

**Università di Salerno**



# **Reattori catalitici elettrificati per la produzione di idrogeno e l'intensificazione di processo**

**Vincenzo Palma**



Department of Industrial Engineering,  
via Giovanni Paolo II, 132 -  
84084 Fisciano (SA), Italy



**NEGLI ULTIMI ANNI  
IL NOSTRO MAGNIFICO MONDO  
STA AFFRONTANDO UNA GRANDE SFIDA...**





CONSIGLIO NAZIONALE  
DEGLI INGEGNERI



CONVEGNO ON LINE  
LUNEDÌ 19 MAGGIO 2025, ORE 15.00 - 18.00

**Transizione energetica:  
ricerca e applicazioni nel campo dell'idrogeno**

## LE LIMITATE RISORSE FOSSILI ...





CONSIGLIO NAZIONALE  
DEGLI INGEGNERI



CONVEGNO ON LINE  
LUNEDÌ 19 MAGGIO 2025, ORE 15.00 - 18.00

**Transizione energetica:  
ricerca e applicazioni nel campo dell'idrogeno**

**E L'AUMENTO DELLE EMISSIONI DI GAS SERRA (GHG)  
STANNO ACCELERANDO IL CAMBIAMENTO  
CLIMATICO...**







CONSIGLIO NAZIONALE  
DEGLI INGEGNERI



CONVEGNO ON LINE  
LUNEDÌ 19 MAGGIO 2025, ORE 15.00 - 18.00

**Transizione energetica:  
ricerca e applicazioni nel campo dell'Idrogeno**

**PER COMBATTERE QUESTA TENDENZA, L'UE PUNTA A  
RAGGIUNGERE LA NEUTRALITÀ CLIMATICA  
ENTRO IL 2050!**

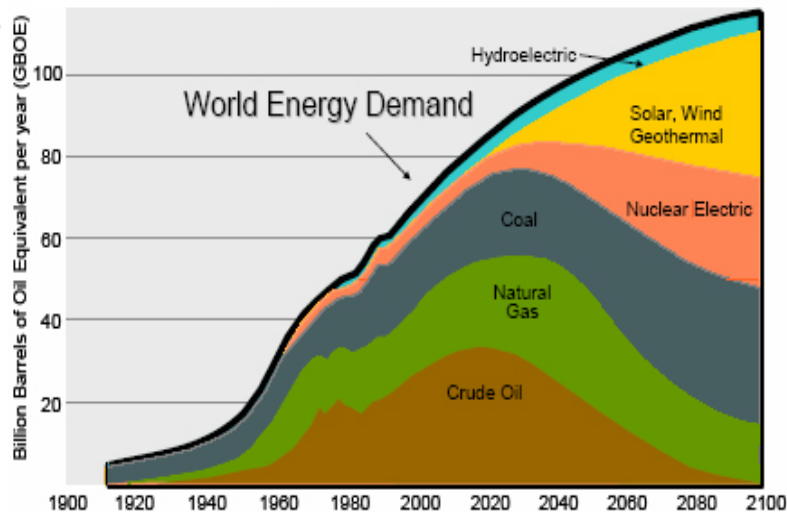
**CIÒ RICHIEDE NOTEVOLI RIDUZIONI DELLE  
EMISSIONI DI GHG E PROCESSI PIÙ EFFICIENTI**







**CON QUESTA VISIONE  
IL RUOLO DELL'INGEGNERIA CHIMICA È  
ANCORA PIÙ CENTRALE  
RISPETTO AL SECOLO SCORSO**



## Idrogeno ed Energia

- Crescente domanda mondiale di energia
- Esaurimento dei combustibili fossili

SONO NECESSARIE FONTI ENERGETICHE ALTERNATIVE

Solar

Eolic

Nuclear

Hydrogen

Geological

Idrogeno

=

VETTORE  
energetico

Reforming  
Idrocarburi

Elettrolisi dell'H<sub>2</sub>O

H<sub>2</sub>

Green  
Energy

## La produzione di H<sub>2</sub> ...

Ad oggi, circa il 95% è prodotto da combustibili fossili mediante:

- Steam Reforming del GN e di HC leggeri
- POX degli idrocarburi più pesanti
- Gassificazione del Carbone

L'idrogeno svolge un ruolo chiave in qualsiasi società industrializzata, poiché è necessario per molti processi chimici essenziali.

Attualmente, oltre 140 milioni di tonnellate di idrogeno sono prodotte in tutto il mondo per vari usi:

**RAFFINAZIONE DEL PETROLIO  
PRODUZIONE DI AMMONIACA (NH<sub>3</sub>)  
METANOLO (CH<sub>3</sub>OH)  
CARBURANTE NEI TRASPORTI**



# Il mercato dell' H<sub>2</sub>..

Il **mercato globale** della produzione di H<sub>2</sub> è stato di oltre **170 miliardi USD** nel 2023.

• **Per il 2030:** → oltre **320 miliardi di USD**, con un tasso annuale di crescita (CAGR) del **9,3%** dal 2024 al 2030.

Il mercato globale dell'idrogeno verde è stato valutato a **6,2 miliardi di dollari** nel 2023.

**Per il 2033:** → **94 miliardi USD**, con un CAGR del **31,3%** dal 2023 al 2033.

## □ **Prospettive future     Domanda di idrogeno pulito:**

- Secondo le proiezioni, la domanda di idrogeno pulito potrebbe raggiungere tra **125 e 585 milioni di tonnellate all'anno** entro il 2050, a seconda degli scenari di transizione energetica.

# Sostenibilità e Intensificazione di processo...

## Sostenibilità

- comprende un concetto più ampio che si concentra sugli impatti ambientali, economici e sociali a lungo termine delle attività umane.

## Intensificazione di Processo

- si riferisce alla progettazione e all'ottimizzazione dei processi chimici, biochimici o di produzione per renderli più efficienti, compatti ed economici.



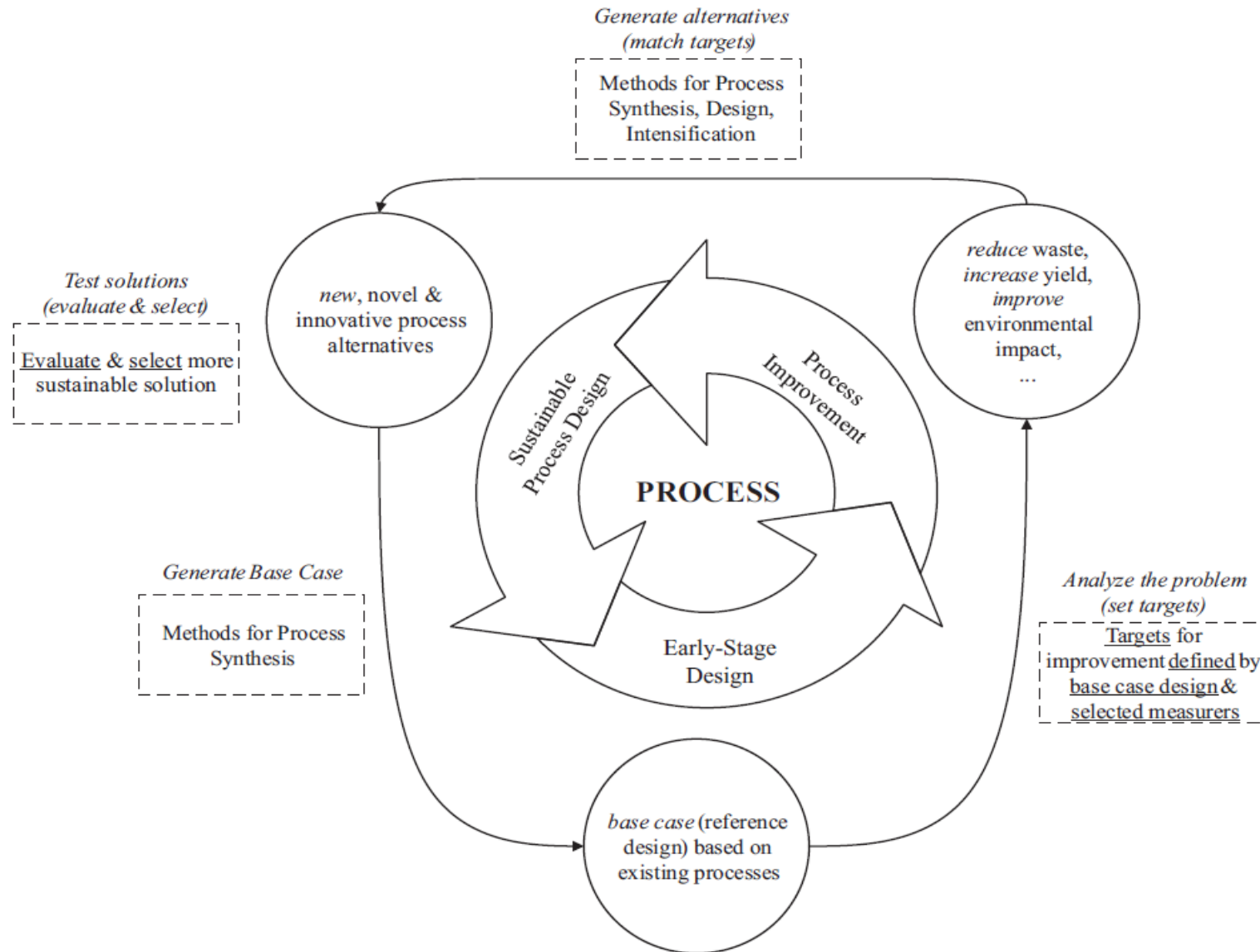
## Intensificazione di Processo

- Comporta la riduzione del consumo di risorse (come energia, materie prime e acqua), aumentando al contempo la resa produttiva e riducendo al minimo gli sprechi.





