



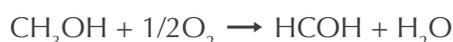
LA DIALETTICA DELL'IGNORANZA: IL RUOLO OCCULTO DEI METALLI NOBILI NELLO SVILUPPO DI IMPORTANTI PROCESSI INDUSTRIALI

Le proprietà catalitiche dei metalli nobili sono note da tempo, ma solo dalla seconda metà del secolo scorso il loro impiego ha acquistato un ruolo significativo nello sviluppo delle produzioni industriali di grande scala. Essi riguardano i processi di cracking e reforming, intesi a migliorare le prestazioni dei carburanti, la sintesi di intermedi ossigenati dagli idrocarburi insaturi ottenuti dal petrolio e la tutela dell'ambiente mediante l'impiego delle marmitte catalitiche. Tutto ciò fruendo di informazioni sperimentali, in attesa che l'applicazione di metodi di calcolo, sempre più potenti, alle teorie molecolari, permettano di fare previsioni affidabili sull'impiego dei metalli nobili e loro leghe in nuovi processi catalitici.

Nobili e virtuosi

L'oro (Au) e l'argento (Ag), ovvero i metalli con i quali si formano lingotti e monete, si considerano preziosi anche perché sono presenti in piccola concentrazione sulla crosta terrestre. Sono detti nobili, per la loro peculiare proprietà di resistere alla corrosione e all'ossidazione in presenza di aria umida. Oltre ad essi, sono considerati metalli nobili anche il rutenio (Ru), il rodio (Rh), il palladio (Pd), l'osmio (Os), l'iridio (Ir) e il platino (Pt). Appartengono al blocco degli elementi di transizione del sistema periodico le cui caratteristiche chimiche dipendono dall'occupazione degli orbitali di tipo *d* da parte degli elettroni esterni degli atomi [1, 2]. Anche se la loro nobiltà viene associata alla saturazione di tali orbitali, il loro comportamento chimico risulta complesso e quindi di particolare interesse. Pertanto il pregio dei metalli nobili non è dovuto solo al fatto che assecondano la vanità di chi indossa oggetti formati da argento, oro e platino, ma anche dal ruolo che hanno acquistato nello sviluppo dell'industria chimica che

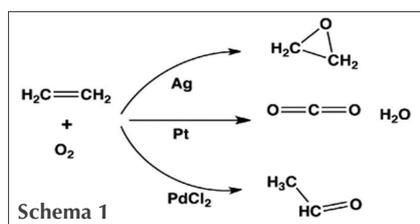
li utilizza quali catalizzatori [3]. Ad esempio l'argento, svolge tale funzione nella produzione di un importante intermedio per l'industria, quali la formaldeide, ottenuta per ossidazione del metanolo:



Le reazioni dell'etilene con l'ossigeno, sono a loro volta catalizzate da metalli nobili, in modo diverso come appare nello Schema 1.

La prima reazione dal basso, viene condotta in soluzione acquosa in presenza di PdCl_2 ed è importante perché permette di funzionalizzare l'etilene attraverso la formazione di aldeide acetica, che costituisce un importante intermedio in diverse sintesi organiche.

Operando in condizioni eterogenee, in presenza di platino viene invece catalizzata la reazione di combustione dell'etilene, mentre in presenza di argento ha luogo la formazione dell'ossido di etilene. L'argento è l'unico catalizzatore solido in grado di





trasformare con buone rese l'etilene, un sottoprodotto del petrolio, nel suo ossido, che pertanto diventa un intermedio fondamentale per la preparazione di polimeri la cui produzione mondiale supera milioni di tonnellate all'anno. Viene infatti impiegato nella preparazione di tessuti, nella fabbricazione di materiali solidi di vario uso, e per la produzione di un antigelo.

