

# UNIVERSITY OF SALERNO



## ***DEPARTMENT OF INDUSTRIAL ENGINEERING***

*Ph.D. Course in Industrial Engineering  
Curriculum in Chemical Engineering - XXXV Cycle*

### **Innovative structured catalysts susceptible to microwaves for the intensification of chemical processes**

**Supervisor**

*Prof. Vincenzo Palma*

**Ph.D. student**

*Eugenio Meloni*

**Scientific Referees**

*Dr. Pluton Pullumbi*

*Dr. Eng. Federico Brandani*

**Ph.D. Course Coordinator**

*Prof. Francesco Donsì*

*A.A. 2021*

# ABSTRACT

Since the late 1980s, the scientific community has been attracted to microwave (MW) energy as an alternative method of heating, due to its peculiarity to be a volumetric process in which heat is generated within the material itself, and, consequently, it can be very rapid and selective. Application of the MW heating technique to a chemical process can lead to both a reduction in processing time as well as an increase in the production rate due to chemical reactions enhancing, so resulting in energy saving. The synthesis and sintering of materials by means of MW radiation has been used for more than 20 years, while future challenges will be, among others, the intensification of existing chemical processes aiming at achieving lower greenhouse gas (e.g., CO<sub>2</sub>) emissions. A natural choice in such efforts would be the combination of catalysis and MW radiation, but the selection of the proper material is fundamental for having a successful MW-assisted heterogeneous catalytic reaction/process.

In this Ph.D. thesis the feasibility to intensify chemical processes by using MWs has been investigated. As a reference case for the endothermic reactions, the methane steam reforming (MSR) process has been studied. The main critical issue of the methane reforming reactions is represented by the enormous thermal duty required for the feed heating and for the reaction endothermicity, so involving a very high temperature heating medium ( $T > 1100^{\circ}\text{C}$ ) as well as special steels for the heat transfer to the catalyst. Nevertheless, the heat transfer process is the rate limiting step, corresponding to very large reactor volume and very slow transient behavior. In addition, the thermal constrains of this system limit the maximum temperature achievable in the catalytic bed, and consequently the hydrocarbons conversion is usually lower than 85%. This complexity results in high fixed and operative costs, and, in turn, in a reduction of the overall process efficiency.

In order to overcome the previously discussed critical issues of the reforming reactor, the application of a structured catalyst susceptible to microwaves aims to realize the direct heating of the catalyst due to microwave radiation. In this way, it could be possible to remove the rate limiting step of the heat transfer and the related negative drawbacks. The possibility to fast and directly provide the heat inside the catalytic volume allows to realize a simpler reactor design, a dramatic reduction of the reaction volume, shorter start-up times and the use of cheaper materials. In particular, by selecting the catalyst's carrier with the right chemical-physical properties, in terms of MW-loss factor and thermal conductivity, a very uniform temperature profile could be achieved, resulting in a more effective and selective exploiting of catalyst surface, minimizing the catalyst mass, making the system more attractive in terms of cost and compactness. In this Ph.D. thesis the material constituting the carrier selected for the preparation of the structured catalysts has been silicon carbide (SiC), due to its well-known dielectric properties.

Two reactor configurations ((i) a simple cylindrical reactor, and (ii) an optimized configuration with a restriction of the middle section (where the structured catalyst could be placed) with respect to the inlet and outlet sections, in order to intensify the microwaves electric field in that zone) for performing the MW-assisted reactions have been designed and set up, as well as a dedicated lab plant has been implemented.

The first experimental tests have been devoted to verifying the effective heating of the bare SiC monoliths when exposed to MWs. The results of the tests, performed at various flow rates by feeding N<sub>2</sub> at the fixed power supplied by the microwave generator of 600W and 400 W in the classical and optimized reactor, respectively, evidenced the beneficial effect of the new reactor configuration. In fact, the same monolith can be heated up to the reaction temperature (about 800 °C) with a lower MW power in all the investigated flow rate values.

The optimized reactor configuration was also modelled by using the COMSOL Multiphysics software (release 5.6) in order to predict the distribution of the electric field and the temperatures inside the monoliths when the microwave's heating system is on. The developed model was validated by means of properly designed experimental tests. The comparison among the modelled and experimental data evidenced the very good agreement among the former and the latter, mainly in terms of temperature distribution inside the SiC monolith.

