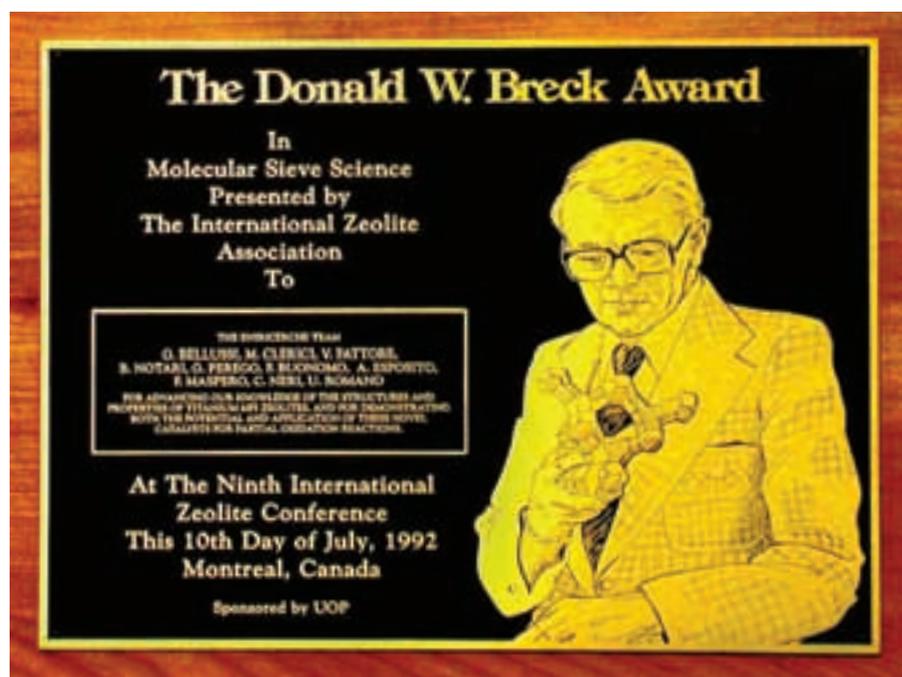


Il catalizzatore titanio silicalite

Cronaca di una scoperta italiana



di Giuseppe Bellussi,
Vittorio Fattore

La ricerca chimica negli anni Settanta era validamente supportata dall'industria statale e privata. L'impegno dei ricercatori permise rilevanti successi scientifici e applicazioni industriali. Si ricostruiscono le tappe di un progetto originato nei laboratori di ricerca dell'Eni che portò alla individuazione e sintesi di una nuova zeolite, la titanio silicalite, e allo sviluppo di alcuni processi industriali. L'eccezionalità dei risultati fu riconosciuta dall'assegnazione di un importante Award sponsorizzato dalla società americana Uop.

Nel 1992, durante il 9° IZC (International Zeolite Conference) a Montreal, Canada, è stato assegnato alla ricerca dell'Eni il massimo riconoscimento internazionale del settore, il Donald Breck Award, che ogni tre anni una giuria di esperti, dopo avere valutato i risultati delle ricerche resi noti e affermatasi negli anni precedenti, attribuisce al gruppo di ricerca più meritevole.

L'assegnazione del riconoscimento al Gruppo di ricerca dell'Eni è stato il risultato di un impegno comune su un tema di ricerca che ha visto interagire in maniera ottimale numerosi ricercatori. Nella motivazione dell'Award si legge: "For advancing our knowledge of structures and properties of Titanium MFI zeolites, and for demonstrating both the potential and application of these novel catalysts for partial oxidation reactions". Preme sottolineare come abbiano contribuito al progetto diverse Società del Gruppo Eni: Assoreni (divenuta poi Eniricerche, at-

G. Bellussi, EniTecnologie - San Donato Milane; V. Fattore, Unichim - Milano. v.fattore@unichim.it

tualmente EniTecnologie), Snamprogetti, EniChem. In un recente articolo [1], proprio su questa rivista, sono stati menzionati alcuni processi innovativi sviluppati utilizzando quale catalizzatore la titanio silicalite (TS-1), che costituisce il risultato di gran lunga più importante dell'attività di ricerca sopra ricordata.

