

Diss. ETH No. 21324

**ON-BOARD HYDROCARBON FUEL
PROCESSING FOR PORTABLE
SOLID OXIDE FUEL CELL POWER PLANTS**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
ALEJANDRO JAVIER SANTIS ALVAREZ

Dipl. Ing. Technical Chemistry,
Graz University of Technology

born February 16, 1983
citizen of Guatemala

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dimos Poulikakos, examiner
Prof. Dr. Paul Muralt, co-examiner

2013

Abstract

The present thesis addresses experimental fundamental investigations of partial and total hydrocarbon oxidation reactions for their implementation in **gas processing units** in low and intermediate temperature (350–700°C) micro-solid oxide fuel cell (SOFC) based systems (micro-power plants). Such systems are composed of three main components: a gas reforming unit, planar SOFC membranes, classically composed of anode, electrolyte and cathode, and a combustion unit for exhaust gas treatment. In this work, the fuel feed for fuel cells, i.e. the gas reforming unit, and exhaust treatment unit are subject to detailed investigation.

System requirements, an exothermic reaction behavior and simplicity in system integration justify the choice of **catalytic partial oxidation** (CPO) as gas reforming process, where apart from the fuel only air is needed for the chemical reaction. The production of syngas is investigated in a tubular reactor by using supported rhodium (Rh) nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis (FSP). For catalyst characterization, methane is chosen as fuel owing to its highest chemical stability of all low-chained hydrocarbons. Since Rh is a scarce and thus expensive metal, its effective usage is of vital importance in terms of cost reduction. Therefore, Rh was tested on two supports with different intrinsic characteristics, i.e. Al_2O_3 and $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. It is demonstrated that Rh on Al_2O_3 shows significantly higher CPO yield than on $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, especially at high oxygen concentrations at the reactor inlet and after sintering. Nonetheless, Rh supported on $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ shows higher activity at lower temperatures and thus earlier activation of reaction, which is a major requirement for a fast and efficient SOFC based system start-up.

The advantage of syngas production for fuel cells in **external micro-reactors** lies in a considerably more efficient and precise optimization of the fuel-processing unit, leading to an enhanced overall efficiency of the system. For this purpose, a planar and compact micro-reactor filled with a foam-like, Rh/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ based catalytic bed is introduced in this thesis. The size, geometry and testing modes are adapted to the demands for micro-SOFC based devices. The flow rate, required heating for reaction start-up and operation with or without an external heat source are shown to have a direct impact on CPO performance for $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ supported Rh and overall energy consumption of micro-reactors. Significant emphasis is given to the

exothermicity of the CPO reaction, which would consequently allow the system to work in a self-sustained mode, i.e. without an external heating source. **Thermal self-sustainability of the reforming process** is achieved by the use of n-butane as fuel, which has high energy content as well as low vapor pressure and allows an easy refill in miniature portable cartridges. The results show that the self-sustained mode is the most effective operation mode for the CPO in micro-reactors. The micro-fabricated reactor itself demonstrates high fuel conversion and syngas yield and is well suited for applications in micro-SOFC based power plants.

Fuel utilization by means of electrochemical oxidation in fuel cells is less than 100%. Taking the aspect of environmental sustainability into account, unused toxic and flammable gas must be subjected to an **exhaust gas treatment** after the fuel cell unit. In order to make operation possible at intermediate temperatures, palladium (Pd) is tested on the mixed support $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. More specifically, Pd metal is deposited selectively on either Al_2O_3 or $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ in the mixed support $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ by means of a two-nozzle FSP setup and its catalytic performance is compared to Pd on pure supports Al_2O_3 or $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. The performance of the catalysts was dependent on the position of Pd on the supports, which strongly affected the oxidation state of the noble metal. It is shown that presence of Al_2O_3 in the support is beneficial for high activity at low temperatures. Also, Pd deposited selectively on Al_2O_3 in the mixed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ support is the catalyst system of choice for an efficient and long term catalytic activity in an exhaust gas treatment unit at moderate temperatures between 400 and 600°C.

Overall, the present dissertation makes a substantial contribution toward the realization and implementation of gas processing units in micro-SOFC-based devices. The significant impact of support materials in effective catalyst utilization in nanoparticles, the efficient implementation of the CPO reaction process in micro-reactors and the impact of selective deposition of metals on mixed substrate systems bring a novel perspective to the field of oxidative catalysis of low-chained, saturated hydrocarbons.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die partiellen und totalen Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, sowie ihr Einsatz in **Gasumwandlungseinheiten** in miniaturisierten Systemen basierend auf Tief- und Mitteltemperatur-Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) (350–700°C) experimentell untersucht. Solche Systeme bestehen aus drei Hauptkomponenten: einer Gasreformiereinheit, planaren SOFC-Membranen, bestehend aus Anode, Elektrolyt und Kathode, und einer Reinigungseinheit zur Behandlung von Abgasen. In dieser Arbeit stellen der Brennstoffzufuhr für die SOFC, d.h. die Reformiereinheit, sowie die Abgasreinigungseinheit die zentralen Punkte dar und werden entsprechend ausführlich untersucht.