# Intensificazione di processo...



## Processo MSR...

Equilibrio complesso...  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$   
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

**Endothermic  
catalytic process**

**Catalyst axial  
temperature:  
800/850 °C**

**Top fired reactor**

**Heat flow by the  
external tube surface**

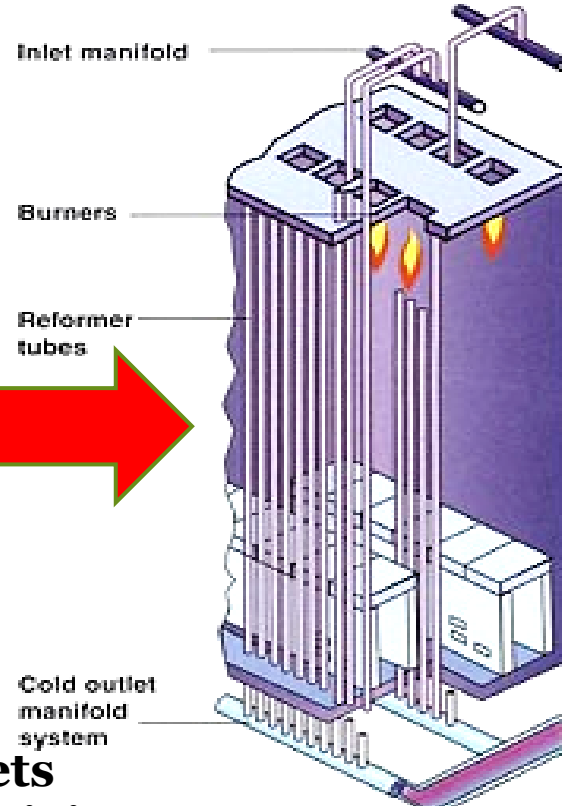
**Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based pellets  
Low thermal conductivity**

MSR Catalyst  
Pellets

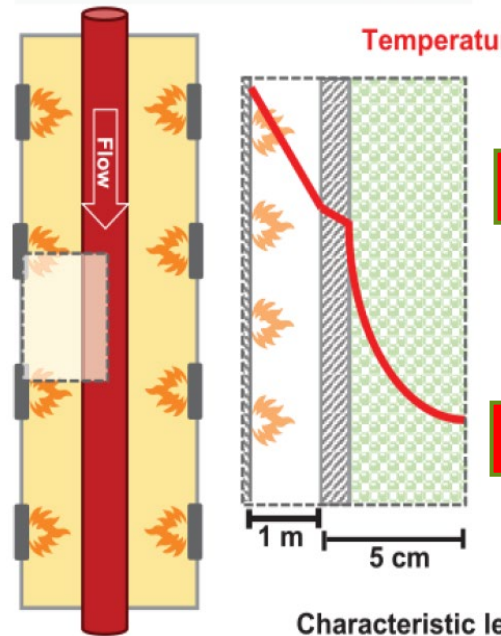


$$\Delta H^\circ_{R,298K} = 206 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{R,298K} = -41,2 \text{ kJ/mol}$$



A Conventional technology



**HEAT TRANSFER  
LIMITATIONS**



**Heat transfer limited  
reaction**



**High temperatures**



**Need of special  
materials for the tubes**



**High fixed costs**



**Radial thermal  
gradients**



**Huge plant dimensions**



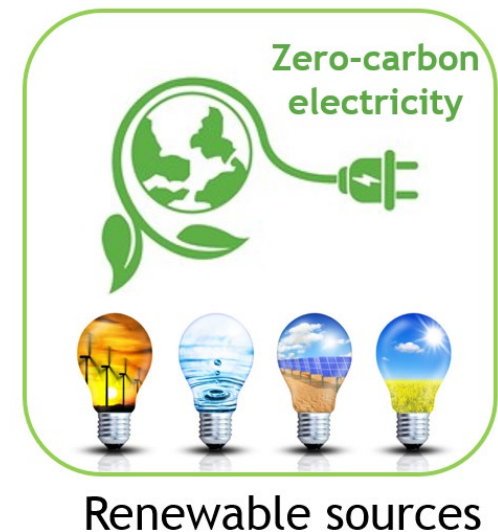
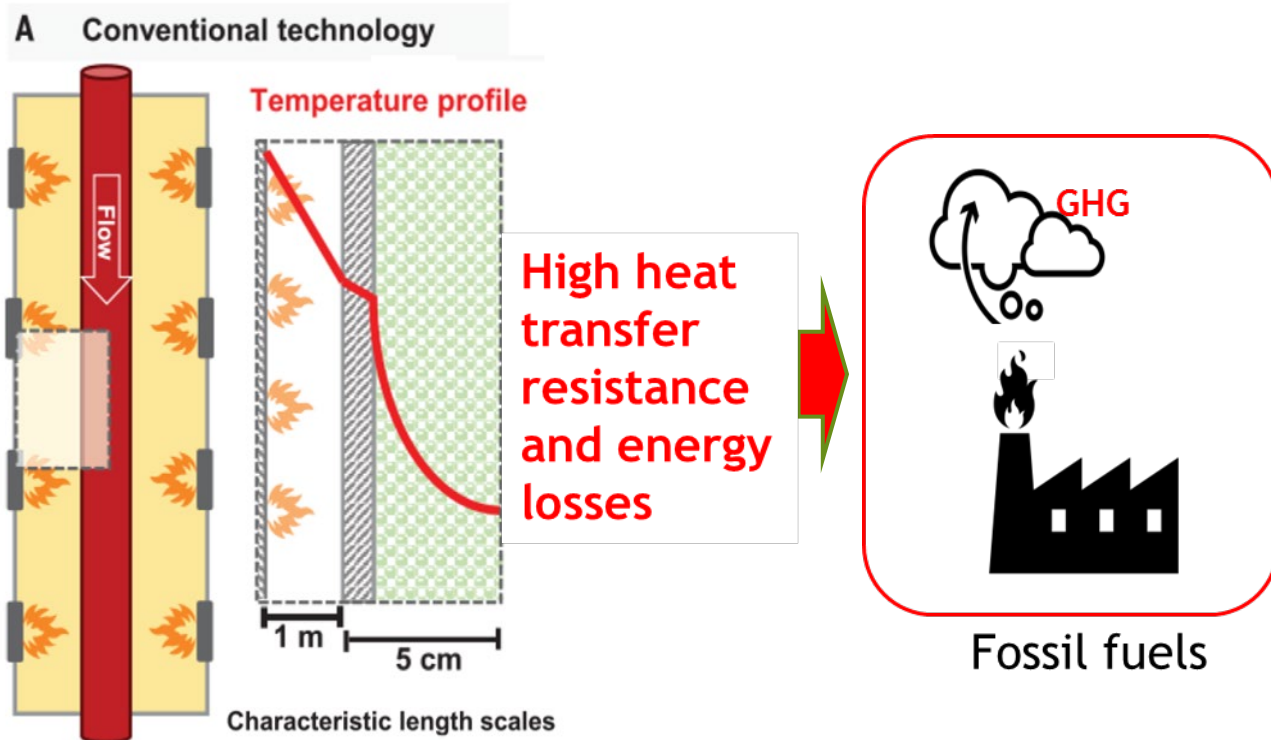
**Long transient times**



## Intensificazione di processo applicata per dare...

- Meno sprechi
- Maggiore sicurezza
- Minori costi
- Maggiore sostenibilità

## Possibile soluzione: Nuovi catalizzatori elettrificati



Il ruolo dell'energia elettrica nei processi chimici è di particolare importanza per tutti quei processi che richiedono un apporto di calore per la reazione e raggiungere condizioni di equilibrio termodinamico favorevoli per la conversione e la resa desiderate.

## Nuovi catalizzatori elettrificati

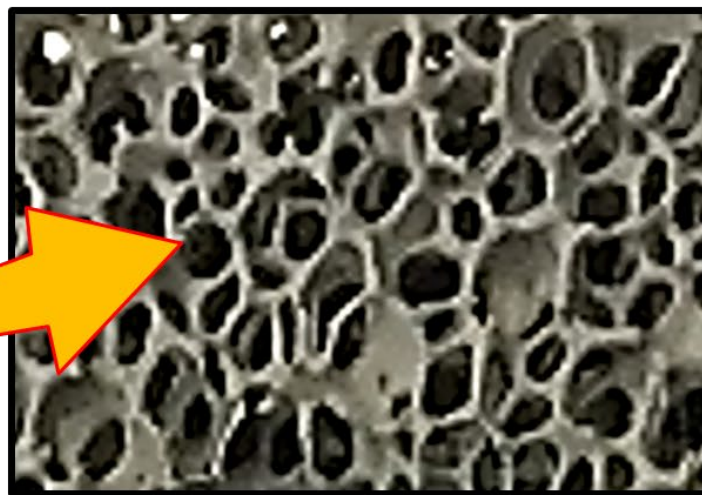
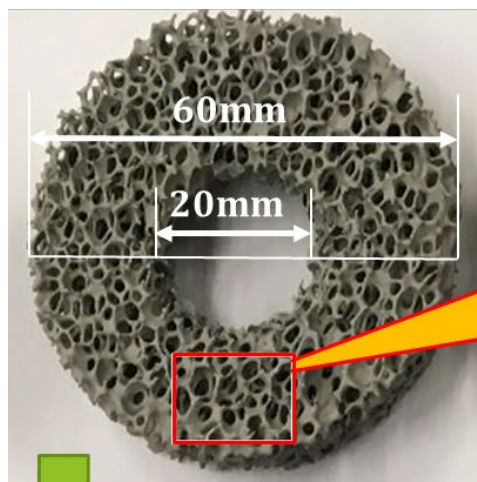




## **Preparare un catalizzatore «elettrificato» strutturato in grado di combinare l'attività catalitica con la funzionalità riscaldante.**

- **Identificazione del supporto strutturato ottimale e delle fasi catalitiche attive**
- **Aggiunta funzionalità di riscaldamento Joule mediante l'applicazione di elementi resistivi**
- **Test di attività catalitica**
- **Valutazione dell'efficienza energetica complessiva in diverse condizioni operative**

