



*Alessandra Beretta, Ivan Tavazzi, Tiziana Bruno,
Gianpiero Groppi
NEMAS - Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica "G. Natta"
Politecnico di Milano
Vladimiro Dal Santo, Laura Sordelli
CNR-ISTM - Milano
Cecilia Mondelli
Dipartimento CIMA
Università di Milano
alessandra.beretta@polimi.it
v.dalsanto@istm.cnr.it*

LA PRODUZIONE DI IDROGENO DI PICCOLA SCALA

Ossidazione parziale di gas naturale su catalizzatori nanostrutturati a base di Rh

La produzione di H₂ distribuita e on-board per ossidazione catalitica parziale di metano è di importanza strategica per la transizione verso un'economia dell'idrogeno. I sistemi nanostrutturati a base di Rh si sono rivelati stabili, attivi e selettivi nella formazione di syngas.

Vi sono forti evidenze di un processo di ricostruzione superficiale dei catalizzatori freschi in condizione di reazione che porta alla formazione di cluster metallici che favoriscono la selettività della reazione.

L'idrogeno è stato indicato in modo unanime dal mondo scientifico ed industriale come un vettore energetico con grandi prospettive di impiego. L'idrogeno molecolare è il combustibile pulito per eccellenza (la sua combustione produce solo vapore), può essere immagazzinato in fase liquida o in fase gas, può essere distribuito via "pipelines" [1]. Tuttavia, le valutazioni sull'impatto dell'impiego di idrogeno come carburante devono tener conto di

come esso viene prodotto, distribuito ed utilizzato. Allo stato attuale, non essendo disponibili le enormi quantità di energia necessaria a realizzare l'elettrolisi di H₂O, l'idrogeno viene prodotto da combustibili fossili mediante processi che possono comportare un'importante produzione di CO₂ che può incidere significativamente sui costi e sull'impatto ambientale complessivo. La tecnologia più diffusa di produzione dell'idrogeno consiste nel reforming con vapore di gas naturale; è una tec-

nologia fortemente "energy intensive", poiché la reazione endotermica tra metano e vapore viene termicamente sostenuta da processi di combustione con efficienze di scambio non superiori al 60% [2].

È tuttavia ragionevole ritenere che siano necessari tempi lunghi perché si sviluppino nuove tecnologie economicamente competitive di produzione dell'idrogeno basate su fonti rinnovabili (quali i bio-combustibili e l'etanolo) [3]. In quest'ottica, la prospettiva più promettente e realistica a medio/lungo ter-

mine per produrre idrogeno a costi competitivi con il gas naturale, impiegando tecnologie consolidate e partendo da combustibili di ampia disponibilità e di basso costo specifico, consiste nella coproduzione dei due vettori energetici "puliti" idrogeno ed elettricità in centrali di grande taglia (input termico >1.000 MW) alimentate da combustibili "poveri" (carbone, derivati petroliferi di basso pregio, eventualmente biomasse e rifiuti) con sequestro di CO₂ (economicamente proponibile in termini di costi specifici solo su grande scala) ed emissioni quasi nulle di sostanze inquinanti [4, 5].

Contemporaneamente, la produzione distribuita di H₂ in impianti di piccola-media taglia (le stazioni di rifornimento) da combustibili liquidi e gassosi rappresenta la scelta strategica di breve-medio termine per garantire l'alimentazione di H₂ a reti di distribuzione di estensione territoriale e di capacità limitata. La produzione di idrogeno distribuita, rivolta all'alimentazione di flotte di veicoli a idrogeno (con motori a combustione, o con celle a combustibile, eventualmente in assetto ibrido) e ad applicazioni stazionarie di generazione/co-generazione con celle a combustibile, rappresenterebbe uno stadio preliminare della transizione verso l'economia dell'idrogeno; consentirebbe infatti di accompagnare la crescita di un mercato di H₂ e lo sviluppo delle infrastrutture di stoccaggio e distribuzione, pre-requisiti necessari ad una produzione centralizzata di larga scala [4].

La taglia di produzione di interesse appare quella compresa tra 150 e 1.500 Nm³/h di H₂ (atta a rifornire una flotta di 14-280 autobus e 900-9.000 autovetture), corrispondente approssimativamente alla scala 500 kW-5 MW termici di potenza. Su questa scala di "transizione" non risulta conveniente realizzare il sequestro di CO₂, poiché

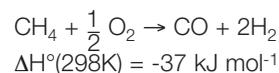
la dimensione degli impianti non è compatibile con i costi di trasporto e stoccaggio. Va tuttavia considerato che la tecnologia di produzione di piccola-media scala potrebbe essere impiegata sia per combustibili fossili, sia per combustibili rinnovabili.