Se la reazione di ossidazione in presenza di argento viene condotta sul propilene, che differisce dall'etilene per la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo metilico, si ottiene anidride carbonica ed acqua, mettendo in rilievo l'importanza della selettività nelle applicazioni della catalisi.

In sostanza, anche se i metalli nobili vengono ritenuti inerti agli agenti ambientali, tuttavia, in misura diversa, hanno la capacità di influenzare attraverso la catalisi il corso di eventi chimici. Si manifesta nella tendenza di rompere i legami presenti in altre molecole, in particolare del tipo C-H, C-C, C-O ed N-O, agevolando successive trasformazioni chimiche che potenzialmente possono portare a diversi prodotti.

Una tipica reazione catalizzata da metalli nobili è l'addizione dell'idrogeno agli idrocarburi contenenti un doppio legame carbonio-carbonio, presente negli alcheni e negli acidi grassi insaturi. Vengono utilizzati quali catalizzatori il palladio e il platino, che attivano l'idrogeno formando degli idruri superficiali aventi l'energia del legame metallo-idrogeno relativamente debole. Pertanto l'idrogeno può essere trasferito alle molecole insature adsorbite, attraverso la rottura del doppio legame, come si verifica per l'etilene che si trasforma in etano. La reazione è reversibile perché all'aumentare della temperatura si raggiunge uno stato di equilibrio al di sopra del quale procede in senso inverso, dando luogo alla deidrogenazione dell'etano con formazione dell'insaturo etilene.

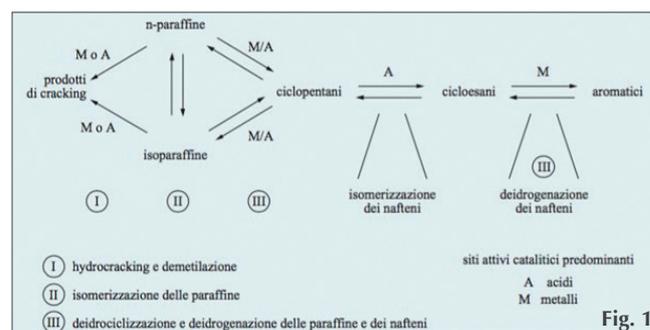
Significative applicazioni

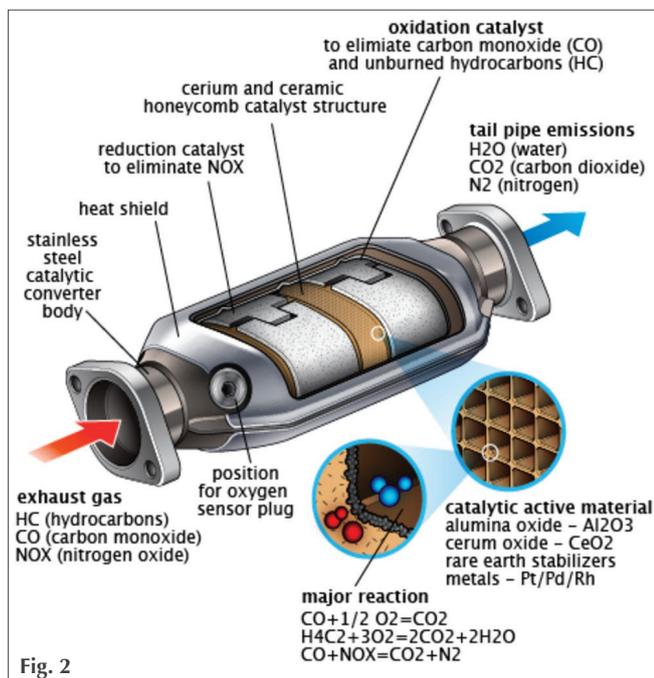
Nell'ampia panoramica delle reazioni catalizzate da metalli nobili, un particolare rilievo va conferito a quelle che intervengono nel trattamento delle miscele di idrocarburi presenti nei grezzi petroliferi, attraverso i processi di *reforming*, grazie ai quali è possibile migliorare in modo significativo le prestazioni dei carburanti. Il primo di tali processi, realizzato nel 1949 dalla società americana UOP (*Universal Oil Products*), è stato

