



Doctoral Thesis

Experimentelle und numerische Untersuchungen zur katalytisch stabilisierten Verbrennung von Methan

Author(s):

Dogwiler, Urs

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001980436> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**EXPERIMENTELLE UND NUMERISCHE UNTERSUCHUNGEN
ZUR KATALYTISCH STABILISIERTEN VERBRENNUNG VON
METHAN**



ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

URS DOGWILER
Dipl. Masch. Ing. ETH
geboren am 8. Mai 1968
von Cham ZG

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Wokaun, Referent
Prof. Dr. H.B. Bockhorn, Korreferent

1998



Zusammenfassung

Die katalytisch stabilisierte Verbrennung von mageren Methan/Luft-Gemischen wurde numerisch und experimentell in einer laminaren Kanalströmung unter technisch relevanten Bedingungen untersucht. Das Hauptziel der Arbeit lag in der Identifizierung der Kopplungsmechanismen zwischen den heterogenen Oberflächenreaktionen und den homogenen Gasphasenreaktionen.

Ein zweidimensionales, elliptisches, fluidmechanisches Modell wurde entwickelt, das zum ersten Mal Elementarreaktionen zur Beschreibung des Brennstoffumsatzes sowohl für die heterogene als auch für die homogene Chemie verwendet. Wärmeleitung im Feststoff und Gasstrahlung der glühenden Katalysatoroberflächen werden im Modell berücksichtigt.

Der experimentelle Versuchsstand, der zur Validation des numerischen Modells benötigt wurde, besteht aus einem Kanal, der aus zwei horizontalen, extern beheizbaren, katalytisch aktiven (Platinbeschichtung) Keramikplatten gebildet wird. Diese Platten weisen eine Länge von 250 mm und eine Breite von 100 mm auf. Der Abstand zwischen den beiden Platten beträgt 7 mm. Zweidimensionale laserinduzierte Fluoreszenz wurde zur Bestimmung der OH-Konzentrationsverteilung im Innern des Kanals verwendet. Die Temperaturverteilung der Katalysatoroberfläche wurde mittels Thermoelementen aufgenommen. Zusätzlich wurden Experimente mit katalytisch inaktiven Keramikoberflächen an demselben Versuchsträger durchgeführt.

Die Experimente mit katalytisch aktiven Oberflächen zeigen, dass sich nach der homogenen Zündung eine stabile V-förmige Reaktionszone im Kanal ausbildet. Gemessene und berechnete Ausbreitungswinkel der homogenen Reaktionszone, sowie die maximal auftretenden OH-Konzentrationen stimmen gut überein. Der berechnete und gemessene Ort der homogenen Zündung weist einen Unterschied von weniger als 10% auf. Die Zündung der homogenen Reaktionen wird stark durch die Strömungsgeschwindigkeit und die Oberflächentemperatur des Katalysators beeinflusst. Ein eher schwacher Einfluss auf die homogene Zündung wurde für die Eintrittstemperatur und ein noch schwächerer Einfluss für die Luftzahl λ gefunden. Entspricht die Aktivität des Katalysators mindestens derjenigen einer ebenen polykristallinen Platinoberfläche, so ist der heterogene Brennstoffumsatz auf dem Katalysator unter den untersuchten Bedingungen hauptsächlich durch den Stofftransport des Methans im Gas an die Wand hin limitiert, und die Aktivität des Katalysators nimmt eine untergeordnete Rolle ein.

Die Experimente mit inerten Oberflächen, aber ansonsten identischen Bedingungen haben gezeigt, dass die sich ausbildende Flamme instabil und unsymmetrisch ist, wodurch die Flammstabilitätsvorteile der katalytisch stabilisierten Verbrennung klar zum Vorschein kommen. Die zur Zündung der homogenen Reaktionen nötige Oberflächentemperatur ist im Fall der inerten Oberflächen um etwa 200 K tiefer, als die entsprechende Temperatur bei gleichen Bedingungen mit katalytisch aktiven Oberflächen. Diese Abnahme der Zündtemperatur kann mit der höheren CH_4 -Konzentration an der Wand im Vergleich mit den katalytischen Fällen begründet werden, wo eine Brennstoffverarmung über heterogene Reaktionen an der Wand auftritt.

Die Sensitivitätsanalyse des heterogenen Mechanismus zeigt, dass die zur heterogenen Zündung wichtigen Reaktionen die Adsorption von CH_4 und O_2 , bzw. die rekombinative Desorption von $\text{O}(\text{s})$ sind. Die Adsorption oder Desorption von Radikalen (O , H , und OH) und von H_2 und CO hat dagegen keinen Einfluss auf den heterogenen Zündprozess. Über homogene Reaktionen gebildete Radikale (O , H , OH) werden sehr effizient auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und dort zu stabilen Produkten weiteroxidiert. Zusätzlich zum Radikalenfluss an die Oberfläche muss auch die Adsorption von H_2 und CO mitberücksichtigt werden. Die Adsorption von diesen über homogene Reaktionen gebildete Zwischenprodukten führt zu einer starken Inhibierung der Zündung der homogenen Reaktionen.