# WashCoating The structured carrier...

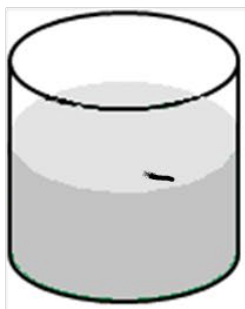


**20 ppi SiC open foam**

**annular shaped**

**OD 60mm and ID 20mm**

- **High thermal conductivity**
- **High Temperature resistance**
- **Low pressure drop**
- **High Surface to volume ratio**



**dip-coating  
 $\gamma$ -Alumina**



**Dried 2h @ 120°C  
Calc. 2h @ 450°C**



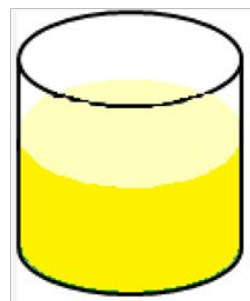
**$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15%wt)  
WASHCOATED  
FOAM**



## Ceria and Ni addition...



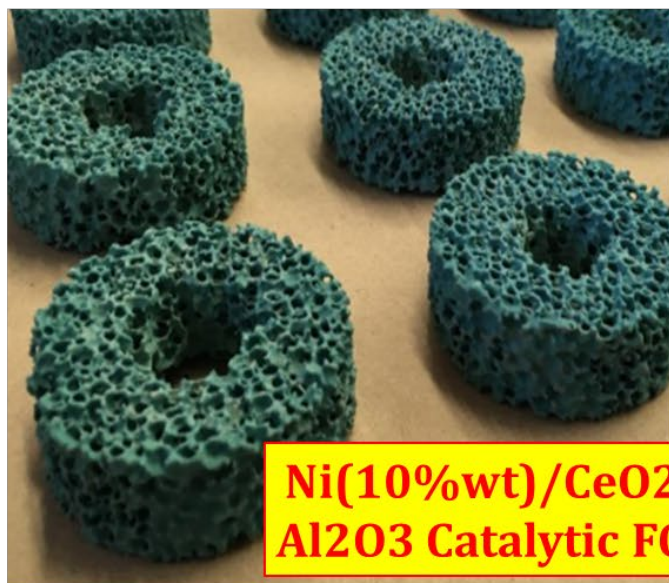
**$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COATED FOAM**



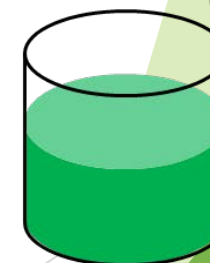
**CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Alumina FOAM**

**Dried 2h @ 120°C  
Calc. 2h @ 450°C**

**Wet Imp. with  
Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aq. solution**



**Ni(10%wt)/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalytic FOAM**



**Wet Impreg. with  
Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aq. solution**

**Dried 2h @ 120°C  
Calc. 2h @ 800°C**

## Catalyst electrification

## Combining the heating functionality

- Internal heating element (SiC)
- Catalytic foams



- 10 Foams assembled together
- Covered by insulating cement
- Adding the external heating element in Kanthal



**Catalyst**

**Volume**

**0,3 dm<sup>3</sup>**

**Ohmic values:**

- Ext. 29 Ohm
- Int. 8 Ohm



# Catalyst electrification      Combining the heating functionality

- Structured electrified catalyst heating test**

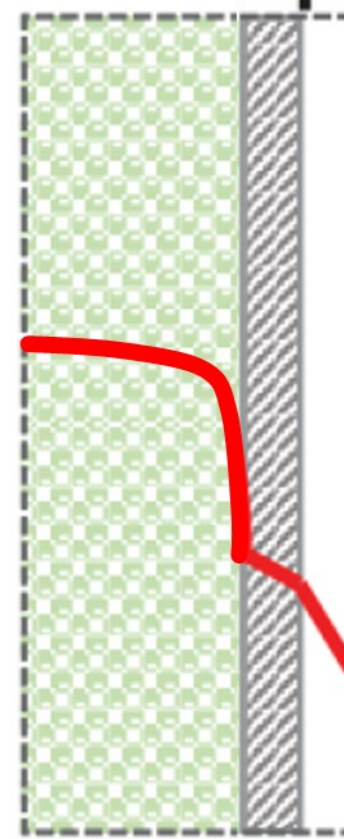
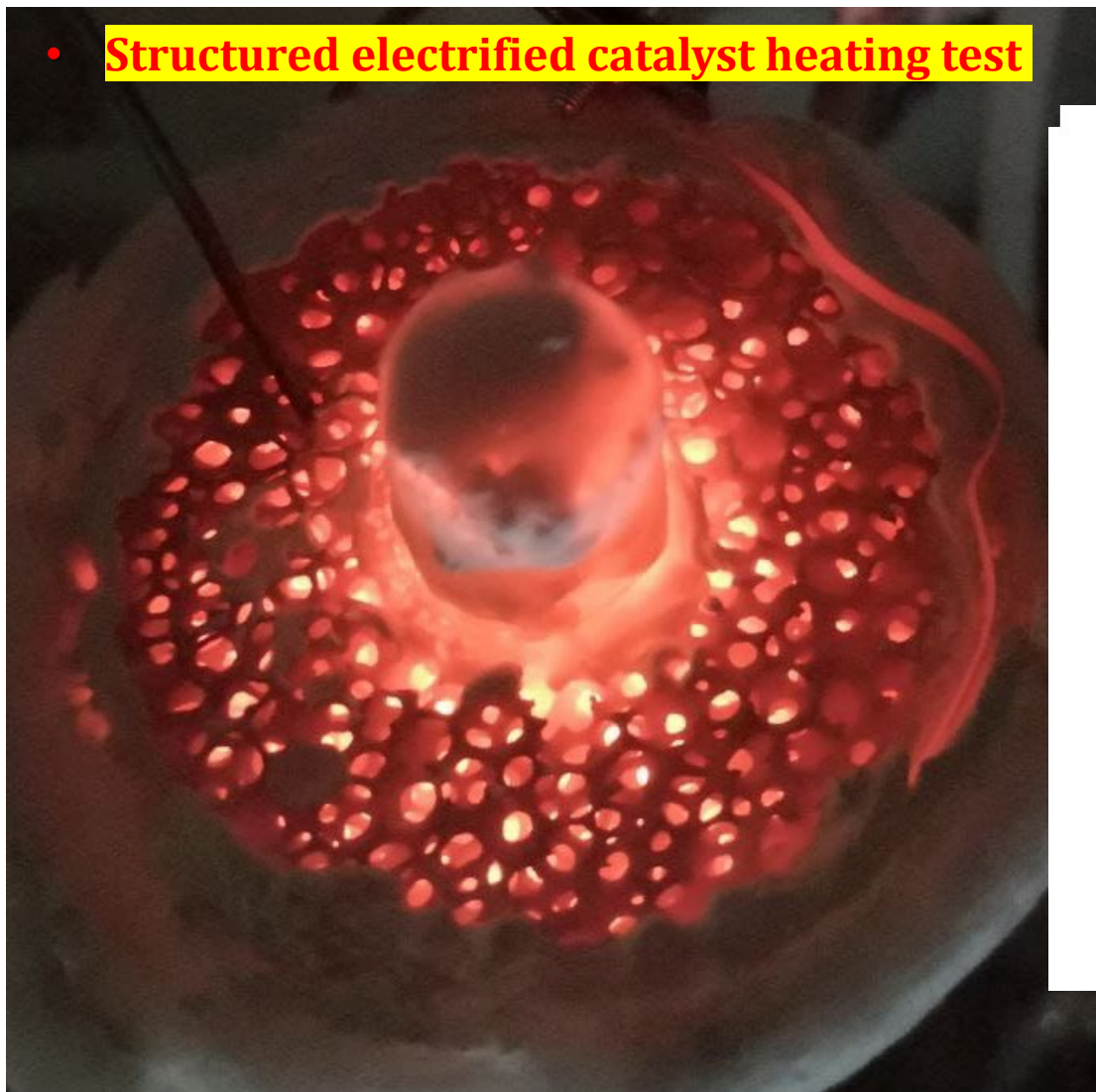
**Catalyst**

