

主題：NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/空氣和 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/空氣混合物在多孔燃燒器中的燃燒

## 1. 簡介

全球目前積極推動使用乾淨能源，各國能源部門為提供乾淨能源替代化石燃料，所承受之壓力越來越大。NH<sub>3</sub>的化學結構不含「碳」，被認為是可行的乾淨能源替代候選之一。雖然目前 NH<sub>3</sub>之產出係從化石燃料之蒸發重整，但目前使用再生能源或碳捕捉與封存(carbon capture and storage, CCS)之技術合成 NH<sub>3</sub>正在發展中，NH<sub>3</sub>日後作為乾淨能源的使用，會有非常低的碳足跡。

NH<sub>3</sub>的燃燒會形成大量氮氧化物(NO<sub>x</sub>)，目前還無法實現經燃燒僅產生水和分子氮的可能性，NO<sub>x</sub>是酸雨和有毒煙霧形成的主要成份，因此有必要研究氨(NH<sub>3</sub>)有效燃燒的方法，例如選擇要在燃燒火燄中避免 NO 的形成的機製或是選用破壞氨(NH<sub>3</sub>)結構之燃燒機製，目前氨的燃燒實驗和數值模擬學者，學者專家正在研究發展中。

NH<sub>3</sub>燃燒的實驗和數值模擬研究，Kroch 學者於 1945 年發表 NH<sub>3</sub>在實際燃燒系統中的首次應用，在第二次世界大戰期間，NH<sub>3</sub>氣和煤氣的混合物供應給民用汽車，以彌補柴油的不足，但隨著戰爭結束該混合氣的應用就停止。在 1960 年代，研究人員研究不同類型發動機中的氨燃燒，所得到共識是 NH<sub>3</sub>在沒有添加劑的情況下難以燃燒，近年來經由實驗和數值模擬得出的結論是，係因 NH<sub>3</sub>的火焰速度比甲烷低約 5 倍。

為了避免 NH<sub>3</sub>在沒有添加劑之情況，難以燃燒的問題，學者已在進行 NH<sub>3</sub>與其他燃料混合成混合燃料之燃燒研究。Reiter 和 Kong 學者，研究在發動機引擎使用 NH<sub>3</sub>和柴油混合燃料的可行性，其中氨的比例可以達到 95%，經實驗證明，NH<sub>3</sub>可以在現代柴油發動機引擎中，在各種引擎速度和負載下成功燃燒，若使用 NH<sub>3</sub>和生物柴油的混合物，進行燃燒測試也取得了類似的成功。Reiter 和 Kong 學者，還

研究在發動機引擎中，燃燒  $\text{NH}_3$ /柴油燃料混合物之引擎效率和廢氣排放，當  $\text{NH}_3$  與柴油的當量比為 1:1 時，引擎之燃料效率最高，但 CO 和碳氫化合物的排放量高於純使用柴油的排放量。當燃料混合物之  $\text{NH}_3$  莫耳分數高於 0.4 時，所測得的  $\text{NO}_x$  排放量偏高，雖然  $\text{NH}_3$  轉化率接近 100%，但在廢氣中  $\text{NH}_3$  的含量在 1000 至 3000 ppm 之間。

Morch 等學者，研究了火花點火引擎(spark-ignition engine, SI engine)之  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合燃料燃燒，他們發現，高  $\text{H}_2$  含量之混合燃料和空燃比為 1.1 至 1.4 時，會導致較高的  $\text{NO}_x$  排放。此外，他們還發現燃燒後  $\text{NO}_x$  之排放，類似汽油燃燒後所排放之  $\text{NO}_x$  含量，從而得出  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合燃料之效率和功率， $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合燃料可當 SI 引擎中化石燃料的合適替代品。Nozari 等學者，研究碳化矽( $\text{SiC}$ )多孔介質燃燒器之  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合燃料的燃燒，所測試得結論是，多孔介質燃燒器能有效地燃燒含有大量  $\text{NH}_3$  的燃料混合物。Valera-Medina 等學者，研究  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物在旋流燃燒器中的燃燒，發現  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物在窄範圍當量比時，火焰穩定，但  $\text{NO}_x$  排放量達到最大值 4500 ppm，若對於  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物，在廣當量比範圍內，火焰穩定性，而  $\text{NO}_x$  排放量可達到接近化學計量比的最大值 2600 ppm。

Kurata 等學者，研究了純  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合燃料在兩級燃氣輪機中的燃燒。對於純  $\text{NH}_3$  燃燒， $\text{NO}_x$  排放水平最低，略低於 1000 ppm，作者推測，在燃燒器內部建立分離的富燃料區和貧燃料區，導致未燃燒的  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_x$  之間發生反應，從而降低了整體  $\text{NO}_x$  排放。然而，這會導致燃燒器出口處的  $\text{NH}_3$  濃度很高 (>1500 ppm)。相比之下， $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合燃料的燃燒，導致  $\text{NH}_3$  排放量顯著減少 (<30 ppm)，但  $\text{NO}_x$  排放量更高，作者觀察係因  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合物中  $\text{NH}_3$  含量的增加會導致  $\text{NO}_x$  排放量的持續增加，直至燃料混合物中  $\text{NH}_3$  的莫耳分量為 0.6 時，逐步下降。