I reformer di piccola scala (intendendo per reformer l'apparecchiatura in grado di produrre con processo termochimico una corrente ricca di idrogeno a partire da un idrocarburo, aria e/o vapore) rappresentano pertanto una tecnologia chiave per l'iniziale sviluppo di una economia ad idrogeno. I reformer commerciali operano ad alta temperatura e alta pressione (tipicamente 800 °C, 20-30 bar); tuttavia, mentre il costo di investimento per unità di idrogeno prodotta è relativamente contenuto in impianti di media-grande scala, esso cresce di più di un ordine di grandezza al diminuire della taglia di produzione fino a quella di interesse a causa degli specifici requisiti di resistenza dei materiali costruttivi ed al costo dell'ingegneria e installazione del singolo impianto [2]. Per sostenere una produzione

"stand-alone" di idrogeno in stazioni di rifornimento è quindi necessario sviluppare un reformer più compatto ed economico, operante a pressioni e temperature più basse, con materiali di minor costo e integrato con sistemi di recupero energetico ad elevata efficienza.

CPO di GN per la produzione di piccola scala di H₂

Fra le vie innovative di produzione di idrogeno in applicazioni di piccola scala, l'ossidazione parziale catalitica (CPO) di metano:



offre numerosi potenziali vantaggi. In virtù del carattere mediamente esotermico, la reazione può essere condotta in reattori adiabatici (senza necessità di riscaldamenti esterni) di grande semplicità costruttiva. La presenza del catalizzatore consente di ridurre fortemente i tempi ed i volumi di reazione, di abbassare le temperature e



Tab. 1

Proprietà investigata	Tecnica di caratterizzazione
Superficie specifica totale (m ² /g)	Adsorbimento/desorbimento N ₂ (BET)
Composizione di fase del supporto	Diffrazione a raggi X
Volume e distribuzione dei pori	Porosimetria a mercurio
Composizione chimica	Assorbimento atomico
Dispersione di Rh	Chemisorbimento di H ₂ o CO/ Titolazione H ₂ /O ₂
Dispersione/ dimensione media particelle di Rh	HRTEM
Riducibilità del catalizzatore	Riduzioni in programmata di T (TPR)
Quantificazione di nero-fumo	Ossidazione in programmata di T (TPO)/Termogravimetria (TG)
Incapsulamento/volatilizzazione di Rh	TPO/TPR
Specie di Rh superficiali	Spettroscopia IR con CO molecola sonda (CO-DRIFTS)

le pressioni operative, di impiegare aria invece di O₂ e di inibire la formazione di nero fumo. Le caratteristiche di semplicità e compattezza, unitamente alla rapidità di risposta a transitori di carico, rendono il processo adatto alle piccole produzioni di syngas e idrogeno di tipo stazionario, ma anche on-board (come la generazione di miscele di syngas da alimentare direttamente a celle a ossidi solidi di alta temperatura (SOFCs) impiegate come Unità di Potenza Ausiliarie sui veicoli diesel).

La CPO di metano è stata oggetto di ricerche sin dalla metà del secolo scorso. Negli anni numerosi sistemi catalitici sono stati studiati. Ma un impulso importante alla ricerca fu data nei primi anni '90 dalla scoperta di Schmidt *et al.* [6, 7] che rese eccellenti potevano essere ottenute alimentando miscele CH₄/O₂/N₂ in reattori autotermici, operanti a bassissimi tempi di contatto, in presenza di catalizzatori strutturati a base di metalli nobili. I risultati del gruppo di ricerca della Minnesota University sono stati largamente confermati da diversi autori [8].

Conversioni pressoché complete di metano con selettività a syngas prossime all'equilibrio termodinamico sono state osser-

vate, in particolare, operando con catalizzatori a base di metalli nobili e struttura monolitica con canali paralleli (honeycombs) o interconnessi (foams), il cui impiego in reattori autotermici è caratterizzato da tempi di residenza nell'ordine del millisecondo.

Già evidenziata dai primi lavori del gruppo di Schmidt [6, 7], la superiorità del Rh rispetto ad altri metalli nobili è chiaramente emersa dalla letteratura, in termini di alte selettività ad H₂, resistenza alla formazione di nero-fumo e bassa volatilità. In diversi lavori, il meccanismo di formazione di CO e H₂ su catalizzatori monolitici a base di Rh è stata spiegata da Schmidt *et al.* secondo un meccanismo di tipo diretto. Tuttavia, diversi autori hanno invece chiaramente mostrato il ruolo importante di reazioni secondarie come il reforming di metano con vapore e CO₂ nella formazione di syngas anche a tempi di contatto di pochi ms [8].

Il ruolo della nanostruttura di Rh

Numerosi aspetti del processo sono ancora poco compresi e pochi sono i lavori dedicati alla caratterizzazione del catalizzatore in reazione e alla correlazione delle prestazioni alle caratteristiche superficiali [9-11]. Studi recenti hanno evidenziato che l'attivazione del metano su sistemi Rh-supportati nanodispersi è un processo fortemente "structure sensitive" [12]; ci si attende pertanto che aggregati metallici con diversa difettività superficiale possano determinare comportamenti catalitici differenti.