**Volume**

**0,3 dm<sup>3</sup>**

**Ohmic values:**

- Ext. 29 Ohm
- Int. 8 Ohm



**Inversione  
del profilo  
di T e del  
flusso  
termico !**



# Results of characterization techniques

**Mercury Intrusion  
tests for Porosimetric  
analysis**



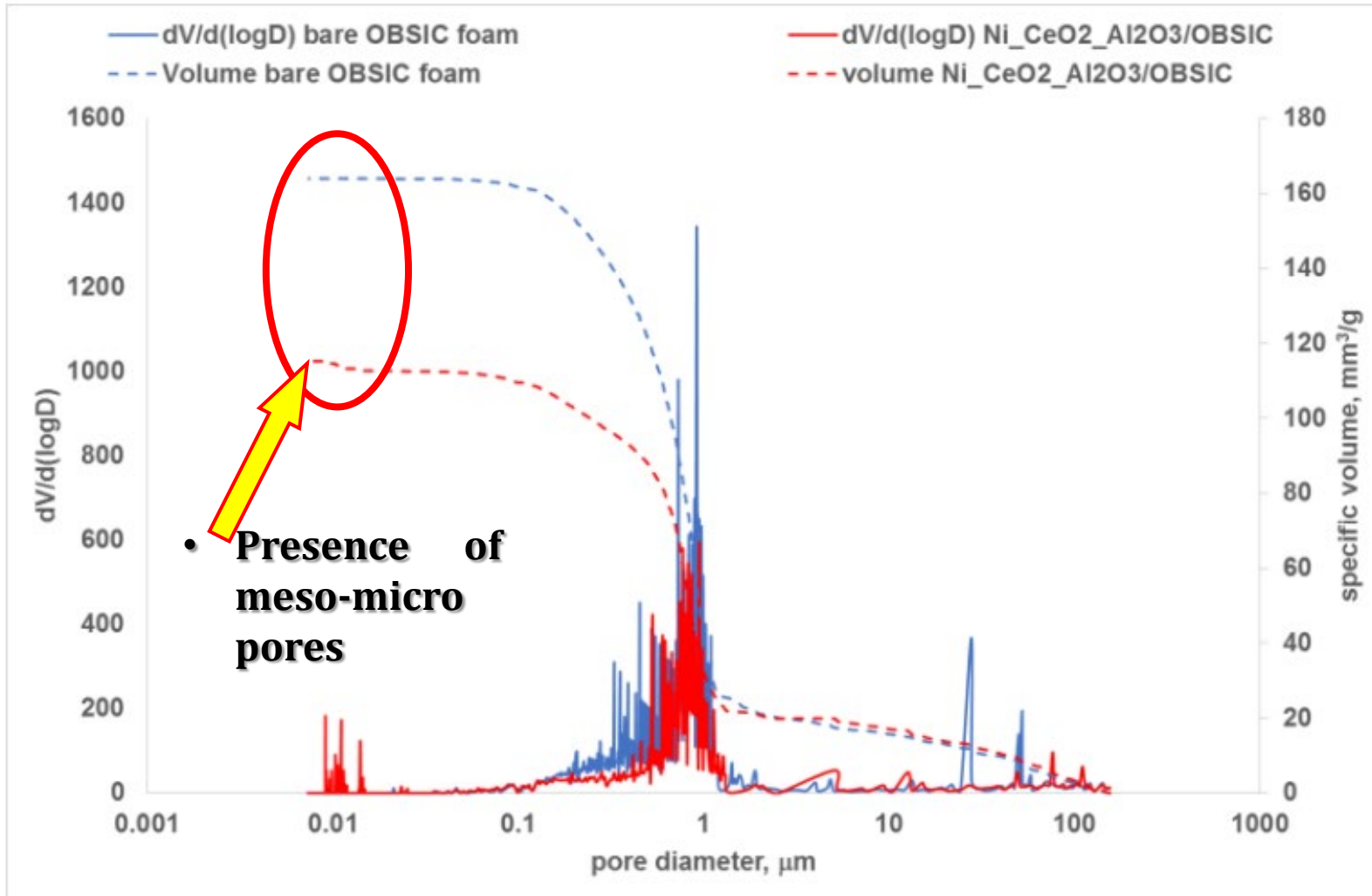
**Surface  
calculation by N<sub>2</sub> ads.  
@ 77 K - B.E.T.**



**Scanning Electron  
Microscopy (SEM)**



## Results of Mercury Intrusion tests



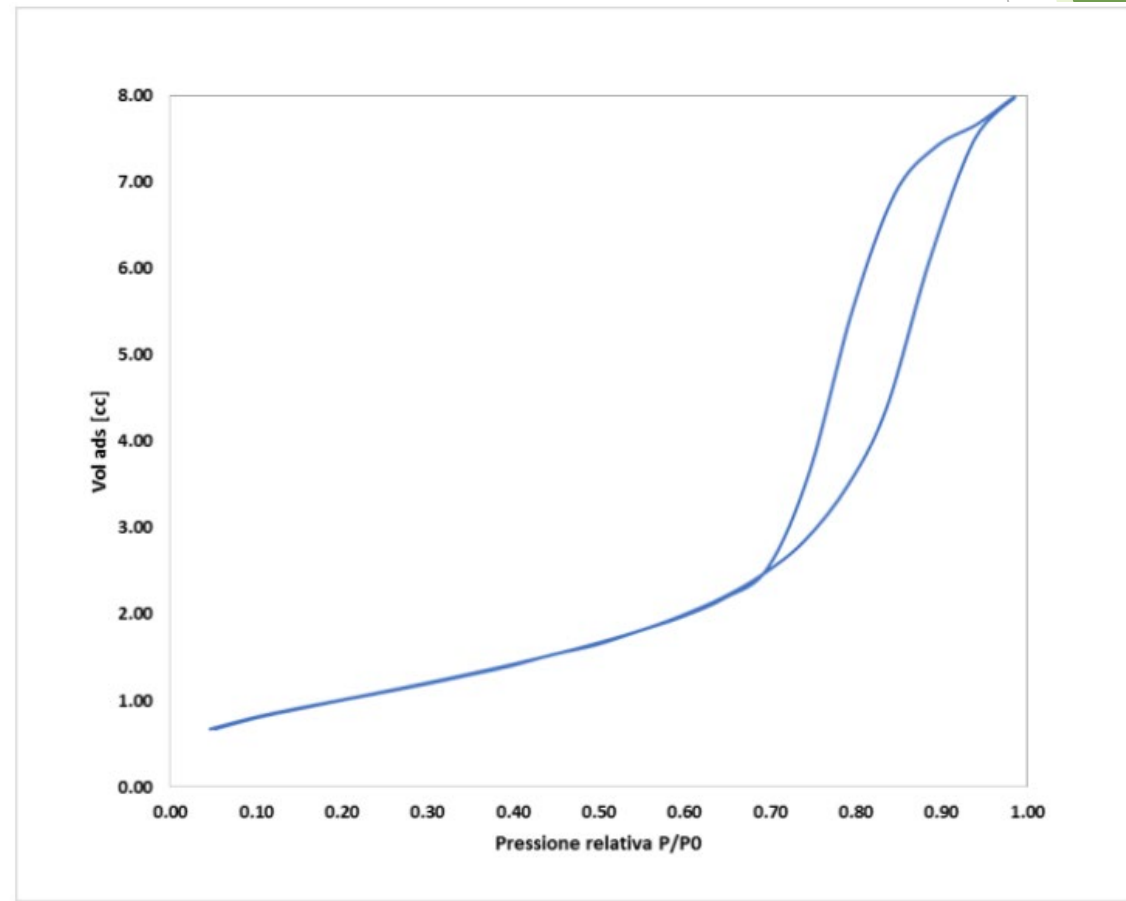
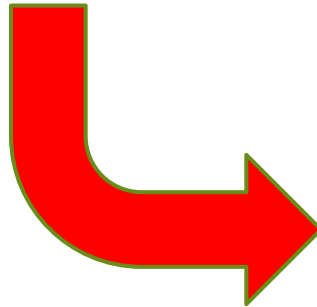
- Bare foam show an higher specific Volume.
- Washcoat deposition generate a large number of pores in the sub-micron region