使用  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  添加劑來增強  $\text{NH}_3$  的燃燒，是未來應用的重要途徑。對混合燃料的研究和瞭解排放之  $\text{NO}$  形成機制，兩者是相關，添加劑在工業燃燒器應用所導致另外不同的行為所知仍有限。因此，本研究主要目的為進行在多孔介質燃燒器中，燃燒  $\text{NH}_3$  和增強劑( $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ )混合物之燃燒排放的實驗及動力學建模，以及瞭解氣態污染物(即  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  和未燃燒的  $\text{NH}_3$  的形成及排放。

## 2. 實驗設置和程序

本實驗所使用之多孔介質燃燒器係由陶瓷泡沫材料組成，將氣體燃料混合物注入並燃燒。當使用碳氫燃料時，多孔介質燃燒器與其他燃燒設備相比，這設備能燃燒貧燃料之混合物，從而降低氮氧化物排放。圖 1 所示為本研究所使用之多孔介質燃燒器示意圖。

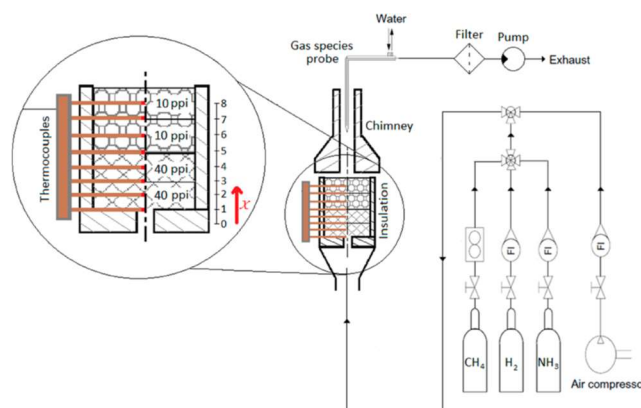


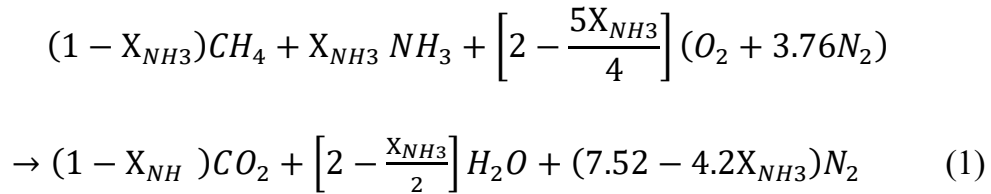
圖 1 多孔介質燃燒器示意圖

圖 1 所示之多孔介質燃燒器，其核心由一個圓柱形多孔陶瓷塊組成，陶瓷棉包圍陶瓷塊後，放置在不銹鋼圓柱形容器中。陶瓷塊由多孔泡沫氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ ) 製成，陶瓷塊直徑為 70 mm，高度 20 mm，本多孔介質燃燒器之陶瓷塊，共有四塊，以垂直方向堆疊，總高度為 80 mm。最下底層 2 塊孔數為 40 孔/英吋，頂層 2 塊為 10 孔/英吋，這結構配置能夠穩定這兩個不同區域間之火焰前沿，

兩個區域陶瓷塊的材料體積孔隙率均為 80%。燃燒器底部有另一塊絕緣板，板中心處有孔通道，預混合氣體能從該通道流入燃燒器內。燃燒後之煙道氣由燃燒器頂部煙囪排出。混合燃料之成份配比，由質量流量控制器控制。

多孔介質燃燒器內部的溫度是由 8 組 R 型熱電偶(Pt/Pt-13% Rh)量測，如圖 1 所示。熱電偶是穿過燃燒器壁量測燃燒爐中心線處溫度，熱電偶間之間距為 1cm。分析廢氣之成分，是使用不銹鋼水冷探頭從煙囪的中心線採樣量測。使用化學發光分析儀分析 NO<sub>x</sub>，非色散紅外氣體分析儀分析 CO 和 CO<sub>2</sub>，磁壓分析儀分析 O<sub>2</sub>，Gastec 檢測管量測 NH<sub>3</sub> 濃度。這些量測儀器之最低檢測極限為 2 ppm，實驗的量測是從 10 ppm 開始進行定量評估，每種氣體濃度實驗量測，皆重複至少 3 次量測。

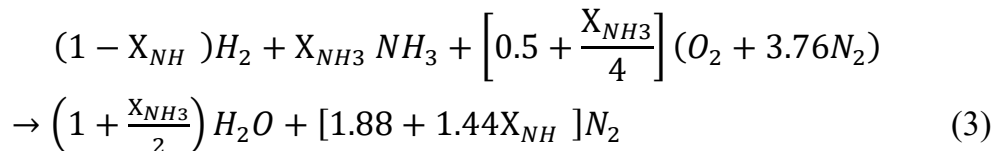
NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/空氣的化學計量混合物之燃燒，遵從下列反應反應式：



式中  $X_{NH_3}$  是燃料混合物中 NH<sub>3</sub> 的莫耳分量，定義為：

$$X_{NH_3} = \frac{V_{NH_3}}{V_{NH_3} + V_{CH_4}} \quad (2)$$

式中  $V_{NH_3}$  是 NH<sub>3</sub> 的體積流量， $V_{CH_4}$  是 CH<sub>4</sub> 的體積流量。對於 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/空氣的化學計量混合物，適用以下全局反應：