Ai fini dello sviluppo di materiali ottimizzati per la produzione autotermica di idrogeno, appare pertanto di grande interesse l'ap-

Tab. 2 - Diametro medio delle particelle metalliche nei catalizzatori prima e dopo le prove catalitiche. Precursore di Rh: cb = Rh₄(CO)₁₂; nt = Rh(NO₃)₃; CVD = Rh(acac)(CO)₂

Campione	Diametro medio (Å)	
	Pre-catalisi	Post-catalisi
Rh/α-Al ₂ O ₃ ^{cb}	11,0	15,5
Rh/α-Al ₂ O ₃ ^{nt}	10,8	16,2
Rh/α-Al ₂ O ₃ ^{CVD}	21,7	17,4

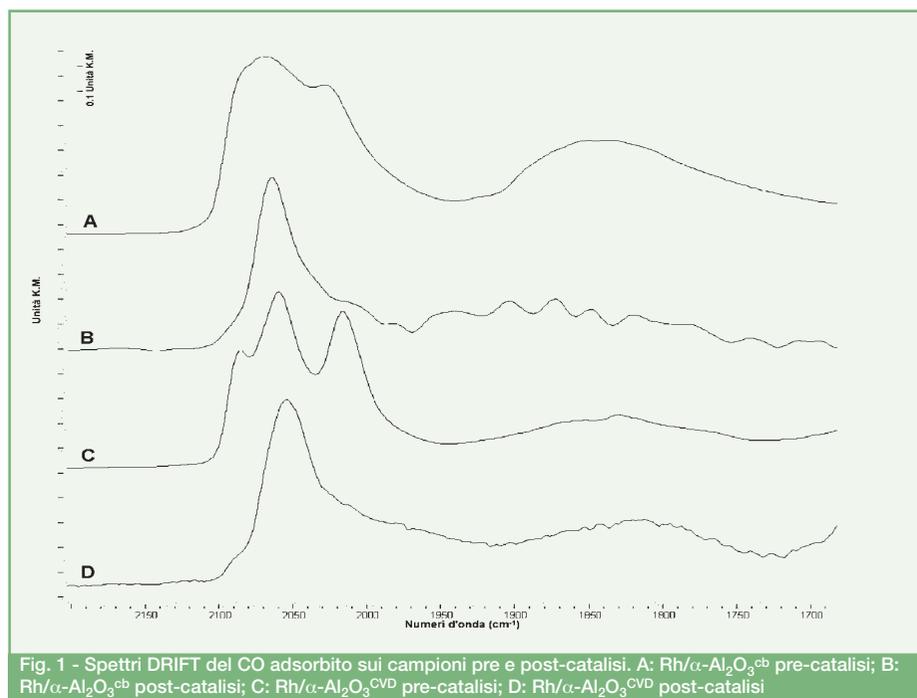


Fig. 1 - Spettri DRIFT del CO adsorbito sui campioni pre e post-catalisi. A: Rh/ α -Al₂O₃^{cb} pre-catalisi; B: Rh/ α -Al₂O₃^{cb} post-catalisi; C: Rh/ α -Al₂O₃^{CVD} pre-catalisi; D: Rh/ α -Al₂O₃^{CVD} post-catalisi

profondimento delle proprietà delle particelle di Rh supportate. La nano-dispersione dell'elemento attivo appare poi la chiave per la minimizzazione del carico di metallo. Va tuttavia osservato che un prerequisito importante per affrontare lo studio dei sistemi Rh-supportati e pervenire ad informazioni affidabili circa la natura delle specie attive e il meccanismo di reazione è rappresentato dallo sviluppo preliminare di adeguati strumenti di indagine, che consentano di ottenere informazione ad alto "contenuto chimico". Va a questo proposito ricordato, infatti, che il processo di ossidazione parziale lavora a condizioni operative molto severe e può in linea di principio essere influenzato da diversi fattori, quali i vincoli termodinamici, le limitazioni diffusive al trasporto di materia e calore, le reazioni in fase omogenea.

Proponiamo nel seguito una breve panoramica di alcuni fra i più significativi risultati

delle ricerche condotte nel settore nei laboratori del Politecnico di Milano e del CNR-ISTM di Milano. L'attenzione dei ricercatori si è concentrata sulla messa a punto di metodologie preparative di catalizzatori nanostrutturati a base di Rh attivi e stabili nella CPO di metano, sullo sviluppo di strumenti sperimentali e teorici di indagine per una reazione di alta temperatura e basso tempo di contatto, quale quella di interesse, e sull'ottenimento di informazioni cineticamente significative circa il ruolo delle nanostrutture e le vie di reazione prevalenti che da metano portano alla formazione di CO e H₂.

Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori nanostrutturati del tipo Rh/supporto

Sistemi nanostrutturati a basso carico di Rh (0,5-2,0% in peso) sono stati ottenuti mediante tre diverse tecniche di impre-

gnazione/ancoraggio del metallo nobile su supporti termicamente stabili quali α -Al₂O₃ e ZrO₂: il grafting di Rh₄(CO)₁₂, l'impregnazione di Rh(NO₃)₃ e la deposizione da fase vapore (CVD - Chemical Vapour Deposition) di Rh(acac)(CO)₂.

La procedura di grafting, già discussa e sviluppata in letteratura come una tecnica efficace di preparazione di catalizzatori altamente dispersi, attivi e stabili nella reazione di ossidazione parziale di metano [11], è stata descritta nel dettaglio in [13]. Il precursore inorganico Rh(NO₃)₃ è stato depositato sui supporti mediante la tecnica tradizionale di incipiente bagnatura.

Come alternativa al grafting di precursore carbonilico, è stata applicata la tecnica preparativa CVD a partire dal precursore Rh(acac)(CO)₂, economicamente più vantaggioso di Rh₄(CO)₁₂. Tale precursore organometallico è particolarmente adatto alla tecnica di CVD [14] poiché è stabile all'aria e ha una buona volatilità anche a temperature relativamente basse.

La sintesi per CVD si è rivelata particolarmente versatile permettendo la sintesi di nanoparticelle di Rh anche su altri supporti ossidici sia a bassa che ad alta area superficiale [15].

Uno screening preliminare delle prestazioni catalitiche dei materiali preparati è stato realizzato impiegando un convenzionale microreattore a flusso, nel quale le polveri sono state sottoposte a esperimenti di CPO di metano con miscele diluite a pressione atmosferica. Sono state osservate, per tutti i sistemi preparati, prestazioni promettenti con temperature di accensione pari a 300-350 °C e conversioni di metano e selettività a syngas elevate alle alte temperature di reazione [15].

La caratterizzazione dei catalizzatori

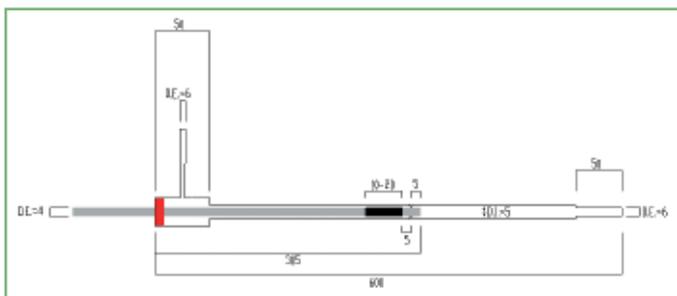


Fig. 2 - Disegno schematico del micro-reattore con configurazione anulare

nanostrutturati è stata realizzata combinando diverse tecniche: un elenco delle proprietà del materiale misurate e delle tecniche di caratterizzazione impiegata è riportata in Tab. 1.

Particolarmente informative sono state le misure HRTEM e DRIFTS (Diffused Reflectance Infrared Fourier Transformed Spectroscopy) effettuata impiegando CO come molecola sonda (CO-DRIFTS).

I dati HRTEM riportati in Tab. 2 hanno confermato l'ottenimento di nanoparticelle metalliche di dimensione pari a circa 1 nm, ma anche la sostanziale stabilità delle nanostrutture anche dopo invecchiamento dei catalizzatori in condizioni di reazione ad alta temperatura. I campioni sottoposti alle prove di catalisi mostrano delle dimensioni medie molto simili tra loro; in particolare nel campione preparato per CVD si assiste addirittura ad una diminuzione del diametro medio indice ulteriore del raggiungimento, in condizioni di reazione, di una situazione di notevole stabilità dimensionale.

Le misure CO-DRIFTS hanno invece meglio chiarito che la formazione delle nanostrutture di rodio è eterogenea; sono presenti diverse tipologie di specie che comprendono sia nanoparticelle metalliche di Rh⁰ che specie isolate Rh⁺ (presumibilmente cluster difettivi a carattere non pienamente metallico e fortemente anco-

rati al supporto, potenzialmente riconducibili alle particelle di dimensione inferiori a 10 Å che le misure HRTEM hanno evidenziato presenti in quantità apprezzabili, oppure a veri e

propri siti isolati di Rh⁺). In Fig. 1 sono riportati gli spettri relativi ai campioni di catalizzatori supportati su α -Al₂O₃ preparati a partire da nitrato di rodio e per CVD di Rh(acac)(CO)₂ pre e post catalisi.

