

I solidi mesoporosi

Nuova tendenza della catalisi eterogenea

di Matteo Guidotti e Rinaldo Psaro

La tendenza in catalisi eterogenea ad avere solidi con pori di dimensione sempre maggiore, che riescano ad ospitare substrati stericamente ingombranti e riccamente funzionalizzati, ha portato al recente rapido sviluppo di materiali mesoporosi amorfi sia ordinati (MCM-41, MCM-48, FSM-16), sia non ordinati (MSA). L'inserzione di metalli redox attivi in questi solidi li rende sistemi potenzialmente interessanti per nuovi processi ecocompatibili, soprattutto in chimica fine.

La catalisi eterogenea ha assunto al giorno d'oggi un ruolo fondamentale nell'industria petrolchimica, così come nell'industria chimica in senso lato, dal momento che, per sua propria natura, sembra possedere le caratteristiche che meglio combaciano con le stringenti richieste del controllo dell'impatto ambientale.

Inoltre i setacci molecolari, possiedono caratteristiche peculiari tanto importanti da renderli i catalizzatori solidi per antonomasia dell'industria chimica mondiale. Di questa famiglia la classe più nota è quella delle zeoliti: alluminosilicati idrati cristallini e microporosi contenenti cationi di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi. Grazie alla loro struttura di canali e cavità di dimensione paragonabile a quella di molte molecole di interesse industriale (0,5-1,2 nm), le zeoliti non solo hanno un'area superficiale ed una capacità di adsorbimento estremamente elevate, ma sono anche in grado di svolgere una catalisi selettiva basata sull'ingombro sterico delle specie adsorbite all'interno dei pori (*shape selectivity*); ciò equivale, per i processi industriali che sfruttano questi solidi, a condizioni di reazione meno drastiche dei corrispettivi alluminosilicati amorfi, consentendo l'utilizzo di prodotti o reagenti labili termicamente, e a minori costi d'investimento e manutenzione.

A fronte di questi vantaggi, le zeoliti diventano inadeguate quando si abbia a che fare con reagenti di dimensioni maggiori al diametro massimo dei pori.

Sarebbe ottimale perciò mantenere la struttura porosa, che è responsabile dei vantaggi di cui si è detto sopra, ed insieme aumentare il diametro dei canali. Sebbene però siano stati compiuti numerosi passi avanti nella sintesi di zeotipi con canali e cavità sempre più voluminosi, è stato necessario intraprendere altre strade per giungere ad ottenere catalizzatori con mesoporosità ($2,0 \leq d \leq 50$ nm) uniforme e con-

trollata che possano ospitare al loro interno molecole di dimensioni medio-grandi presenti nelle frazioni altobollenti della petrolchimica o nei processi produttivi di chimica fine.

Setacci molecolari mesoporosi

Certamente una delle scoperte (o riscoperte, visto che un tipo di materiale mesoporoso ordinato era già stato preparato almeno trent'anni fa [1]) più importanti nel campo della sintesi dei materiali dell'ultimo decennio è avvenuta quando un gruppo di ricercatori della Mobil ha sintetizzato una nuova famiglia di alluminosilicati mesoporosi a struttura ordinata [2]. Questa famiglia, chiamata M41S, è composta da tre materiali che presentano una porosità compresa tra 1,5 e 10 nm: MCM-41, con un insieme di canali ordinati secondo uno schema monodimensionale esagonale, MCM-48, con una rete tridimensionale di canali di simmetria cubica e MCM-50, con una struttura lamellare, ma poco stabile. Tutti possiedono aree superficiali specifiche elevate che spesso superano i $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Alla base di questa classe di solidi sta una metodologia di sintesi incentrata sull'uso di tensioattivi come templanti (*liquid crystal templating mechanism*) [3] che, nel caso dell'MCM-41, può essere così schematizzata. Gli aggregati micellari cilindrici si formano in modo cooperativo allorché le molecole di tensioattivo interagiscono con le specie di silicato; iniziano a depositarsi a questo punto alcuni monostati di silice sulla superficie esterna delle micelle (Figura 1; fase 1). Successivamente queste micelle si organizzano in fasci paralleli, che si sistemano secondo la geometria esagonale che caratterizzerà anche il materiale finale (fase 2 e 3). I tempi lunghi di reazione e le temperature elevate permettono infine di raggiungere anche la stabilità meccanica necessaria grazie alle ripetute condensazioni dei silanoli superficiali a dare legami silossosilicio (fase 4). Una particolarità di questi materiali mesoporosi M41S e, più specificatamente, della struttura dell'MCM-41 consiste nella possi-

Matteo Guidotti e Rinaldo Psaro, Centro CNR "CSSCMTBSO" e Dipartimento di Chimica Inorganica Metallorganica e Analitica - Università di Milano - Via Venezian, 21 - 20133 Milano.