Nascita del progetto

Può essere utile ripercorrere le tappe di questo progetto, dalla fase iniziale di ricerca, a quella di sviluppo, fino alle realizzazioni industriali, trattandosi di un'esperienza molto positiva e piuttosto rara nel nostro paese per quanto riguarda una proficua ed aperta collaborazione fra ricercatori appartenenti a discipline diverse. Troppo spesso, sia nelle università sia in organizzazioni pubbliche e private, l'attività di ricerca è parcellizzata e avulsa da un impegno di collaborazione, per molteplici ragioni fra le quali il timore di condividere, o vedere riconosciuti ad altri, i meriti e i riconoscimenti che derivano dal raggiungimento degli obiettivi.

La genesi del progetto ci porta indietro nel tempo, agli anni Settanta, in cui il Dipartimento di Catalisi della Società di ricerca dell'Eni (all'epoca Assoreni), diretto da Bruno Notari, stava affrontando il tema della sintesi di setacci molecolari per usi catalitici.

Le zeoliti come catalizzatori

Questo filone di ricerca era stato fortemente rivitalizzato dalle scoperte e dalle applicazioni realizzate dalla Union Carbide e dalla Mobil. Fino agli anni Sessanta, infatti, era diffuso il convincimento che l'ottenimento di elevate proprietà catalitiche fosse legato alla dispersione dei siti attivi, per cui materiali amorfi ad alta area superficiale venivano considerati potenzialmente i catalizzatori eterogenei migliori. I ricercatori della Mobil dimostrarono, con una scoperta definita "monumentale", la possibilità di reazioni catalitiche all'interno delle cavità strutturali delle zeoliti cristalline, utilizzando al posto della silice/allumina, inizialmente nei processi di cracking, analoghi sintetici della

zeolite naturale "faujasite" (la prima sintesi di un materiale di questo tipo è stata realizzata dalla Union Carbide). Una scoperta che ha aperto un capitolo fondamentale nel campo della catalisi eterogenea. Il successo più eclatante della Mobil è stato tuttavia la sintesi della zeolite ZSM5 [2], un nuovo materiale cristallino poroso, del quale allora non esisteva l'analogo naturale, la sua esistenza è stata scoperta solo negli ultimi anni, da ricercatori italiani, nel suolo dell'Antartide. La ZSM-5 ha trovato successivamente applicazioni in vari processi nel campo della chimica, della petrolchimica e della raffinazione [3].

Sempre negli anni Settanta, Notari incaricò Marco Taramasso, esperto nelle sintesi di materiali inorganici da utilizzare in colonne cromatografiche, della ricerca sulla sintesi di zeoliti, di potenziale applicazione in catalisi eterogenea. Taramasso si dedicò attivamente a questo tema focalizzando all'inizio l'attenzione sulla sintesi della ZSM-5. A quell'epoca le zeoliti note contenevano generalmente concentrazioni relativamente elevate di alluminio, l'elemento che determina le capacità di scambio ionico e le caratteristiche acide che sono alla base delle loro proprietà catalitiche. La ZSM-5, rispetto alle altre zeoliti allora note, aveva però una peculiarità, poteva cioè essere ottenuta con un contenuto di alluminio significativamente inferiore rispetto a tutte le altre zeoliti conosciute.

La Silicalite-1

Presto Taramasso si accorse che la concentrazione di alluminio nella struttura della ZSM-5 poteva essere ridotta con continuità, fino ad ottenere una fase isostrutturale con la ZSM-5 ma solamente silicea. Era stato possibile così sintetizzare la prima struttura silicea cristallino-porosa conosciuta.

