

Abstract

In the present work an investigation of the reforming technologies available for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) systems and their basic concepts has been carried out, with the aim to describe, test and simulate the reforming process for fault diagnosis application.

The final aim of a fault diagnosis activity for SOFC systems is to reach the required criteria for a commercial application, which, besides long lifetime and performance, include high reliability and safety at reasonable costs. The achievement of these targets is necessary to contribute promoting the SOFC technology and finally starting a mass production phase.

In this thesis, the attention has been focused on the reforming reactor, responsible for the conversion of the inlet fuel in hydrogen, suitable source fuel for the SOFC. In particular, the Catalytic Partial Oxidation (CPOx) process has been analyzed.

The CPOx reforming mechanism is the most attractive technology for the production of syngas or hydrogen in small-medium scale SOFC applications and Micro Combined Heat and Power (μ CHP) systems. This is due to the ability of the CPOx reaction to be carried out in compact reactors with rapid dynamic response and with low heat capacity. The reaction is slightly exothermic and therefore does not require external heat to take place. In addition, CPOx technology does not require steam, as the media required for the reforming reaction is air, which is easily available for residential application. This mainly means that CPOx is independent from an external water source and any heating source. The hydrocarbon is both oxidized to CO_2 and H_2O , either partially or completely, and also converted to synthesis gas by endothermic steam reforming (according to the indirect CPOx mechanism).

Despite these advantages, catalytic partial oxidation is less efficient than steam reforming. This indicates that it is most suitable for applications in which the system simplicity has the priority with respect to the hydrogen yield. The high surface temperatures can cause a local loss of activity of the catalyst, leading to the instable performance of the entire reactor. Nevertheless, in the CPOx process even a small difference in the operating air and fuel flow rates could lead to carbon deposition or oxidation of the catalyst, with serious consequences for the SOFC system and for the stack itself.

It is therefore extremely important to develop a diagnosis tool able to investigate these phenomena and to detect and isolate the faults that may verify inside the reactor. The most common fault events likely to occur inside a CPOx reformer for SOFC applications have been analyzed through a Failure Mode and Effect Analysis (FMEA) and a Fault Tree Analysis (FTA). These analyses are aimed at identifying the main events responsible for the catalyst deactivation, together with their causes and effects on the SOFC system performance.

The Catalytic Partial Oxidation mechanism has then been explored from both modelling and experimental points of view, with the aim to simulate the reforming process and identifying the thermodynamic optimal operating conditions at which natural gas may be converted to hydrogen. At the same time, the main fault scenarios likely to occur during the reforming phase have been analyzed, both in experiments and during simulations, to evaluate the capability of the developed model in performing effective fault detection and isolation for on-board diagnostic application.

The CPOx dynamic model developed is based on the minimization of Gibbs free energy and can be easily reconfigured for describing a steam reforming mechanism. The simulation results give useful indication on how operating parameters such as the input conditions of reactants (inlet compositions

and temperature) affect the reaction equilibrium and, in turn, the products composition and reactor outlet temperature. A sensitivity analysis for different operating conditions has been carried out. The transient behavior of the reforming reaction and the information about methane conversion and hydrogen selectivity complete the set of model results.

The dynamic CPOx model has been validated through experimental data and its behavior during transients has been carefully analyzed during the variations in the set-points of operating phases. Both test data and reactor design were part of the activities performed within the EFESO project, funded by the Italian Ministry of Economic Development and led by Ariston Thermo Spa.

The model results demonstrate that the CPOx dynamic model represents a useful tool for fault diagnosis application and its results provide an interesting benchmark for the design and working parameters of a CPOx reforming system for SOFC application.

Sommario

La tesi sviluppata nell'ambito del Dottorato di Ricerca è incentrata sull'analisi dei meccanismi di reforming utilizzati nei sistemi con celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC) ed i loro concetti basilari. L'obiettivo è quello di descrivere, simulare e testare sperimentalmente il processo di reforming per applicazioni di diagnosi.