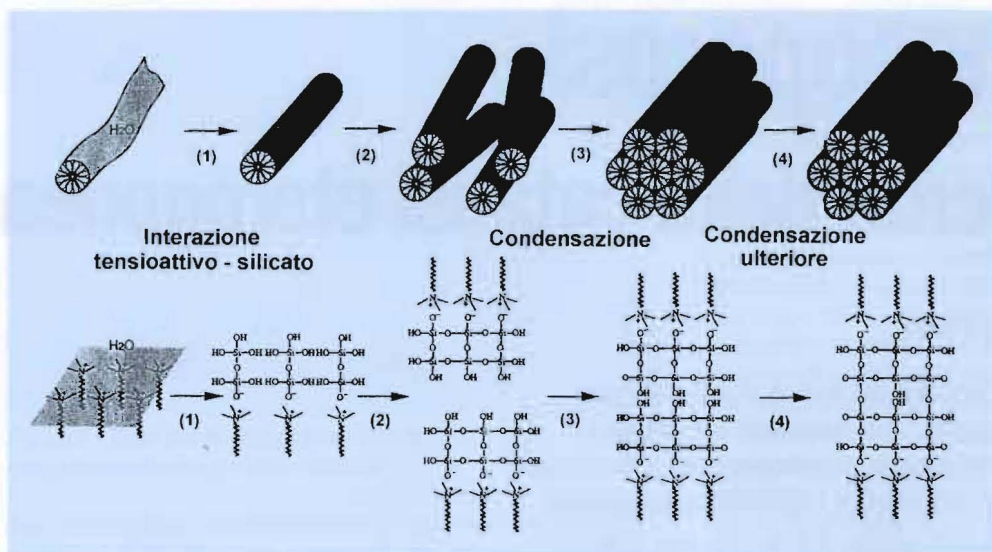


Figura 1 - Schema di formazione di MCM-41 (da [3])

bilità di modulare le dimensioni del diametro dei pori nell'intervallo compreso tra 1,5 e 10 nm [4]. Escludendo l'MCM-50 che ha ben poche prospettive d'utilizzo a causa della sua instabilità, circa il 90% dei più di 1.000 lavori pubblicati riguardanti i membri della famiglia M41S riguardano l'MCM-41. MCM-48 infatti, sebbene possieda un'elevata accessibilità e una minor tendenza all'occlusione, data dalla struttura di canali tridimensionale, richiede condizioni di sintesi più attente e difficilmente riproducibili. Esistono però anche altri materiali mesoporosi che, pur essendo completamente non ordinati, presentano una distribuzione di dimensione dei pori molto stretta. Un esempio tutto italiano di questa tipologia di materiali è rappresentato dall'MSA (*mesoporous silica alumina*), un alluminosilicato completamente amorfo con una mesoporosità ben definita ed una distribuzione di pori centrata intorno ai 4 nm di diametro, diversamente da quanto accade per una silice-allumina tradizionale [5]. Questo materiale non è altro che il precursore amorfo della ZSM-5, ottenuto quando la sintesi viene arrestata ad uno stadio iniziale (Figura 2). La successiva calcinazione rimuove gli aggregati di templante organico creando cavità simili tra loro, anche se non ordinate spazialmente. La presenza di siti acidi, l'elevata area superficiale e la porosità controllata ne fanno un valido catalizzatore di oligomerizzazione e di alchilazione [5]. Due punti a favore di questo materiale sono certamente la facilità di sintesi (è una variante della ben nota preparazione della ZSM-5) ed il basso costo del templante (anziché i dispendiosi tensioattivi richiesti dagli M41S). Vi sono inoltre altri solidi che fanno uso di tensioattivi nella fase di sintesi: FSM-16 è uno di questi [6].

