

Haushaltsbrenner: Modellierung der katalytischen Verbrennung

Autor(en): **Schuler, Alexander / Maier, Ulrich**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **117 (1999)**

Heft 14/15

PDF erstellt am: **06.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-79717>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Alexander Schuler, Ulrich Maier, Freiburg i. Br.

Haushaltsbrenner: Modellierung der katalytischen Verbrennung

Die Minderung der Schadstoffemissionen, insbesondere der Stickoxide, ist ein zentraler Aspekt bei der katalytischen Verbrennung. Freiburger Forscher haben die Modellierung von Haushaltsbrennern untersucht.

Heute kommerziell erhältliche Flammenbrenner in Heizkesseln und Gaswandthermen erreichen schon sehr gute Emissionswerte. Eine weitere Absenkung wäre jedoch wünschenswert. Die weitere Absenkung z.B. der Stickoxidemissionen stösst auf prinzipielle Schwierigkeiten, die mit den unterschiedlichen Bildungsmechanismen für Stickoxide zusammenhängen (Bild 1).

Die Bildung von Brennstoff und Prompt-NO_x findet direkt in der Flammenzone statt. Beide Bildungsmechanismen sind deshalb bei der katalytischen Verbrennung auszuschliessen. Die Bildung der thermischen Stickoxide findet in den heissen Rauchgasen bei Temperaturen oberhalb von etwa 1100°-1200°C statt. Eine starke Absenkung der Verbrennungstemperatur führt bei Flammenbrennern zu einer instabilen Verbrennung und damit zu erhöhten Emissionen von Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen. Die katalytische Verbrennung kann bei Temperaturen von 1000°C stattfinden, so dass die Bildung von thermischen NO_x vernachlässigt werden kann. Durch entsprechende Wärmeabfuhr von der Katalysatoroberfläche kann die Temperatur so weit abgesenkt werden.

Wird dem Brenngas-Luft-Gemisch ausserdem eine genügend grosse aktive Katalysatoroberfläche und eine genügend grosse Verweilzeit angeboten, so wird ein vollständiger Brenngasumsatz erzielt.

Für die Auslegung eines katalytischen Brenners und entsprechend auch für dessen Modellierung sind also folgende Aspekte zu berücksichtigen (Bild 2).

Bild 2 zeigt das Prinzip der katalytischen Verbrennung. Brenngas und Sauerstoff gelangen an die Katalysatoroberfläche und reagieren dort zu Kohlendioxid und Wasserdampf. Dabei nimmt die Konzentration von Brenngas und Sauerstoff auf der Oberfläche ab. Der entstehende Konzentrationsgradient zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche führt als

treibendes Gefälle zu einem diffusen Stofftransport. Dieser Konzentrationsverlauf wird weiterhin durch die Strömungsbedingungen mit beeinflusst. Die Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator ist abhängig von der Konzentration der Gase an der Oberfläche. Im stationären Zustand stellen sich die Konzentrationen am Katalysator so ein, dass der heran transportierte Stoffstrom gleich der abreagierenden Menge ist (Bild 3).

Ebenso wird die entstehende Menge an Kohlendioxid und Wasserdampf durch einen Konzentrationsgradient von der Katalysatoroberfläche zur Gasphase hin abtransportiert. Stofftransport und Reaktionsgeschwindigkeit sind abhängig von den Temperaturen des Gases und des Katalysators. Die Wärmeabfuhr ist also mitbestimmend für das gesamte Temperaturniveau und damit für die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die freigesetzte Wärme pro Fläche (Leistungsdichte).

