

Produzione di idrogeno da metano su perovskiti $BaZr_{1-x}Rh_xO_3$

di Paolo Viparelli, Marino Ioffredi, Pierluigi Villa

La variante del metodo dei citrati ideata all'Università di L'Aquila ha permesso di sintetizzare una nuova famiglia di catalizzatori con una struttura perovskitica supportata con metalli nobili, che possono avere importanti applicazioni per la combustione catalitica del metano (CPO) e per la produzione di idrogeno. I sistemi $BaZr_{1-x}Rh_xO_3$ sono stati testati per il metodo CPO con risultati molto incoraggianti. Il metodo può essere modificato in modo da supportare la perovskite su opportuni solidi, migliorando così le prestazioni catalitiche e riducendo i costi.

I sistemi catalitici contenenti metalli nobili sono ampiamente usati in numerose reazioni, soprattutto di idrogenazione e ossidazione, per la produzione di *commodities* e di *fine chemicals*. L'utilizzo di questi metalli, tuttavia, è condizionato dal loro costo elevato, che comporta la scelta di mantenerne basso il contenuto nel catalizzatore. È questo uno dei motivi per cui vengono impiegati supporti ad elevata area superficiale - silice, γ -allumina, carbone ed altri - sui quali i metalli nobili vengono dispersi per impregnazione (*incipient wetness*) partendo da soluzioni di loro sali solubili in acqua o solventi organici.

Nella letteratura scientifica e brevettuale, invece, sono pochi gli esempi in cui i metalli nobili siano incorporati direttamente in una struttura di ossidi, al fine di ottenere un'elevata interdispersione del metallo nella fase attiva del catalizzatore.

Il metodo dei citrati

Il lavoro compiuto presso l'Università di L'Aquila ha consentito di mettere a punto un metodo nuovo e versatile di sintesi di ossidi, che può essere applicato a quasi tutti gli elementi della tavola periodica con un ottimo controllo della stechiometria, cioè della corrispondenza tra composizione nominale e quella effettiva del materiale ottenuto con la sintesi. È possibile pertanto realizzare formulazioni molto varie, ovvero ottenere catalizzatori con il tenore desiderato di uno o più metalli, compresi quelli nobili, caratterizzati da un'eccellente interdispersione dei cationi metallici nella struttura dell'ossido sintetizzato.

Il metodo rappresenta una variante innovativa del metodo dei citrati, proposto da Delmon e collaboratori [1], per la produzione di materiali ceramici e di catalizzatori. Nel metodo originale, come sali precursori dei metalli da disperdere, venivano impiegati nitrati, in virtù della loro buona solubilità. Tuttavia, il loro uso dà luogo ad una serie di problemi, in particolare nelle fasi di decomposizione e calcinazione, quando possono aver luogo fenomeni di combustione incontrollata, in alcuni casi anche

esplosiva, con formazione di NO_x . Questi fenomeni sono particolarmente frequenti quando siano presenti cationi metallici (Mn, Fe, Co, Cu e Ag), che possono catalizzare le reazioni di ossidazione delle sostanze organiche presenti come residuo dei sali precursori.

La variante da noi proposta è molto più versatile e meno pericolosa, con l'unico inconveniente che la preparazione può risultare più lenta. Le principali caratteristiche del nuovo approccio sono le seguenti:

- a) non vengono impiegati nitrati come sali precursori, in particolare quando siano presenti elementi che possano catalizzare le reazioni di combustione delle sostanze organiche;
- b) la decomposizione di queste sostanze viene condotta in condizioni controllate e più blande rispetto al metodo originale: in flusso di N_2 e bassa percentuale di O_2 (1,5%) ed a bassa temperatura (~350 °C).

La prima fase del metodo consiste nel disciogliere i sali precursori in soluzioni acquose di acido citrico e, se necessario, idrossido di ammonio. La soluzione così ottenuta viene concentrata in un rotavapor e successivamente essiccata sotto vuoto al fine di ottenere un solido con la consistenza di una meringa. Con un successivo trattamento (fase di decomposizione) da questa meringa si ottiene una polvere amorfa che viene successivamente calcinata. Il prodotto finale è un solido microcristallino, in cui gli ioni sono finemente interdispersi, spesso formando un sistema mono fasico.