式中  $X_{NH_3}$  在這種情況下定義為：

$$X_{NH_3} = \frac{V_{NH_3}}{V_{NH_3} + V_{H_2}} \quad (4)$$

式中  $V_{H_2}$  是  $H_2$  的體積流量。因此，化學計量混合物的空燃體積比定義為：

$$A/F_{V,S} = \frac{V_{air,s}}{V_{NH_3} + V_X} = 4.76a \quad (5)$$

式中  $X$  是代表  $CH_4$  或  $H_2$ ， $a$  是每莫耳燃料對應的空氣莫耳數。因此，對於每個混合物組分，化學計量空氣流量為：

$$(V_{air,s})_{CH_4} = 4.76 \left[ 2 - \frac{5X_{NH_3}}{4} \right] (V_{NH_3} + V_{CH_4}) \quad (6)$$

$$(V_{air,s})_{H_2} = 4.76 \left[ 0.5 + \frac{X_{NH_3}}{4} \right] (V_{NH_3} + V_{H_2}) \quad (7)$$

對於非化學計量混合物，燃料空氣當量比定義為：

$$\phi = \frac{(A/F_{V,S})}{(A/F_V)} = \frac{V_{air,s}}{V_{air}} \quad (8)$$

在整個實驗過程中，燃料之熱輸入為 1200W，所使用的燃料  $NH_3/CH_4$  或  $NH_3/H_2$ ，其當量比為 0.8。 $NH_3$  在該兩種混合燃料之最大莫耳佔比均為 0.8， $NH_3$  在  $NH_3/CH_4$  及  $NH_3/H_2$  混合燃料之最小莫耳佔比，分別為 0.3 和 0.5，燃料/空氣混合物溫度為 293 K，燃燒器在大氣壓力下運行。

### 3. 動力學建模

本研究之動力學建模是使用 Cantera 中的一維數值模擬進行，Cantera 是一個用於解決涉及化學動力學、熱力學和傳輸過程的問題的開放資料套件。使用 Okafor、Tian 及加州大學聖地亞哥之 San Diego 等三種動力學機制進行燃燒數值模擬，前兩種機制已證明可以很好地預測  $NH_3$ 、 $CH_4$ 、 $NH_3$ /空氣及  $NH_3/H_2$ /空氣等之自

由傳播火焰的混合物燃燒行為。此外San Diego機制包括最新之NH<sub>3</sub> 火焰及其混合物的子機制，並在此處研究的所有條件下都具有出色的收斂性。

多孔介質燃燒器以一維實體建模，假設火焰為穩定，在火焰區域被認定是平坦。在本例中，假設火焰是穩定在軸對稱滯流中，等效直徑( $d_{eq}$ )為6.5 cm，經由下列公式計算可得知：

$$\frac{\pi d_{eq}^2}{4} h_{eq} = \rho h \frac{\pi d^2}{4} \quad (9)$$

式中  $\rho$  是多孔介質的孔隙率， $h$  是燃燒器的高度， $h_{eq}$  是燃燒器的等效高度，假設多孔介質具有恆定的孔隙率。

$$\frac{d_{eq}}{h_{eq}} = \frac{d}{h} \quad (10)$$

$$\frac{\pi d_{eq}^2}{4} d_{eq} \frac{h}{d} = \rho h \pi \frac{d^2}{4} \quad (11)$$

$$d_{eq} = \sqrt[3]{0.8} \times 7 \text{ cm} = 6.5 \text{ cm} \quad (12)$$

沿燃燒器軸測得的溫度分佈，當做化學動力學、熱力學和傳輸方程求解的輸入，預測沿燃燒器軸之生成氣體物質濃度。初始溫度設定為293K，壓力設定為 1 大氣壓，質流量為1200 W之熱輸入、燃料/空氣之當量比為0.8，NH<sub>3</sub>在NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/air火焰之燃料佔從 0.3 到 0.8，在NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/空氣火焰之之燃料佔從0.5 到 0.8。

在一維模擬的基礎上，對 NO 排放進行產出率 (Rate of Roduction，ROP) 和反應敏感性分析，以闡明其形成和破壞過程。對於 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/空氣火焰，對 xNH<sub>3</sub> = 0.3 和 0.8 的產出率和靈敏度進行評估，又對NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/空氣火焰，對 xNH<sub>3</sub> = 0.5 和 0.8 的產出率和敏感性進行評估。每種氣體的 ROP 在相應種類最大的火焰位置進行評估，而靈敏度則在火焰前沿進行評估，火焰前沿定義為熱釋放速率最大的點。最

後，評估影響其在最高破壞率點形成的反應，對  $x\text{NH}_3=0.3$  時的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣火焰消耗最多位置處的CO進行敏感性分析。

#### 4. 結果與討論

圖2 顯示不同莫耳分量 $\text{NH}_3$ 之  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合物，經燃燒後所量測之軸向溫度分佈。該兩種燃料混合物的特點是在預燃區約 $250^\circ\text{C}$ ，其溫度低，然後溫度快速升高，直到達到峰值。隨後，由於熱量損失，溫度略有下降。然而，兩種燃料混合物之間存在差異。首先， $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合物的火焰前沿位置比  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合物的出現更早，如溫度梯度和溫度最大值的位置所代表。這是由於  $\text{H}_2$  的高反應性，這對於氫含量最高的燃料混合物來說非常明顯。其次，儘管兩種燃料混合物的熱輸入相同，但  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合物的最高溫度更高。從理論上講， $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物的燃燒產物中不存在  $\text{CO}_2$ ，會導致煙道氣的熱發射率降低，從而減少輻射傳熱，這可以解釋峰值溫度的差異。總體而言，兩種混合物的測量溫度似乎與燃料混合物中  $\text{NH}_3$  的莫耳分量