Regarding the catalytic activity tests, starting from previous studies, in which SiC was used as catalyst carrier both in endothermic reactions for its high thermal conductivity and in MW-assisted soot oxidation for

its good dielectric properties, the structured catalysts were prepared by depositing a  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  washcoat and Ni as active species on commercial SiC monoliths. In particular, two different Ni-based catalysts, differing from each other by the Ni loading (7 and 15 wt% with respect to the washcoat) were prepared, characterized and tested in the MW-assisted methane steam reforming reaction by using the two reactor configurations. The catalytic activity tests were performed by supplying a feeding stream with a Steam/Carbon ratio of 3 and Nitrogen/Carbon ratio of 3, at gas hourly space velocities (GHSV) of 3300 and 5000  $\text{h}^{-1}$  (calculated as the ratio between the volumetric flow rate and the overall volume, included the monolith). The results highlighted how the optimized reactor configuration positively influenced the system performance: higher both  $\text{CH}_4$  conversion and  $\text{H}_2$  yield may be obtained. In fact, with the new reactor configuration, the catalyst with the lower Ni loading approaches the  $\text{CH}_4$  conversion thermodynamic equilibrium at about  $750^\circ\text{C}$ , showing, in whatever case, a  $\text{CH}_4$  conversion higher than 80% for temperature higher than  $700^\circ\text{C}$ . The same catalyst has shown a significantly lower both  $\text{CH}_4$  conversion and  $\text{H}_2$  yield in the tests performed in the old reactor configuration. In particular, this catalyst was not able to approach the thermodynamic equilibrium values in all the investigated temperature range.

Moreover, the energy efficiency of the MW-assisted MSR performed in the new reactor was of about 73% with an energy consumption of  $2.5 \text{ kWh/Nm}^3$  of produced  $\text{H}_2$ . The same data obtained by using the old reactor configuration were 50% and  $3.8 \text{ kWh/Nm}^3$  of produced  $\text{H}_2$ . In particular, it is very important to note that, besides the intrinsic energy efficiency of the magnetron (about 50-60%), the developed MW-assisted high efficiency catalytic reactor is able to allow an energy consumption ( $2.5 \text{ kWh/Nm}^3\text{H}_2$ ) very close to the one of the best resistive MSR ( $2 \text{ kWh/Nm}^3\text{H}_2$ ). This result is noteworthy since the latter process is not affected by any intrinsic energy losses (the catalyst is directly heated through Joule effect, without any other devices for energy generation). Therefore, when driven by renewable electricity, the proposed reactor configuration promises a high potential to address the decarbonization challenge in the near-term future.

# ABSTRACT

Dalla fine degli anni '80, la comunità scientifica è stata attratta dall'energia a microonde (MW) come metodo alternativo di riscaldamento, a causa della sua peculiarità ad essere un processo volumetrico in cui il calore viene generato all'interno del materiale stesso e, di conseguenza, può essere molto rapido e selettivo. L'applicazione della tecnica di riscaldamento MW a un processo chimico può portare sia alla riduzione del tempo di reazione sia all'aumento del tasso di produzione a causa del miglioramento delle reazioni chimiche, con conseguente riduzione energetica. La sintesi e la sinterizzazione dei materiali mediante radiazioni MW sono state utilizzate per più di 20 anni, mentre le sfide future saranno, tra l'altro, l'intensificazione dei processi chimici esistenti che mirano a raggiungere emissioni di gas serra più bassi (ad esempio, CO<sub>2</sub>). Una scelta naturale in tali sforzi sarebbe la combinazione di catalisi e radiazioni MW, ma la selezione del materiale adeguato è fondamentale per avere una reazione/processo catalitica eterogenea assistita da MW di successo. In questo dottorato di ricerca è stata studiata la possibilità di intensificare i processi chimici utilizzando le microonde. Come caso di riferimento per le reazioni endotermiche, è stato studiato il processo di Steam Reforming del Metano. Il principale problema di questa reazione è rappresentato dall'enorme tenore termico richiesto per il riscaldamento dell'alimentazione e per l'endotermicità di reazione, quindi coinvolgendo un mezzo di riscaldamento a temperatura molto elevata ( $T > 1100$  °C) nonché acciai speciali per trasferire il calore al catalizzatore. Tuttavia, il processo di trasferimento del calore è la fase limitante, corrispondente a un volume del reattore molto grande e un comportamento transitorio molto lento. Inoltre, i vincoli termici di questo sistema limitano la temperatura massima raggiungibile nel letto catalitico e di conseguenza la conversione di idrocarburi è generalmente inferiore all'85%. Questa complessità si traduce in costi fissi e operativi elevati e, a sua volta, in una riduzione dell'efficienza complessiva del processo.

Al fine di superare le questioni critiche precedentemente discusse del reattore di steam reforming, l'applicazione di un catalizzatore strutturato suscettibile alle microonde mira a realizzare il riscaldamento diretto del catalizzatore dovuto proprio alle radiazioni a microonde. In questo modo, potrebbe essere possibile rimuovere la fase limitante il trasferimento di calore e i relativi inconvenienti negativi. La possibilità di fornire rapidamente e direttamente il calore all'interno del volume catalitico consente di realizzare un design del reattore più semplice, una drammatica riduzione del volume di reazione, tempi di avvio più brevi e l'uso di materiali più economici. In particolare, selezionando il supporto del catalizzatore con le giuste proprietà chimico-fisiche, in termini di fattore di perdita MW e conducibilità termica, si potrebbe ottenere un profilo di temperatura molto uniforme, il che risulterebbe in uno sfruttamento di tutto il catalizzatore, rendendo il sistema più attraente in termini di costo e compattezza. In questo dottorato di ricerca il materiale che costituisce il supporto selezionato per la preparazione dei catalizzatori strutturati è stato il carburo di silicio (SiC), a causa delle sue ben note proprietà dielettriche.