emblematicamente chiamato *platforming* perché basato sull'impiego del platino quale catalizzatore. Come illustrato nella Fig. 1 [4], combinando il processo di *cracking*, condotto con catalizzatori acidi a base di zeoliti, con il *platforming* che nelle condizioni operative impiegate favorisce i processi di deidrogenazione, si ottengono miscele di idrocarburi ramificati con elevato potere antidetonante. Sono inoltre presenti composti aromatici, quali il benzene, il toluene e gli xileni, che vengono utilizzati per la produzione di polimeri. Successivi sviluppi hanno messo in evidenza i vantaggi nell'impiego del renio, unitamente al platino, promuovendo l'uso catalitico delle leghe dei metalli di transizione.

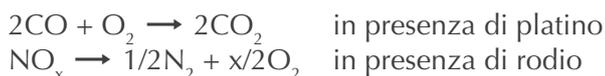
Gli impianti di *platforming* sono significativamente migliorati grazie all'impiego di una tecnologia a letto mobile, nella quale viene effettuata una rigenerazione continua del catalizzatore attraverso la rimozione per combustione dei depositi carboniosi. Pertanto lo sviluppo dell'ingegneria dei processi catalitici (*Catalytic reaction engineering*) sta offrendo ai progettisti gli strumenti per l'affidabile costruzione di reattori di dimensioni sempre più elevate. Ad esempio a Jamnagar (India) è stata recentemente avviata una raffineria in grado di trattare ogni giorno più di mezzo milione di barili di greggio petrolifero.

Un'ulteriore importante applicazione dei metalli nobili quali catalizzatori si riscontra nella cosiddetta marmitta catalitica. Come illustrato nella Fig. 2, costituisce un vero e proprio reattore chimico nel quale vengono fatti fluire i gas di scarico dei motori a combustione interna. Viene applicata a tutte le autovetture poiché la sua presenza tutela i centri urbani dall'inquinamento locale, che in loro assenza raggiungerebbe quote intollerabili, mettendo così in discussione lo sviluppo dell'industria automobilistica. Contiene nel suo interno platino, pal-





ladio e rodio che catalizzano alcune reazioni chimiche che eliminano le molecole tossiche o inquinanti, quali il monossido di carbonio (CO) e gli ossidi dell'azoto (NO_x). Inoltre viene completato il consumo degli idrocarburi non totalmente degradati durante la combustione, e vengono decomposti gli ossidi di azoto:



Tali processi di abbattimento degli inquinanti, applicati originariamente ai mezzi di trasporto, sono stati successivamente estesi agli impianti fissi di generazione dell'energia mediante la combustione. Pertanto la realizzazione delle marmitte catalitiche, punto di incontro dell'ingegneria energetica con quella chimica, ha fornito un esempio concreto di come si possa contribuire allo sviluppo pur tutelando l'ambiente.

Verum ipsum factum

L'ingresso formale della catalisi nella chimica ha avuto luogo nel 1835 per opera di Berzelius. Attualmente ricopre una posizione di rilievo nel panorama scientifico-tecnologico, grazie all'impiego di tecniche sofisticate ed accurate di indagine sulle caratteristiche superficiali dei materiali coinvolti. Grazie a ciò, lo sviluppo dei suoi aspetti ingegneristici ha raggiunto un notevole

livello di maturità, anche in virtù della padronanza dei processi di trasporto di calore e materia che intervengono nei sistemi eterogenei in cui hanno luogo diverse reazioni chimiche interconnesse. Allo stato attuale è possibile fare calcoli accurati per il trasferimento dei risultati ottenuti in laboratorio alle scale richieste per realizzare le sempre più elevate produzioni industriali. Per merito di questi successi è stato stimato che la catalisi eterogenea sia presente in più del 20% della produzione industriale mondiale.

