



Produzione di idrogeno attraverso ossidazione parziale catalitica

a cura di Francesco Basile

La domanda di idrogeno per fuel cell richiede lo sviluppo di nuovi metodi di produzione che non comportino l'utilizzo di apparecchiature complesse e permettano una miniaturizzazione dell'impianto. Recenti studi della Topsoe dimostrano come l'autothermal reforming in cui natural gas ossigeno ed acqua sono alimentati ad un bruciatore e di seguito in un letto catalitico che completa la reazione sia conveniente solo ad elevate capacità rispetto allo steam reforming. La stessa Topsoe ha annunciato di recente (North American Catalysis Society Meeting 2001) lo sviluppo, in collaborazione con la Snamprogetti dell'ossidazione parziale catalitica a basso tempo di contatto per la produzione di gas di sintesi, operativa da più di due mesi negli impianti dimostrativi di Houston. I recenti sviluppi nell'ossidazione parziale catalitica del gas naturale possono essere proficuamente applicati nella produzione di H_2 per fuel cell grazie alla flessibilità in alimentazione ed ai tempi di contatto molto bassi che consentono di per sé una riduzione nelle dimensioni dell'impianto di produzione di H_2 . Il vantaggio principale dell'ossidazione parziale è senza dubbio quello di evitare che l'attivazione del metano attraverso la reazione di reforming, generalmente lenta, influenzi la velocità del processo e quindi la potenza erogabile. Tuttavia l'applicazione non può prescindere dalla progettazione di un catalizzatore attivo e stabile ad elevata temperatura. Infatti, la reazione raggiunge sulla superficie del catalizzatore, all'entrata del letto catalitico, temperature vicine ai 1.000 °C. In queste condizioni i classici catalizzatori a base di metalli nobili ottenuti per impregnazione tendono alla sinterizzazione ed alla graduale disattivazione con conseguente prevalere dei prodotti di ossidazione totale ed ulteriore aumento della temperatura. La soluzione percorribile è lo sviluppo di catalizzatori aventi una forte interazione fra fase attiva e supporto: questi catalizzatori possono essere preparati inserendo il metallo in una struttura cristallina e attivandolo successivamente per riduzione. Le idrotalciti $[M^{3+}_x M^{2+}_{1-x} (OH)_2] (CO_3)^{2-x/2} mH_2O$ a base di Mg ed Al si sono rivelate ottimi precursori per inserire Ni^{2+} , Rh^{3+} e/o Ru^{3+} (EP0725038,96). Il vantaggio principale dell'ossidazione parziale è senza dubbio quello di evitare che l'attivazione del metano attraverso la reazione di reforming, generalmente lenta, influenzi la velocità del processo e quindi la potenza erogabile. I precursori idrotalcitici per calcinazione ad elevata temperatura portano all'ottenimento di strutture ossidiche tipo MgO e spinello in cui il catione della fase attiva è solubilizzato. La successiva riduzione *in situ* genera particelle metalliche molto disperse (≈ 2 nm) fortemente intera-

genti con la struttura. Tali catalizzatori hanno evidenziato un'elevata attività nella reazione di ossidazione parziale del metano a gas di sintesi ed una scarsa tendenza al sintering. I campioni ottimizzati hanno un elevato rapporto bivalente/trivalente e di conseguenza una predominante presenza della fase MgO rispetto allo spinello inoltre la preparazione di campioni bimetallici Rh/Ni ha consentito di ridurre i costi del catalizzatore rispetto a quello del campione contenente solo Rh e di assicurare un'elevata resistenza alla formazione di coke rispetto al catalizzatore contenente solo Ni. La produzione di idrogeno ed il rapporto H_2/CO nell'ossidazione parziale del metano risultano inferiori a quelli ottenibili con il processo di steam reforming, che utilizza l' H_2O , presente in eccesso, per produrre H_2 sia attraverso la reazione di steam reforming sia attraverso lo spostamento dell'equilibrio della reazione di water gas shift. Pertanto nella reazione di ossidazione parziale catalitica del metano è di notevole interesse lo studio dei parametri in grado di massimizzare la produzione di H_2 in termini di composizione del catalizzatore e profilo termico del reattore. L'utilizzo di catalizzatori differenti ha un notevole impatto sulla distribuzione del calore. Lo studio in condizioni autotermiche con l'ausilio della termografia infrarossa ha permesso di evidenziare le differenze nel profilo termico e la diversa distribuzione del calore. L'utilizzo di Ni evidenzia l'esistenza di ampie zone inattive all'entrata del letto catalitico attribuite ad una parziale ossidazione del Ni che ne diminuisce l'attività, ciò permette di ottenere un profilo termico abbastanza piatto ed una temperatura in uscita elevata che porta ad un rapporto H_2/CO vicino a 2. Al contrario, nelle stesse condizioni utilizzando Rh si possono ottenere rapporti H_2/CO di 2,5 grazie alla maggiore reattività del Rh che determina un diverso profilo termico e porta ad un'elevata temperatura nella prima parte del letto catalitico mentre la temperatura di uscita risulta inferiore. In generale variando il rapporto Rh/Ni nel sistema catalitico è possibile "disegnare" il profilo termico ideale e quindi ottimizzare il rapporto H_2/CO . Il processo può essere implementato con aggiunta di H_2O in alimentazione, in modo di aumentare ulteriormente il rapporto H_2/CO . Di notevole interesse è la possibilità di utilizzare il calore prodotto dalla reazione di ossidazione parziale catalitica per la vaporizzazione dell' H_2O predisponendo un'alimentazione di H_2O prima della zona dedicata alla reazione di water gas shift, anch'essa condotta a bassi tempi di contatto. In questo modo si può controllare la temperatura d'ingresso e modificare il rapporto H_2/CO verso valori simili a quelli ottenibili dallo steam reforming.