L'analisi infrarossa ha messo in evidenza la presenza contemporanea di particelle metalliche di Rh zerovalenti di dimensioni nanometriche e di siti di Rh⁺ per i catalizzatori ridotti pre catalisi, mentre gli spettri dei campioni post-catalisi hanno mostrato una più elevata frazione di particelle metalliche rispetto ai siti positivamente e una generale riduzione della larghezza di banda che sembra concordare con una migliore omogeneità dimensionale delle particelle stesse [16-21]. In altre parole è evidente una diminuzione dei siti isolati di Rh⁺ a favore di particelle metalliche zerovalenti ben formate. Per certi versi appare abbastanza sorprendente che, nonostante i ripetuti cicli di catalisi condotti a temperature molto elevate e la disposizione delle particelle unicamente sulla superficie dei grani di α -Al₂O₃, si raggiunga una situazione di elevata e stabile dispersione delle particelle metalliche. Le nanoparticelle sono altresì stabili all'incapsulamento per quanto riguarda i sistemi supportati su α -Al₂O₃, infatti misure di TPR condotte a temperature di precalcinazione crescenti (da 500 a 900 °C) non hanno messo in luce nessuna diminuzione del picco di riduzione a bassa

temperatura né l'emergere di contributi ad alta temperatura, tipici della presenza di fasi miste Rh_xO_y-supporto.

Sperimentazione in condizioni cineticamente informative: il micro-reattore anulare

Nell'ambito di questa ed altre tematiche affini [8], sono stati sviluppati strumenti adeguati allo studio cinetico di reazioni ultraveloci nel campo delle alte temperature e alte velocità spaziali. Di notevole interesse si è rivelato l'impiego di un reattore strutturato con configurazione anulare che consente di realizzare velocità spaziali fino a 10⁶-10⁷ NL·kg_{cat}⁻¹·h⁻¹, corrispondenti a tempi di contatto nell'ordine di 0,1-1 ms. Il reattore anulare (Fig. 2) è costituito da un supporto tubolare ceramico sul quale è presente uno strato sottile di fase catalitica (spessori <20 μm) di pochi centimetri di lunghezza, inserito all'interno di un tubo di quarzo esterno. La miscela di reazione viene fatta passare all'interno della camera anulare, nella quale, in virtù del regime di moto laminare, le perdite di carico sono trascurabili anche ad elevate portate. Altri valori di velocità spaziale possono quindi essere realizzati con facilità, anche per la presenza di carichi molto modesti di fase catalitica (pochi milligrammi). Il reattore anulare, riscaldato esternamente da un forno tubolare, opera in condizioni pressoché isoterme, in virtù di un efficiente meccanismo di dispersione di calore dalla parete catalitica per irraggiamento verso la parete del forno. Infine, la fluidodinamica all'interno del reattore anulare è semplice e i fenomeni di trasporto di materia gas-solido e intraparticellari sono descrivibili sulla base di correlazioni note in letteratura [22]. L'impiego del reattore anulare ha consenti-

to di ottenere informazioni cinetiche di grande rilievo circa il comportamento dei catalizzatori nanostrutturati a base di Rh, qui brevemente riassunte.

Osserviamo che la preparazione di strati sottili di catalizzatore su supporti tubolari ceramici è avvenuta mediante applicazione di tecniche di dip-coating [13].

Prestazioni dei catalizzatori Rh-supportati a bassi tempi di contatto

In Fig. 3 sono riportati i risultati di esperimenti di riferimento condotti in reattore anulare con catalizzatore 0,5% Rh/Al₂O₃

(preparato via grafting di Rh-carbonili) nel campo dei bassissimi tempi di contatto (la velocità spaziale è stata fatta variare nell'intervallo 1-10 10⁶ NI/kgcat/h). Il processo chimico è stato quindi studiato in condizioni di non completo consumo dei reagenti, lontano dai vincoli termodinamici. È stato osservato, su questo e in generale su tutti i sistemi Rh-supportati, che, alle basse temperature, l'iniziale reazione tra metano ed ossigeno porta alla formazione di prodotti di ossidazione totale. Solo al di sopra di temperature di circa 450-500 °C, in corrispondenza del consumo completo di ossigeno o del rag-

giungimento di una condizione di limitazione diffusiva sul consumo di O₂ (condizione questa corrispondente all'azzeramento della concentrazione di parete di O₂), è stata osservata la formazione di CO e H₂, crescente al crescere della temperatura. Inoltre, ad una assegnata temperatura di reazione, la diminuzione del tempo di contatto ha portato ad un significativo calo della selettività di H₂ e una più modesta diminuzione della selettività di CO. L'insieme delle evidenze raccolte suggerisce che il cammino prevalente di reazione consista in una reazione primaria di combustione di metano, e in reazio-