# Results of N<sub>2</sub> ads- des. @77 K - B.E.T. method

- S.S.A. of bare foam 0,8 m<sup>2</sup> / g

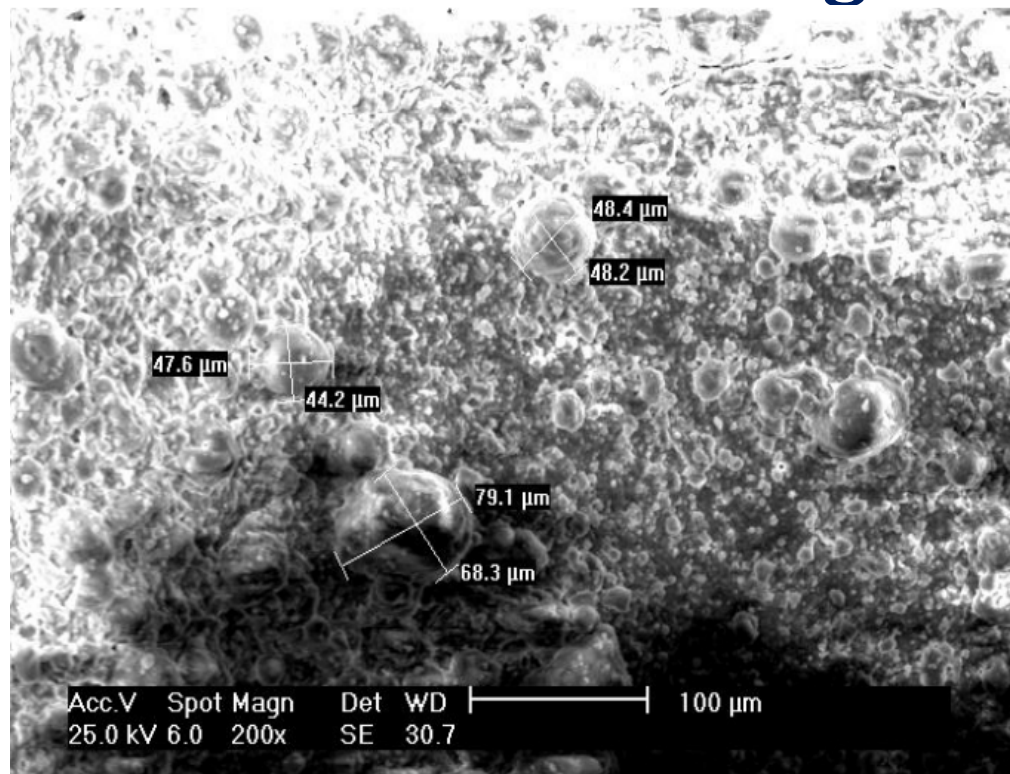


- S.S.A. of catalytic foam 19 m<sup>2</sup> / g

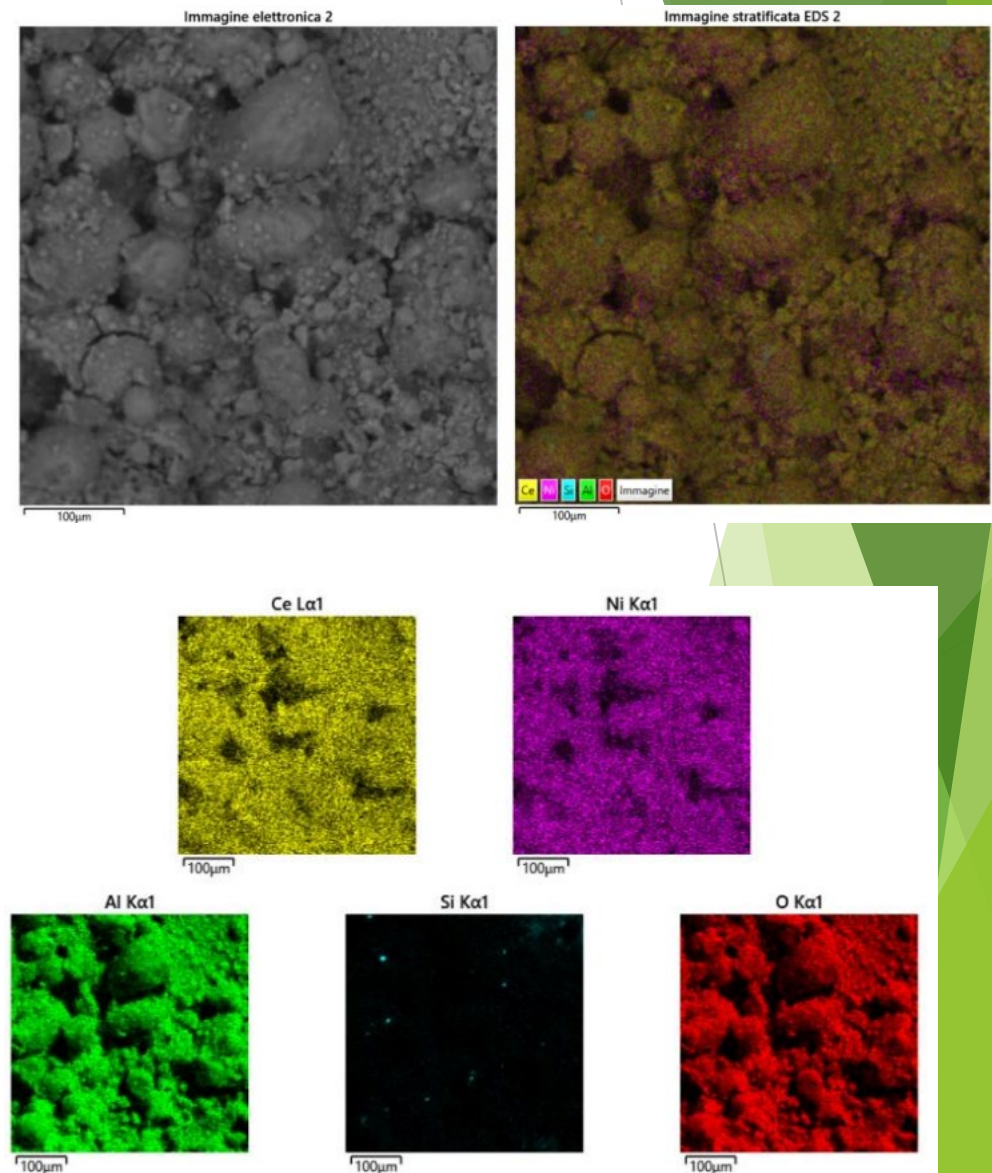




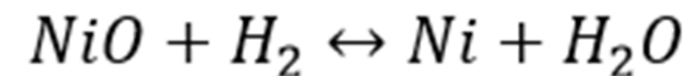
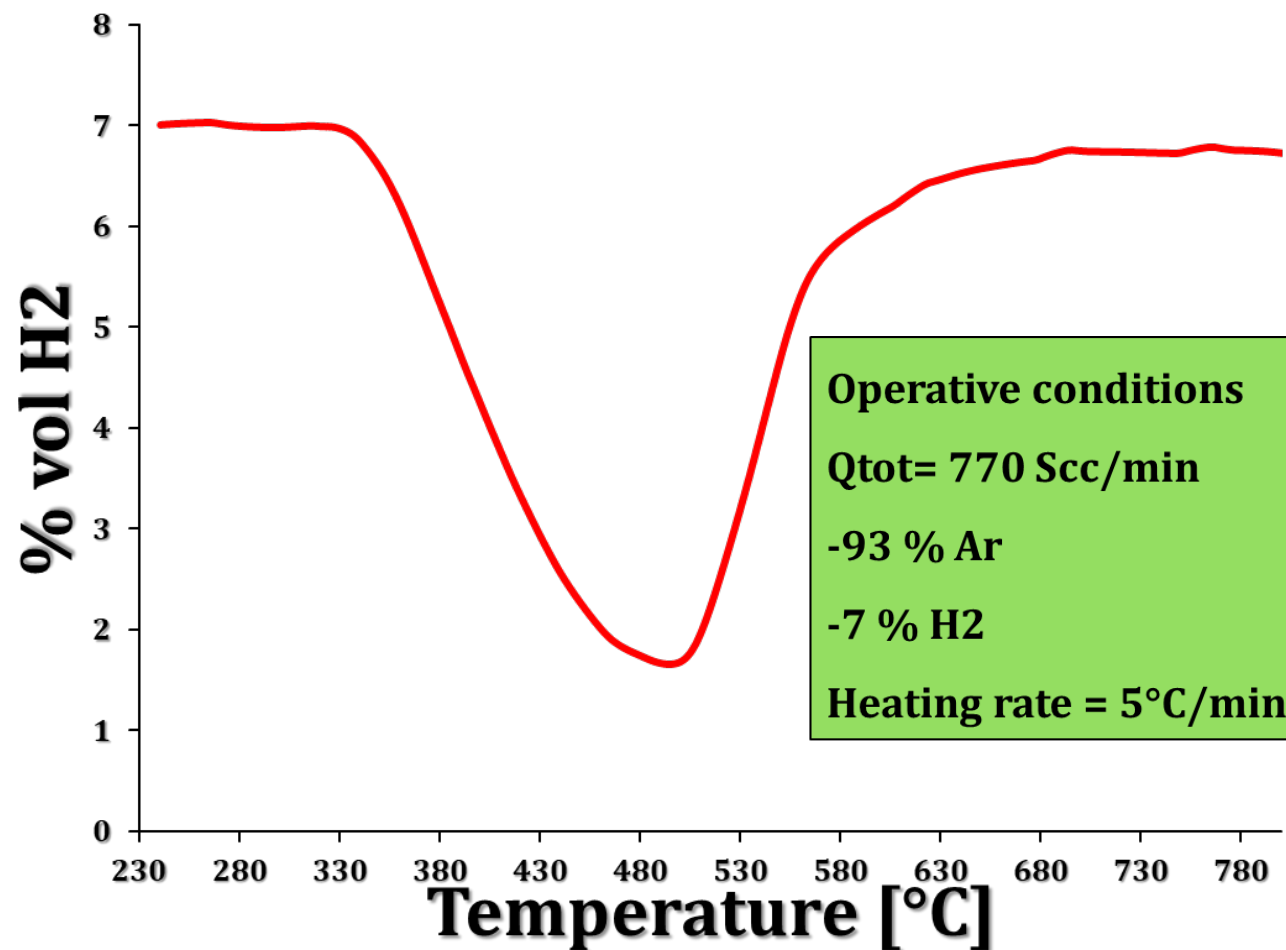
# RESULTS OF Scanning Electron Microscopy (SEM- EDX)