無太大明顯關係。表1 顯示火焰的絕熱溫度，從表中可以看出，所研究之燃料混合物之間的燃燒火燄溫度差異不大。

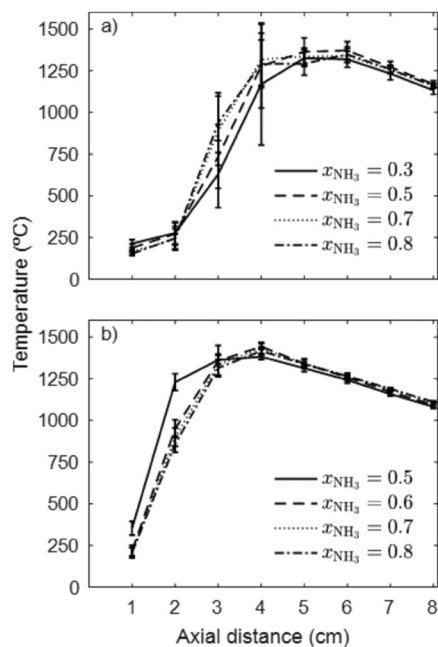


圖 2 熱輸入 1200 W 和 0.8 的當量比的溫度測量：(a)  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物和 (b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物。

表 1 火焰的絕熱溫度

| 燃料混合物                     | $X_{\text{NH}_3}$ | 絕熱溫度( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|---------------------------|-------------------|----------------------------|
| $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ | 0.3               | 1698                       |
|                           | 0.5               | 1679                       |
|                           | 0.7               | 1651                       |
|                           | 0.8               | 1634                       |
| $\text{NH}_3/\text{H}_2$  | 0.5               | 1705                       |
|                           | 0.6               | 1677                       |
|                           | 0.7               | 1651                       |
|                           | 0.8               | 1627                       |



圖3 顯示測量和預測的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物的  $\text{NO}_x$  排放量。測量結果顯示兩種燃料混合物的值相似，值在 2200 到 3400 ppm 之間。對於  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物，隨著燃料中  $\text{NH}_3$  的比例增加到 0.5， $\text{NO}_x$  濃度增加，在 3100 ppm 達到峰值，然後下降。對於  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合物，當燃料混合物中  $\text{NH}_3$  的莫耳分數從 0.5 上升到 0.6 時， $\text{NO}_x$  水平降低，然後開始緩慢增加。然而，對於  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合物研究的條件，當  $x_{\text{NH}_3} = 0.5$  時， $\text{NO}_x$  排放的最大值為 3400 ppm。

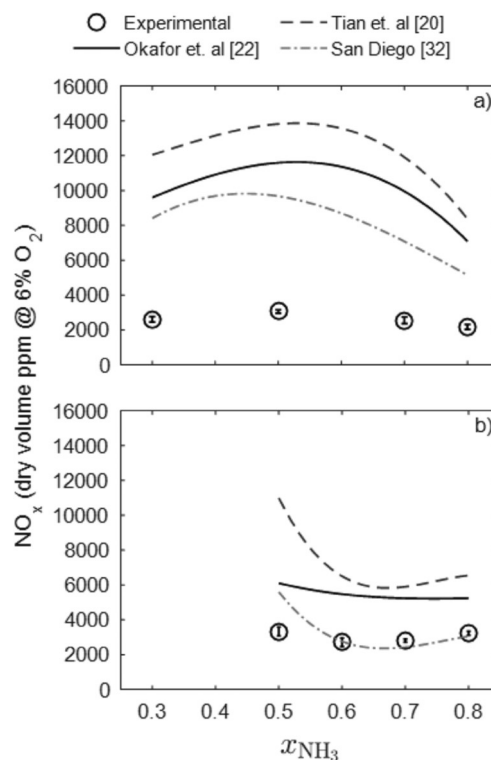


圖 3 熱輸入1200 W和當量比0.8的 $\text{NO}_x$ 測量和預測：(a)  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物和 (b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物。

圖3 之 $\text{NO}_x$  模擬預測值與實驗量測之數據相同趨勢。對於 $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 混合物，模擬預測與實驗量測之曲線成倒拋物曲線。然而，由機制模擬預測之值皆高估了實驗

測量結果。對於  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物，三種模擬機制所呈現的值比實驗量測值大3-7倍。對於  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  燃料混合物，模擬機制之值與實驗量測值之差異不大。

圖4 顯示了測量和預測的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物的 CO 排放量。據觀察， $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物測得的 CO 水平在 15 到 25 ppm 之間變化，說明  $\text{CH}_4$  幾乎完全燃燒。對於  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合物，顯然沒有檢測到 CO。  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合物燃燒的 CO 預測遠高於實驗數據，尤其是對於  $\text{CH}_4$  含量高的燃料混合物。