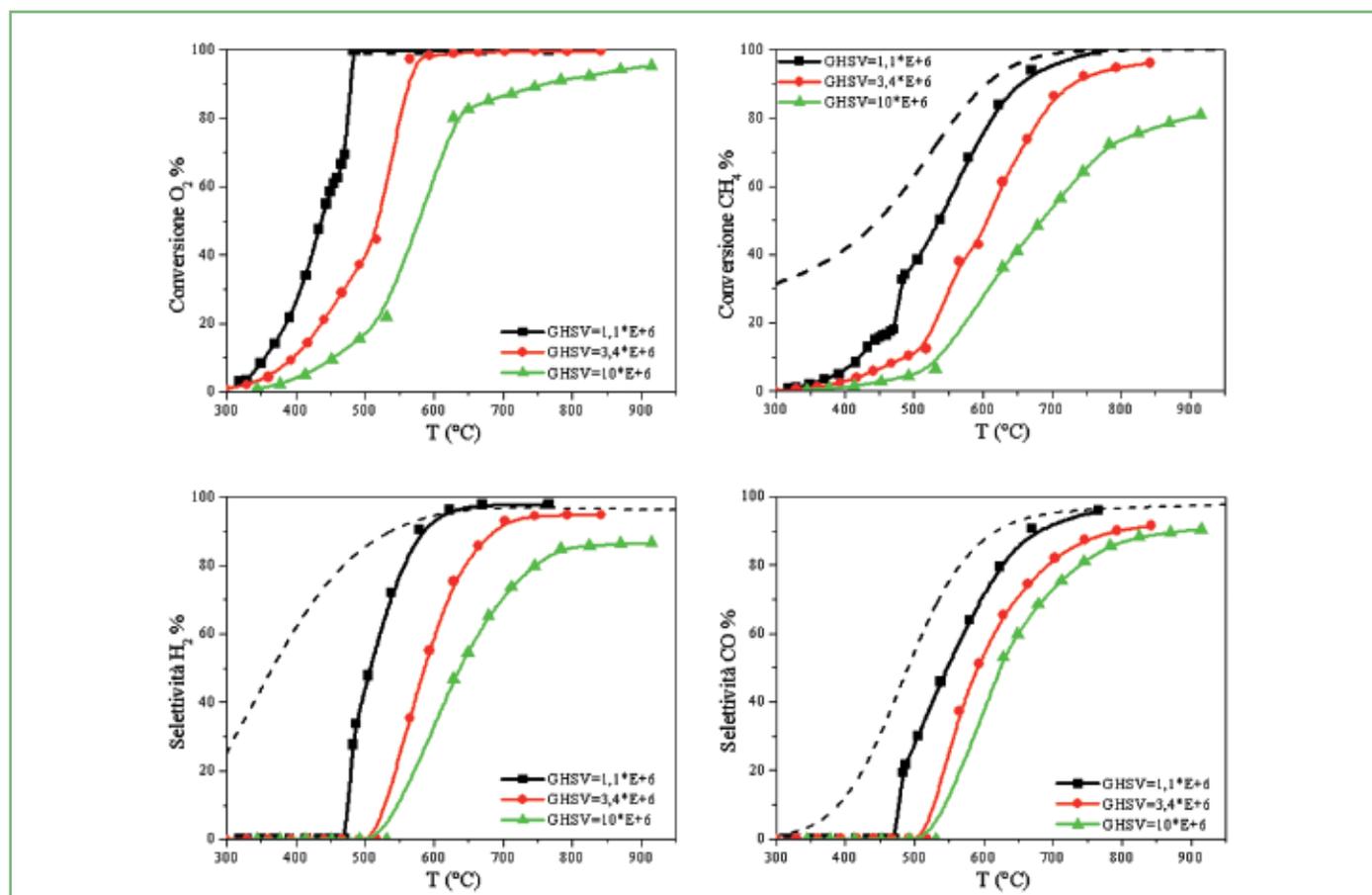


Fig. 3 - Esperimenti di CPO di metano in microreattore anulare su catalizzatore 0,5% Rh/Al₂O₃; alimentazione: CH₄=4%, O₂/CH₄=0,56, azoto a bilancio; P=1 atm