Lo stesso metodo può essere modificato per la preparazione di catalizzatori supportati a basso tenore di metallo nobile (<0,5% in peso), risultandone addirittura semplificato. Tuttavia, si è preferito partire da catalizzatori non supportati, con l'obiettivo di semplificare la caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi ottenuti. I risultati di questa caratterizzazione hanno in effetti evidenziato l'efficacia del metodo di sintesi nel realizzare

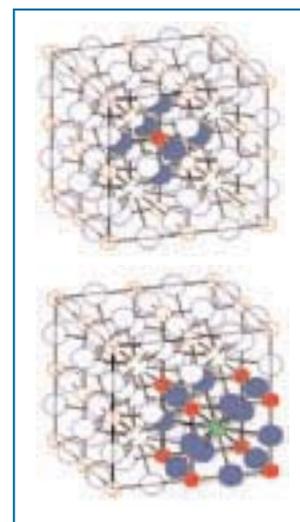


Figura 1 - Struttura della perovskite $BaZrO_3$: i siti di tipo A sono cationi Ba (in rosso) al centro di ottaedri e i siti di tipo B sono cationi Zr (in verde) al centro di cubi. Gli anioni O sono rappresentati in blu

P. Viparelli, M. Ioffredi, P. Villa, Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali - Università di L'Aquila. villa@ing.univaq.it.

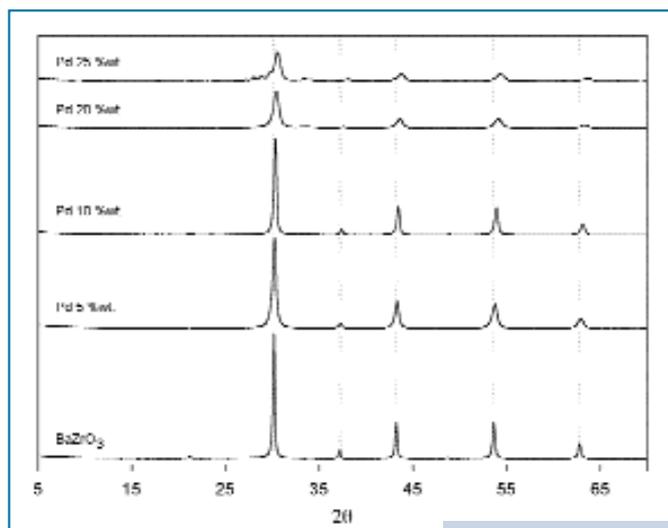


Figura 2 - Spettri Xrd per catalizzatori $BaZr_{1-x}Pd_xO_3$, calcinati a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [2]

un'elevata interdistribuzione dei cationi di metallo nobile nella struttura cristallina ottenuta. Nella prima parte di questo lavoro sperimentale, l'attenzione è stata focalizzata su sistemi derivati dalla perovskite $BaZrO_3$ caratterizzata da una struttura cristallina cubica (vedi Figura 1) e da un'elevata stabilità termica (l'ossido fonde a circa $2.600\text{ }^\circ\text{C}$). Il metodo ha dapprima consentito di sintetizzare la perovskite $BaZrO_3$ e, successivamente, di ottenere ossidi in cui cationi metallici sostituiscono il bario (siti di tipo A) o lo zirconio (siti di tipo B).

Perovskiti tipo $BaZrO_3$ con palladio in struttura

Il metodo di preparazione è stato utilizzato per produrre perovskiti del tipo rappresentato in Figura 1, in cui fossero incorporati cationi di metalli nobili occupando i siti della struttura perovskitica. Il primo tentativo di sintesi è stato effettuato utilizzando il palladio ed ottenendo così perovskiti di formula $BaPd_xZr_{1-x}O_3$. La caratterizzazione chimico-fisica ha cioè dimostrato che in questi ossidi il palladio va a sostituire lo zirconio occupando siti di tipo B della struttura perovskitica.

