

DISS. ETH NO. 17898

**Butane-to-Syngas Processing  
in Novel Micro-Reactors  
for Solid Oxide Fuel Cell-based  
Small-Scale Powerplants**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

NICO HOTZ

Dipl. Masch.-Ing. ETH

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

born December 3, 1980

citizen of Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dimos Poulikakos

Prof. Dr. Wendelin J. Stark

2008



# Zusammenfassung

In der vorliegenden Doktorarbeit wird die Umwandlung von Butan zu Synthesegas für miniaturisierte Systeme von Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs) bei moderaten Temperaturen experimentell untersucht. Diese Arbeit ist ein Teil des sogenannten OneBat-Projekts, das die Entwicklung eines miniaturisierten SOFC-Systems zum Ziel hat und in Kapitel 2 kurz beschrieben wird. Um eine energetisch und exergetisch effiziente Synthesegasproduktion mit hoher Selektivität zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei verhältnismässig tiefen Temperaturen unter 600°C erreichen zu können, müssen ein sehr wirksamer Katalysator gefunden und innovative Reaktor-geometrien und -strukturen entwickelt werden. Aufgrund der Systemanforderungen wird Partielle Oxidation von Butan mit trockener Luft als primäre Reaktion angestrebt.

In Kapitel 3 wird die katalytische Produktion von wasserstoff- und kohlenmonoxidreichem Synthesegas aus Butan mit Hilfe von Nanopartikeln analysiert, die in einer Flammen-Sprüh-Pyrolyse aus Rhodium/Ceroxid/Zirconiumoxid hergestellt wurden. Der Rhodiumanteil wird von 0 bis 2.0 Gewichtsprozent variiert, und zwei unterschiedliche keramische Fasern (Aluminiumoxid/Siliciumoxid und reines Siliciumoxid) werden zur Fixierung des Reaktormaterials verwendet. Die katalytischen Messungen werden in einem rohrförmigen Festbettreaktor in einem Temperaturbereich von 225 bis 750°C durchgeführt. Das Ziel dieses Kapitels ist es, die Möglichkeit einer effizienten Butanumwandlung für ein SOFC-basiertes Mikrosystem bei Temperaturen von 500 bis 600°C zu zeigen. Die Ergebnisse bestätigen, dass Rh/Ceroxid/Zirconiumoxid ein vielversprechendes katalytisches Material für die Butan-Synthesegas-Umwandlung ist, mit vollständiger Butankonversion und einer Wasserstoffausbeute von 77% bei 600°C. Die katalytische Aktivität des Festbetts hängt erheblich von der Wahl des keramischen Materials ab, Aluminiumoxid/Siliciumoxid oder reines Siliciumoxid, das zur Fixierung des Festbetts verwendet wurde. Dieser überraschende Effekt kann auf eine Wechselwirkung zwischen homogenen und heterogenen chemischen Reaktionen bei höheren Temperaturen im Reaktor zurückgeführt werden.

Um den Brennstoffprozessor kompakter zu gestalten, wurde ein neuartiger scheibenförmiger Festbett-Mikroreaktor entwickelt, der Rhodium/Ceroxid/Zirconiumoxid-Nanopartikel enthält und in Kapitel 4 vorgestellt wird. Dieser Reaktor mit radialer Strömungsrichtung wurde in Bezug auf katalytische Butan-Synthesegas-Umwandlung bei moderaten Temperaturen von 550°C untersucht. Das wesentliche Ziel ist die Entwicklung eines effizienten Butanprozessors, der einfach in ein miniaturisiertes SOFC-System integriert werden kann. Dies wird durch sein kleines Volumen, die einfach gestaltete Geometrie in geschichteten Mikrobauteilen, hohe Kompaktheit, geringen Druckverlust und eine tiefe Reaktionstemperatur erreicht. Rhodium/Ceroxid/Zirconiumoxid besitzt eine exzellente Langzeitstabilität und erreicht sehr hohe Bu-

tankonversion und Selektivität zu Synthesegas. Im Vergleich zu einem äquivalenten rohrförmigen Reaktor führt die verbesserte scheibenförmige Reaktorgeometrie zu einer beachtlichen Erhöhung der katalytischen Aktivität bei gleichzeitig 6.5-mal geringerem Druckverlust. Der Anstieg der katalytischen Wirkung wurde detailliert untersucht, indem mögliche Reaktionswege in drei Regionen des radialen Reaktors analysiert wurden. Die Resultate führen zur wichtigen Erkenntnis eines dreifachen Reaktionspfades zur Produktion von Synthesegas auf einem einzigen Katalysator: Die exzellente Selektivität zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid für hohe Volumenströme kann durch eine Kombination von Partieller Oxidation, Dampfreformierung und Kohlendioxidreformierung von Butan erklärt werden, was einen direkten und zwei indirekte Reaktionspfade bedeutet.