**THE ANALYSIS SHOWED A VERY GOOD  
CATALYTIC COATING WITH UNIFORM  
PRESENCE OF Al, Ce AND Ni**

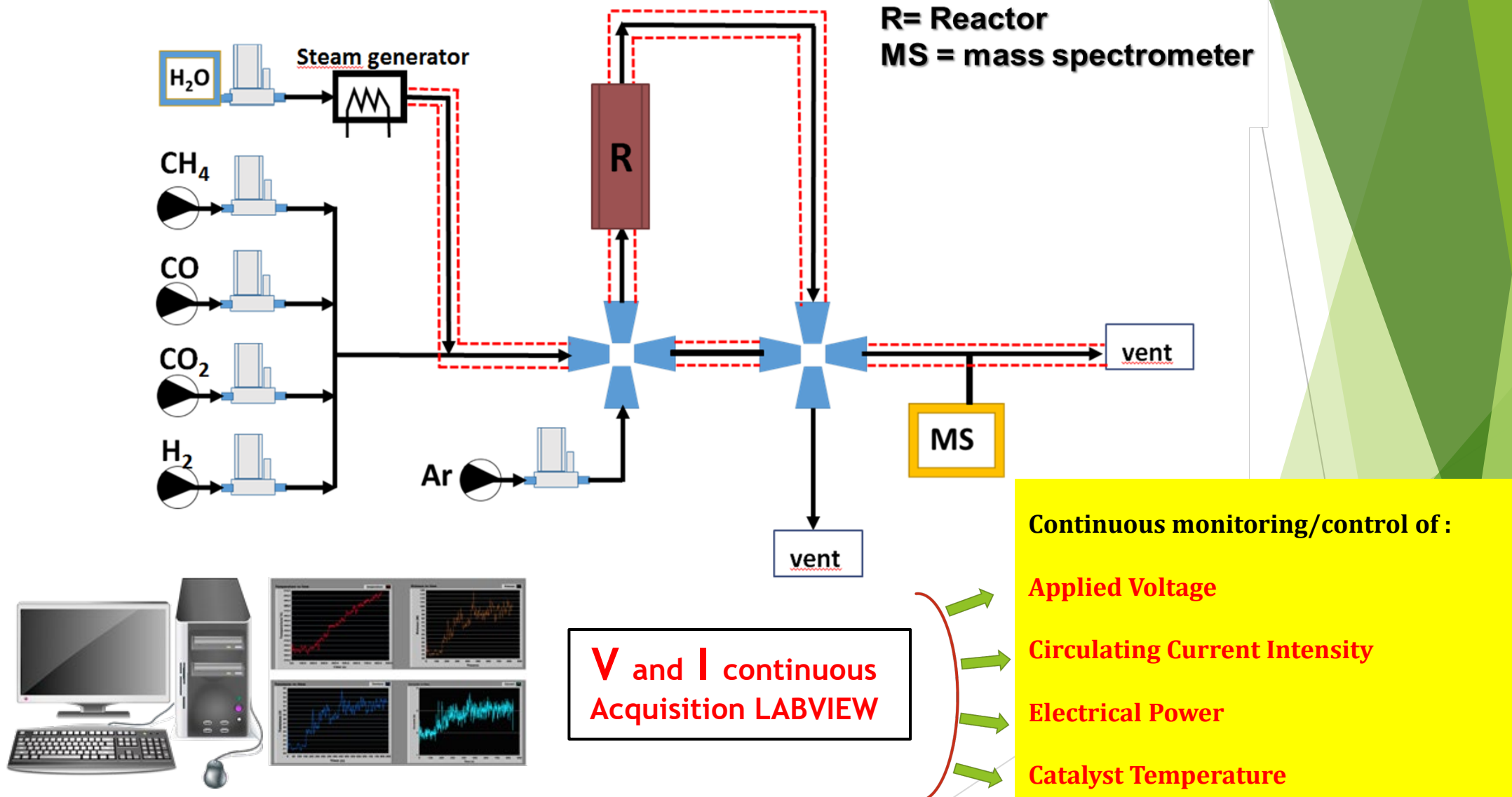


## Results of H<sub>2</sub> TPR test



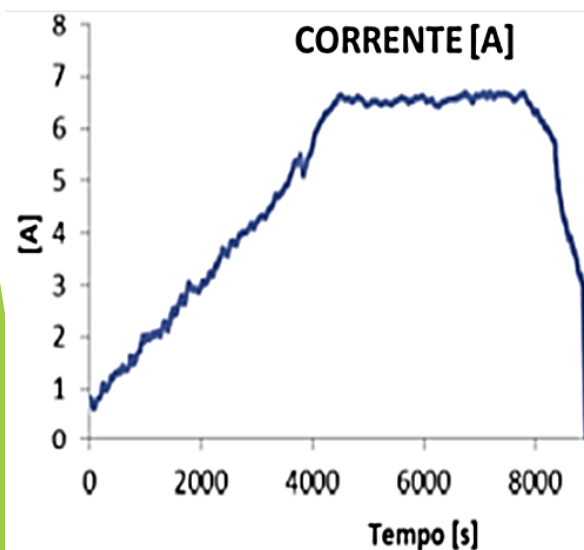
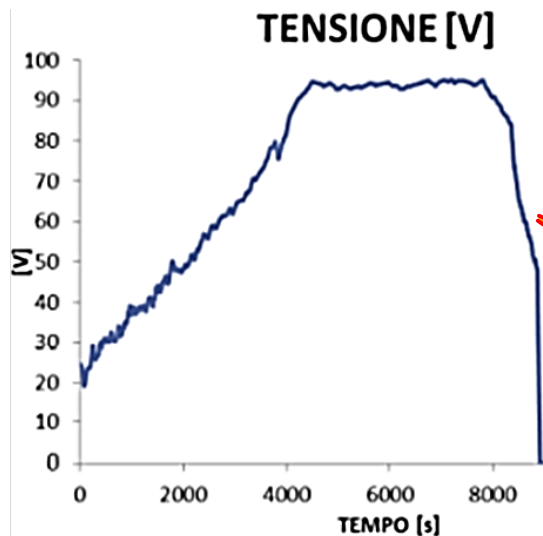
- Results are in good agreement with the expected Ni load
- The reduction temperature start at 350 °C and the maximum red. Rate is at 480 °C, suggesting a very good catalyst activity even at low temperatures.

# ELECTRICALLY DRIVEN MSR CATALYTIC TESTS

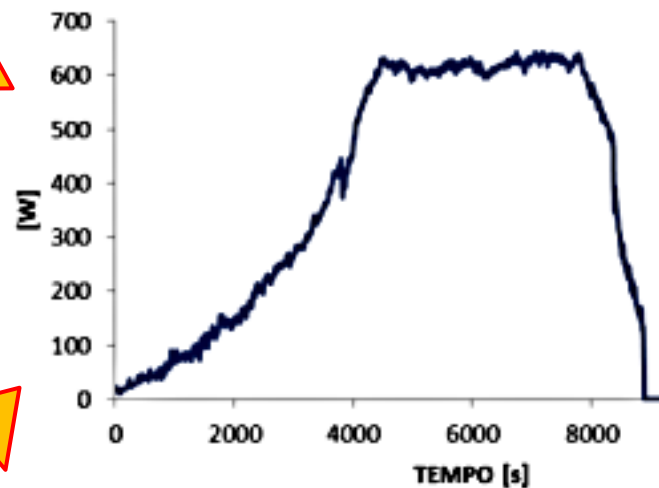




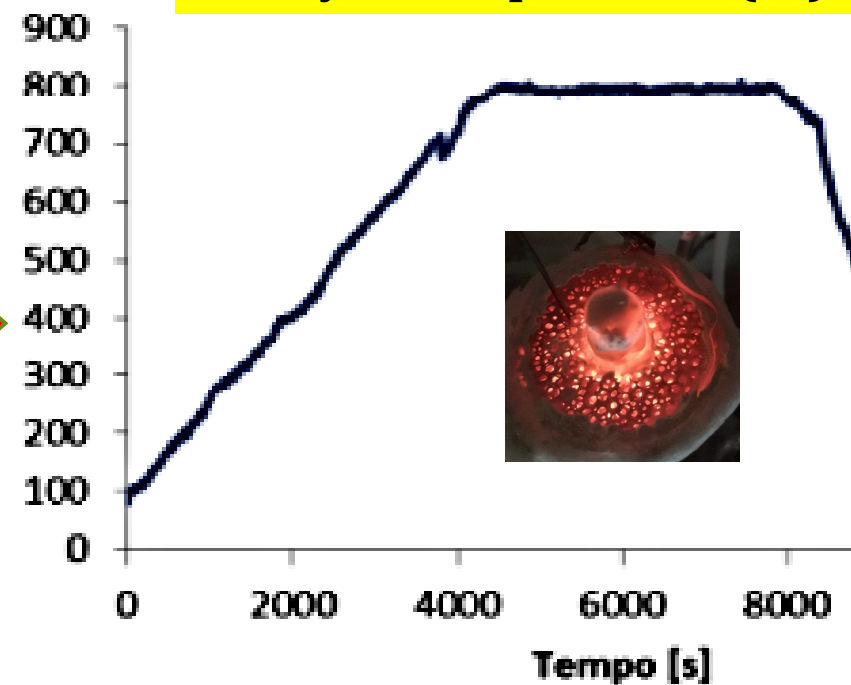
## TEST MSR dei CATALIZZATORI ELETTRIFICATI



Power (W)



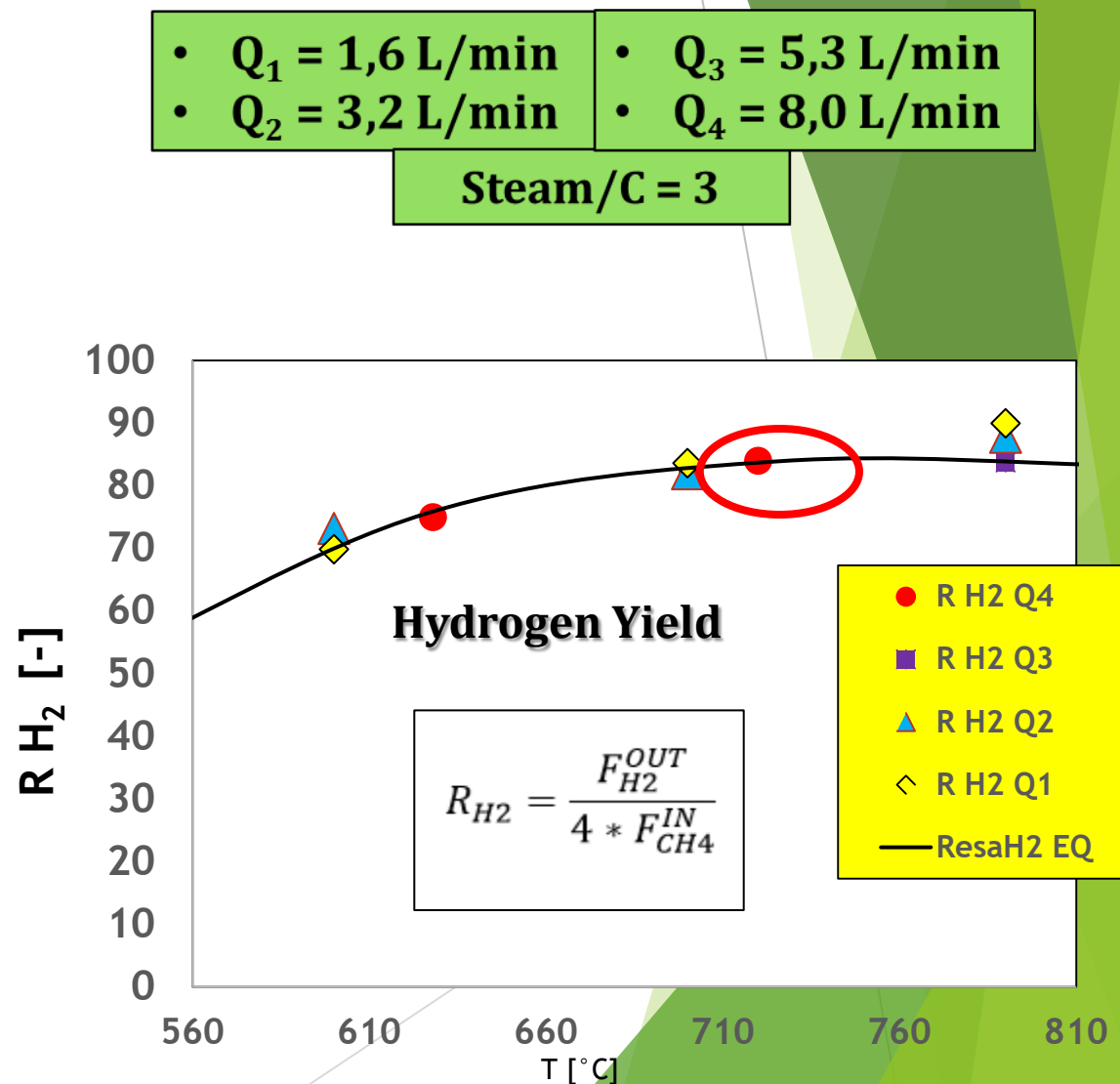
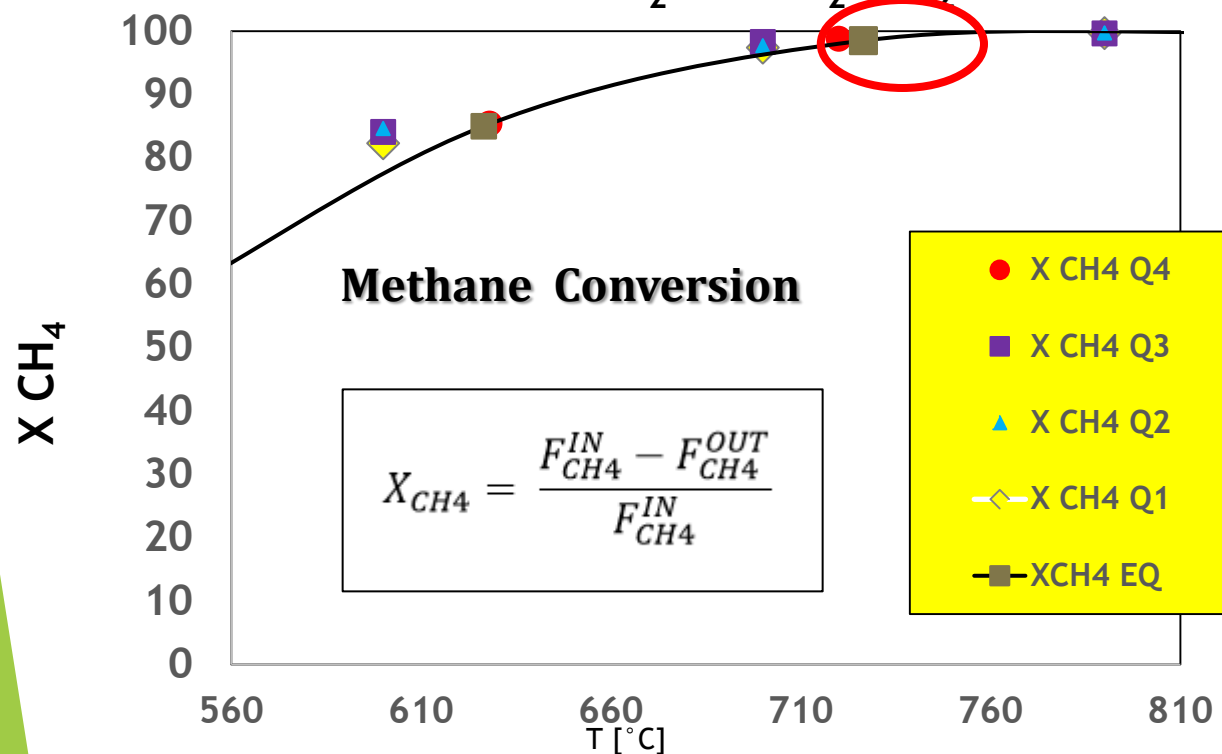
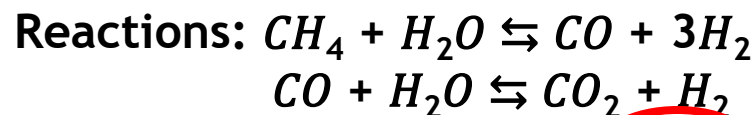
Catalyst Temperature (°C)