Ad esempio, la Figura 2 mostra i risultati delle analisi Xrd di ossidi contenenti diverso tenore di Pd, calcinati a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Anche per i sistemi a più elevato contenuto del metallo nobile, la fase cristallina dominante è quella corrispondente alla perovskite $BaZrO_3$, a testimonianza del fatto che il palladio è stato incorporato nella struttura. Inoltre queste analisi hanno anche mostrato come la presenza dei cationi Pd, comporti una variazione del parametro reticolare a, ma non distorca la struttura cristallina, che rimane perfettamente cubica [2].

La presenza dello zirconio, tuttavia, è necessaria perché la struttura perovskitica possa formarsi: le formulazioni senza zirconio non hanno mostrato la formazione di tale struttura anche se calcinate a temperature più elevate (fino a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$).

Un'analisi Rietveld dei diffrattogrammi ottenuti dopo calcinazione ha permesso di ottenere la composizione quantitativa delle fasi cristalline presenti e le dimensioni dei parametri di cella. Si è trovato che le perovskiti contenenti palladio sono

esattamente cubiche con distribuzione del palladio del tutto casuale nei siti B della perovskite. La Figura 3 descrive la variazione del parametro cella, a (ovvero la misura, espressa in angstrom, del lato della cella unitaria cubica di Figura 1), che caratterizza la struttura cristallina, al variare del contenuto di Pd nel catalizzatore. Si può osservare che il valore di a diminuisce all'aumentare del tenore di palladio.

Questo dato può essere spiegato solo se si ipotizza che il metallo nobile si trovi in alto stato di ossidazione. Come si può desumere dalla Tabella allegata alla Figura 2, infatti, tra i vari stati di ossidazione possibili per il palladio, l'unico che comporta un raggio cationico inferiore a quello dello ione Zr^{4+} è quello del catione Pd^{4+} , mentre Pd^{2+} e Pd^{3+} hanno raggio cationico maggiore, per cui la loro presenza in sostituzione dei cationi Zr^{4+} non potrebbe spiegare la diminuzione del parametro di cella. Questo dato è estremamente significativo in quanto l'elevato stato di ossidazione rende più difficile la riduzione del palladio

allo stato metallico che è generalmente meno attivo nelle reazioni catalitiche. Misure termogravimetriche hanno in effetti consentito di dimostrare che in questi sistemi la completa riduzione del palladio allo stato metallico avviene a temperature superiori ai $1.450\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. I catalizzatori del tipo $BaPd_xZr_{1-x}O_3$ sono stati provati per la combustione catalitica del metano, mostrando ottima attività catalitica [2]. La temperatura di *light-off* (alla quale si realizza una conversione del metano pari al 20%) per questi sistemi è di circa $400\text{ }^\circ\text{C}$, un valore piuttosto basso, se si considera che si tratta di catalizzatori non supportati e, perciò, a bassa area superficiale.

Questo dato è estremamente significativo in quanto l'elevato stato di ossidazione rende più difficile la riduzione del palladio

Perovskiti $BaZrO_3$ con rodio in struttura

Nell'ultimo decennio, sistemi catalitici contenenti metalli nobili e, in particolare rodio, sono stati proposti per l'ossidazione parziale catalitica del metano (CPO) e/o altri idrocarburi a gas di sintesi (H_2 e CO). Con questi catalizzatori, estremamente atti-