In generale, lo scopo delle attività di diagnosi delle fault per sistemi SOFC è raggiungere i requisiti necessari per lo sviluppo commerciale degli stessi. In tal senso, gli aspetti fondamentali da esaminare sono elevata affidabilità e sicurezza a costi ragionevoli, oltre ovviamente alla lunga durata ed adeguate prestazioni. Il raggiungimento di questi requisiti è necessario per incentivare la diffusione dei sistemi SOFC sul mercato lanciando così la fase di produzione di massa. In questa tesi, l'attenzione è stata concentrata su un componente specifico del sistema SOFC, ovvero il reattore di reforming, responsabile della conversione del gas in ingresso al sistema in idrogeno, che rappresenta il combustibile di riferimento per le celle ad ossidi solidi. In particolare, è stato analizzato il meccanismo di Ossidazione Parziale Catalitica (CPOx), che si presenta come la tecnologia più interessante per la produzione di idrogeno o gas di sintesi in applicazioni SOFC di piccola-media taglia e micro cogeneratori (μ CHP). Questo è dovuto alla capacità della reazione CPOx di svilupparsi in reattori compatti con una rapida risposta dinamica e con bassa capacità termica. La reazione è leggermente esotermica e quindi non richiede una fonte esterna di calore per essere alimentata. Inoltre, il metodo CPOx non prevede l'utilizzo di vapore acqueo come avviene invece per il più diffuso ma dispendioso metodo dello steam reforming; infatti, nel CPOx il vettore in grado di reagire con il combustibile in ingresso al sistema è aria, sempre disponibile per applicazioni residenziali. In sintesi, tale meccanismo è indipendente da fonti di acqua o calore esterne. L'idrocarburo in ingresso è ossidato a CO_2 e H_2O , parzialmente o totalmente, ed in seguito convertito a gas di sintesi dalla reazione endotermica di steam reforming, sfruttando il calore generato dall'ossidazione nella prima fase della reazione (meccanismo indiretto di CPOx).

Malgrado questi vantaggi, l'ossidazione parziale catalitica ha efficienza più bassa dello steam reforming, ragion per cui essa risulta essere più adatta per applicazioni in cui la semplicità del sistema ed i ridotti costi di gestione e di impianto hanno la priorità rispetto alla resa complessiva in idrogeno. Un ulteriore svantaggio è legato alle alte temperature che si manifestano sulla superficie del reattore durante la reazione esotermica, che nel lungo termine possono causare una perdita locale di attività del catalizzatore, generando prestazioni instabili dell'intero reattore. È inoltre importante sottolineare che uno dei problemi più difficili da gestire nel meccanismo CPOx è il rapporto tra portate di aria e combustibile in ingresso al sistema: scostamenti minimi (e.g. superiori al 5%) di queste grandezze rispetto al valore nominale possono determinare vari e pericolosi inconvenienti, tra cui deposito di carbonio o ossidazione del catalizzatore ed eventualmente anche dell'anodo delle celle.

È pertanto estremamente importante sviluppare uno strumento di diagnosi in grado di investigare questi fenomeni di fault, al fine di individuare ed isolare gli eventi indesiderati che possono verificarsi all'interno del reattore. In tal senso, i meccanismi di fault e failure più comuni per un reattore di reforming CPOx sono stati dapprima analizzati attraverso una Failure Mode and Effect Analysis (FMEA) ed una Fault Tree Analysis (FTA). L'obiettivo di queste analisi è identificare i principali eventi responsabili della disattivazione del catalizzatore, insieme alle loro cause ed effetti sulle prestazioni globali del sistema SOFC.

Il meccanismo di Ossidazione parziale catalitica è stato poi esplorato sia da un punto di vista modellistico sia sperimentale, al fine di simulare il processo di reforming ed identificare le condizioni operative ottimali per la conversione del gas in ingresso in idrogeno. Allo stesso tempo, attraverso test sperimentali e relative simulazioni sono stati analizzati gli scenari delle fault il cui accadimento durante la fasi di reforming è più probabile. Questa analisi è finalizzata a valutare la capacità del modello CPOx sviluppato di essere utilizzato per applicazioni diagnostiche di fault detection e isolation on-board.

Il modello dinamico CPOx sviluppato nel presente lavoro di tesi è basato sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs e può essere facilmente riconfigurato per descrivere il meccanismo di steam reforming. I risultati delle simulazioni consentono di determinare la misura in cui determinati parametri operativi, quali le condizioni dei reagenti in ingresso al reattore di reforming (e.g. composizione molare dei reagenti e temperature di pre-riscaldamento degli stessi) influenzano l'equilibrio termodinamico e, a sua volta, la composizione molare dei prodotti e la temperatura degli stessi in uscita del reattore. È stata quindi condotta un'analisi di sensitività per differenti condizioni operative. Il comportamento della reazione nei transitori ed informazioni aggiuntive riguardo la conversione del metano e selettività verso l'idrogeno completano il set di risultati del modello.

Il modello dinamico CPOx è stato validato attraverso dati sperimentali ed il suo comportamento nei transitori è stato attentamente analizzato durante le variazioni nei set-point delle fasi operative. I dati sperimentali di test condotti su micro-cogeneratori con celle SOFC, così come la geometria del reattore CPOx, sono stati resi disponibili dalle attività condotte all'interno del progetto EFESO, finanziato dal ministero dello sviluppo economico e guidato dal capofila Ariston Thermo spa.

I risultati delle simulazioni dimostrano come il modello CPOx sviluppato rappresenti un valido strumento per applicazioni di fault diagnosis. Inoltre, gli output del modello offrono un interessante riferimento per la progettazione e per la definizione dei parametri operativi di un sistema di reforming CPOx per applicazioni SOFC.