Setacci molecolari redox

L'inserzione in solidi porosi di metalli attivi dal punto di vista ossido-riduttivo espande il potenziale catalitico dei setacci molecolari, oltre al campo della catalisi acido-base, anche a quello della catalisi redox. Per questo è stato coniato il termine "setacci molecolari redox" con cui designare tali materiali [7]. Se a questo si aggiunge che i catalizzatori solidi mesoporosi per loro natura permettono di lavorare con molecole substrato non solo più ingombranti dal punto di vista sterico, ma

anche più interessanti dal punto di vista sintetico e applicativo, si ha che le potenzialità connesse alla ricerca e allo sviluppo di materiali redox mesoporosi diventano innumerevoli. Ma, lungi da esser questa una rassegna esauriente sull'argomento, si concentrerà ora l'attenzione su un esempio di utilizzo catalitico di questi materiali per una reazione di notevole interesse in chimica fine: l'eossidazione di alcheni.

Eossidazione di alcheni con solidi mesoporosi

Sebbene le conoscenze relative alla chimica dell'eossidazione siano oggi giorno ap-

profondite, una via sintetica veramente "verde", ovvero ad impatto ambientale minimo, è ancora al di là da venire. L'eossidazione diretta di olefine con ossigeno molecolare appartiene per ora alla chimica del futuro.

Gli ossidanti più comuni per queste reazioni sono ancora i perossiacidi e gli idroperossidi organici, soprattutto in presenza di metalli di transizione come Ti, V, Cr, Mo, W e Mn in fase omogenea. Infatti, mentre in passato, fino agli anni Settanta circa, l'industria petrolifera e petrolchimica aveva "monopolizzato" l'utilizzo di catalizzatori eterogenei, la chimica fine e di specialità aveva posto maggiore attenzione allo sviluppo di nuovi prodotti. In conseguenza di ciò, si avverte ancora oggi, anche nel campo delle eossidazioni, un ritardo nello sviluppo di quei processi che permettano d'ottenere la minor quantità di scarto possibile, a parità di prodotto ottenuto. Forse anche per questo motivo l'eossidazione in fase liquida è la reazione d'ossidazione catalizzata da solidi più studiata [8] e sempre maggiore è il numero di pubblicazioni riguardanti setacci molecolari contenenti metalli di transizione finalizzati all'ossidazione [9]. Sicuramente un punto fermo nell'eossidazione in fase eterogenea è rappresentato dalla scoperta, all'inizio degli anni Ottanta, qui in Italia, della titanio

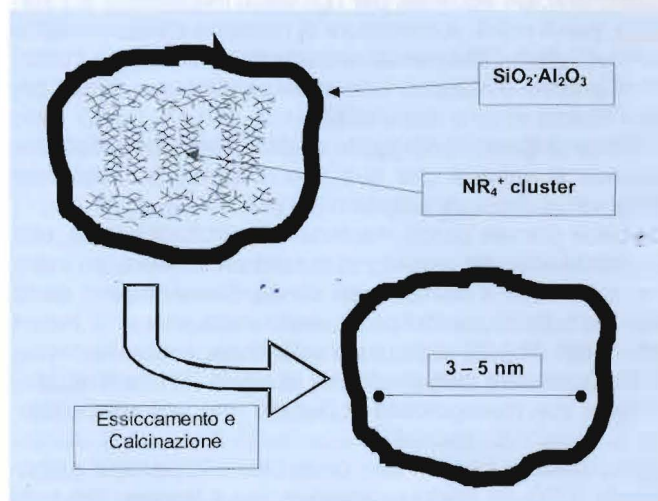


Figura 2 - Schema di formazione di MSA

silicalite-1 (TS-1) [10] che, prodotta per sostituzione isomorfa di titanio nel reticolo della silicalite, permette l'ossidazione di un ampio ventaglio di substrati usando H_2O_2 come ossidante. Le particolari prestazioni della TS-1 sono da attribuirsi ad una felice combinazione di atomi di Ti isolati e in coordinazione tetraedrica all'interno della matrice di silicato e di un intorno chimico idrofobico e privo di siti acidi (Figura 3). La TS-1 è, per esempio, un ottimo catalizzatore anche in condizioni blande ($40\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3OH) per l'eossidazione di olefine abbastanza poco reattive come il propene o il cloruro di allile [11]. Finora difficilmente altri catalizzatori solidi sono stati capaci di emulare le eccellenti prestazioni nell'eossidazione in fase acquosa della TS-1. Un inconveniente è però rappresentato dalla ristretta dimensione dei pori di questo solido ($0,53 \times 0,55\text{ nm}$), che lo rende pressoché inattivo con alcheni ciclici come il cicloesene o con ossidanti stabili, ma ingombranti, come il *ter*-butilidoperossido (TBHP).

L'ingresso nel campo dei setacci redox mesoporosi per l'eossidazione è giunto con la sintesi del Ti-MCM-41 nel 1994 [12], ottenuta per sostituzione isomorfa inserendo nella miscela di sintesi dell'MCM-41 una fonte di titanio. Questo materiale, essendo capace di ospitare nei suoi canali molecole come terpeni ciclici (α -terpineolo, limonene) ed olefine stericamente ingombranti (norbornene, cicloottene), offre applicazioni catalitiche interessanti, anche se presenta un'attività specifica inferiore a quella della TS-1. Tale differenza di velocità di reazione è stata attribuita alla natura fortemente idrofila della superficie del Ti-MCM-41; il gran numero di silanoli liberi che si affacciano all'interno dei canali e che invece sono pressoché assenti nella titanio silicalite, fa sì che l'avvicinamento dell'alchene reagente sia ostacolato dall'adsorbimento preferenziale di altre specie polari (solventi, acqua e H_2O_2). Per ovviare a ciò, l'idrofilia dei solidi è stata diminuita sililando i si-

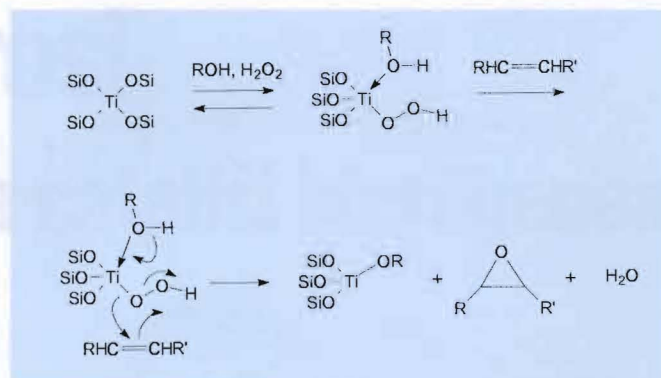


Figura 3 - Meccanismo di eossidazione su setacci molecolari contenenti titanio (secondo [11])

lanoli superficiali in una trattamento post sintesi [13] e l'inserimento di uno strato idrofobo all'interfase liquido-solido ha così permesso un miglioramento notevole nelle prestazioni ossidanti di questi catalizzatori, sebbene ne abbia impedito l'utilizzo in cicli e ricicli che richiedano trattamenti di calcinazione ad alta temperatura del setaccio redox. Vi sono inoltre anche altri materiali mesoporosi contenenti titanio, ma non appartenenti alla famiglia M41S, come Ti-HMS [14], attivo nell'eossidazione così come nell'ossidazione di benzene a fenolo, o come la MST (*mesoporous silica titania*), analoga alla MSA ottenuta per sostituzione isomorfa di Ti al posto di Al, che dà prestazioni eossidanti migliori del Ti-MCM-41 e che appare anche discretamente stabile al riciclo ripetuto [15].

Fin dai primi studi di eossidazione su catalizzatori solidi nei primi anni Settanta, il titanio ha rivelato la sua bassa tendenza a dare specie polimeriche superficiali (non attive cataliticamente) e a distaccarsi dal solido per passare in fase omogenea, rispetto ad altri metalli ossidanti, come Mo, W o V. Indagini sistematiche, seppur in misura molto minore, sono state condotte intorno all'inserzione e caratterizzazione di metalli di transizione (Fe, Cr, V e Mn) [3] e post-transizionali (Sn) [16] nella struttura MCM-41 per l'ossidazione di alcheni ingombranti.

Frequentemente però in questi nuovi materiali lo spessore delle pareti che separano i canali non è affatto trascurabile. Per cui una buona parte del metallo redox attivo introdotto per sostituzione isomorfa si può trovare all'interno di pareti così spesse da risultare completamente non esposto e quindi inattivo. Per ovviare a questo problema sono stati sviluppati diversi metodi di deposizione e/o ancoraggio sulla superficie che sfruttano la particolarità dei solidi a base di silicato di avere gruppi Si-OH esposti ove ancorare le specie redox. Uno degli esempi più notevoli di questa tecnica è rappresentato dal Ti^+ MCM-41, ottenuto lasciando chemisorbire un precursore del titanio sulle pareti interne di un MCM-41 [17] (Figura 4a). Sulla scia di questo materiale, molti altri sistemi catalitici sono stati sviluppati variando il tipo di precursore oppure agganciando, tramite un opportuno pendaglio, specie catalitiche già note in catalisi omogenea, che in tal modo vengono eterogeneizzate sulle pareti dell'MCM-41. Seguendo questa metodologia, le qualità connesse con la grande varietà di catalizzatori omogenei sviluppati per seguire esigenze di chemio-, regio- e stereoselettività a seconda dei substrati da trattare, si uniscono ai vantaggi propri dei sistemi solidi, cioè semplicità nell'isolamento dei prodotti e nel recupero del catalizzatore. Un esempio per tutti è rappresentato da un complesso di cro-