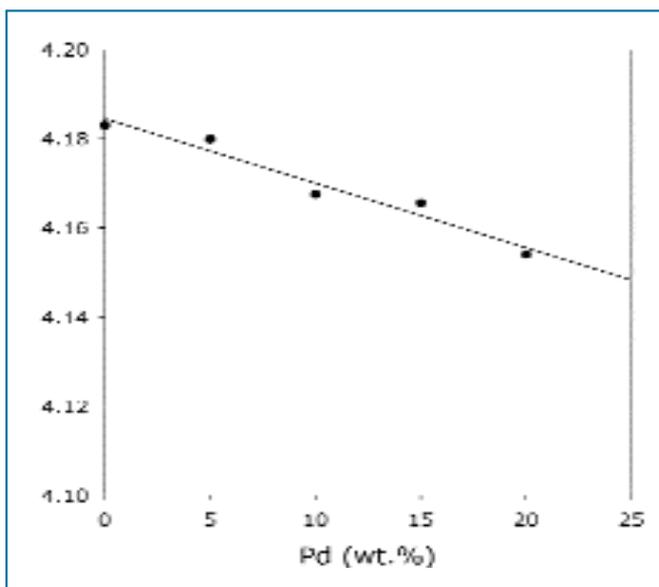


Figura 3 - Andamento del parametro di cella di catalizzatori $BaZr_{1-x}Pd_xO_3$, calcinati a $800\text{ }^\circ\text{C}$, in funzione del tenore di palladio [2]

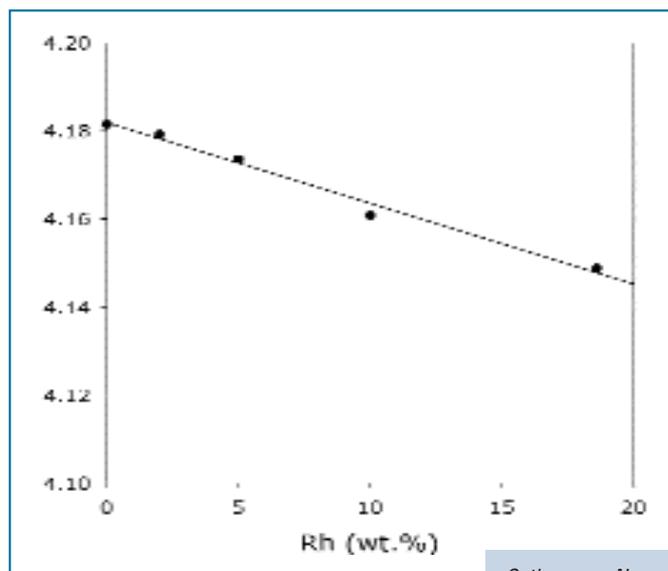


Figura 4 - Andamento del parametro di cella di catalizzatori $BaZr_{1-x}Rh_xO_3$, calcinati a 900 °C, in funzione del tenore di rodio [5]

Catione	Numero di coordinazione	Raggio ionico (pm)
Ba ⁺²	6	149
Ba ⁺²	12	175
Rh ⁺³	6	80,5
Rh ⁺⁴	6	74
Rh ⁺⁵	6	69
Zr ⁺⁴	6	86

vi, la reazione può essere condotta utilizzando tempi di contatto molto bassi e condizioni operative relativamente blande (tempo di contatto 1-10 ms, pressione 1 atm, temperatura >600 °C). Ciò significa che possono essere impiegati reattori di piccole dimensioni, rendendo questa tecnica molto promettente per applicazioni in cui gli idrocarburi vengano convertiti ad idrogeno da utilizzare in celle a combustibile per impianti di taglia medio-piccola [3]. Inoltre il rodio ha una bassa propensione a favorire la formazione di nerofumo.

Con la stessa tecnica usata per le perovskiti contenenti palladio, sono state sintetizzate perovskiti $BaRh_xZr_{1-x}O_3$, in cui il rodio sostituisce parzialmente lo zirconio occupando siti di tipo B. Analogamente a quanto visto in precedenza, anche per questi solidi le misure Xrd mostrano come il rodio sia incorporato nella struttura perovskitica, fase cristallina nettamente dominante.