Durante un test possiamo controllare la temperatura del catalizzatore controllando istantaneamente i watt applicati al Catalizzatore elettrificato controllando in tempo reale tensione e Corrente

## TEST MSR dei CATALIZZATORI ELETTRIFICATI

Al variare della GHSV (1 bar)  
modificando la portata totale del gas in  
ingresso nel letto catalitico.



•  $Q_1 = 1,6 \text{ L/min}$

•  $Q_2 = 3,2 \text{ L/min}$

•  $Q_3 = 5,3 \text{ L/min}$

•  $Q_4 = 8,0 \text{ L/min}$

Steam/C = 3

## TEST MSR dei CATALIZZATORI ELETTRIFICATI

### VALUTAZIONI ENERGETICHE A DIVERSE CONDIZIONI DI ESERCIZIO

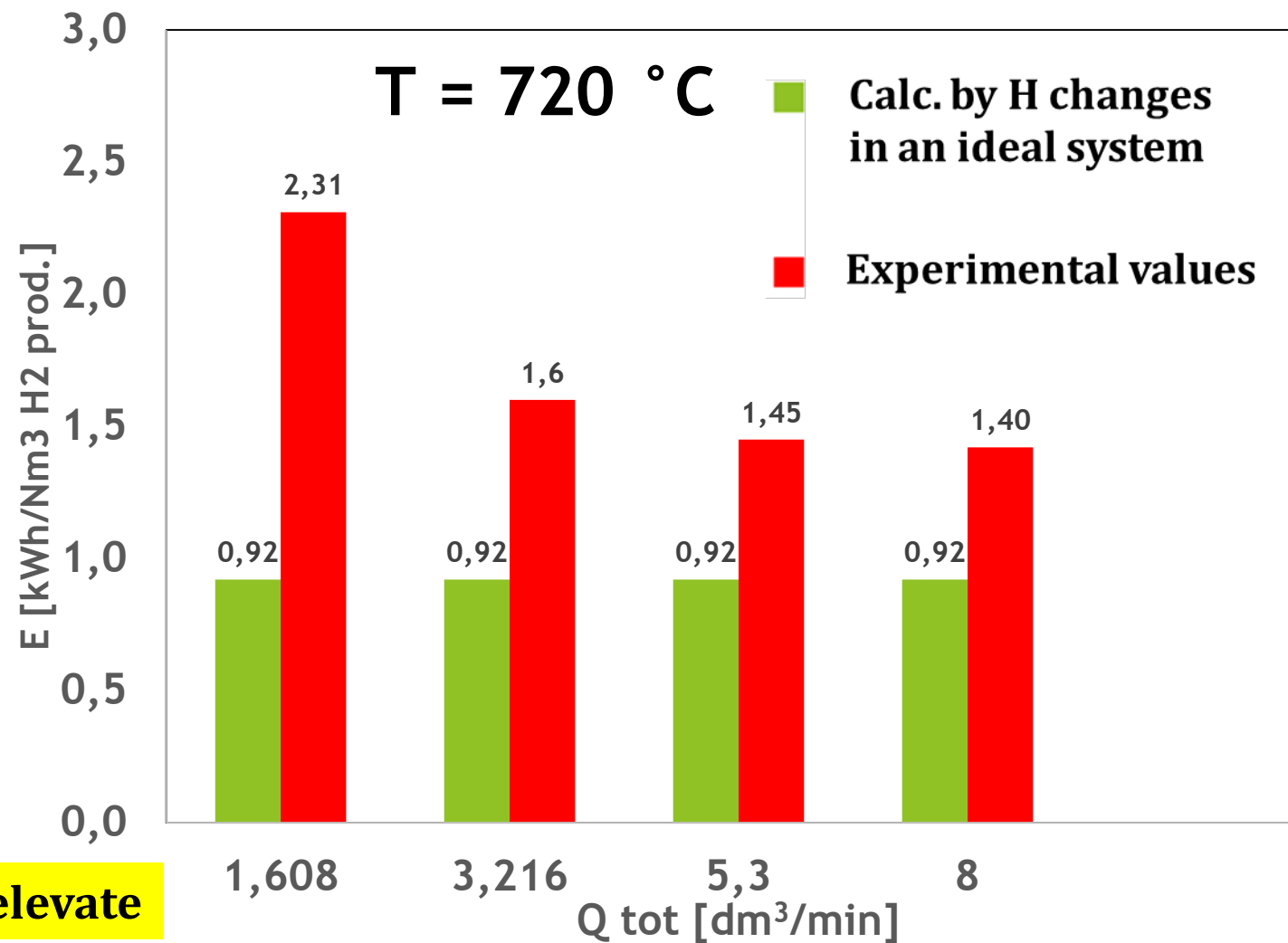
#### Hydrogen produced:

- $Q_1 = 1,6 \text{ L/min}$     $Q_{H_2} = 0,08 \text{ m}^3/\text{h}$
- $Q_2 = 3,2 \text{ L/min}$     $Q_{H_2} = 0,15 \text{ m}^3/\text{h}$
- $Q_3 = 5,3 \text{ L/min}$     $Q_{H_2} = 0,26 \text{ m}^3/\text{h}$
- $Q_4 = 8,0 \text{ L/min}$     $Q_{H_2} = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$

Energia per produrre  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  di  $H_2$   
calcolata considerando le variazioni  
entalpiche in un sistema ideale:

$T_{IN} = 450^\circ\text{C}$     $T_{OUT} = 720^\circ\text{C}$

- $S/C = 3$
- Equilibrium comp. @  $720^\circ\text{C}$



Energia specifica minore a SV più elevate





Technology	Energy Consumption [kWh Nm <sup>-3</sup> <sub>H2</sub> ]
Conventional Alkaline Electrolizer [1] 2020	4,3 - 4,9
Adv. Alkaline Electrolizer [1]	3,8 - 4,3
Proton Exch. Electrolizer [1]	4,2 - 5
High Temp. Electrolizer [1]	3,5
Microwave assisted MSR [1]	3,8
Microwave assisted MDR [2] 2012	4,6
Electrically activated MSR (SiC) [3] 2022	4,8
Electrically activated MDR (SiC) [3]	5,1
<b>This Work</b>	<b>1,40</b>
Electric Field - Ni/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> [6]	3,21

[1] E. Meloni, M. Martino, A. Ricca, V. Palma, Ultracompact methane steam reforming reactor based on microwaves susceptible structured catalysts for distributed hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.299>.

[2] B. Fidalgo, J.A. Menéndez, Study of energy consumption in a laboratory pilot plant for the microwave-assisted CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, Fuel Process. Technol. 95 (2012) 55-61, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.012>.