Modellbildung: Katalysator

Die effektive Reaktionsrate ist also abhängig vom Stofftransport und von der Kinetik. Für die rechnerische Modellierung eines katalytischen Brenners muss also das Geschwindigkeitsnetz für die Reaktion (Kinetik) bekannt sein. Diese Kinetik kann im allgemeinen durch die nachfolgende «Arrhenius»-Gleichung dargestellt werden:

$$r = k_0 \cdot e^{-E_A/R \cdot T} \cdot c_{\text{Brenngas}}^\alpha \cdot c_{\text{Sauerstoff}}^\beta$$

r	Reaktionsgeschwindigkeit
k ₀	Frequenzfaktor
E _A	Aktivierungsenergie
R	allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
c [*]	Konzentration an der Oberfläche
α, β	Reaktionsordnung

Die Konstanten dieser Gleichung - Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie, Reaktionsordnungen sind für jeden Katalysator experimentell zu ermitteln. Sie sind nicht vorausberechenbar und unterscheiden sich je nach Katalysator und Brenngas sehr erheblich. Neben den Reaktionsprodukten Brenngas und Sauerstoff, können je nach Katalysator auch die Reaktionsprodukte, z.B. Kohlendioxid, einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Durch Adsorption von Reaktionsprodukten auf der Katalysatoroberfläche, d. h. Belegung von Reaktionszentren, kann die Reaktion gehemmt werden.

In obiger Gleichung sind neben der Reaktionsgeschwindigkeit selbst auch Temperatur und Oberflächenkonzentration unbekannte Grössen.

Modellierung: Stofftransport

Der Transport der Gase zum und vom Katalysator sind direkt abhängig von der Konzentrationsdifferenz zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche. Der Stoffstrom kann wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{n}_{\text{Brenngas}} = \beta_{\text{Brenngas}} \cdot (c_{\text{Brenngas}}^\infty - c_{\text{Brenngas}}^*)$$

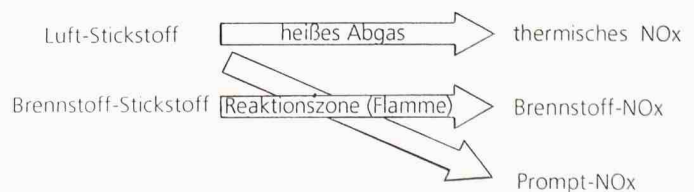
$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{Sauerstoff}} &= \dots \\ \dot{n}_{\text{Kohlendioxid}} &= \dots \\ \dot{n}_{\text{Wasserdampf}} &= \dots \end{aligned}$$

\dot{n}	molarer Stoffstrom
b	Stoffübergangskoeffizient
c [∞]	Konzentration in der Gasphase
c [*]	Konzentration in der Katalysatoroberfläche

Wie oben gezeigt sind die Konzentrationen von Brenngas und Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche geringer als in der Gasphase. Für die Reaktionsprodukte ist dies entsprechend umgekehrt, so dass sich ein negativer Stoffstrom, d. h. weg vom Katalysator, ergibt.

Der Stoffübergangskoeffizient kann aus der dimensionslosen Stoffübergangszahl Sh (Sherwood) berechnet werden.

1
Bildungsmechanismen für Stickoxide



	Auslegung	Modellierung
Katalysator	hohe Aktivität niedrige Starttemperatur hohe Temperaturfestigkeit	Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur und der Gaszusammensetzung (Kinetik)
Stofftransport	Gastransport zum und vom Katalysator	Geschwindigkeitsnetz für den Gastransport aufgrund Diffusion und Strömung
Wärmetransport	Anordnung der Wärmesenke Art des Wärmeaustrags? Leitung und/oder Konvektion und/oder Strahlung	Geschwindigkeitsnetz für den Wärmetransport aufgrund der verschiedenen Mechanismen
Wärme und Stoffbilanzen	Brennerleistung Kühlmittelstrom	Für den stationären Betriebszustand müssen Wärme- und Stoffbilanzen (ohne zeitabhängige Terme Null ergeben)

2
Auslegung und Modellierung

$$Sh_{Brenngas} = \frac{\beta_{Brenngas} \cdot d}{D_{Brenngas}}$$

Sh dimensionslose Stoffübergangszahl
d charakteristische Länge
D Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient nimmt für jede Gaskomponente einen anderen Wert an, so dass sich auch die Stoffübergangskoeffizienten unterscheiden. Gleichungen für Sherwood sind für einzelne Fälle direkt verfügbar, für andere Fälle können über die Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung eine Gleichung hergeleitet werden.