Das über heterogene Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche gebildete Wasser fördert (schwach) die Zündung der homogenen Reaktionen durch das Verschieben der relativen Wichtigkeit der Reaktionen $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$ und $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ bei Temperaturen oberhalb von 1500 K.

Um den Einfluss des Druckes auf die katalytisch stabilisierte Verbrennung zu untersuchen, wurden Berechnungen für einen handelsüblichen Katalysator unter erhöhtem Druck durchgeführt. Für diese Berechnungen wurde zur Beschreibung des heterogenen Brennstoffumsatzes eine globale Einschritt-Reaktion verwendet. Dabei zeigte sich, dass das Betriebsverhalten stark druckabhängig ist, wobei ein erhöhter Druck sich sowohl positiv, als auch negativ auf den totalen Brennstoffumsatz auswirken kann.

Positiver Druckeinfluss: Der Übergang vom kinetisch kontrollierten in den diffusionskontrollierten Bereich der heterogenen Reaktion wird begünstigt.

Negativer Druckeinfluss: Der prozentuale heterogene Brennstoffumsatz nimmt mit zunehmendem Druck bei gleicher Eintrittsgeschwindigkeit ab. Die Aufwärmung des Gemisches vor der homogenen Zündung durch heterogen freigesetzte Verbrennungswärme ist bei hohen Drücken geringer. Die Ausbreitung der homogenen Reaktionszone von der heißen Oberfläche über den ganzen Kanalquerschnitt wird dadurch erschwert.

Abstract

The catalytically stabilized thermal combustion (CST) of lean methane-air mixtures was investigated numerically and experimentally in a laminar plane channel flow configuration under technically relevant conditions. The main objective of this study was to identify the coupling mechanisms between the heterogeneous surface reactions and the homogeneous gas-phase reactions.

A two-dimensional elliptic fluid mechanical model was used which included, for the first time, elementary reactions for both gaseous and surface chemistry. Heat conduction in the solid plates and radiative heat transfer from the hot catalytic surfaces were accounted for in the model.

The experimental apparatus used for model validation consisted of a channel established by two externally heated catalytically active (Pt-coated) ceramic plates, 250 mm long and 100 mm wide, placed 7 mm apart. Planar Laser Induced Fluorescence (PLIF) was used to map the OH concentration field along the streamwise direction, and thermocouples to monitor both catalyst plate temperatures. Experiments were also carried out on the above test ring with non-catalytic ceramic plates.

The experiments with catalytically active surfaces show, that subsequent to homogeneous ignition a very stable V-shaped flame is formed. Measured and predicted flame sweep angles, OH levels and the post-flame OH relaxation are in good agreement with each other, while the homogeneous ignition distance is predicted within 10% in all cases. The homogeneous ignition location strongly depends on the gas inlet velocity and on the catalyst surface temperature. A mild dependence was found on the equivalence ratio and on the inlet temperature. The homogeneous ignition distance was insensitive to changes in the catalyst activity, as long as the surface site density was greater or equal to the corresponding one of a plane polycrystalline platinum surface. The experiments with non-catalytic surfaces show that the resulting flame is unstable and asymmetric, clearly showing the stability advantages of catalytically assisted combustion. The homogeneous ignition temperature in the inert case is about 200K lower than the corresponding one of the catalytic case. This decrease in the ignition temperature can be explained by the much higher CH_4 levels in the near-wall layer compared to the catalytic cases, where fuel is depleted via surface reactions.

Sensitivity analysis on the surface reaction mechanism shows that the key surface reactions influencing heterogeneous ignition are the adsorption of CH_4 and O_2 and the recombinative desorption of $\text{O}(\text{s})$. The adsorption or desorption of radicals has no influence on the heterogeneous ignition location.

The radicals (O, H and OH), which are produced in homogeneous gas-phase reactions, are adsorbed very effectively on the catalytic surface and are oxidized to stable products. In addition to radical adsorption, the adsorption of H₂ and CO must be also considered to correctly predict the homogeneous ignition location. The adsorption of these gas-phase built intermediates on the surface inhibits homogeneous ignition.

The effect of product formation on homogeneous ignition was studied by numerically reducing the H₂O third body efficiency in all gaseous reactions with enhanced third body efficiencies. Product formation has a promoting effect on homogeneous ignition due to a shift of the relative importance of the reactions $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$ and $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$, which occurs above 1500K.

The model was also used for the simulations of catalytically stabilized combustion in a commercial honeycomb catalyst under elevated pressure. For this computations a global one step chemistry was used for the description of the heterogeneous fuel conversion on the surface. The system characteristics are strongly influenced by pressure. Increasing the pressure while keeping the other parameters constant can lead to either increase or decrease of the overall fuel conversion.

Positive effect:

The transition from kinetically controlled to mass transport limited surface reactions is promoted with increasing pressure, as global surface reaction rates scale according to $p^{0.7}$.

Negative effect:

The fractional heterogeneous fuel conversion rate (as a percentage of the total incoming fuel mass flow rate) decreases with increasing pressure for a fixed inlet velocity because of the increased mass throughput. The preheat of the gaseous mixture due to heterogeneously produced heat release drops with increasing pressure, resulting in longer streamwise distance for gaseous combustion propagation from the walls to the channel centerline.