tradizionale.

I risultati delle attività qui descritte costituiscono la piattaforma tecnico-scientifica per l'ideazione, l'acquisizione e lo sviluppo di materiali magnetici da utilizzare quali catalizzatori innovativi per l'efficientamento energetico dei processi riportati. Un reattore scala banco, dotato di un generatore di radiofrequenza acquisito allo scopo nel corso dell'attività, permetterà di avviare le successive sperimentazioni finalizzate all'ottenimento dei risultati tecnico-scientifici e delle valutazioni economiche necessarie allo scale-up della tecnologia.

5 Riferimenti bibliografici

1. Cefic: European Chemical Industry Council. www.cefic.org.
2. www.cefic.org/Documents/PolicyCentre/HLG-Chemical-Final-report-2009.pdf.
3. <http://echa.europa.eu/home>.
4. <http://www.suschem.org>.
5. <http://www.federchimica.it/PRODOTTIESERVIZI/PerTutteLeImprese/ProgettoSpice3/ProgettoCarePlus.aspx>.
6. L'Industria Chimica in Cifre 2016-Rapporto annuale di Federchimica. <http://www.federchimica.it/DATIEANALISI/ChimicalnCifre.aspx>.
7. http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/sustainable-process-industry_en.html.
8. O. Deutschmann, H. Knozinger, K. Kochloefl, T. Turek, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts" 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
9. www.freedoniagroup.com: Reports & Studies.
10. Technology Roadmap: Energy and greenhouse-gas reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes. <https://www.icca-chem.org/wp-content/uploads/2015/08/Energy-and-GHG-Reductions-in-the-Chemical-Industry-via-Catalytic-Processes-Technology-Roadmap.pdf>.
11. Linee guida relative agli impianti di produzione olefine leggere. http://www.arpa.veneto.it/servizi-ambientali/ippc/file-e-allegati/mtd/d.m.-1-10-2008/LG_MTD%20olefine%20leggere.pdf.
12. Annex 3 nel documento riportato in [10]-Technology Roadmap: Energy and greenhouse-gas reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes.
13. S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, "Magnetically Separable Nanocatalyst: Bridge between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3428-3459.
14. Z. J. Zhang, Z. L. Wang, B. C. Chakoumakos, J. S. Yin, "Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1800-1804.
15. D. Peddis, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, "Magnetism in Nanoparticles: Beyond the Effect of Particle Size", *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 7822-7829.
16. M. Bellusci, A. La Barbera, L. Seralessandri, F. Padella, A. Piozzi, F. Varsano, "Preparation of albumin-ferrite superparamagnetic nanoparticles using reverse micelles", *Polym. Int.* 58 (2009) 1142-1147.
17. M. Bellusci, C. Aliotta, D. Fiorani, A. La Barbera, F. Padella, D. Peddis, M. Pilloni, D. Secci, "Manganese iron oxide superparamagnetic powder by mechanochemical processing. Nanoparticles functionalization and dispersion in a nanofluid", *J. of Nanopart. Res.* 14 (904) (2012) 1-11.
18. D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Dorignac, A. Falqui, D. Gatteschi, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli, "Nanosized Iron Oxide Particles Entrapped in Pseudo-Single Crystals of γ -cyclodextrin", *Chem. Mater.* 16 (10) (2004) 2016-2020.
19. M. B. Gawande, A. K. Rathi, J. Tucek, K. Safarova, N. Bundaleski, O. M. N. D. Teodoro, L. Kviteck, R. S. Varma, R. Zboril "Magnetic gold nanocatalyst (nanocat-Fe-Au): Catalytic applications for the oxidative esterification and hydrogen transfer reactions", *Green Chem.* 16 (2014) 4137-4143.
20. Z. Dong, X. Le, C. Dong, W. Zhang, X. Li, J. Ma, "Ni-Pd core-shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol", *Appl. Catal. B* 162 (2015) 372-380.
21. Y. Zhu, K. Loo, H. Ng, C. Li, L. P. Stubbs, F. S. Chia, M. Tan, S. C. Peng "Magnetic nanoparticles Supported Second Generation Hoveyda-Grubbs Catalyst for Methathesis of Unsaturated Fatty Acid Esters", *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 2650-2656.
22. D. Wang, D. Astruc, "Magnetically Recoverable Ruthenium Catalysts in Organic Synthesis", *Molecules* 19 (2014) 4635-4653.
23. M. Shokouhimehr, T. Kim, S. W. Jun, K. Shin, Y. Jang, B. H. Kim, J. Kim, T. Hyeon, "Magnetically separable carbon nanocomposite catalysts for efficient nitroarene reduction and Suzuki reactions", *Appl. Catal. A* 476 (2014) 133-139.

24. M. Shokouhimehr, "Magnetically separable and sustainable nanostructured catalysts for heterogeneous reduction of nitroaromatics", *Catalysts* 5 (2015) 534-560.
25. M. Shokouhimehr, K. Y. Shin, J. S. Lee, M. J. Hackett, S. W. Jun, M. H. Oh, J. Jang, T. Hyeon, "Magnetically recyclable core-shell nanocatalysts for efficient heterogeneous oxidation of alcohols", *J Mater. Chem. A* 2 (2014) 7593-7599.
26. T. Zhang, X. Zhang, X. Yan, L. Kong, G. Zhang, H. Liu, J. Qui, K. L. Yeung, "Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor", *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 398-404.
27. T. Yao, T. Cui, X. Fang, F. Cui, J. Wu, "Preparation of yolk-shell Fe_xO_y/Pd@mesoporous SiO₂ composites with high stability and their application in catalytic reduction of 4-nitrophenol", *Nanoscale* 2013, 5, 596-6904.
28. J. Govan, Y. K. Gun'ko, "Recent advances in the application of magnetic nanoparticles as a support for homogeneous catalysts", *Nanomaterials* 4 (2014) 222-241.
29. C. T. Yavuz, A. Prakash, J. T. Mayo, V. L. Colvin, "Magnetic separations: From steel plants to biotechnology, *Chemical Engineering Science*", 64 (2009) 2510-2521.
30. B. Zong, X. Zhang, M. Qiao, "Integration of Methanation into the Hydrogenation Process of Benzoic Acid", *Am. Inst. Chem. Eng.* 55 (2009) 192-197.
31. V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J. Basset, "Magnetically Recoverable Nanocatalysts", *Chem. Rev.* 111 (2011) 3036-3075.
32. C. H. Jun, Y. J. Park, Y. R. Yeon, J. R. Choi, W. R. Lee, S. J. Ko, J. Cheon, "Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatfrom" *Chem. Commun.* 15 (2006) 1619-1621.
33. D. K. Yi, S. S. Lee, J. Y. Ying, "Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts", *Chem. Mater.* 18 (2006) 2459-2461.
34. T. J. Yoon, W. Lee, Y. S. Oh, J. K. Lee, "Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling", *New J. Chem.* 27 (2003) 227-229.
35. S. Shylesh, J. Schweitzer, S. Demeshko, V. Schünemann, S. Ernst, W. R. Thiel, "Nanoparticle supported, magnetically recoverable oxidiperoxo molybdenum complexes: efficient catalysts for selective epoxidation reactions", *Adv Synth. Catal.* 351 (2009) 1789-1795.
36. T. Hara, T. Kaneta, K. Mori, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, "Magnetically recoverable heterogeneous catalyst: Palladium nanocluster supported on hydroxyapatite-encapsulated gamma -Fe₂O₃ nanocrystallites for highly efficient dehalogenation with molecular hydrogen", *Green Chem.*, 9(11) (2007) 1246-1251.
37. S. Ding, Y. Xing, M. Radosz, Y. Shen, "Magnetic Nanoparticle Supported Catalyst for Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules* 39(19) (2006) 6399-6405.
38. J. Hristov, "Magnetic fieldassisted fluidization – a unified approach. Part 9. Mechanical processing with emphasis on separations" *Rev. Chem. Eng.* 28(4-6) (2012) 243-308.
39. U. Andres, W. O' Reilly, "Separation of minerals by selective magnetic separations", *Powder Technol.* 69 (1992) 279-284.
40. C.T. Yavuz, A. Prakash, J.T. Mayo, V.L. Colvin, "Magnetic separations: From steel plants to biotechnology", *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2510-2521.
41. R. E. Rosenswieg, "Fluidization: hydrodynamic stabilization with a magnetic field", *Science* 204 (1979) 57-60.
42. B. Zong, X. Meng, X. Mu, X. Zhang, "Magnetically stabilized reactors", *Chin. J. Catal.* 34, (2013) 61-68.
43. J. Hristov, "Magnetic Field Assisted Fluidization-A Unified Approach Part 7. Mass Transfer: Chemical reactors, basic studies and practical implementations thereof", *Reviews in Chem. Eng.* 25 (1-2-3) (2009) 1-254.
44. B. Zong, "Amorphous Ni Alloy Hydrogenation Catalyst and Magnetically Stabilized Bed Reaction Technology", *Catal. Surv. Asia* 11 (2007) 87-94.