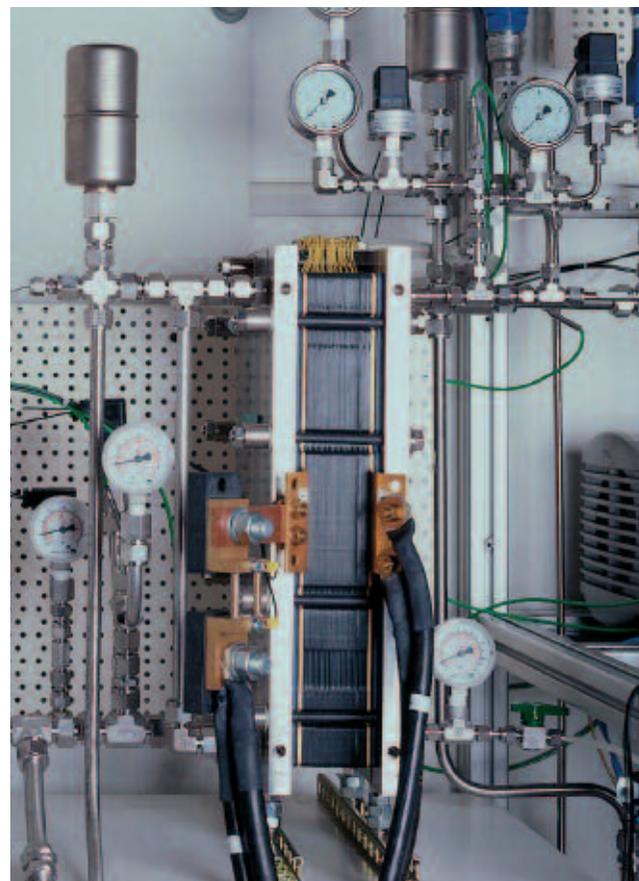
ni secondarie di reforming di metano con H_2O e CO_2 , accompagnate dalla reazione di water gas shift responsabili della formazione di CO e H_2 . La forma dei profili di temperatura evidenziano altresì una sequenza eso-endotermica. La congruenza dello schema proposto è stata verificata sulla base di un'analisi quantitativa dettagliata, estesa ad una varietà di dati sperimentali raccolti in reattore anulare [22].

Fenomeni di ristrutturazione superficiale dei catalizzatori nanostrutturati

Tutti i catalizzatori nanostrutturati sintetizzati hanno mostrato un fenomeno di progressiva attivazione, quando esposti alle condizioni di reazione [23]. La durata e l'intensità del processo di attivazione sono risultate dipendenti dalla natura del precursore di Rh utilizzato, ma le prestazioni finali del sistema catalitico ne sono risultate pressoché indipendenti.

Il transitorio di condizionamento è caratterizzato da un progressivo miglioramento dell'attività nelle reazioni di formazione di CO e H_2 (le reazioni di alta temperatura) rimanendo invece immutata nel tempo la reattività nell'ossidazione totale del metano (che controlla il grado di conversione dei reagenti a bassa temperatura). Da indagini addizionali è chiaramente emerso come la superficie iniziale del catalizzatore presenti una specifica propensione all'attivazione di

reazioni di decomposizione di CH_4 e CO , responsabili della formazione di accumuli carboniosi. La superficie del catalizzatore pienamente condizionato è invece meno reattiva nella formazione di intermedi carboniosi di superficie e più selettiva nella loro rigassificazione in prodotti di ossidazione parziale. In linea con numerose indicazioni di letteratura, le evidenze raccolte sono state interpretate ipotizzando che la superficie del catalizzatore subisca un processo di ristrutturazione superficiale che tende ad eliminare i siti difettivi (del tipo "step" e "kink"), inizialmente presenti sulla superficie del catalizzatore nano-disperso ed estremamente attivi nelle reazioni di decomposizione responsabili dell'accumulo di specie carboniose, con progressiva formazione di cluster metallici con superfici tipo "flat" (Rh(111)) meno attive nella rottura dei legami C-H e C-O e quindi più disponibili all'attivazione dei co-reagenti di reforming CO_2 e H_2O . Questo quadro interpretativo consente di spiegare la feno-



menologia osservata e trova importanti conferme nelle analisi HRTEM e CO-DRIFTS.

Le forze motrici di questo processo di ricostruzione superficiale sono probabilmente rappresentate dalle alte temperature di reazione e dall'interazione della superficie con la complessa miscela di reazione (caratterizzata dalla co-esistenza di specie ossidanti e riducenti).

Small Scale Hydrogen Production.

Partial Oxidation of Natural Gas on Rh-based Nanostructured Catalysts

Distributed and on-board H_2 production by catalytic partial oxidation of methane is a key step in the short-term transition towards a hydrogen-based economy. Politecnico di Milano and CNR-ISTM (Milano branch) research groups are active in the study of Rh-based nanostructured catalysts. Such systems are stable, very active and selective in syngas formation. There are strong evidences of surface reconstruction of fresh catalysts under reaction conditions. Metallic clusters are formed that favor high selectivity by an indirect mechanism. The development of proper characterization and testing methods is a key point in the study of such a complex and strategic process like low contact time methane catalytic partial oxidation operating at high temperatures.

ABSTRACT 

Effetto della natura del precursore di Rh e del supporto

È ragionevole ritenere che il processo di ristrutturazione che accompagna la stabilizzazione dei catalizzatori nanostrutturati sia influenzato dalla metodologia di deposizione del rodio, così come dalle interazioni con il supporto. Nel caso di catalizzatori Rh/Al₂O₃, è stato osservato che il fenomeno di condizionamento è particolarmente evidente su catalizzatori preparati per deposizione di precursore inorganico di Rh [23]. Le misure di caratterizzazione sembrerebbero infatti confermare che l'impiego di un precursore ionico di Rh favorisce la formazione iniziale di specie isolate e cluster di piccola dimensione a carattere non pienamente metallico (cluster difettivi). Per quanto riguarda l'effetto della natura del supporto, è stato osservato che i catalizzatori Rh/Al₂O₃ sono in generale più attivi dei catalizzatori Rh/ZrO₂ [13]. Non possiamo escludere che la morfologia finale dei cluster metallici (e quindi l'esposizione preferenziale di piani cristallini opportuni) sia influenzata dalla natura del supporto. È

