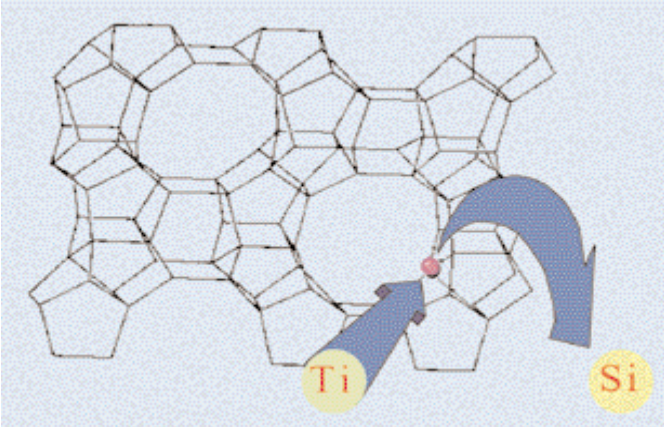
Titanio silicalite
Vent'anni dopo

di Mario G. Clerici

Il tempo trascorso, circa vent'anni, induce ad una riflessione sul significato della scoperta della titanio silicalite. Essa ha portato a tre nuovi processi: l'idrossilazione del fenolo, l'ammossimazione del cicloesanone e l'epossidazione del propilene. Ha dato origine ad una nuova linea di ricerca, concernente i materiali zeolitici detti, spesso impropriamente, "redox". Questi sono ormai svariate decine, diversi per struttura, porosità e metallo di transizione. Smentendo le iniziali aspettative, però, nessuno dei nuovi materiali possiede proprietà catalitiche all'altezza di quelle del capostipite.



Sono trascorsi poco più di vent'anni dalla scoperta della titanio silicalite (TS-1). La domanda di brevetto venne, infatti, depositata per la prima volta in Italia nel dicembre del 1979 [1]. Il merito della scoperta, è noto, va attribuito essenzialmente a M. Taramasso, deceduto qualche anno dopo. Molti altri vi parteciparono in seguito, all'interno del gruppo Eni, con importanti contributi in tre aree diverse: caratterizzazione, attività catalitica e sviluppo di processo.

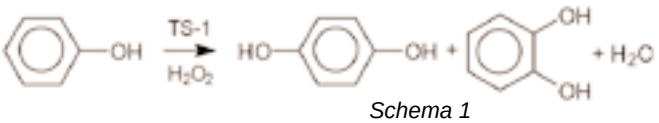
La scoperta rappresentò una reale svolta nel mondo della catalisi, aprendo un nuovo filone di ricerca. Essa dimostrava la possibilità di sostituire in struttura un atomo di silicio con un atomo di un metallo di transizione, allargando in tal modo la famiglia dei catalizzatori zeolitici da quelli acidi a quelli di ossidazione. Sulle prime, la scoperta non fu percepita nel suo vero valore, essendo, probabilmente, ritenuta dai più nient'altro che una delle tante rivendicazioni della letteratura brevettuale, prive poi di sviluppi significativi sul piano scientifico e applicativo. Non contribuì alla sua conoscenza, forse, neanche la cura di cui necessita la sintesi e di cui agli inizi non ci fu piena consapevolezza, sebbene il primo esempio del brevetto fosse esplicito in tal senso. Alcuni, che in seguito avrebbero lavorato molto e con successo sul tema in questione, dichiararono apertamente in occasione di convegni ufficiali di non credere all'esistenza del nuovo materiale. Successivamente, la pubblicazione dei primi lavori scientifici e la commercializzazione di un processo mutarono la percezione esterna, dando inizio ad un rigoglioso fiorire di studi su quelle che, con un termine forse improprio, sono chiamate "zeoliti redox". Oggi, dopo vent'anni circa, l'impatto della scoperta della titanio silicalite in campo economico e scientifico può essere ben valutato sulla base dei processi commercializzati e del numero dei materiali, rivendicati nella letteratura brevettuale e scientifica, riconducibili per composizione e proprietà alla TS-1.

M.G. Clerici, Enitecnologie, San Donato Milanese (MI).
mclerici @enitecnologie.eni.it

Processi

La TS-1 è applicata in tre processi:
1) l'idrossilazione del fenolo a idrochinone e catecolo;
2) l'ammossimazione del cicloesanone a cicloesanonossima;
3) l'epossidazione del propilene.

