

University of Groningen

Fundamental limits of NO formation in fuel-rich premixed methane-air flames

van Essen, Vincent Martijn

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2007

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

van Essen, V. M. (2007). *Fundamental limits of NO formation in fuel-rich premixed methane-air flames*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Ontwerpers van aardgasgestookte verbrandingssystemen moeten voldoen aan steeds strenger wordende eisen ten aanzien van NO_x emissie. Om aan deze eisen te voldoen worden NO_x verlagende maatregelen zoals rookgas recirculatie en het variëren van de warmteoverdracht naar het branderoppervlak toegepast. Onder brandstofarme en stoichiometrische condities, waar de NO vorming grotendeels via het Zeldovich mechanisme loopt, worden de effecten van NO_x verlagende maatregelen door gedetailleerde numerieke modellen goed voorspeld. Echter, onder brandstofrijke condities zorgen significante onzekerheden in de reactiekinetiek ervoor dat numerieke modellen de effecten van NO_x verlagende maatregelen slecht voorspellen.

De grootste bijdrage aan de NO vorming bij brandstofrijke vlammen verloopt via het Fenimore mechanisme, waarbij de belangrijkste stap bestaat uit de reactie tussen het CH-radicaal en moleculair stikstof (zoals beschreven in Hoofdstuk 1). Aangezien het CH radicaal bijzonder moeilijk te meten is bij atmosferische druk, wordt het Fenimore mechanisme vaak bestudeerd bij een lagere druk, waardoor metingen vereenvoudigd worden. Dit proefschrift geeft inzicht in de effecten van rookgasrecirculatie en “stroomopwaartse” warmteoverdracht (warmteoverdracht van de vlam naar de brander, het principe van oppervlaktebranders) op de vorming van NO via het Fenimore mechanisme door het meten van de temperatuur en concentraties van belangrijke componenten zoals CH, OH en NO in een-dimensionale brandstofrijke methaan vlammen. De experimentele resultaten worden vergeleken met vlamberekeningen die op basis van het GRI-Mech 3.0 chemisch mechanisme worden verkregen. Naast het verschaffen van inzicht in het gedrag van twee NO_x verlagende maatregelen kunnen de in dit proefschrift beschreven experimentele resultaten ook worden gebruikt voor verbetering van chemisch mechanismen die NO-vorming beschrijven.

Voor het uitvoeren van lage druk experimenten is een lage druk opstelling gebouwd op basis van een ontwerp van de universiteit van Heidelberg (zie Hoofdstuk 2). De bepaling van het werkgebied voor vlakke voorgemengde CH_4 /lucht vlammen liet zien dat ietwat brandstofrijke ($\phi < 1.3$) vlammen gestabiliseerd kunnen worden voor drukken tot 22 Torr. Wanneer O_2/N_2 mengsels werden gebruikt met een hogere zuurstof concentratie dan die in lucht, kon het werkgebied vergroot worden naar rijkere vlammen (bijvoorbeeld, $\phi \sim 2.4$ bij 22 Torr voor een vlakke voorgemengde CH_4/O_2 vlam).

Daarom worden in dit werk voorgemengde $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ mengsels gebruikt met O_2/N_2 verhoudingen variërend van (0.30/0.70) tot (0.40/0.60).

Hoofdstuk 3 beschrijft de procedure voor het bepalen van de lokale temperatuur en NO-, OH- en CH-concentraties met behulp van laser-induced fluorescence (LIF). De LIF metingen werden uitgevoerd in het lineaire regime en gecorrigeerd voor quenching door de vervaltijden van het fluorescentiesignaal direct te meten. Om onze calibratiemethode te testen, zijn metingen van de profielen van temperatuur en molfracties van OH, CH en NO uitgevoerd in een ‘referentie’ vlam, die in de literatuur reeds zijn gerapporteerd. Bovendien wordt de referentie vlam ook gebruikt als ijkvlam voor GRI-Mech 3.0, wat een mogelijkheid geeft om ook onze metingen te vergelijken met de door dit mechanisme berekende resultaten. De vlamtemperatuur wordt bepaald met behulp van een ‘Boltzmann plot’ gebaseerd op een OH-LIF excitatie scan, waarbij over het hele profiel de temperatuur binnen 35 K overeenkwam met de temperatuur die in de literatuur is vermeld. De totale geschatte onzekerheid in de temperatuursmetingen is $\pm 50\text{-}75$ K. Zowel OH- als CH-molfracties zijn bepaald door middel van calibratie van het LIF signaal door Rayleigh-verstrooiing, waarbij de CH-LIF signalen werden gecorrigeerd voor chemiluminescentie door het achtergrondsignaal af te trekken van het temporale LIF-signaal. De experimenteel verkregen OH- en CH-molfracties voor de referentie vlam kwamen uitstekend (binnen 10%) overeen met de literatuurwaarden. De totale onzekerheid in CH- en OH-metingen is geschat op respectievelijk 25 en 20%. NO-molfracties werden verkregen door toevoeging van kleine hoeveelheden NO aan het koude gasmengsel en vervolgens de LIF signalen met en zonder toevoeging te vergelijken. NO-molfracties in de referentie vlam, welke gemeten zijn op 2 cm boven het branderoppervlak, komen ook uitstekend overeen met de in de literatuur vermelde waarden. De geschatte onzekerheid van de NO-metingen is 15%. De referentie vlam werd gebruikt als calibratie voor het bepalen van de OH-, CH- en NO-molfracties in andere vlammen.