stata sistematicamente notata una maggiore tendenza dei catalizzatori Rh/ZrO₂ all'annerimento, probabilmente per formazione di specie carboniose; sulla base delle evidenze sin qui raccolte e dell'interpretazione data al fenomeno di ricostruzione superficiale, questo potrebbe essere indice di una maggiore presenza di cluster difettivi nei sistemi Rh/ZrO₂ rispetto ai catalizzatori Rh/Al₂O₃ e giustificare la minore attività nella formazione efficace e stabile di syngas.

Conclusioni

L'ossidazione catalitica parziale di metano è una tecnologia di interesse per la produzione di H₂ distribuita e on-board, modalità di importanza strategica nella fase di transizione verso un'economia dell'idrogeno. Su questo processo sono state condotte ricerche congiunte da Politecnico di Milano e il CNR-ISTM focalizzate sulle potenzialità di sistemi nanostrutturati a base di Rh. Dallo studio effettuato sono emerse le seguenti evidenze principali.

I catalizzatori Rh-supportati a basso carico di metallo e altamente dispersi sono sistemi

attivi e selettivi nella formazione di syngas via CPO di metano. Le nanostrutture sono stabili anche nelle severe condizioni di reazione che caratterizzano il processo.

La formazione delle nanostrutture porta ad un certo grado di eterogeneità superficiale che si traduce di una minore selettività dei catalizzatori freschi; un processo di ricostruzione superficiale porta tuttavia alla formazione di cluster metallici con strutture cristalline che favoriscono la selettività della reazione. Il cammino preferenziale di reazione sembra essere di tipo indiretto, essendo le reazioni di reforming con vapore e CO₂ di metano molto attive nella formazione di CO e H₂ anche a tempi di contatti pochi ms. Osserviamo che lo sviluppo di adeguate metodologie di studio sia fondamentale per un corretto approccio allo studio di un processo complesso e strategico come l'ossidazione parziale di metano a bassi tempi di contatto.

Ringraziamenti: Le ricerche sono state condotte grazie a finanziamenti NEMAS - Center for Nano Engineered Materials and Surfaces, PRIN-MIUR e della Comunità Europea (Cathlean EU-project).

Bibliografia

- [1] J. Armor, *Appl. Catal. A: General*, 1999, **176**, 159.
- [2] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, 2000, **63**, 159.
- [3] M. Conte *et al.*, *J. Power Sources*, 2001, **100**, 171.
- [4] J.M. Ogden *et al.*, *J. Power Sources*, 1999, **79**, 143.
- [5] E. Macchi, 2005 www.ingegneriamientali.it/docs/docs_bacheca/20050216154018_05-Macchi.pdf
- [6] D.A. Hickman, L.D. Schmidt, *J. Catal.*, 1992, **138**, 267.
- [7] D.A. Hickman *et al.*, *Catal. Lett.*, 1993, **17**, 223.
- [8] G. Groppi, A. Beretta, E. Tronconi, Ch.8 Cybulski and Moulijn, Francis and Taylor 2nd Edition, 2006.
- [9] F. Basile *et al.*, *J. Catal.*, 2003, **217**, 245.
- [10] J.D. Grunwaldt *et al.*, *J. Catal.*, 2001, **200**, 321.
- [11] D. Sanfilippo *et al.*, *US Pat.* 5,856,585, 1999.
- [12] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.*, 2004, **225**, 116.
- [13] T. Bruno *et al.*, *Catal. Today*, 2005, **89**, 89.
- [14] J.C. Hierso *et al.*, *Appl. Organometallic Chem.*, 1998, **12**, 161.
- [15] V. Dal Santo *et al.*, 19th NAM Philadelphia (USA) Poster P-216.
- [16] I.M. Hamadeh, P. R. Griffiths, *Appl. Spectroscopy*, 1987, **41**(4), 682.
- [17] S. Trautmann, M. Baerns, *J. Catal.*, 1994, **150**, 335.
- [18] Z. Tian *et al.*, *Catal. Lett.*, 1999, **57**, 9.
- [19] G.N. Vayssilov, N. Roesch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3783.
- [20] A. Maroto-Valiente *et al.*, *Catal. Today*, 2004, **93-95**, 567.
- [21] W.Z. Weng *et al.*, *Topics Catal.*, 2003, **22**(1-2), 87.
- [22] I. Tavazzi *et al.*, *J. Catal.*, 2006, in via di pubblicazione.
- [23] A. Beretta *et al.*, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2006, in via di pubblicazione.