



Doctoral Thesis

An experimental and numerical investigation of the hetero-/homogeneous combustion of H₂/O₂/N₂ and H₂/CO/O₂/N₂ mixtures over platinum at fuel-rich stoichiometries

Author(s):

Schultze, Marco

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010055445> →

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](#).

DISS. ETH NO. 21555

**An experimental and numerical
investigation of the hetero-/homogeneous
combustion of $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ and
 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixtures over platinum at
fuel-rich stoichiometries**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
MARCO ALEXANDER SCHULTZE
Diplom-Ingenieur, Universität Stuttgart
born 26. December 1981
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Konstantinos Boulouchos, examiner
PD Dr. Ioannis Mantzaras, co-examiner
Prof. Dr. Timothy Griffin, co-examiner

2014

Abstract

The hetero-/homogeneous combustion of hydrogen/air and hydrogen/carbon monoxide/air mixtures over platinum was investigated experimentally and numerically in a catalytic channel-flow configuration. The investigated equivalence ratios ranged from 2.0 to 7.0, the molar H_2 : CO ratio from 1 : 2 to 5 : 1, the pressures were up to 5 bar for pure hydrogen/air mixtures and up to 14 bar for syngas/air mixtures, and the wall temperatures varied from 747 to 1260 K. Main objectives were the provision of validated hetero-/homogeneous chemical reaction schemes and the investigation of conditions leading to the onset of homogeneous ignition. Furthermore, the coupling of heterogeneous and homogeneous combustion was studied and fundamental differences between fuel-lean and fuel-rich stoichiometries on combustion characteristics were brought about.

Experiments have been performed in an optically accessible, catalytic channel-flow reactor and involved in-situ one-dimensional Raman measurements of the major species concentrations over the channel boundary layer and planar laser induced fluorescence (LIF). For pressures up to 5 bar, LIF of the OH radical was used, while at higher pressures LIF of the O_2 molecule was employed, since the OH-LIF signal was too weak at elevated pressures. O_2 -LIF in turn was not feasible for the lower pressure range. Simulations with a two-dimensional elliptic model, including detailed heterogeneous and homogeneous chemical reaction mechanisms, were able to reproduce the onset of homogeneous ignition, the measured catalytic fuel consumption and the post-ignition shape of the flames.

A comparison of fuel-lean and fuel-rich gas-phase reactivity of H_2 /air mixtures revealed, that below a critical pressure, which is temperature dependent, the intrinsic gas-phase kinetics of H_2 dictated a lower reactivity for the fuel-rich stoichiometry compared to the fuel-lean one. However, due to the lower molecular transport rate of the limiting reactant oxygen that resulted in a reduced catalytic conversion over the gaseous induction zone, homogeneous ignition was still more favorable for the fuel-rich stoichiometries than for the fuel-lean ones. Above the aforementioned critical pressure, the intrinsic gaseous hydrogen kinetics yielded a higher reactivity for fuel-rich stoichiometries than for fuel-

lean ones. This resulted in vigorous homogeneous combustion up to 5 bar (the highest pressure investigated for pure H₂/air mixtures), which is in contrast to previous fuel-lean studies where gas-phase combustion was suppressed at pressures $p > 3$ bar. For syngas mixtures, homogeneous ignition was possible up to 14 bar, independent of the molar H₂ : CO ratio. Comparisons of the gaseous reactivity of pure H₂/air and syngas/air mixtures showed only small differences even for the lowest investigated H₂ : CO molar ratio 1 : 2. Due to the larger-than-unity Lewis number of the limiting oxygen reactant in fuel-rich stoichiometries, flames are confined to the center of the channel, while for lean stoichiometries typically open flames are formed which are located close to the channel walls.

In a study of three different hydrogen combustion concepts relevant to power generation, the application ranges of these concepts were delineated. The investigated concepts included the conventional fuel-lean catalytically stabilized thermal combustion (CST), the catalytic fuel-rich/gaseous-lean combustion concept and the inverse fuel-lean catalytically stabilized thermal combustion (i-CST) proposed at PSI in earlier studies. To this direction, hydrogen/air combustion in platinum-coated channels was investigated with two-dimensional numerical simulations, including detailed hetero- and homogeneous chemical reaction schemes, detailed species transport and heat transfer in the solid channel wall.