In Hoofdstuk 4 worden de effecten van branderstabilisatie op de vorming van Fenimore NO in lage druk, brandstofrijke voorgemengde $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ vlammen besproken. Hiertoe zijn axiale profielen van temperatuur, OH-, CH- en NO-molfractie bepaald voor equivalentieverhoudingen tussen 1.3 en 1.5. Een afname in de vlamtemperatuur van 200-300 K en een overeenkomstige daling in OH-molfractie is waargenomen voor alle vlammen wanneer de totale

uitstroomsnelheid werd verlaagd van 5 naar 3 slpm (= toenemende branderstabilisatie). Daarbij werd ook een afname in de CH molfractie (~50 %) en NO molfractie (~40%) waargenomen bij toenemende branderstabilisatie. Een schatting van de hoeveelheid NO die via het Fenimore mechanisme wordt gevormd, door integratie van de snelheid voor de CH+N₂ reactie en gebruik makend van de reactiesnelheidsconstante uit GRI-Mech 3.0 (besproken in Hoofdstuk 1), laten een goede overeenkomst zien voor $\phi=1.3$ en 1.4 vlammen, welke de keuze voor de reactiesnelheidsconstante ondersteunt. Wanneer de gevolgen van de verandering in CH-molfractie voor de NO-vorming bij toenemende branderstabilisatie worden bekeken, blijkt de verblijfstijd een belangrijke factor te zijn. Verschillen tussen de gemeten NO-molfracties en de berekende Fenimore NO-molfracties worden hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door de langzame oxidatie van andere stikstofhoudende componenten (zoals HCN) die in de verbrandingsgassen aanwezig zijn. Gedetailleerde berekeningen op basis van GRI-Mech 3.0 voorspellen de experimentele resultaten voor $\phi=1.3$ erg goed, maar laten toenemende verschillen zien met de gemeten waarden bij hogere equivalentie verhoudingen. Binnen het context van het gebruikte chemische mechanisme worden deze discrepanties toegeschreven aan onzekerheden in de snelheden van de vorming en oxidatie van CH, alsook aan onzekerheden in de routes waarlangs NO gevormd wordt onder zeer brandstofrijke condities.

Het effect van ‘droge’ rookgasrecirculatie (RGR) op Fenimore NO-vorming in 35 Torr, $\phi=1.3$ voorgemengde CH₄/O₂/N₂ vlammen wordt besproken in Hoofdstuk 5. Gedetailleerde berekeningen met GRI-Mech 3.0 laten goede kwantitatieve overeenkomsten zien met de gemeten profielen, maar voorspellen de CH-profielen ~0.1 cm dichter bij het branderoppervlak dan gemeten. Echter, op basis van de gemeten profielen van temperatuur en CH-molfractie, laten de berekende Fenimore NO molfracties zien dat deze verschuiving van het CH-profiel geen effect heeft op de NO-vorming. Droge RGR resulteert in een daling van ~200 K in de vlamtemperatuur en een afname in de OH-molfractie met een derde. Een ander gevolg van droge RGR is een ~50% reductie in de maximale CH-molfractie en een ~25% afname in NO-molfractie. De invloed van deze afname in de maximale CH-molfractie op de NO-vorming wordt voornamelijk gecompenseerd door een toename in de molfractie van moleculair stikstof (~28%) in het koude gas mengsel, wat

resulteert in “slechts” een 25% afname in NO-molfractie. Berekeningen met GRI-Mech 3.0 laten zien dat wanneer water ook gerecycled wordt, er een substantiële afname in NO te verwachten is, welke grotendeels het gevolg is van een afname in het koude gas N_2 -molfractie.

Tot slot bespreekt Hoofdstuk 6 de gevolgen van druk op de NO-vorming in $\phi=1.3$ voorgemengde methaanvlammen voor twee O_2/N_2 verhoudingen (0.40/0.60 en die in lucht). Gedurende de experimenten is de vlamtemperatuur constant gehouden, terwijl de druk varieerde tussen 35 en 760 Torr. Ongeacht de druk en O_2/N_2 verhouding, verloopt de vorming van NO in de bestudeerde vlammen via het Fenimore mechanisme. De gemeten NO-molfracties laten een zwakke drukafhankelijkheid zien. Gedetailleerde berekeningen met GRI-Mech 3.0 laten een kwalitatieve overeenkomst zien met de waargenomen trend in de gemeten drukafhankelijkheid voor beide O_2/N_2 verhoudingen. Berekende NO-molfracties laten een goede kwantitatieve overeenkomst zien met de gemeten NO-molfracties voor de $CH_4/O_2/N_2$ vlammen, maar voorspellen ~30% meer NO voor de CH_4 /luchtvlammen dan gemeten is. Dit verschil kan mogelijk worden verkleind door verbetering van de voorspellingen van de CH-profielen.