-
45. J. Hristov, "Magnetic Field Assisted Fluidization-A Unified Approach Part 3. Heat Transfer in Gas-solid Fluidized Beds - a critical re-evaluation for the results", *Reviews in Chemical Engineering* 19 (3) (2003) 229-355.
 46. Process for operating a magnetically stabilized fluidized bed. Brevetto US 4115927A Exxon Research and Engineering Co. (1977).
 47. Hydrocarbon conversion process utilizing a magnetic field in a fluidized bed of catalytic particles. Brevetto US 4136016A Exxon Research And Engineering Co. (1978).
 48. Continuous countercurrent fluid-solids contacting process stabilized by a magnetic field. Brevetto US 4247987A Exxon Research And Engineering Co.(1979).
 49. Method and apparatus for controlling the operation of a magnetically stabilized fluidized bed by magnetic field measurement. Brevetto US 4261109A Exxon Research And Engineering Co. (1979).
 50. Composition for use in a Magnetically Fluidized Bed. Brevetto US4368131 Exxon Research And Engineering Co. (1980).
 51. Composition and reforming process for the operation of a magnetically stabilized fluidized bed. Brevetto US 454192 A Exxon Research And Engineering Co. (1984).
 52. Device for solids and fluid handling and distribution in a magnetically stabilized fluidized bed. Brevetto US 4594794A Exxon Research And Engineering Co. (1984).
 53. Process for magnetically stabilizing a fluidized bed containing non magnetizable particles and a magnetizable fluid. Brevetto US 4668379A Exxon Research And Engineering Co. (1986).
 54. R. E. Rosensweig, "Process concepts using field-stabilized two-phase fluidized flow", *J. Electrostat.* 34 (1995) 163–187.
 55. "Nanoparticles and Catalysis" Ed. D. Astruc, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
 56. L. M. Rossi, N. J. S. Costa, F. P. Silva, R. Wojcieszack, "Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond", *Green Chem.* 16 (2014) 2906-2033.
 57. R. Hudson, Y. Feng, R. S. Varma, A. Moores. "Bare magnetic nanoparticles: sustainable synthesis and applications in catalytic organic transformations", *Green Chem.* 16 2014 4493-4505.
 58. X. Meng, X. Mu, B. Zong, E. Min, Z. Zhu, S. Fu., Y. Luo "Purification of caprolactam in magnetically stabilized bed", *Catal. Today* 79-80 (2003) 21-27.
 59. B. Zong, ""973" plans promoting the sustainable development of China petrochemical industry", *Acta Petrolei Sinica-Petroleum Processing Section*, 31 (2015) 259-264.
 60. Palladium and/or platinum-containing catalyst and method for removing H₂ in CO raw material, Brevetto CN104415767 Sinopec-China Petroleum & Chemical Corporation, Petrochemical Science Research Institute (2013).
 61. G. Zhou, G. Chen, B. Yan, "Biodies el production in a magnetically-stabilized, fluidized bed reactor with an immobilized lipase in magnetic chitosan microspheres", *Biotechnol. Lett.* 36 (2014) 63-68.
 62. L. Yu, Q. Wang, C. Liu, Y. Zhang, L. Hao. "Magnetically Stabilized Bed for Selective Hydrogenation of Benzene", *Chem. Eng. Technol.* 37(3) (2014) 392-397.
 63. Method for preparing cyclohexene by selectively hydrogenising benzene in magnetic stabilization bed Brevetto CN 102516013 China University of Petroleum (2011).
 64. M. Dong, Z. Pan, Y. Peng, X. Meng, X. Mu, B. Zong, "Selective Acetylene Hydrogenation over Core-Shell Magnetic Pd-Supported Catalysts in a Magnetically Stabilized Bed", *Aiche Journal* 54 (5) (2008) 1358-1364.
 65. Y. Peng, M. Dong, X. Meng, B. Zong, J. Zhang, "Light FCC Gasoline Olefin Oligomerization over a Magnetic NiSO₄/c-Al₂O₃ Catalyst in a Magnetically Stabilized Bed", *Aiche Journal* 55 (3) (2009) 717-725.
 66. M. Cheng, W. Xie, B. Zong, B. Sun, M. Qiao, "When Magnetic Catalyst Meets Magnetic Reactor: Etherification of FCC Light Gasoline as an example", *Sci. Rep.* 3 (1973) (2013) 1-7.
 67. Z. Pan, M. Dong, X. Meng, X. Zhang, X. Mu, B. Zong, "Integration of magnetically stabilized bed and amorphous nickel alloy catalyst for CO methanation", *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2712 – 2717.
 68. J. Li, L. Zhou, Q. Zhu, H. Li, "Enhanced Methanation over Aerogel NiCo/Al₂O₃ Catalyst in a Magnetic Fluidized Bed", *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 6647–6654.