La Figura 4 mostra l'andamento del parametro di cella in funzione del tenore di metallo nobile. Questi dati, insieme a quelli dell'analisi termogravimetrica (non riportati in questa sede) dimostrano che, come nel caso del palladio, il rodio incorporato nella struttura perovskitica si trova in un elevato stato di ossidazione (Rh⁺³ o Rh⁺⁴), come si può desumere dalla Tabella dei raggi cationici allegata alla Figura 4. Queste perovskiti sono state provate come catalizzatori per l'ossidazione parziale del

metano (CPO) ed hanno fornito risultati estremamente promettenti (Tabella 1): a 800 °C, con un rapporto di alimentazione CH_4/O_2 pari a 2, si sono avute conversioni di metano fino al 98,5% (a seconda del tenore di rodio), con selettività ad idrogeno fino al 95% [4]. Una caratteristica interessante emersa dallo studio dell'attività catalitica di questi sistemi nella CPO è che il fatto che essi diano prestazioni migliori quando sono utilizzati senza effettuare uno stadio di pre-riduzione (come tipicamente si fa per i catalizzatori impiegati per questa reazione). Questo risultato li rende promettenti per l'uso in impianti di piccola taglia e, in particolare, per lo sviluppo di motori per autotrazione alimentati ad idrogeno, dove effettuare una pre-riduzione potrebbe essere problematico. Inoltre, i dati preliminari sembrano indicare che questi sistemi possano essere facilmente rigenerati. Queste proprietà, insieme all'elevata stabilità termica, tipica delle perovskiti basate sullo zirconato di bario, lascia prevedere che questi catalizzatori possano avere una vita media elevata e funzionare in condizioni operative variabili, trovando applicazioni nella tecnologia di produzione di idrogeno per celle a combustibile in impianti di piccola taglia, o per autotrazione.

applicazioni nella tecnologia di produzione di idrogeno per celle a combustibile in impianti di piccola taglia, o per autotrazione.

Conclusioni

Nuovi materiali a struttura perovskitica $BaMe_xZr_{1-x}O_3$ sono stati sintetizzati presso l'Università di L'Aquila. Le indagini preliminari sulle proprietà di questi sistemi evidenziano alcune caratteristiche interessanti:

- elevata stabilità termica;
- eccellente interdispersione dei cationi metallici cataliticamente attivi;
- possibilità di formulare stechiometrie controllate multi-componenti, in modo da modularne le proprietà catalitiche;
- possibilità di realizzare catalizzatori supportati;
- facilità di attivazione e rigenerazione.

Tali caratteristiche rendono questi sistemi estremamente promettenti nel campo della catalisi, in particolare per la combustione catalitica e per l'ossidazione parziale del metano.

Bibliografia

- [1] P. Coutry *et al.*, *Powder Technol.*, 1973, 7, 21.
- [2] F. Cifà *et al.*, *Appl. Catalysis, B: Environmental*, 2003, in stampa.
- [3] A.L.Y. Tonkovich *et al.*, Proceedings of the 1996 National Heat Transfer Conference, Houston, TX (1996).
- [4] P. Villa, Soluzioni solide a struttura perovskitica comprendenti metalli nobili, utili come catalizzatori, Domanda di Brevetto Italiano n. MI2001A 001519, esteso all'estero come PCT/EP02/ 07906 (2002).

[5] P. Viparelli *et al.*, *J. Catalysis*, in attesa di pubblicazione.

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano il Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica per il supporto finanziario nell'ambito del Progetto 16 Cluster 26. Inoltre M. Ioffredi ringrazia l'Ente Regione Abruzzo per borsa di studio conferita.

Tabella 1 - Ossidazione catalitica parziale del metano su catalizzatori $BaZr_{(1-x)}Rh_xO_3^*$

Catalizzatore	T (°C)	Conversione (%)		Selettività (%)			
		X _{CH4}	X _{O2}	S _{CO}	S _{H2}	S _{CO2}	S _{H2O}
BaZr _(1-x) Rh _x O ₃ Rh 5%wt. calcinato a 800 °C pre-ridotto	500	69,27	100,00	61,79	83,45	38,21	16,55
	750	97,49	100,00	95,25	95,99	4,75	4,01
BaZr _(1-x) Rh _x O ₃ Rh 5%wt. calcinato a 800 °C non ridotto	500	71,53	100,00	65,12	83,85	34,88	16,15
	750	98,5	100,00	95,24	95,04	4,76	4,96

* Quantità di catalizzatore = 0,5 g; alimentazione, $CH_4/O_2/He = 2/1/20$; tempo di contatto = 60 ms