Due configurazioni reattoristiche sono state progettate ed utilizzate per effettuare le prove sperimentali: (i) un semplice reattore cilindrico e (ii) una configurazione ottimizzata con una restrizione della sezione centrale (in cui il catalizzatore strutturato potrebbe essere posizionato) rispetto alle sezioni di ingresso e uscita, per intensificare le microonde in quella zona). Inoltre è stato appositamente realizzato un impianto di laboratorio dedicato.

I primi test sperimentali sono stati dedicati alla verifica dell'effettivo riscaldamento dei monoliti in SiC non catalizzati quando irradiati da microonde. I risultati dei test, eseguiti a varie portate alimentando N<sub>2</sub> alla potenza fissa fornita dal generatore a microonde di 600 W e 400 W nel reattore classico e ottimizzato, rispettivamente, hanno evidenziato l'effetto benefico della nuova configurazione del reattore. In effetti, lo stesso monolite può essere riscaldato fino alla temperatura di reazione (circa 800 °C) con una potenza MW inferiore per tutti i valori di portata studiati.

La configurazione ottimizzata del reattore è stata anche modellata utilizzando il software COMSOL Multiphysics (versione 5.6) al fine di prevedere la distribuzione del campo elettrico e le temperature all'interno dei monoliti quando è attivo il sistema di riscaldamento a microonde. Il modello sviluppato è stato convalidato mediante test sperimentali adeguatamente progettati. Il confronto tra i dati modellati e sperimentali ha evidenziato l'ottimo accordo tra il primo e il secondo, principalmente in termini di distribuzione della temperatura all'interno del monolite in SiC.

Per quanto riguarda i test di attività catalitica, a partire da studi precedenti, in cui il SiC è stato usato come supporto di catalizzatori sia nelle reazioni endotermiche per la sua alta conducibilità termica che nell'ossidazione di particolato carbonioso assistita da MW per le sue buone proprietà dielettriche, i catalizzatori strutturati sono stati preparati depositando un washcoat di CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni come specie attiva su monoliti in

SiC commerciali. In particolare, sono stati preparati e testati due diversi catalizzatori a base di Ni, diversi l'uno dall'altro dal carico (7 e 15% in peso rispetto al Washcoat). I test di attività catalitica sono stati eseguiti alimentando i reagenti con un rapporto vapore/carbonio di 3 e rapporto di azoto/carbonio di 3, a velocità spaziali (GHSV) di 3300 e 5000 h<sup>-1</sup> (calcolato come rapporto tra la portata volumetrica totale e il volume complessivo includendo il monolite). I risultati hanno evidenziato come la configurazione ottimizzata del reattore ha influenzato positivamente le prestazioni del sistema: è possibile ottenere sia una maggiore conversione di CH<sub>4</sub> che una resa a H<sub>2</sub>. In effetti, con la nuova configurazione del reattore, il catalizzatore con il carico minore di Ni si avvicina all'equilibrio termodinamico in termini di conversione di CH<sub>4</sub> a circa 750 °C, mostrando, in qualsiasi caso, una conversione di CH<sub>4</sub> superiore all'80% per temperature superiori a 700 °C. Lo stesso catalizzatore ha mostrato una conversione di CH<sub>4</sub> significativamente inferiore e una resa a H<sub>2</sub> nei test eseguiti nella vecchia configurazione del reattore. In particolare, questo catalizzatore non è stato in grado di approssimare i valori di equilibrio termodinamico in tutto l'intervallo di temperatura studiato.

Inoltre, l'efficienza energetica del processo assistito da MW eseguito nel nuovo reattore è stato di circa il 73% con un consumo di energia di 2.5 kWh/Nm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub> prodotto. Gli stessi dati ottenuti utilizzando la vecchia configurazione del reattore erano il 50% e 3.8 kWh/Nm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub> prodotto. In particolare, è molto importante notare che, nonostante l'efficienza energetica intrinseca del magnetron (circa il 50-60%), il reattore catalitico ad alta efficienza assistito da MW è in grado di consentire un consumo di energia (2.5 kWh/Nm<sup>3</sup>) molto vicino al valore di uno dei migliori processi di steam reforming elettrificati (2 kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>). Questo risultato è degno di nota poiché quest'ultimo processo non è influenzato da perdite di energia intrinseca (il catalizzatore viene riscaldato direttamente attraverso l'effetto Joule, senza altri dispositivi per la generazione di energia). Pertanto, se guidata dall'elettricità rinnovabile, la configurazione del reattore proposta promette un alto potenziale per affrontare la sfida di decarbonizzazione nel futuro a breve termine.