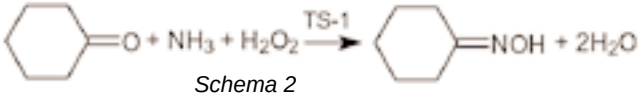
In tutti e tre l'ossidante è l'acqua ossigenata e il sottoprodotto principale è semplicemente l'acqua, caratteristiche importanti in uno scenario in cui la protezione ambientale e lo smaltimento dei sottoprodotti sono spesso collegati ed acquistano un rilevo sempre maggiore. L'idrossilazione del fenolo fu commercializzata nella metà degli anni Ottanta, con la realizzazione da parte di EniChem di un impianto a Ravenna di 10.000 t/a [2]. Collegata ad esso, esiste un'unità di produzione del catalizzatore. Il complesso, in seguito, fu rilevato dalla Borregaard Italia ed è tuttora operativo. È interessante notare come l'adozione della titanio silicalite, un catalizzatore eterogeneo, oltre a semplificare la fase di separazione, permetta anche di operare a conversioni ben più elevate di quelle permesse dai catalizzatori omogenei, acidi o radicalici, senza penalizzazione per la selettività (Schema 1).



Schema 1

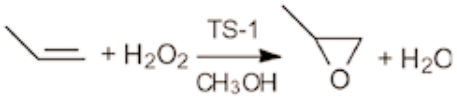
L'ammossimazione del cicloesanone ha la particolarità di essere stata scoperta e studiata inizialmente al di fuori del gruppo Eni, nell'allora Montedipe [3]. Solo successivamente, per le note vicende della chimica italiana, il processo fu acquisito e sviluppato a livello commerciale dall'EniChem. Nel '94 fu avviato un impianto dimostrativo di 12.000 t/a a Porto Marghera. Recentemente è stata concessa una licenza a Sumitomo che se ne avvale per realizzare in Giappone un impianto integrato, destinato alla produzione di caprolattame (ca. 70.000 t/a). Esso si caratterizzerà per la totale assenza di solfato di ammonio coprodotto,

grazie all'impiego della catalisi in ambedue le fasi del ciclo produttivo, impiegando la TS-1 nell'ammossimazione e la Silicalite-1 nella successiva trasposizione dell'ossima (Schema 2).



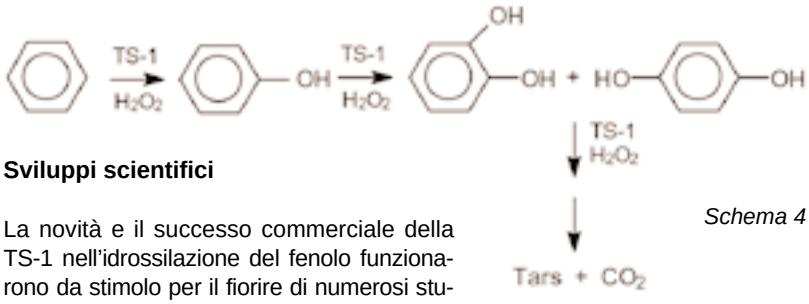
Schema 2

L'epossidazione del propilene è stato l'ultimo processo ad essere sviluppato, sebbene i primi studi in tal senso fossero stati condotti dall'autore di quest'articolo tra il 1978 e il 1982 [4]. Un impianto pilota di circa 2.000 t/a è stato posto in esercizio all'inizio del 2001 [5]. Con il passaggio della divisione poliuretani dall'EniChem alla Dow Chemical, il nuovo processo ossido di propilene è andato incontro alla stessa sorte. Notizie di stampa recenti informano della possibilità che Dow Chemical si avvalga della nuova tecnologia PO per la realizzazione di un impianto di 250.000 t/a in Cina. Altre notizie parlano di una joint venture Dow-BASF-Solvay, per un'analoga realizzazione, forse in Europa (Schema 3).



Schema 3

Non si ha notizia di altri processi sviluppati, anche se i tentativi non sono certamente mancati. Due probabili obiettivi sono o sono stati, a giudicare dalla letteratura brevettuale, l'idrossilazione diretta del benzene a fenolo e la sintesi dell'epicloridrina. Una realizzazione di grande impatto economico sarebbe la prima, poiché permetterebbe di svincolarsi dalla sintesi del cumene e dalla coproduzione di acetone del processo corrente. Il maggiore ostacolo è rappresentato dalla tendenza del fenolo prodotto ad ossidarsi preferenzialmente rispetto al benzene, con problemi per le conversione e le rese (Schema 4).