Tuttavia, anche se in tale quadro vengono utilizzati con successo diversi catalizzatori per svariate applicazioni, la variegata tipologia dei fenomeni catalitici presenta tuttora aspetti elusivi. La fisica dello stato solido, che ha avuto notevole successo nello sviluppo delle tecnologie elettroniche, è basata sul presupposto che i numerosi orbitali atomici degli atomi presenti nei solidi diano luogo a bande continue di valori dell'energia. Per i metalli di transizione l'enfasi è stata ovviamente posta sulla banda derivante dalla sovrapposizione degli orbitali *d*, o *d-band*, con un approccio approssimato, ma utile per i problemi riguardanti, in particolare, l'impiego di leghe quali catalizzatori. Le energie di legame dei reagenti agli atomi superficiali e quelle di attivazione delle reazioni superficiali, che definiscono il percorso dei processi catalitici, dipendono dall'interazione degli elettroni delle molecole coinvolte con quelli della zona centrale della banda *d*.

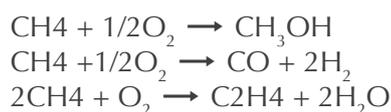
Purtroppo le reazioni chimiche che hanno luogo su una superficie, risultano più complicate di quanto si verifici in fase gassosa, venendo meno la regola della conservazione degli elettroni, perché i metalli mettono a disposizione la loro ampia riserva di elettroni presente nelle bande. Per esempio la difficoltà di ottenere ossido di propilene nell'ossidazione su argento del propilene, a differenza di quanto si verifica per l'etilene, non risulta giustificabile sulla base di meccanismi che coinvolgono la natura dei legami fra le molecole adsorbite e la superficie catalitica, ma più semplicemente si deve attribuire al fatto che i legami C-H del gruppo metilico vengono facilmente attaccati dagli atomi di ossigeno chemiadsorbiti sulla superficie.

Il panorama interpretativo della catalisi condotta con metalli nobili, e in generale con metalli di transizione e loro leghe, è stato pertanto ampliato fruendo delle analogie con la chimica metallorganica, soprattutto per quanto concerne il comportamento degli interme-



di chemiadsorbiti, conferendo pertanto maggior rilievo alle interazioni locali rispetto agli effetti collettivi. Le loro strutture possono essere determinate mediante metodi spettroscopici. In particolare, applicando le tecniche di spettroscopia vibrazionale e di spettroscopia fotoelettronica è possibile identificare gli intermedi delle reazioni presenti sulle superfici e seguirne l'evoluzione durante le reazioni catalitiche poiché in alcuni casi possono essere identificati mediante la *Scanning Tunneling Spectroscopy*, o STS.

"*Verum ipsum factum*" scriveva Gian Battista Vico, e queste parole, trasferite alla catalisi, sembrano suggerire che malgrado l'impiego di sofisticate tecniche di analisi superficiale, le ricerche non si sono ancora emancipate dal contributo dell'inventiva, aperta alle sorprese, dei ricercatori, impegnati in un approccio del tipo "*trial and error*". Lasciando così aperto il problema di quali conoscenze siano richieste per poter prevedere la natura e le caratteristiche di un catalizzatore che sia in grado di promuovere una reazione assente dall'inventario delle trasformazioni catalitiche note. A titolo illustrativo si possono menzionare alcune reazioni riguardanti possibili trasformazioni del metano, che, se potessero essere condotte grazie all'impiego di un opportuno catalizzatore, influirebbero significativamente sullo sviluppo delle industrie chimica ed energetica.



Purtroppo sono ancora in attesa di adeguati catalizzatori che soddisfino a tale richiesta.

La catalisi in "silico"?