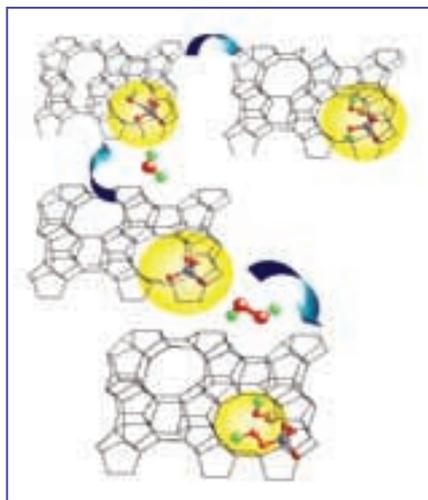
Il successo fu però vanificato in sede di richiesta di brevetto, in quanto un brevetto Usa della Union Carbide [4] rivendicava lo stesso risultato con un leggero anticipo. Il nuovo materiale divenne da allora noto come Silicalite-1.

Il risultato ottenuto convinse comunque a proseguire la ricerca nella direzione di sostituzione del silicio nella struttura della Silicalite-1 con altri elementi, consci che la possibilità di ottenere metallo-silicati cristallini porosi privi di alluminio potesse aprire nuove opportunità applicative a questa classe di materiali.

La titanio silicalite

L'idea fu coronata da successo, con l'ottenimento di tutta una serie di materiali a matrice silicea contenenti boro [5] o metalli di transizione. Tra gli altri fu ottenuto un materiale contenente pochi percento di titanio, che studi chimico fisici successivi dimostrarono essere parte della struttura cristallina della Silicalite 1, e non un'impurezza di ossido di titanio. Il materiale fu chiamato titanio-silicalite e definito con l'acronimo TS-1.

In quel periodo Neri, del Dipartimento di Sintesi Organiche di Assoreni, si stava occupando di un progetto mirato allo studio di vie innovative per l'ossidazione del fenolo con acqua ossigenata a catecolo e idrochinone su catalizzatori etero-



genei. La TS-1 si dimostrò subito un ottimo catalizzatore per quella reazione. Rapidamente ci si rese conto che la TS-1 presentava proprietà eccellenti nelle reazioni di ossidazione di parecchi substrati organici, usando come ossidante l'acqua ossigenata.

Furono così depositati i primi fondamentali brevetti di materia e di procedura di sintesi, il principale a nome M. Taramasso, G. Perego e B. Notari [6], seguito da molti altri per rivendicare specifiche procedure di preparazione e di utilizzo in reazioni di tipo ossidativo, in particolare:

- ossidazione di aromatici [7];
- ossidazione di alcoli [8];
- epossidazione di olefine [9].

Più tardi, un gruppo di ricercatori di Montedipe brevettò l'applicazione nella:

- amossidazione di cicloesano [10];
- ossidazione di ammine [11].

Ben presto si pose il problema dell'industrializzazione del ritrovato e la necessità di superare gli ostacoli incontrati, le-

gati alla scarsa riproducibilità nelle sintesi di catalizzatori efficaci ed al costo elevato del catalizzatore ottenuto in laboratorio. Furono così avviati progetti con lo scopo di approfondire le conoscenze sul materiale e sviluppare i processi in un'ottica industriale.

La caratterizzazione della TS-1 e lo sviluppo del processo di sintesi

La caratterizzazione chimico-fisica e strutturale della TS-1, con le evidenze circa la sostituzione isomorfa del titanio nella struttura zeolitica fu completata e presentata per la prima volta da Giovanni Perego al VII Congresso Internazionale sulle Zeoliti di Tokyo del 1986 [12].

Il principale ostacolo per la riproducibilità e per la scalabilità della sintesi del catalizzatore, fu individuato nella presenza di impurezze di metalli alcalini in uno dei componenti fondamentali, il tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH). Il prodotto disponibile sul mercato conteneva inaccettabili quantità di sodio o potassio; d'altra parte, il prodotto con purezza adeguata aveva costi inaccettabili per un utilizzo in un processo industriale.