In the fuel-lean CST concept, superadiabatic surface temperatures were attained due to the less-than-unity Lewis number of the limiting reactant hydrogen. Even though the maximum wall temperature was moderated modestly by the presence of homogeneous combustion, the CST concept was limited to equivalence ratios less than 0.2 because of the occurring superadiabaticity that endangered the reactor and the catalyst thermal stability. The i-CST concept expanded the applicable equivalence ratio range to 0.3, however, the maximum attained wall temperature in this concept was strongly dependent on the location of homogeneous ignition, as heat recirculation in the reactor solid structure induced by gaseous combustion influenced the magnitude of the wall superadiabaticity. In the fuel-rich catalytic stage of the catalytic fuel-rich/gaseous-lean combustion concept, the larger-than-unity Lewis number of the limiting oxygen reactant and the cooling of the catalytic channel by the bypassed air resulted in surface temperatures below the adiabatic equilibrium temperature, even in cases where homogeneous combustion was established in the catalytic channel. For this concept, safe operation in terms of reactor thermal stability was possible for overall equivalence ratios up to 0.5 and inlet temperatures up to 800 K, which are operating ranges relevant for gas turbines.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die hetero- und homogene Verbrennung von Wasserstoff/Luft- und Wasserstoff/Kohlenmonoxid/Luft-Gemischen über einem Platin-Katalysator in einer Kanalströmung sowohl experimentell als auch numerisch untersucht. Untersuchungen wurden bei einem Brennstoff-zu-Luft Verhältnis von 2.0 bis 7.0 und bei einem molaren Verhältnis von $H_2 : CO$ zwischen 1 : 2 und 5 : 1 vorgenommen. Für reine Wasserstoff/Luft-Gemische wurden Drücke bis 5 bar, für Syngas/Luft-Gemische bis 14 bar untersucht; die Temperaturen der Kanalwand bewegten sich zwischen 747 und 1260 K. Die Hauptziele dieser Arbeit bestanden darin, validierte hetero- bzw. homogene Reaktionsmechanismen zur Verfügung zu stellen, die homogene Zündung sowie die Kopplung zwischen heterogener und homogener Verbrennung zu untersuchen. Schließlich sollten die fundamentalen Unterschiede der Verbrennungscharakteristiken magerer und fetter Gemische untersucht werden.

Die Experimente sind in einem optisch zugänglichen, katalytischen Plattenreaktor durchgeführt worden. Dabei wurden zum einen 1-D Raman Spektroskopiemessungen genutzt, um die Konzentrationen der Hauptspezies in der Grenzschicht des Kanals zu bestimmen, zum anderen kamen Messungen mittels planarer laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) zum Einsatz. Bis zu einem Druck von 5 bar wurde OH-LIF eingesetzt, bei höheren Drücken dagegen O_2 -LIF, da bei diesen Drücken das OH-Signal zu schwach gewesen ist. Im Gegensatz dazu war O_2 -LIF im Bereich der niedrigeren Drücke nicht einsetzbar. Um die experimentellen Bedingungen nachzubilden, wurde ein zweidimensionales, elliptisches Modell, welches detaillierte hetero- und homogene Reaktionsmechanismen enthielt, verwendet. Dieses Modell war in der Lage, die homogene Zündung, die gemessene katalytische Brennstoffumsetzung und die Form der Flamme nach der Zündung wiederzugeben.