Die Systemanforderungen, das exothermische Reaktionsverhalten und die einfache Integration ins System rechtfertigen die Wahl der **katalytischen partiellen Oxidation** (KPO) als Brennstoffreformierprozess, bei welcher neben dem Brennstoff nur Luft erforderlich ist. Die Produktion von Synthesegas wird in einem Rohrreaktor mit Hilfe von Rhodium (Rh)-Nanopartikeln analysiert, die in einer Flammen Spray Pyrolyse (FSP) hergestellt wurden. Methan wird aufgrund seiner vergleichsmässig hohen chemischen Stabilität unter den Kohlenwasserstoffen zur Charakterisierung der Nanopartikeln verwendet. Da Rh ein seltenes und deshalb teures Metall ist, ist dessen wirksamer Einsatz sehr wichtig um Kosten herabzusetzen. Aus diesem Grund wird Rh auf zwei Trägermaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften, Al_2O_3 und $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, untersucht. Es wird gezeigt, dass Rh auf Al_2O_3 eine wesentlich höhere katalytische Aktivität als auf $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ aufweist, vor allem bei hohen Sauerstoffkonzentrationen am Reaktoreingang und nach einem Sinterungsprozess. Nichtsdestotrotz weist Rh auf $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ eine höhere Aktivität bei niedrigeren Temperaturen auf, was einen früheren Reaktionsstart ermöglicht, welcher eine Hauptanforderung für einen schnellen und effizienten Anlauf eines SOFC-basierenden Systems ist.

Der Vorteil der Synthesegasproduktion in einem **externen Mikroreaktor** für SOFC liegt in der effizienteren und genaueren Optimierung des Brennstoffreformierprozesses, was zu einer höheren Systemeffizienz führt. Zu diesem Zweck wird in der vorliegenden Arbeit ein planarer, kompakter Mikroreaktor vorgestellt, der mit einem aus $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ bestehenden katalytischen schaumartigen Bett gefüllt ist. Die Grösse, Gestalt und

Charakterisierungsverfahren des Reaktors werden auf die Anforderungen von miniaturisierten SOFC-basierenden Systemen angepasst. Die verschiedenen Flussraten, das für den Reaktionsstart erforderliche Aufheizen sowie der Betrieb mit oder ohne externer Heizquelle haben einen direkten Einfluss auf die katalytische Leistung von $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ für die partielle Oxidation sowie auf den Energieverbrauch des Mikroreaktors. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Exothermie der KPO gelegt, welche dem System erlauben würde, in einer selbstanhaltenden Weise, d.h. ohne externe Heizquelle, zu arbeiten. Ein **thermisch-selbstanhaltender Reformierprozess** wird mit der Anwendung von n-Butangas erzielt, welches einen hohen Energiegehalt sowie einen niedrigen Dampfdruck aufweist und ein leichtes Nachfüllen in miniaturisierte, tragbare Patronen erlaubt. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass ein selbstanhaltender Reaktionsprozess der wirksamste Betriebsmodus für die KPO in Mikroreaktoren ist. Der mikrofabrizierte Reaktor selbst weist eine hohe Brennstoffumwandlung und Synthesegasausbeute auf und ist geeignet für den Einsatz in miniaturisierten SOFC-basierenden Systemen.

Der Verbrauch des Brennstoffes liegt bei dem in der SOFC ablaufenden elektrochemischen Prozess unter 100%. Aus Umweltverträglichkeitsgründen ist es notwendig die nach der SOFC-Einheit noch vorhandenen umweltschädlichen Gase einer **Abgasnachbehandlung** zu unterwerfen. Um den Betrieb bei verhältnismässig tiefen Temperaturen zu ermöglichen, wird Palladium (Pd) auf dem gemischten Trägermaterial $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ eingesetzt. Genauer gesagt, Pd wird mit Hilfe einer zwei-FSP Einheit selektiv auf entweder Al_2O_3 oder $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ im gemischten $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Trägermaterial präferentiell abgeschieden und dessen katalytische Aktivität mit der von Pd auf den reinen Trägermaterialien Al_2O_3 oder $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ verglichen. Die katalytische Leistung von Pd zeigt eine Abhängigkeit von der Lage des Pd auf den Trägermaterialien, die einen starken Einfluss auf den Oxidationszustand des Edelmetalls aufwiesen. Es wird gezeigt, dass das Vorhandensein von Al_2O_3 im Trägermaterial für eine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen von Vorteil ist. Ausserdem ist selektiv abgeschiedenes Pd auf Al_2O_3 im gemischten $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Trägermaterial das beste Katalysatorsystem für eine effiziente und langfristige katalytische Nachbehandlung von Abgasen bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C.

Insgesamt leistet die vorliegende Dissertation einen wichtigen Beitrag zum Einsatz von Gasumwandlungseinheiten in miniaturisierten SOFC-

basierenden Systemen. Der signifikante Einfluss des Trägermaterials auf die Wirksamkeit des Katalysators in Nanopartikeln, der effiziente Einsatz des KPO-Reaktionsprozesses in Mikroreaktoren und der Einfluss der selektiven Abscheidung von Metallen auf gemischten Trägermaterialsystemen zeigen eine neue Perspektive im Bereich der oxidativen Katalyse kurzkettiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe.