

DISS. ETH NO. 21763

# Direct Numerical Simulation of Catalytic Ignition

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Andrea Brambilla  
M.Sc. Energy Engineering, Politecnico di Milano  
born on 14.06.1982  
citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Konstantinos Boulouchos, examiner  
PD Dr. Ioannis Mantzaras, co-examiner  
Dr. Christos Frouzakis, co-examiner  
Prof. Dr. Gianpiero Groppi, co-examiner

2014

---

# Abstract

---

Combustion of hydrogen and syngas in micro- or mesoscale channels has recently attracted increasing interest for the development of both portable power generation devices and large-scale “zero-emissions” power plants. Although gas-phase combustion can be stabilized even in small confinements by adopting technical measures like annealed walls and excess enthalpy combustion, flame/wall interactions, mainly in terms of radical quenching and heat losses, may result in many unstable combustion modes. On the other hand, in small geometrical confinements catalytic combustion is more favorable compared to pure gas-phase combustion due to the increase in surface-to-volume ratio and the suppression of most intrinsic flame instabilities in the presence of a catalyst. Within this context, Direct Numerical Simulation assumes a great relevance for fundamental studies by resolving all the involved spatiotemporal scales. In the present work, a Direct Numerical Simulation low-Mach-number reactive flow solver including detailed transport, and gas-phase and surface chemistry, was used to study two different topics relevant to micro-/mesoscale combustion.

In the first part, instabilities occurring in lean syngas/air homogeneous combustion in an inert mesoscale channel were investigated. Experimental images obtained by collecting the  $\text{OH}^*$  chemiluminescence signal in a channel flow reactor were used to validate the code against steady flames while an observed oscillatory flame was the starting point for a parametric nu-

---

merical study. The combustion modes were mapped as a function of wall temperature and CO to H<sub>2</sub> molar ratio and new instabilities, not previously reported in the literature, were found. Finally, recent experimental results with the fast OH-LIF technique revealed steady and oscillatory modes in agreement with the computed ones.

In the second part, the numerical solver was further developed by implementing conjugate heat transfer that was successfully validated against analytical and numerical results available in literature. The startup of lean hydrogen/air hetero-/homogeneous combustion in a mesoscale channel was studied by resolving for the first time all relevant spatiotemporal scales. Fast transient processes like light-off and gas-phase ignition, with a duration ranging from fractions of milliseconds to a few milliseconds, were studied in detail. Direct Numerical Simulation was also used for benchmarking a quasisteady-state code and the limitations of its underlying assumptions were identified.

Throughout the work, the Computational Singular Perturbation (CSP) analysis has been extensively used as a diagnostic tool to obtain insights into the physics behind the observed phenomena. Some important results achieved are the identification of competition for OH radical between H<sub>2</sub> and CO as a main mechanism responsible for weak combustion in lean syngas/air homogeneous combustion, and the recognition of OH desorption from the catalytic surface as a key step for triggering gas-phase ignition in lean hydrogen/air hetero-/homogeneous combustion.

---

# Sommario

---

La combustione di idrogeno e syngas in microcanali e mesocanali sta attraendo sempre piu' interesse a livello industriale sia per lo sviluppo di dispositivi portatili di generazione di potenza che nell'ambito di centrali termoelettriche a ridotte emissioni inquinanti. Sebbene la combustione in fase gassosa possa essere stabilizzata anche in canali di piccole dimensioni (da frazioni di millimetro a pochi millimetri) adottando opportuni accorgimenti tecnici quali l'inertizzazione delle pareti ed il preriscaldamento dei reagenti, l'interazione fiamma/parete rende la combustione instabile a causa delle perdite termiche e della ricombinazione dei radicali. Per canali di piccole dimensioni la combustione catalitica e' preferibile rispetto alla combustione in fase gassosa data l'elevata superficie per unita' di volume e l'effetto stabilizzante del catalizzatore. All'interno del contesto appena introdotto, la "Direct Numerical Simulation" riveste notevole importanza a livello di ricerca di base per la sua capacita' di studiare tutte le scale spaziali e temporali coinvolte. Per il presente studio, un codice numerico per "Direct Numerical Simulation" di fluidi reagenti a bassi numeri di Mach che include cinetica chimica dettagliata (sia in fase gassosa che eterogenea) e trasporto di massa, e' stato utilizzato per studiare due differenti problematiche relative alla combustione in microcanali e mesocanali.

La prima parte della tesi e' dedicata allo studio di instabilita' nella combustione in fase gassosa di miscele magre di syngas e aria in mesocanali. Il

---

codice numerico e' stato dapprima validato con immagini sperimentali di fiamme stazionarie ottenute rilevando la chemiluminescenza del radicale OH eccitato. Successivamente, partendo da condizioni sperimentali alle quali una fiamma instabile e' stata osservata, si e' effettuato uno studio parametrico con lo scopo di mappare i diversi tipi di instabilita' in funzione della temperatura di parete e della composizione del syngas in termini del rapporto CO:H<sub>2</sub>. Nuove instabilita' mai riportate nella letteratura scientifica sono state osservate. Infine, risultati sperimentali ottenuti recentemente con OH-LIF ad alta frequenza hanno rivelato l'esistenza di fiamme stabili ed oscillatorie in accordo con i risultati numerici.

Nella seconda parte, il codice di calcolo e' stato ulteriormente sviluppato con l'aggiunta dello scambio termico con la parete solida (scambio termico coniugato) e della conduzione termica multidimensionale all'interno della parete che sono stati validati con dati analitici e numerici disponibili nella letteratura scientifica. Il transitorio di avviamento della combustione di miscele magre di idrogeno e aria all'interno di mesocanali catalitici e' stato quindi studiato. Per la prima volta in questo tipo di studi e' stato possibile simulare tutti i processi coinvolti e le relative scale spaziali e temporali. Fenomeni transitori come l'ignizione catalitica ed in fase gassosa, la cui durata varia da frazioni di millisecondo a pochi millisecondi, sono stati studiati in dettaglio. Il codice numerico per "Direct Numerical Simulation" e' stato anche usato per verificare le previsioni e le limitazioni di un codice di calcolo quasi stazionario.

I dati ottenuti dalle simulazioni sono stati spesso analizzati con la tecnica chiamata "Computational Singular Perturbation" (CSP) per rivelare i processi chimici e fisici coinvolti, e alcuni importanti risultati sono stati ottenuti. Nell'ambito della combustione in fase gassosa di miscele magre di syngas e aria, la competizione per il radicale OH tra idrogeno e monossido di carbonio e' stata ritenuta responsabile per il fenomeno definito "weak combustion", mentre nell'ambito della combustione catalitica il desorbimento del radicale OH dalla parete e' stato identificato come processo chiave nell'ignizione in fase gassosa.