L'espansione del calcolo elettronico ha avuto negli ultimi anni ricadute straordinarie negli sviluppi della scienza e della tecnologia. Altre si stanno aprendo con le prospettive di impiegare i calcolatori quantistici, i cui risultati possono essere confrontati con una mole sempre più ricca di dati sperimentali. Ci si deve allora interrogare su quanto e come le applicazioni della catalisi trarranno vantaggio da questa prospettiva.

In questo quadro sono stati conseguiti progressi significativi nella valutazione dell'energia dei sistemi molecolari, attraverso l'impiego di una funzione $\rho(r)$ che esprime la densità dei loro elettroni in ogni posizione dello

spazio, definita da un vettore r . In questo approccio, battezzato del funzionale densità (DFT), l'energia di un sistema molecolare è data dalla somma di una serie di contributi che riflettono i diversi tipi di interazioni in gioco [5], tutte espresse in funzione della densità degli elettroni, come visualizzato in Fig. 3.

Il primo termine al secondo membro fornisce l'energia cinetica, il secondo l'energia potenziale di interazione coulombiana, espressa dal potenziale $v(r)$, con i nuclei ed il terzo le interazioni, sempre di tipo coulombiano, fra gli elettroni. L'ultimo termine, che viene definito non classico, contiene l'energia di scambio fra ciascuna coppia di elettroni dovuta alla loro identità, e quella di correlazione, introdotta per correggere l'inconveniente che il moto di ciascun elettrone, descritto mediante la densità, viene influenzato da quello degli altri attraverso un campo medio che non impedisce ad una coppia di elettroni di occupare la stessa posizione nello spazio. Pur essendo il termine NC piccolo rispetto agli altri, diviene però il più importante nei calcoli concernenti le trasformazioni in cui hanno luogo rotture e formazione di legami. Le energie di scambio e di correlazione vengono valutate mediante ragionevoli approssimazioni, fruendo anche di informazioni sperimentali. L'applicazione del metodo variazionale, inteso a minimizzare l'energia del sistema, permette infine di determinare nel contempo il suo valore e la funzione $\rho(r)$ per lo stato fondamentale.

L'approccio fornisce valori accurati delle energie coinvolte nei processi molecolari, inclusi quelli che avvengono sulla superficie di un solido, fornendo, almeno potenzialmente, gli strumenti richiesti per valutare la velocità dei diversi stadi coinvolti in un processo catalitico. Ne consegue la prospettiva di ottenere un legame fra le proprietà del catalizzatore e le energie di adsorbimento ed attivazione dei vari processi elementari in gioco.

L'impossibilità di tener conto di tutti gli atomi del solido impone la scelta di un'opportuna strategia di approccio, la più semplice delle quali si focalizza sull'analisi di gruppi di atomi, ipotizzando che quelli a loro esterni

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + NC[\rho(r)]$$

kinetic
interaction with nuclei
Interaction between electrons
Exchange + correlation