Ein Vergleich der Reaktivität von mageren und fetten Wasserstoff/Luft-Gemischen hat ergeben, dass unterhalb eines temperaturabhängigen, kritischen Drucks die wesentlichen Reaktionsabläufe in der Gasphase bei fetten Gemischen zu einer geringeren Reaktivität führen als bei mageren. Da jedoch bei fetten Gemischen die molekulare Transportrate des

begrenzenden Reaktanden Sauerstoff in der Induktionszone geringer ist als bei mageren Gemischen, wird die homogene Zündung stärker begünstigt. Oberhalb des kritischen Drucks führen die wesentlichen Reaktionsabläufe in fetten Gemischen zu einer höheren Reaktivität. Daher konnte in diesen Fällen eine starke homogene Verbrennung bis zu einem Druck von 5 bar (dem höchsten untersuchten Druck bei reinen Wasserstoff/Luft-Gemischen) beobachtet werden, während in früheren Studien mit mageren Gemischen bei Drücken oberhalb von 3 bar keine homogene Verbrennung stattgefunden hat. Für Syngas-Gemische konnte homogene Verbrennung bis zu 14 bar nachgewiesen werden, unabhängig von dem verwendeten molaren $H_2 : CO$ Verhältnis. Die homogene Reaktivität von Wasserstoff/Luft- und Syngas/Luft-Gemischen unterscheidet sich selbst für das niedrigste untersuchte molare $H_2 : CO$ Verhältnis von 1 : 2 nur geringfügig. Bei der Verbrennung von fetten Gemischen bildet sich eine geschlossene Flamme im Zentrum des Kanals, da die Lewis-Zahl des begrenzenden Reaktanden Sauerstoff größer als Eins ist. Im Gegensatz dazu formen sich bei mageren Gemischen zwei langgestreckte Flammen nahe der Kanalwände.

In einem weiteren Kapitel wurden drei verschiedene Konzepte zur katalytischen Verbrennung von Wasserstoff untersucht und die Betriebspunkte, in denen sie sicher betrieben werden können, bestimmt. Die untersuchten Konzepte waren zum einen die magere, katalytisch stabilisierte thermische Verbrennung (catalytically stabilized thermal combustion - CST) sowie die inverse katalytisch stabilisierte thermische Verbrennung (i-CST), die in einer früheren Studie am PSI vorgestellt worden ist. Zum anderen wurde ein gestuftes Konzept mit fetter katalytischer Verbrennung und anschließender magerer homogener Verbrennung untersucht. Für diese Untersuchungen wurde die Verbrennung von Wasserstoff/Luft-Gemischen in einem mit Platin beschichteten Kanal mit einem 2-D numerischen Modell simuliert, welches detaillierte hetero- und homogene Reaktionsmechanismen sowie detaillierten Speziestransport und die Wärmeübergänge in der Reaktorwand enthalten hat.

In dem mageren CST Konzept traten Wandtemperaturen auf, die höher als die adiabatische Gleichgewichtstemperatur waren, da die Lewis-Zahl des limitierenden Reaktanden Wasserstoff kleiner als Eins ist. Auch wenn die maximalen Wandtemperaturen etwas geringer waren, wenn homogene Verbrennung in dem Kanal aufgetreten ist, ist dieses Konzept auf ein Brennstoff-zu-Luft Verhältnis von maximal 0.2 beschränkt, da die auftretenden Temperaturen anderenfalls den Reaktor bzw. den Katalysator schädigen können. Das i-CST Konzept ermöglicht dagegen einen sicheren Betrieb bis zu einem

Brennstoff-zu-Luft Verhältnis von maximal 0.3, allerdings hängen die erreichten superadiabatischen Höchsttemperaturen hier stark von der Position der homogenen Zündung und dem damit verbundenen Wärmetransport innerhalb der Reaktorwände ab. Da im katalytischen Reaktor des gestuften Konzepts dagegen ein fettes Gemisch umgesetzt wird, ist die Lewis-Zahl des limitierenden Reaktanden Sauerstoff hier größer als Eins. Zudem werden die Reaktorwände durch die außen vorbeigeleitete Luft zusätzlich gekühlt. Daher treten bei diesem Konzept keine superadiabatischen Temperaturen auf, selbst wenn es im katalytischen Kanal zu homogener Verbrennung kommen sollte. Der Betriebsbereich dieses Konzepts erstreckt sich deshalb bis zu einem Brennstoff-zu-Luft Verhältnis von maximal 0.5 und Reaktoreintrittstemperaturen von bis zu 800 K, wodurch es für den Einsatz in Gasturbinen geeignet ist.