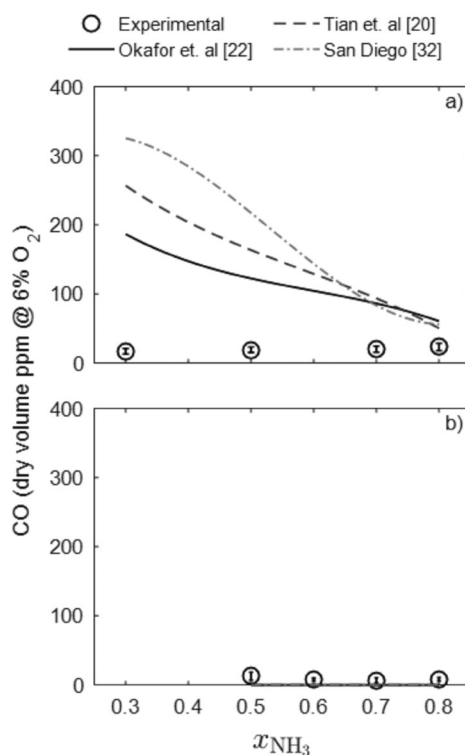


圖 4 熱輸入 1200 W 和 0.8 的當量比的 CO 測量和預測：(a)  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物和 (b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物。

圖5 顯示測量和預測的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物的  $\text{NH}_3$  排放。圖中顯示， $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合物燃燒產生的  $\text{NH}_3$  排放量隨著燃料混合物中  $\text{NH}_3$  莫耳分量的增加而線性增加至 500 ppm。對於  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合物，所測得的  $\text{NH}_3$  排放量介於 150 和 300 ppm 之間， $x_{\text{NH}_3} = 0.7$  時達到峰值，這與該混合物中最低  $\text{NO}_x$  排放量的位置一

致。然而預測的  $\text{NH}_3$  排放量始終低於1 ppm，這說明  $\text{NH}_3$  完全氧化，低於實驗量測數據。

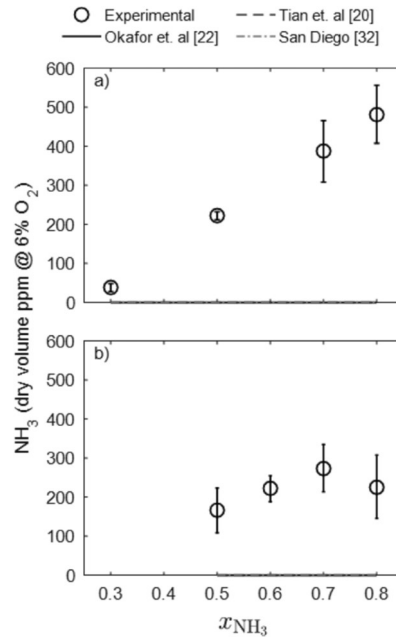


圖5 熱輸入1200 W和的當量比0.8的  $\text{NH}_3$  測量和預測：(a)  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物和 (b)  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物。

圖 6 顯示了  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣火焰中 NO 的產出率(ROP)，圖中當  $x_{\text{NH}_3} = 0.3$  和 0.8 時，適用 San Diego、Okafor 及 Tian 等人的機制。對於  $x_{\text{NH}_3} = 0.3$  的火焰，NO 的 ROP 達到最大值，San Diego 機制的 ROP 為 39.77 mm，Okafor 機制之 ROP 為 39.14

mm。 ，以及Okaforet機制為 40.17 mm。而對於  $x\text{NH}_3 = 0.8$  的火焰，這些值分別為 39.91、39.16和38.56 mm。