$$Sh = f(Re, Sc, Geometrie)$$

Re Reynoldszahl
Sc Schmidzahl

Im allgemeinen geben diese Gleichungen für den Stofftransport integrale Mittelwerte der Stoffübergangskoeffizienten für gegebene äussere Geometrien. In Realität sind Stoffübergangsbedingungen jedoch aufgrund von Temperaturgradienten, Einlaufbereich für die Strömung (usw.) örtlich unterschiedlich. Örtliche Stoffübergangskoeffizienten lassen sich durch partielle Ableitung der obigen Stofftransportgleichung nach der Lauflänge x errechnen. Dafür gilt:

$$\beta_x = \frac{d}{dx} (x \cdot \beta) = \frac{d}{dx} \left(\frac{x \cdot Sh \cdot D}{d} \right)$$

Verkoppelung von Kinetik und Stofftransport

Kinetik und Stofftransport sind über die Konzentration an der Katalysator-

oberfläche miteinander verknüpft. Im stationären Zustand gilt die Bedingung, dass der an die Katalysatoroberfläche transportierte Stoffstrom (Brenngas, Sauerstoff) gleich dem abreagierenden Stoffstrom ist bzw. die produzierte Menge (Kohlendioxid, Wasserdampf) gleich der abtransportierten Menge. Die resultierenden Stoffströme sind über Stöchiometer der chemischen Reaktion miteinander verbunden. Es gilt für die Verbrennung von Methan:



und daraus die Stoffströme und Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4} = 0,5 \cdot \dot{n}_{O_2} = -\dot{n}_{CO_2} = -0,5 \cdot \dot{n}_{H_2O}$$

Aus dieser Verkoppelungsgleichung, sowie den obigen Gleichungen für Kinetik und Stofftransport ergibt sich eine implizite Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit, in der die unbekannt Konzentrationen auf der Katalysatoroberfläche eliminiert sind. Die Konzentrationen in der Gasphase ergeben sich aus den

Stoffbilanzen (siehe unten). Aus dem abreagierenden Mengenstrom und dem Heizwert des Brenngases ergibt sich dann unmittelbar die produzierte Wärmeleistung:

$$P_{prod.} = \dot{n}_{Brenngas} \cdot H_U$$

$$P_{prod.} = H_U \cdot \text{Produzierte Wärmeleistung unterer Heizwert des Brenngases}$$

Die Reaktionskinetik nimmt exponentiell mit der Temperatur zu, wogegen der Stofftransport etwa quadratisch nur mit der Temperatur wächst. Bei niedrigen Temperaturen ist daher die Kinetik, bei hohen dagegen der Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend.

Wärmetransport

Damit die katalytische Reaktion bei entsprechend niedrigen Temperaturen abläuft, muss der Katalysatoroberfläche, an der die Wärme freigesetzt wird und damit der Ort mit der höchsten Temperatur ist, an der die Wärme freigesetzt wird, Wärme entzogen werden. Wie oben erwähnt kann dies durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung an einer Wärmesenke (z.B. Wasserkreislauf) erfolgen.

Konvektion

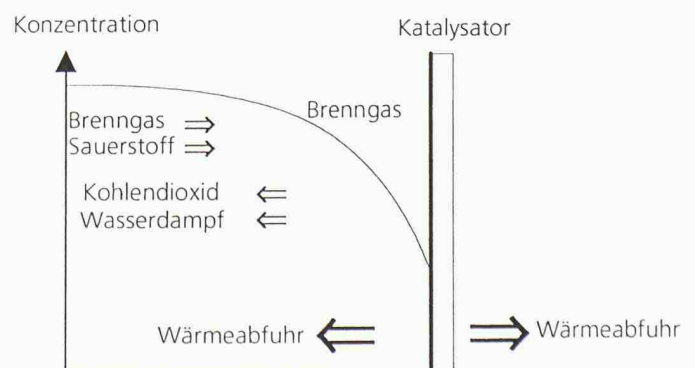
Konvektiver Wärmetransport bedeutet als erstes, dass das Reaktionsgas, welches an der Katalysatoroberfläche vorbeiströmt, Wärme aufnimmt und sich aufheizt. Auch für jedes andere strömende Fluid gilt:

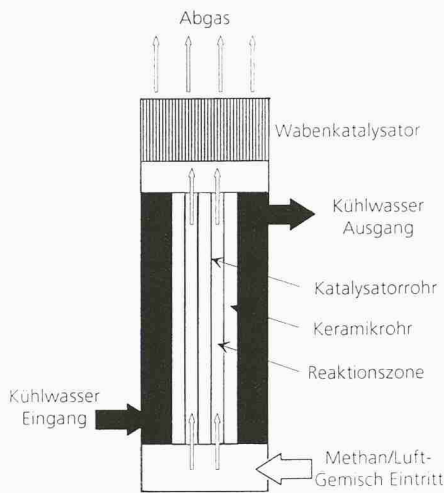
$$\dot{q}_{ab} = \alpha \cdot (T_{Katalysator} - T_{Wärmesenke})$$

\dot{q}_{ab} abgeführte Wärme
 α Wärmeübertragungskoeffizient

Wärmeübertragungskoeffizienten können aus der dimensionslosen Wärmeübergangszahl (Nu) ermittelt werden.

3
Prinzip der katalytischen Verbrennung





4
Zweistufiger katalytischer Brenner

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$$

Nu dimensionslose Wärmeübergangszahl
d charakteristische Länge
λ Wärmeleitfähigkeit

Für die Nu-Zahl sind Gleichungen für verschiedene Geometrien und Strömungen gegeben.

$$Nu = f(Re, Pr, Geometrie)$$

Pr Prandtl-Zahl

Zur Ermittlung der örtlichen Wärmeübergangskoeffizienten kann analog zu oben die partielle Ableitung nach der Länge gebildet werden. Für einige Geometrien und Strömungsbedingungen sind jedoch direkt Gleichungen verfügbar.

Wärmeleitung

Wärmeübergang aufgrund Wärmeleitung durch Feststoff, z.B. von der Katalysa-

toroberfläche zur Rückseite des Katalysatorträgers, kann so angesetzt werden:

$$\dot{q}_{ab} = \frac{\lambda_s}{s} \cdot (T_{Katalysator} - T_{Wärmesenke})$$

λ_s Wärmeleitfähigkeit Feststoff
s Schichtdicke

Strahlung

Wärmeübertragung durch Strahlung nimmt mit der vierten Potenz der Temperatur zu. Daher ist Strahlungswärmeaustausch vom Katalysator besonders geeignet, um eine Überhitzung des Katalysators zu vermeiden.

$$\dot{q}_{ab} = C_s \cdot C_{12} \cdot (T_{Katalysator}^4 - T_{Wärmesenke}^4)$$

C_s Strahlungskonstante
C₁₂ Strahlungsaustauschzahl

Wärme- und Stoffbilanzen

Da sich in einem katalytischen Brenner die Reaktionsdichte örtlich sehr stark unterscheidet, muss bei der Modellierung ein entsprechend feines Raster von Berechnungspunkten (-volumen) zugrunde gelegt werden. Alle obigen Gleichungen ergeben flächenbezogene Grössen. Für jeden Berechnungspunkt ergeben sich dann mit den geometrischen Grössen des Berechnungsvolumens absolute Grössen für Mengenströme, Wärmefreisetzung usw. Im stationären Zustand muss für jedes Berechnungsvolumen die Wärmebilanz Null ergeben:

$$0 = P_{prod.} + \sum \dot{Q}_{ab}$$

P_{prod.} absolut produzierte Wärme im Berechnungsvolumen
Q_{ab} absolut abgeführte Wärmeströme im Berechnungsvolumen

Da alle obigen Grössen Funktionen der Temperatur sind, kann durch eine iterative

CH ₄	CO	NO _x
< 10 ppm	< 6 ppm	< 0,3 ppm

6
Emissionen des einstufigen katalytischen 10-kW-Brenners

rechnerische Temperaturanpassung für das jeweilige Berechnungsvolumen die Wärmebilanzbedingung erfüllt werden.