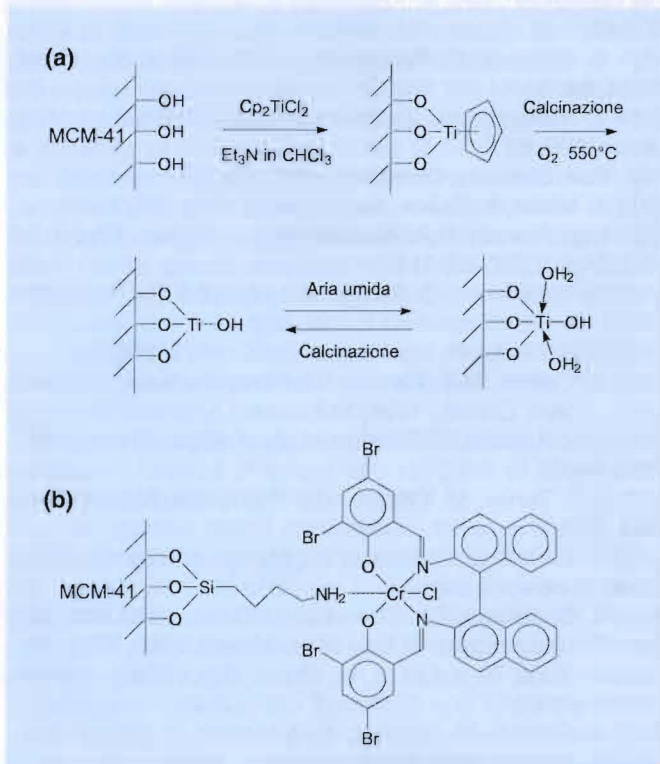


Figura 4 - Esempi di ancoraggio (a) ed eterogeneizzazione (b) su setacci molecolari mesoporosi (da [17, 18])

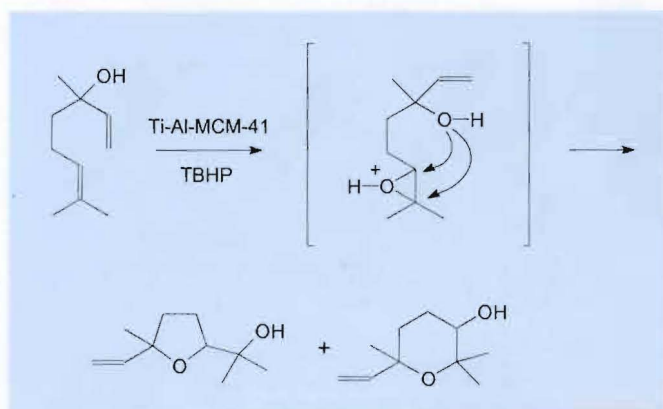


Figura 5 - Esempio di catalisi bifunzionale con setacci mesoporosi redox (da [19])

mo con una base di Schiff chirale (Figura 4b) ancorato sulla superficie di MCM-41 per mezzo di una catena "distanziatrice"; un siffatto sistema, non solo epossida metilstirene con buone conversioni, ma fornisce anche eccessi enantiomerici ($ee > 60\%$) superiori a quelli ottenuti in omogenea con il complesso libero [18].

Se talvolta l'inserimento di siti acidi generati da elementi trivalenti (Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+}) può portare all'apertura dell'anello ossiranicco appena formato e alla conseguente diminuzione della selettività ad epossidi, è altresì vero che in qualche caso il sito acido, assieme alla funzione redox, porta alla formazione di sistemi catalitici bifunzionali. Il linalolo, per esempio, viene convertito in una miscela di eteri ciclici in presenza di Ti-Al-MCM-41, ove la capacità ossidante viene attribuita al titanio, mentre le proprietà acide all'alluminio (Figura 5) [19]. Comunque successivamente sono stati osservati, anche in assenza totale di cationi trivalenti, casi di catalisi redox associata a catalisi acida, che dev'essere perciò ascritta all'intrinseca acidità di Lewis apportata dal titanio (IV) nella matrice di silice [20].