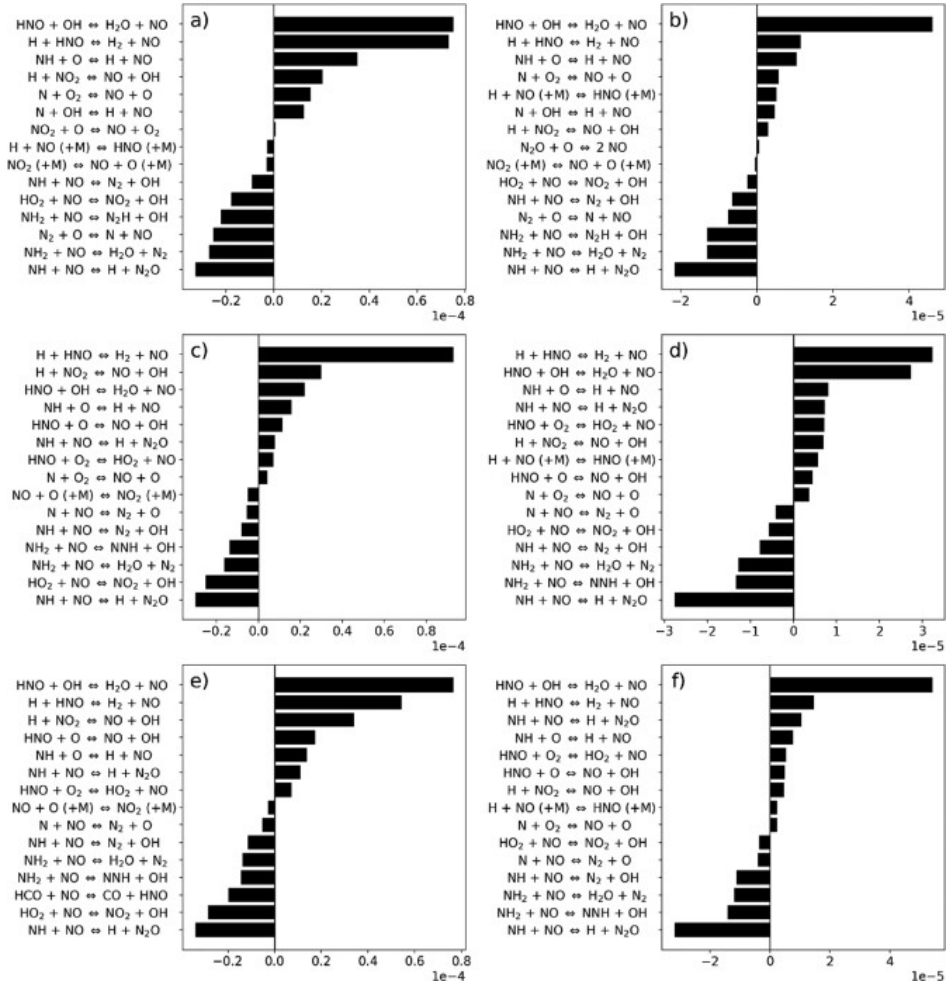


圖 6  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{空氣}$  火焰中  $\text{NO}$  ( $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) 的 ROP， $x\text{NH}_3 = 0.3$  在(a), (c),(e)。 $x\text{NH}_3 = 0.8$ 在(b), (d), (f)。(a)和(b)採用 San Diego 機制；(c)和(d) 採用 Okafor 機制；(e)和(f) 採用 Tian 機制

對於  $x\text{NH}_3 = 0.3$  的火焰，三種機製表明形成  $\text{NO}$  的最重要途徑是  $\text{HNO}$  與  $\text{O}$ 、 $\text{OH}$  和  $\text{H}$  自由基以及與  $\text{O}_2$  分子的反應，其次是  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}$  自由基之間的反應和  $\text{NH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO}$  反應。 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{H}$  自由基之間的反應在 Okafor 等人的機制中也很重要。San Diego 和 Okafor 的機制。還考慮了相關的  $\text{N}$  自由基和  $\text{O}_2$  分子反應的貢獻，尤其是 San Diego 機制。San Diego 的機制也考慮了  $\text{N} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO}$  反應，而 Okafor 的機

理也考慮了 $\text{N} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{NO}$ 反應。反應 $\text{HNO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{NO}$ 考慮。在 NO 破壞方面，所有機制都表明自由基 NH 和  $\text{NH}_2$  與 NO 之間的反應是最重要的途徑。然而，重要的是要注意另一個相關反應是 $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$ 。所有三種機制也指向 NO 通過反應 $\text{NO} + \text{O} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (+\text{M})$ 進一步氧化，其中 M 是第三體物質。此外，所有機制都認為 N 和 NO 之間的反應是此時其破壞的最重要因素。在 Tian 等人的機制中，其他反應還包括 $\text{HCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HNO}$ 。和 $\text{H} + \text{NO} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HNO} (+\text{M})$ 在 San Diego 的機制中。

圖7顯示了  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣火焰中的 NO 敏感性，其中  $x\text{NH}_3 = 0.3$  和  $0.8$ ，適用於 San Diego、Okafor 和 Tian 等人的機制。對於  $x\text{NH}_3 = 0.3$  的火焰，San Diego 機制的火焰前沿位於  $39.66 \text{ mm}$ ，Okafor 機制的火焰前沿位於  $39.06 \text{ mm}$ 。Tian 機制  $40.08$