Ebenso gilt für jedes von Brenngas-Gemisch durchströmte Volumen, dass die Differenz zwischen ein- und ausströmender Brenngasmenge gleich der abreagierten Brenngasmenge ist:

$$\dot{N}_{Brenngas, \text{ ein}} - \dot{N}_{Brenngas, \text{ aus}} = \dot{N}_{Brenngas, \text{ Reaktion}}$$

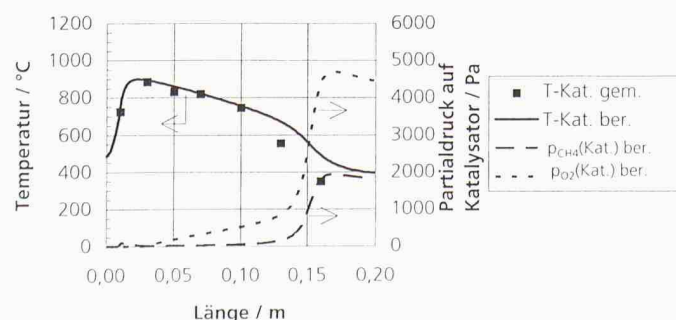
N_{Brenngas, ein} absoluter eintretender Mengenstrom in das Volumenelement
N_{Brenngas, aus} absoluter austretender Mengenstrom aus dem Volumenelement
N_{Brenngas, Reaktion} absoluter abreagierter Mengenstrom im Volumenelement

Ebenso ergeben sich für alle anderen Komponenten diese Bilanzen, wobei diese wiederum untereinander durch die Stöchiometrie verknüpft sind. Die am Brenner eingestellte Leistung und Luftzahl stellt die Randbedingung am Eintritt des Brenngas-Luft-Gemisches in den Brennern dar, wobei sich dann für alle stromabwärts gelegenen Berechnungsvolumen die mittleren Konzentrationen berechnen lassen.