[3] S. Renda, M. Cortese, G. Iervolino, M. Martino, E. Meloni, V. Palma, Electrically driven SiC-based structured catalysts for intensified reforming processes

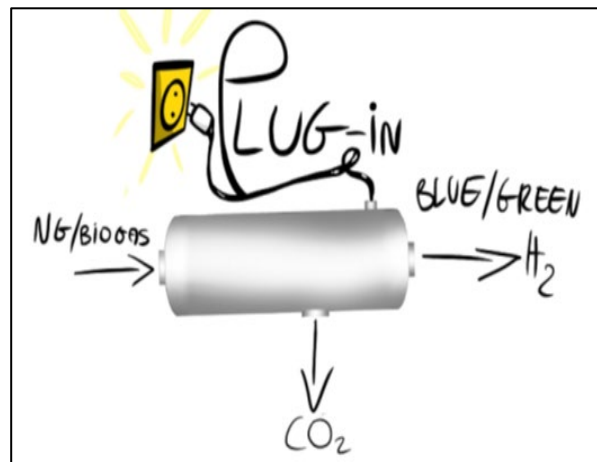
[4] Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on CexZr1-xO<sub>2</sub> in an electric field. Catalysis Today, Volume 171, Issue 1, 2011, Pages 116-125, ISSN 0920-5861, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.076>.

# Possiamo ancora fare di più?

«PLUG-IN» PRIN Project Financed by ITALIAN MUR «BANDO 2020»

**POLIMI**

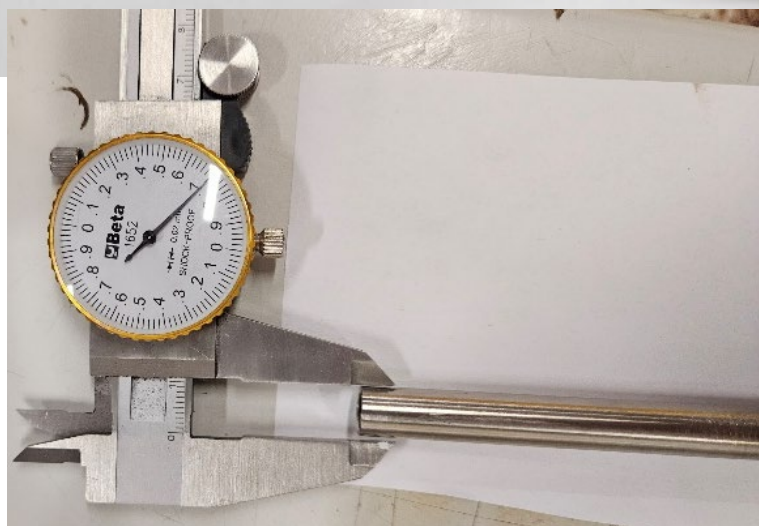
**CNR**



**UNISA**

## MEMBRANE DESCRIPTION

**Tubular self-supported  
Pd-Ag membrane (provided by CNR-IM, Rende)**



$L=0.01\text{ m}$

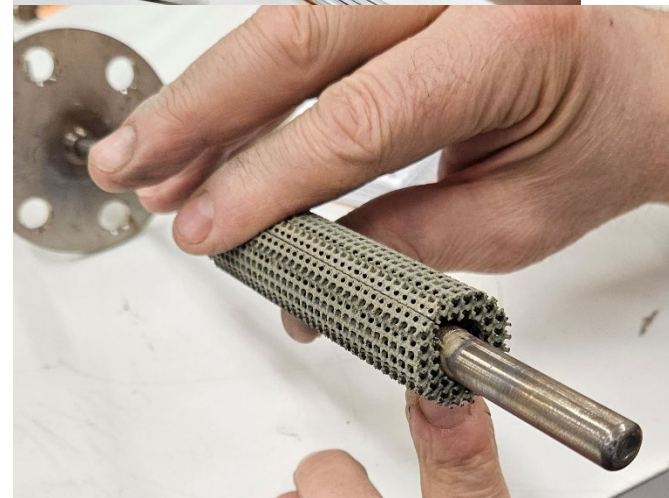
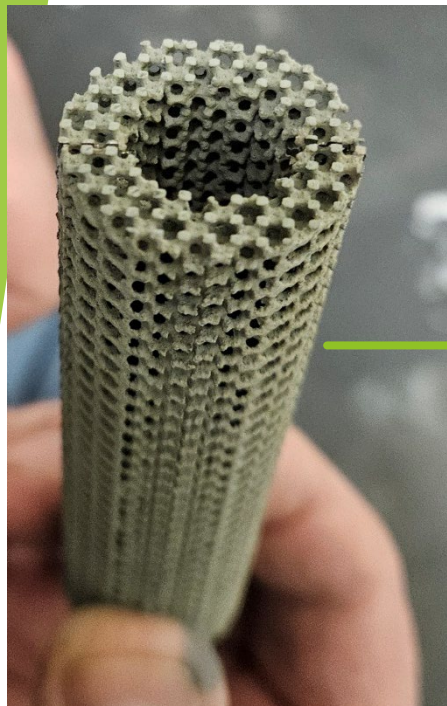
$D=0.001\text{ m}$

Thickness= $150\text{ }\mu\text{m}$

Area= $0.00314\text{ m}^2$



THE STRUCTURED CATALYST PROVIDED BY CNR-ITAE WAS ADAPTED TO BE LOCATED  
AROUND THE MEMBRANE



## DRY REFORMING TESTS WITH THE ELECTRIFIED CATALYTIC MEMBRANE REACTOR FOR HYDROGEN SEPARATION

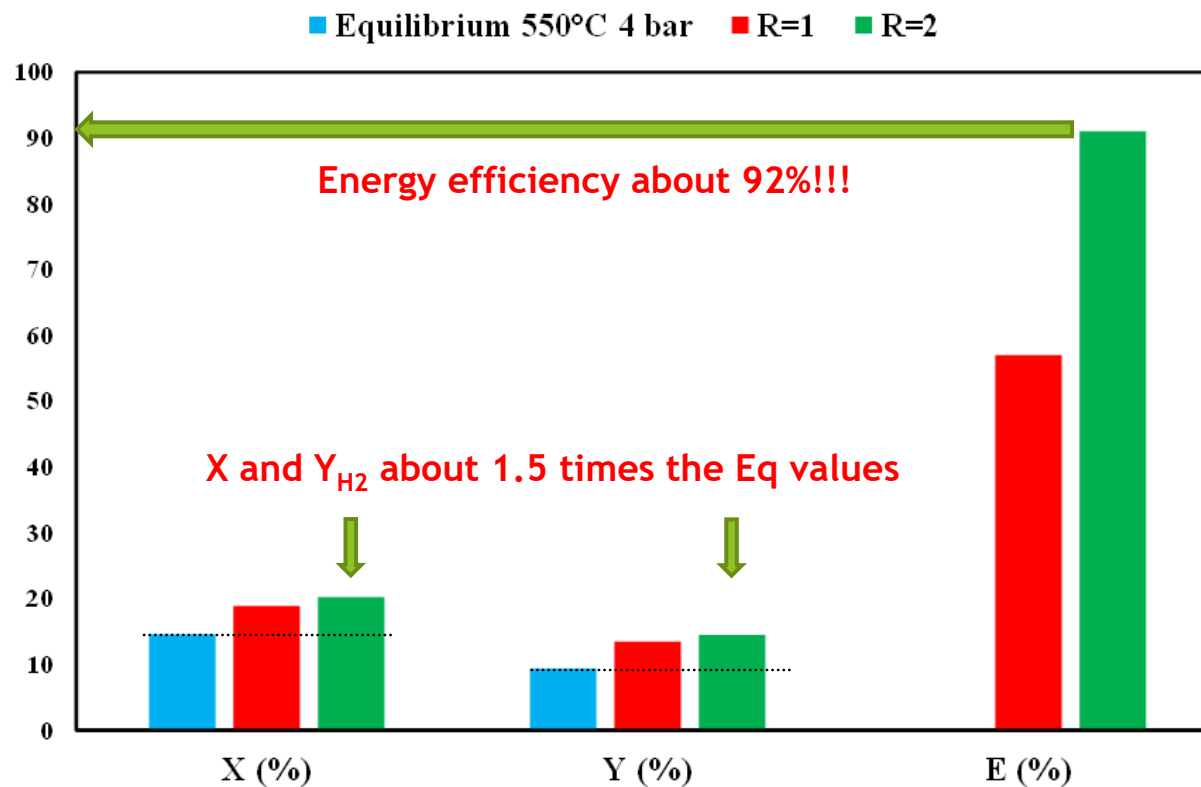


Figure 8. Variation of methane conversion, hydrogen yield and energy efficiency with R;  
 $Q_{retentate}=725 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $WHSV=12 \text{ h}^{-1}$ ,  $T=550^\circ\text{C}$ ,  $P=4 \text{ bar}$ .

# Conclusioni

- Un catalizzatore strutturato a base di schiuma aperta è stato elettrificato con successo e applicato nella reazione MSR, in grado di produrre oltre 0,5 m<sup>3</sup>/h di H<sub>2</sub>.
- I risultati in termini di conversione del metano e resa di idrogeno sono stati molto vicini ai dati di equilibrio termodinamico anche a basse temperature.
- Il fabbisogno energetico è stato di circa 1,4 kWh/Nm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>, sensibilmente inferiore rispetto ad altri sistemi elettrificati proposti in letteratura per la produzione di idrogeno.
- L'intensificazione del processo mediante l'elettificazione dei catalizzatori sembra rappresentare una valida opportunità per l'industria di processo di ottenere di più con meno...

Aknowledgmet to

«PLUG-IN» PRIN Project Financed by ITALIAN MUR «BANDO 2020»





CONSIGLIO NAZIONALE  
DEGLI INGEGNERI



CONVEGNO ON LINE  
LUNEDÌ 19 MAGGIO 2025, ORE 15.00 - 18.00

**Transizione energetica:  
ricerca e applicazioni nel campo dell'Idrogeno**