mm，而對於  $x\text{NH}_3 = 0.8$  的火焰，火焰前沿分別位於 39.63 mm、38.94 mm 和 38.34 mm。

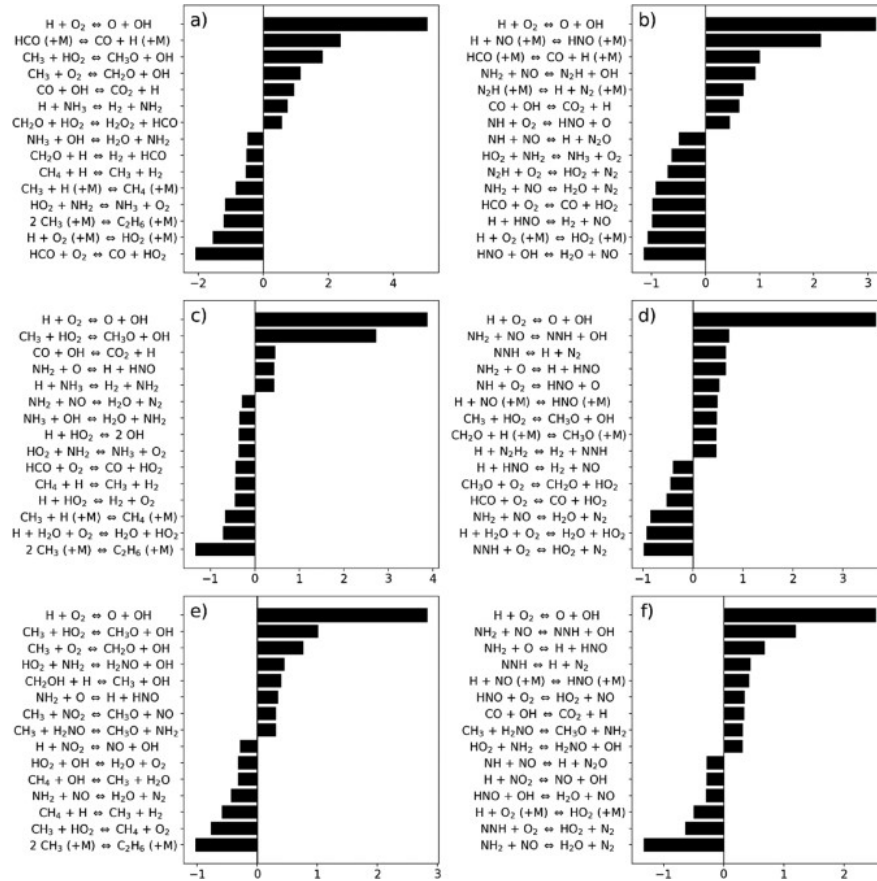


圖7  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣火焰中的 NO 敏感性，其中  $x\text{NH}_3 = 0.3$  在 (a), (c), (e)。  $x\text{NH}_3 = 0.8$  在 (b), (d), (f)；(a)和(b)採用 San Diego 機制；(c)和(d) 採用 Okafor 機制；(e)和(f) 採用 Tian 機制

$x\text{NH}_3 = 0.3$  火焰的靈敏度分析表明 NO 的形成與  $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_4$  化學之間存在很強的相關性。在所有三種機制中，對 NO 形成影響最大的反應是  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ ，這是一種與  $\text{H}_2/\text{O}_2$  子機制相關的放熱反應。這可能表明 NO 與溫度以及火焰中氧化自由基的豐度之間存在直接關係。也排在所有機制中，尤其是在 Okafor 機制，Tian 機制的反應是  $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ ，這對 NO 的形成非常關鍵，以及  $\text{CH}_4$  氧化的其他反應，例如  $\text{CH}_3$  自由基和  $\text{O}_2$  之間的反應（Okafor 機制除外）、 $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$ （僅限 San Diego 機制）和  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$ （僅限 Tian 機

制)。San Diego和Okafo等人的機制。表明，當與 OH 自由基反應時，CO 的破壞具有積極的影響。與其他機制不同，San Diego機制也表明與 HCO 形成有關的反應，但是，是唯一考慮含氮和含碳自由基之間的反應的機制，即對 NO 形成最重要的反應，即  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$  和  $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{NO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{NH}_2$ 。除了San Diego的機理，另一個重要的影響來自反應  $\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{HNO}$ ，與產生 HNO 的  $\text{NH}_3$  氧化有關，在火焰後期參與 NO 的產生。Tian的機制，也將  $\text{HO}_2$  和  $\text{NH}_2$  自由基之間的反應列為重要，而其他機制也將反應列為  $\text{H} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NH}_2$ 。此外，根據不同的機制，NO 的破壞對來自類似子機制的不同反應組很敏感。

與低  $\text{NH}_3$  含量的火焰類似，在  $x\text{NH}_3 = 0.8$  的火焰中，無論考慮何種機制，NO 的形成主要受反應  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$  的影響。HNO 的形成和破壞反應也對 NO 的生成以及 NH 和  $\text{NH}_2$  自由基與 O、OH 和  $\text{O}_2$  之間的反應產生積極影響。在這種情況下，NNH 似乎是另一個重要的中間物種，在三種機制中產生 NO 和其他反應性自由基。對於燃料混合物中  $\text{NH}_3$  含量較低的火焰，San Diego和Tian的機理也將涉及 HCO 破壞和 CO 轉化為  $\text{CO}_2$  的反應列為對 NO 形成有強烈影響，後者路徑也存在於機理中。在這種情況下，NNH 的形成和隨後的破壞也會對 NO 的形成產生積極影響，它是一種重要的中間物種。Okafor

機制，還考慮了與  $\text{CH}_4$  氧化相關的兩個反應，即  $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$  和  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} (+\text{M})$ ，揭示了  $\text{CH}_3\text{O}$  作為另一種重要的中間物質。此外，Tian的機制。還對反應  $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{NO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{NH}_2$  進行了排序，包括含氮和含碳自由基，也存在於火焰中， $\text{CH}_4$  含量較高。對此機制的較小貢獻也來自  $\text{HO}_2$  和  $\text{NH}_2$  自由基之間的反應。此外，NO 的破壞受其與  $\text{NH}_2$  和 NH 自由基以及  $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2 (+\text{M})$  的反應的影響很大，如前一種情況，但在這種情況下，它在與  $\text{H}_2$  反應時也會被破壞，OH 或  $\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{NNH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{N}_2$  反應是三種機制中對 NO 緩解最重要的反應之一。除了Tian的機理外，另一個非常重要的NO破壞反應是 $\text{HCO} + \text{O}_2$

$\rightleftharpoons \text{CO} + \text{HO}_2$ ，產生CO和半穩定的 $\text{HO}_2$ ，San Diego的機理也認為 $\text{HO}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{O}_2$ 反應對NO有負面影響，而Okafor的機理則認為是 $\text{HO}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{O}_2$ 反應。也將反應列為 $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ 。

圖8顯示 $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣火焰中的CO敏感性，其中  $x_{\text{NH}_3} = 0.3$ ，適用於 San Diego、Okafor和Tian 等人的機制。對於這種情況，San Diego機制的最大CO破壞率的位置為39.94 mm，Okafor等人的為39.31 mm和40.31 mm。值得注意的是，這些位置都位於最大NO生成率的位置之後，這表明它的形成可能會減輕由於氧分子競爭而導致的CO氧化，從而在廢氣中產生中等水平的CO。有趣的是，這種效應發生在數值模擬中，而不是在實驗中發生，在實驗中測量的CO水平非常低。這可