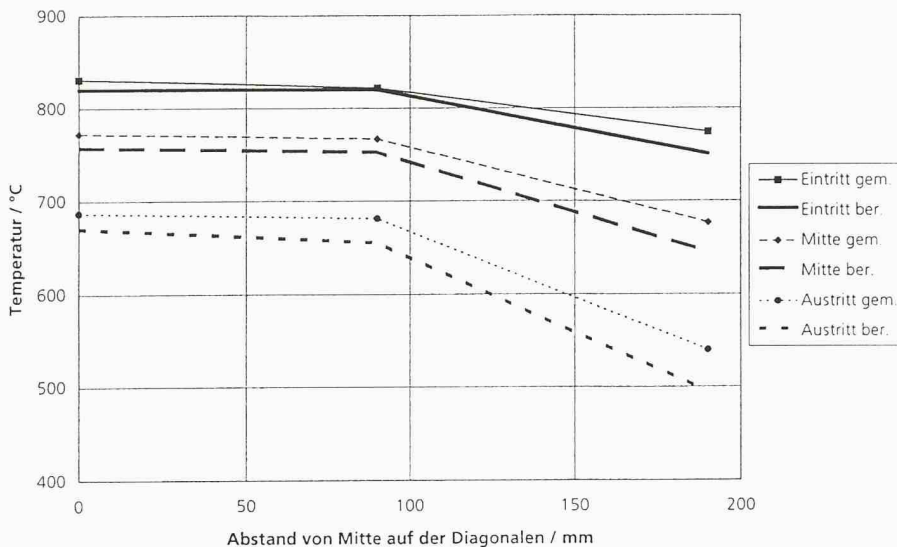
Zweistufiger Brenner für Methan

In Bild 4 ist ein zweistufiger katalytischer Brenner für Methan (Erdgas) dargestellt. Die erste Stufe ist aus konzentrischen Röhren aufgebaut. Das innere Rohr ist auf der Aussenseite mit Katalysator beschichtet. Im Ringspalt zwischen Katalysator- und Keramikrohr strömt das Brenngas-Luft-Gemisch von unten nach oben. Diese erste Stufe ist von einem Kühlwassermantel umgeben. Die Wärme wird über Konvektion und Strahlung vom Katalysator nach aussen abgeführt. In dieser ersten Stufe wird etwa 70-80% des Brenngases umgesetzt. Die zweite Stufe ist als Wabenkatalysator ausgebildet. Durch die grosse Katalysatoroberfläche und eine genügend grosse Verweilzeit des Gases in der Wabe wird ein vollständiger Ausbrand gewährleistet (Bild 4).

In Bild 5 sind im Vergleich gemessene und berechnete Temperaturen auf der Katalysatoroberfläche in der ersten Stufe dargestellt. Am Eintritt sind die Temperaturen aufgrund des kalt einströmenden Gases



5
Temperaturen und Konzentrationen auf der Katalysatoroberfläche in Stufe 1



7

Gemessene und berechnete Temperaturen im Wabenkatalysator

noch niedrig. Mit zunehmender Länge steigen sie stark an, da hier die Reaktionsdichte durch die noch hohe Brennstoffkonzentration sehr gross ist. Es werden Temperaturen von maximal 900-950°C erreicht. Mit steigender Überströmlänge nimmt die Temperatur dann ab, da die Leistungsdichte wegen der verminderten Brennstoffkonzentration abnimmt. In Bild 4 sind weiterhin die berechneten Konzentrationen von Methan und Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche dargestellt. Die Zunahme dieser Konzentrationen im hinteren Teil und bei den niedrigeren Temperaturen deutet darauf hin, dass hier die Reaktionskinetik geschwindigkeitsbestimmend wird.

Einstufiger katalytischer Brenner für Methan (Erdgas)

Das Brenngas-Luft-Gemisch strömt von unten durch eine Verteilerplatte in die Wabe des einstufigen Brenners mit Wabenkatalysator ein. Die Hauptreaktion findet im unteren Bereich der Wabe statt, in dem auch die höchsten Temperaturen erreicht werden. Deshalb wird die Wärme aus diesem Bereich über Abstrahlung der Wabe nach unten entgegen der Strömungsrichtung an die Kühl/Verteilerplatte, die als Strahlungsabsorber ausgeführt ist, abgeführt. Dieser katalytische Brenner wurde mit einer Wabengrösse von $280 \times 280 \times 75 \text{ mm}^3$ für eine Leistung

von etwa 10 kW realisiert und in einen Gasheizkessel integriert. Bei einer Luftzahl von 1,05 bis 1,1 wurden dabei folgende Emissionswerte erzielt (Bild 6).

In Bild 7 sind gemessene und berechnete Temperaturen in der Katalysatorwabe im Vergleich aufgetragen. Die höchsten Temperaturen werden am Eintritt in der Mitte erreicht, sie nehmen zum Austritt und zum Rand hin ab.

Zusammenfassung

Es wurden zwei katalytische Brenner mit Erdgas realisiert, die bei Temperaturen unter 1000°C arbeiten. Die Emissionen liegen weit unter den Grenzwerten, die für das Gütezeichen «Blauer Engel» vorgeschrieben sind. Insbesondere die NO_x -Emissionen sind mit $< 0,3 \text{ ppm}$ sehr niedrig. Mit den oben angegebenen Gleichungen konnten in Modellrechnungen die Temperaturverteilung verifiziert werden. Sie stellen also ein brauchbares System von Berechnungsgleichungen zur Modellierung von katalytischen Brennern dar.

Adresse der Verfasser:

Ulrich Maier, Dipl.-Ing. (FH) Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme Ise, Oltmannsstrasse 5, D-79100 Freiburg i. Br., Alexander Schuler, Dr. (vormals ISE)