↓

Fig. 3

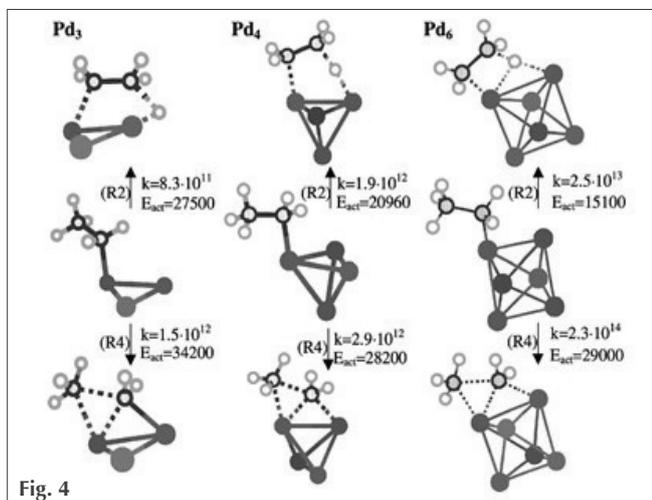


Fig. 4

esercitino un'azione trascurabile. A titolo di esempio, fra quelli presenti in letteratura, menzioniamo i risultati di calcoli sulle reazioni parallele di deidrogenazione R(2) ed idrogenolisi dell'etano R(4) su diversi clusters di palladio [6]. I risultati dei calcoli, condotti con il metodo DFT, riportati nella Fig. 4, rivelano la sensibilità dei parametri, quali l'energia di attivazione e la costante di velocità di reazione, dalla geometria dei cluster di palladio.

La conoscenza delle possibili reazioni superficiali offre un importante strumento teorico per esplorare il comportamento di un solido in relazione alle sue capacità quale catalizzatore.

Un altro esempio [7] riguarda l'influenza dell'aggiunta di argento ad un catalizzatore di palladio impiegato per l'idrogenazione dell'acetilene ad etilene dove, grazie all'impiego del metodo DFT, è stato costruito il cammino energetico delle reazioni superficiali nel passaggio dai reagenti (acetilene più idrogeno) al prodotto costituito da etilene, tenendo conto della presenza di interme-

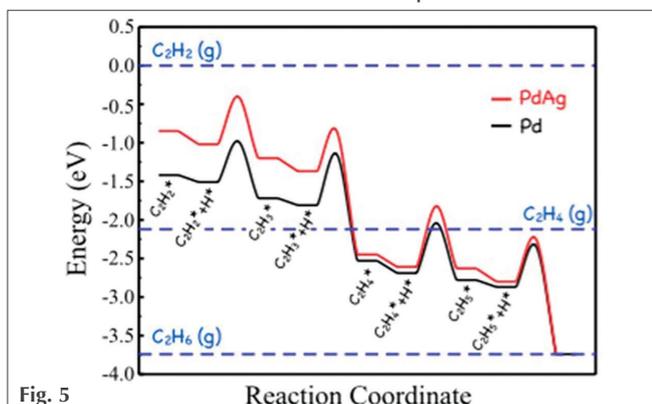


Fig. 5

di superficiali. L'aggiunzione di argento (curva rossa) esalta la selettività, ma deprime l'attività, poiché diminuisce l'energia di adsorbimento (Fig. 5).

In conclusione le caratteristiche dei problemi che si devono affrontare appaiono ben definite, i lavori sono in corso e le prospettive avvincenti. Anche se purtroppo ancora incerte per la loro complessità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.J. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press, 2014.
- [2] S. Cotton, *Chemistry of of Precious Metals*, Chapman Hall, 1997.
- [3] C.G. Freyschlag, R.J. Madix, *Precious metal magic: catalytic wizardry*, DOI [10.1016/S1369-7021\(11\)70085-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70085-2) Get rights and content.
- [4] M. Stine, *Reforming Catalitico*, Enciclopedia degli Idrocarburi, ENI, Treccani, Vol. II, pag. 163, 2006.
- [5] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [6] V. Bertani, C. Cavallotti, M. Masi, S. Carrà, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, **204-205**, 771.
- [7] J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, *PNAS*, 2011, **18**, 937, DOI [10.1073/pnas.1006652108](https://doi.org/10.1073/pnas.1006652108).

The Dialectic of Ignorance: the Hidden Role of Noble Metals in the Development of Important Industrial Processes

The catalytic properties of noble metals have long been known, but only since the second half of the last century their use acquired a significant role in the development of large-scale industrial productions. They concern the cracking and reforming processes of oil, aimed to improve the performance of fuels, the synthesis of oxygenated intermediates from unsaturated hydrocarbons, and the protection of the environment through the use of catalytic converters. All this on the basis of experimental informations, waiting that the application of increasingly powerful calculation methods to molecular theories, allow to make reliable predictions on the use of the noble metals and their alloys for new catalytic processes.