In Kapitel 5 wird eine neuartige Methode präsentiert, mit der katalytische Nanopartikel mittels eines Sol-Gel-Verfahrens in einen keramischen Schaum eingebunden werden können. Das gesamte Schaummaterial wird in Form einer flüssigen Masse, die den Katalysator enthält, in die vorgesehene Position im Reaktor gebracht, ohne dass ein Substrat mit dem katalytischen Material imprägniert oder beschichtet werden muss. Der so erzeugte Schaum besitzt sehr vorteilhafte Eigenschaften für ein katalytisches Reaktormaterial: einen vertretbaren Druckverlust dank seiner Porosität, hohe thermische und katalytische Stabilität und ausgezeichnetes katalytisches Verhalten. Um die katalytische Aktivität zu untersuchen, wurden Mikroreaktoren mit diesem keramischen Schaum für die Produktion von wasserstoff- und kohlenmonoxidreichem Synthesegas aus Butan verwendet. Der Einfluss von Betriebsparametern wie Reaktorvolumen und der Volumenstrom des Einlassgases auf die Umwandlung des Kohlenwasserstoffes wurde untersucht.

Die Produktion von wasserstoff- und kohlenmonoxidreichem Synthesegas kann auf sehr effiziente Weise durch den Gebrauch von Nanopartikeln mit Rhodiumdotierung selbst bei tiefen Temperaturen von 550°C erreicht werden. Mit Hilfe eines optimierten scheibenförmigen Reaktordesigns und einer vereinfachten Herstellungsmethode mittels eines direkten Sol-Gel-Verfahrens konnte ein Butanprozessor als Teil eines gesamten SOFC-basierten Mikrokraftwerkes für eine tatsächliche industrielle Anwendung realisiert werden.

# Abstract

The present thesis addresses the experimental investigation of butane-to-syngas processing at intermediate temperatures in the context of micro Solid Oxide Fuel Cell systems (micro SOFC systems). This work is part of a project to develop such a micro fuel cell system, the so-called OneBat project, which is described in chapter 2. To achieve energetically and exergetically efficient syngas production with high selectivities towards hydrogen and carbon monoxide at relatively low temperatures below 600°C, a powerful catalyst has to be found and innovative reactor geometries and structures are developed. Due to the system requirements, Partial Oxidation of butane with dry air as oxidant is chosen as the primary reaction.

In chapter 3, the catalytic production of hydrogen- and carbon monoxide-rich syngas from butane by flame-made Rh/ceria/zirconia nanoparticles is investigated for different Rh loadings (0 - 2.0 wt% Rh) and two different ceramic fibers (alumina/silica and silica) as plugging material. The catalytic measurements are achieved in tubular packed bed reactors for a temperature range from 225 to 750°C. The main goal of this chapter is to prove the possibility of efficient processing of butane at temperatures between 500 and 600°C for a micro intermediate-temperature SOFC system. The results show that Rh/ceria/zirconia nanoparticles offer a very promising material for butane-to-syngas conversion with complete butane conversion and a hydrogen yield of 77% at 600°C. The catalytic performance of packed beds strongly depends on the use of either alumina/silica or silica fiber plugs. This astonishing effect can be attributed to the interplay of homogeneous and heterogeneous chemical reactions during the high-temperatures within the reactor.

To improve the compactness of the fuel processor, a novel disk-shaped packed bed micro-reactor containing Rh/ceria/zirconia nanoparticles is developed and presented in chapter 4. This radial-flow reactor is investigated with respect to catalytic butane-to-syngas processing at moderate temperatures of 550°C. The main goal is the development of an efficient butane processor to be integrated into a micro SOFC system. This can be achieved due to its small size, easily packaged geometry in layered microdevices, high compactness, low pressure drop, and low reaction temperature. It is shown that Rh/ceria/zirconia has an excellent long-term stability and achieves very high butane conversion and syngas selectivity. The improved disk-shaped reactor geometry shows significant advantages in catalytic behavior, at a 6.5 times lower pressure drop compared to an equivalent tubular packed bed reactor. The increased catalytic performance is pursued extensively by investigating possible reaction pathways in three regions of the radial-flow reactor, leading to the significant discovery of a threefold pathway of syngas production on a single catalyst. To this end, it is shown that the excellent selectivities to hydrogen and carbon monoxide for high flow rates are due to the combination of Partial Oxidation, Steam Reforming, and Dry Reforming of butane, indicating one direct and two indirect reaction paths.

In chapter 5, a novel flow-based method is presented to place catalytic nanoparticles into a reactor by sol-gelation of a ceramic foam containing Rh/ceria/zirconia nanoparticles. This method allows for the placement of a liquid foam precursor containing the catalyst into the final reactor geometry without the need of impregnating or coating of a substrate with the catalytic material. The so-generated ceramic foam shows properties highly appropriate for use as catalytic reactor material, e.g. reasonable pressure drop due to its porosity, high thermal and catalytic stability, and excellent catalytic behavior. To investigate the catalytic activity, micro-reactors containing this ceramic foam are employed for the production of hydrogen and carbon monoxide-rich syngas from butane. The effect of operating parameters such as the reactor volume and the inlet flow rate on the hydrocarbon processing are analyzed.

It can be stated that the production of hydrogen- and carbon monoxide-rich syngas is achieved in a very efficient manner by the use of rhodium doped nanoparticles even for a low temperature of 550°C. By benefiting from an optimized disk-shaped reactor geometry and a more practicable fabrication procedure using a direct sol-gelation method, the potential industrial application of a butane processor can be significantly improved as part of an entire SOFC-based micro-powerplant.