La soluzione del problema fu individuata nell'elettrolisi del tetrapropilammonio bromuro al corrispondente idrossido, in una cella elettrolitica a comparti separati da membrane semipermeabili [13]. Fu affrontato anche il problema dello sviluppo di un catalizzatore industriale innovativo, non solo come fase attiva, ma anche come modo di formatura e di preparazione. Era la prima volta che si cercava di portare su scala industriale un processo basato sull'uso di zeoliti a bassa temperatura in reagente liquido, quindi in presenza di forti limitazioni diffusive [14]. Nel periodo 1985-1986 si arrivò all'avvio del primo impianto industriale per l'ossidazione del fenolo a catecolo e idrochinone. L'impianto era costituito dalla sezione di elettrodialisi per la sintesi dell'idrossido di ammonio quaternario, da quella per la produzione del catalizzatore industriale e da quella per la produzione dei difenoli. Per un certo periodo, la comunità scientifica internazionale fu dubbiosa sull'effettiva possibilità di sintetizzare una titanio silicalite, a causa dell'esito negativo dei numerosi tentativi di riprodurre i risultati descritti nella letteratura brevettuale. Questa situazione discendeva dalla qualità delle fonti commerciali più diffuse di TPA-OH che erano inquinate da metalli alcalini, residui

dei processi industriali di produzione dell'idrossido. L'annuncio dell'avvio di un impianto industriale ed alcune pubblicazioni scientifiche [12, 15] sciolsero i dubbi e chiarirono definitivamente le ragioni del fallimento di molti tentativi di sintesi condotti in diversi laboratori. Dagli inizi degli anni Novanta sono apparse centinaia di pubblicazioni sull'argomento, a cura di istituti di ricerca accademici ed industriali di tutto il mondo.

Considerazioni finali

Gli sviluppi e le applicazioni industriali di questo catalizzatore sono tuttora in corso, anche presso grandi gruppi industriali stranieri, in conseguenza di accordi commerciali. Negli ultimi anni abbiamo assistito ad un progressivo disimpegno da parte di diverse società italiane da attività chimiche, come conseguenza di riorganizzazioni e rifocalizzazioni delle attività industriali, comunque, la TS-1 e i processi che la utilizzano restano una realtà che fa onore alla ricerca italiana. A conclusio-

ne di questa breve ricostruzione storica, preme sottolineare come il raggiungimento di un obiettivo di ricerca possa essere fortemente condizionato dal sostegno e dalla fiducia che il management dà ai propri ricercatori, mettendo a disposizione mezzi e attrezzature, seguendo con convinzione i progressi ottenuti e stimolando la fattiva collaborazione di tutte le risorse e competenze disponibili.

Bibliografia

- [1] M.G. Clerici, *Chimica e Industria*, 2003, **85** (1), 55.
- [2] R.J. Argauer, G.R. Landolt, *US Pat.* 3.702.886, 1972.
- [3] N.Y. Chen, W.E. Garwood, *Catl. Rev. Sci. Eng.*, 1986, **28**, 185.
- [4] R.W. Grose, E.M. Flanigen, *US Pat.* 4.061.724, 1977.
- [5] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, Fifth Int. Conf. On Zeolites, Naples, L.V.C. Rees, 1980, 40.
- [6] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Pat.* 4.410.501, 1983; M. Tara-

masso, G. Manara, V. Fattore, B. Notari, *US Pat.* 4.666.692, 1987.

- [7] A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, *US Pat.* 4.396.783; 1983; U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M.G. Clerici, *Chimica e Industria*, 1990, **72**, 610.
- [8] A. Esposito, C. Neri, F. Buonomo, *US Pat.* 4.480.135, 1984.
- [9] C. Neri, A. Esposito, B. Anfossi, F. Buonomo, *Eur. Pat.* 100.118 and 100.119, 1984.
- [10] P. Roffia, M. Padovan, E. Moretti, G. De Alberti, *Eur. Pat.* 208.311, 1987.
- [11] S. Tonti, P. Roffia, A. Cesana, M.A. Mantegazza, M. Padovan, *Eur. Pat.* 314.147, 1989.
- [12] G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 1986, **28**, 129.
- [13] F. Buonomo, G. Bellussi, B. Notari, *US Pat.* 4.578.161, 1986.
- [14] G. Bellussi, F. Buonomo, A. Esposito, M.G. Clerici, U. Romano, B. Notari, *US Pat.* 4,701,428, 1987.
- [15] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 1987, **37**, 413; G. Bellussi, V. Fattore, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 1991, **69**, 79.