Negli esempi qui riportati si nota che, se ormai si è sviluppata un'amplissima letteratura riguardo a silicati ed alluminosilicati mesoporosi, non altrettanto si può dire per i solidi che basano la loro struttura su altri elementi come gli alluminiofosfati (AIPO) e i silicoalluminati (SAPO) [9] che sono relegati ancora nel campo della microporosità (diametro pori $\leq 1,2$ nm). Il motivo di ciò è da ricercarsi nella scarsa attività catalitica riscontrata nell'ossidazione di substrati organici poco polari, come gli alcheni, e soprattutto nella mancanza di metodi di preparazione sicuri e riproducibili, paragonabili alle sintesi con tensioattivi degli M41S.

Spesso, inoltre, i catalizzatori eterogenei per le reazioni di epossidazione (ma lo stesso accade anche per altre classi di trasformazioni utili per la chimica fine) vengono sbrigativamente tacciati di possedere capacità catalitiche troppo scarse rispetto agli analoghi omogenei.

In realtà tale differenza è solamente apparente qualora si confrontino le attività specifiche dei singoli catalizzatori normalizzando i valori ottenuti per unità di siti cataliticamente attivi. Il fatto però di avere solidi con bassi tenori di metallo attivo (per i titanosilicati i valori ottimali sono intorno al 2%), fa sì che, a parità di massa globale di catalizzatore, un sistema omogeneo (in cui talvolta il metallo partecipa per quasi il 50% della massa totale) presenti velocità molto più elevate e tempi di reazione molto più brevi. È curioso rilevare come vi sia

una discrepanza tra l'enorme quantità di lavori pubblicati relativi alla preparazione e caratterizzazione di nuovi materiali (soprattutto mesoporosi) ed il numero molto più esiguo di applicazioni catalitiche, anche solo a livello di ricerca di base, al servizio della sintesi e trasformazione di composti di interesse scientifico e valore economico elevati. Alla base di questa tendenza vi sono certamente il costo notevole di questi solidi e la loro scarsa stabilità termica e meccanica nel tempo, che li rendono sistemi non competitivi a livello di industria chimica di base con i materiali porosi amorfi convenzionali, con le argille e con altri catalizzatori d'uso commerciale. Ma gli alti costi (soprattutto nella sintesi, che richiede l'utilizzo di tensioattivi dispendiosi che vengono distrutti nella calcinazione finale) e la bassa stabilità (aree superficiali e porosità elevate talvolta si riducono drasticamente dopo pochi cicli catalitici) potrebbero passare in secondo piano qualora vi sia un'applicazione nel campo della chimica fine o di specialità, dove i prodotti finali ad alto valore aggiunto spesso giustificano l'impiego di catalizzatori costosi e dalle prestazioni elevate, anche se dalla breve vita catalitica. È quindi auspicabile che i chimici organici industriali, coadiuvati dai chimici inorganici e chimici fisici, utilizzino in modo estensivo questi materiali per poter instaurare processi realmente innovativi dal livello di laboratorio, fino a quello industriale, che seguano le linee guida dettate da uno sviluppo sostenibile e responsabile. ♦

Bibliografia

- [1] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous Mater.*, 1997, **10**, 283.
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834.
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2373.
- [4] D. Khushalani, A. Kuperman *et al.*, *Adv. Mater.*, 1996, **7**, 842.
- [5] G. Bellussi, C. Perego *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 85.
- [6] T. Yanagisawa, T. Shimizu *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63.
- [7] R.A. Sheldon, *Chemtech*, 1991, **21**, 566.
- [8] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today*, 2000, **57**, 1.
- [9] I.W. Arends, R.A. Sheldon *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1144.
- [10] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Pat.* 4.410.501, 1983.
- [11] M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.*, 1993, **140**, 71.
- [12] A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1994, 147.
- [13] K.A. Koyano, T. Tatsumi *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1997, **101**, 9436.
- [14] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, 1994, **368**, 321.
- [15] C. Berli, G. Ferraris *et al.*, *Microp. Mesop. Materials*, 2000, in corso di stampa.
- [16] K. Chaudhari, T.K. Das *et al.*, *J. Catal.*, 1999, **183**, 281.
- [17] T. Maschmeyer, F. Rey *et al.*, *Nature*, 1995, **378**, 159.
- [18] X. Zhou, X. Yu *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1999, 1789.
- [19] A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, 1635.
- [20] J.C. van der Waal, P. Lin *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **105**, 1093.