Schema 4

Sviluppi scientifici

La novità e il successo commerciale della TS-1 nell'idrossilazione del fenolo funzionarono da stimolo per il fiorire di numerosi studi, nell'accademia e nell'industria, aventi per obiettivo sia la comprensione del nuovo catalizzatore sia la preparazione di materiali analoghi, privi però delle restrizioni tipiche della struttura MFI. Esisteva ed esiste, infatti, un forte interesse per chiarire le ragioni delle singolari proprietà catalitiche della TS-1 (per esempio l'elevata attività nelle ossidazioni con acqua ossigenata in ambiente acquoso, l'ossidazione preferenziale di una paraffina in soluzione alcolica). Ed esiste un interesse perfino maggiore per l'ottenimento di materiali analoghi a pori larghi o mesoporosi, con potenzialità d'applicazione nell'area degli intermedi e della chimica fine. I risultati di questi sforzi consistono nella pubblicazione di molte centinaia di lavori scientifici e nella rivendicazione di numerosi nuovi materiali zeolitici metallo-sostituiti. Per quanto riguarda i primi, essi hanno permesso di chiarire sufficientemente la struttura del sito attivo, il meccanismo di attivazione dell'acqua ossigenata ed il perché dell'assenza del fenomeno dell'inibizione da parte dell'acqua, un grave inconveniente che normalmente affligge gli ossidi solubili e supportati dei metalli dei gruppi IV-VI [6-8]. Per i secondi, è sufficiente uno sguardo alla Tabella, in cui sono illustrati i metallo-silicati, di cui è stata rivendicata la sintesi fino a poco più di un anno fa. Essa acquista un maggior significato se si pensa che la preparazione del primo materiale con struttura diversa da quella MFI, la [Ti,Al]-β, risale soltanto al non lontano 1992. È però necessario fare un ulteriore commento, sull'effettiva utilità dei materiali riportati in Tabella. Per molti di essi non è nota l'attività catalitica, per gran parte dei restanti esiste la prova o il fondato sospetto di gravi inconvenienti, quali il rilascio del metallo in soluzione e/o l'instabilità strutturale in presenza di acqua. I materiali più studiati, e relativamente più affidabili, sono i titanosilicati, in particolare la Ti-β e la [Ti,Al]-β, per le quali sono disponibili diversi studi indipendenti. Resta comunque assodato il fatto che, finora, non sono stati scoperti nuovi materiali che possano paragonarsi per attività catalitica e stabilità con la titanio silicalite.

Metallo-silicati aventi struttura micro e mesoporosa

Tipo di struttura	*Grandezza max del poro (Å)*	*Sistema poroso*	*Metallo*	*Nome (per Ti)*
MFI	5,6x5,3	3	Ti, Fe, V, Zr, Cr	TS-1
MFI/MEL	5,3x5,4	3	Ti, Fe, V	TS-2, TS-3
-	5,4x4,1	1	Ti, V	Ti-ZSM-48
MTW	5,9x5,5	1	Ti, Fe	TS-12
FAU	7,4	3	Ti, Fe	Ti-Y
MOR	6,5x7,0	2	Ti	Ti-MOR
BEA	6,4x7,6	3	Ti, Fe, Cr	Ti-Beta
CIT-1	6,4x7,0	3	Ti	Ti-SSZ-33
DON	*ca.* 10	1	Ti, V	Ti-UTD-1
-	20-100	1	Ti, V, Sn, Mn	Ti-MCM-41
-	20-100	3	Ti, V, Cr	Ti-MCM-48

Conclusioni

Lo sviluppo di tre processi, il numero di studi pubblicati e i numerosi materiali zeolitici metallo-sostituiti finora rivendicati danno la misura dell'impatto prodotto dalla scoperta della titanio silicalite sul mondo scientifico e produttivo. Ciò nonostante, ventitrè anni non sono stati sufficienti per produrre nuovi sviluppi che siano paragonabili alla scoperta originaria. La TS-1 resta ancora, per stabilità ed attività catalitica, un catalizzatore ineguagliato, mentre un'ombra di delusione si diffonde sulle aspettative prodotte dalla sua scoperta. Oggi, le prospettive per l'ottenimento di un nuovo catalizzatore, dotato di proprietà analoghe ma con accessibilità dei pori superiore, appaiono indubbiamente meno rosee di una decade fa, al tempo della scoperta della [Ti,Al]-β.

Riferimenti

[1] *It. Pat. 1127311*, 1979.
[2] U. Romano *et al., Chimica e Industria,* 1990, **72,** 610.
[3] P. Roffia *et al., ibid.,* 1990, **72,** 598.
[4] M.G. Clerici *et al., J. Catal.,* 1991, **129,** 159.
[5] U. Romano, *Chimica e Industria,* 2001, **83,** 30.
[6] M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.,* 1993, **140,** 71.
[7] G. Langhendries *et al., J. Catal.,* 1999, **187,** 453.
[8] M.G. Clerici, *Topics Catal.,* 2001, **13**, 373.