69. Palladium and/or platinum-containing catalyst and method for removing H₂ in CO raw material. Brevetto CN104415767 Sinopec-China Petroleum&Chemical Corporation (2013).
70. X. Wenhua, Z. Baoning "Magnetic catalyst and magnetically stabilized bed reactor", *Prog. Chem.* 21 (2009) 2474-2482.
71. C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, "Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels", *Chem. Rev.* 115 (2015) 11559-11624.
72. A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, "New synthetic opportunities in miniaturized flow reactors with inductive heating", *Chem. Lett.* 41 (2012) 562-570.
73. T. K. Houlding, E.V. Rebrov, "Application of alternative energy forms in catalytic reactor engineering", *Green Process Synth.* 1 (2012) 19-31.
74. A. Kirschning, W. Solodenko, K. Mennecke "Combining Enabling Techniques in Organic Synthesis: Continuous Flow Processes with Heterogenized Catalysts", *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 5972-5990.
75. V. K. Varadan, L. Chen, J. Xie, "Nanomedicine : Design and Applications of Magnetic Nanomaterials, Nanosensors and Nanosystems", John Wiley & Sons, 2008.
76. J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, "Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single domain nanoparticles: application to magnetic hyperthermia optimization", *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 1-37.
77. B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L. M. Lacroix, M. Chaudret, M. Respaud, "Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study", *Adv. Func. Mater.* 21 (2011) 4573-4581.
78. Chemical Method Catalyzed by ferromagnetic nanoparticles. Brevetto WO2014/162099A1 Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) Université Paul Sabatier Toulouse (2014).
79. S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning "Inductive heating for organic synthesis by using functionalized magnetic nanoparticles inside microreactors", *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8950-8953.
80. T.K. Houlding, P. Gao, V. Degirmenci, K. Tchabanencko, E.V. Rebrov, "Mechanochemical synthesis of TiO₂/NiFe₂O₄ magnetic catalysts for operation under RF field", *Mater. Sci. Engineer. B* 193 (2015)175-180.
81. H-N Lv, E. V. Rebrov, P-Z. Gao, R-X. Ma, Z-L. Lu, J. Xu "Controllable synthesis of one-dimensional isolated Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ microtubes for application as catalyst support in RF heated reactors", *Ceramics International* 42 (2016) 7793-7802.
82. S. Chatterjee, V. Degirmenci, E.V. Rebrov, "Design and operation of a radio-frequency heated micro-trickle bed reactor for consecutive catalytic reactions", *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 884-891.
83. J. Fernandez, S. Chatterjee, V. Degirmenci, E.V. Rebrov, "Scale-up of an RF heated micro trickle bed reactor to a Kg/day production scale", *Green Process Synth.* 4 (2015) 343-353.
84. A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, "Complex Nano-objects Displaying Both Magnetic and Catalytic Properties: A Proof of Concept for Magnetically Induced Heterogeneous Catalysis", *Nano Lett.* 15 (2015) 3241-3248.
85. Catalyst for induction heated high temperature endothermic reaction. Brevetto DK201500118A1, Haldor Topsoe A/S Denmark (2015).
86. R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic Steam Reforming, Catalysis, Science and Technology* (J.R. Anderson and M. Boudart, eds.), Springer, Berlin, 1984.
87. K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjær, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S. E. L. Winter Madsen, J. R. Rostrup-Nielsen, "Technologies for large-scale gas conversion", *Appl. Catal. A.* 221 (2001) 379-387.
88. G. Jones, J. G. Jakobsen, S. S. Shim, J. Kleis, M. P. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinneman, J. R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J. K. Nørskov, "First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts", *J. Catalysis*, 259 (2008) 147-160.
89. M. Zhu, I. E. Wachs "Iron-based catalysts for the high-temperature water-gas shift (HT-WGS) reaction: a review", *ACS Catal.* 6 (2016) 722-732.

90. C. R. F. Lund, J. E. Kubsh, J. A. Dumesic, "Water gas shift over magnetite-based catalysts" ACS Symposium Series, 279 (1985) 313-338.
91. M. Zhang, Y. Yu, "Dehydration of Ethanol to Ethylene", Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 9505-9514.
92. D. Fan, D. Dai, H. Wu, "Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations", Materials 6 (2013) 101-115.
93. J. N. Chieda, G. W. Huber and J. A. Dumesic, "Liquid phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals", Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 7164-7183.