能表明了簡化模型在表示燃燒器的孔隙率、輻射和其他非理想特性的實際影響時的限制。

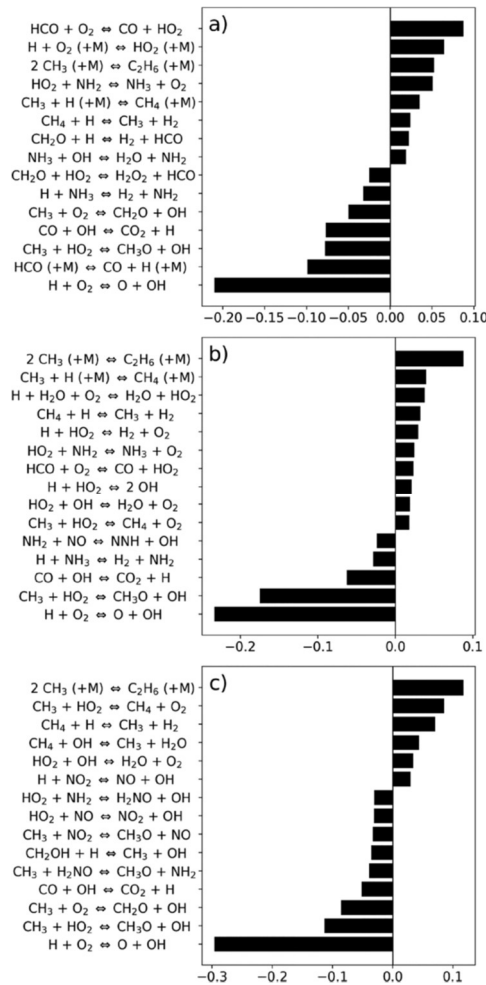


圖 8  $x\text{NH}_3 = 0.3$  時  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{空氣}$  火焰中的 CO 敏感性：(a) San Diego 機制，(b) Okafor 機制和 (c) Tian 機制

圖 9 顯示了  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{空氣}$  火焰中 NO 的 ROP，其中  $x\text{NH}_3 = 0.5$  和  $0.8$ ，適用於 San Diego、Okafor 和 Tian 等人的機制。對於  $x\text{NH}_3 = 0.5$  的火焰，NO 的 ROP 在 San Diego 機制的 20.00 mm 處達到最大值，對於 Okafor 機制，在 21.81 mm 處達到最

大值，Tian機制的 19.56 mm，而對於  $x\text{NH}_3 = 0.8$  的火焰，這些值分別為 32.38、31.69 和 30.69 mm。

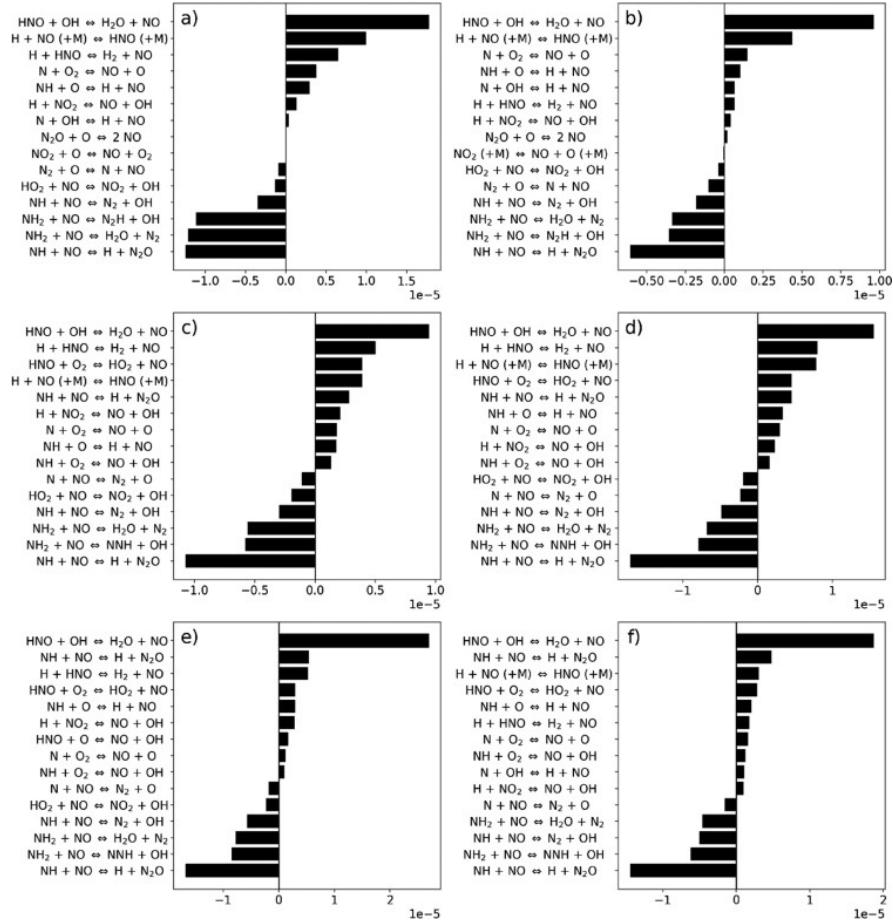


圖 9  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{空氣}$  火焰中 NO ( $\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) 的 ROP，其中  $x\text{NH}_3 = 0.3$  在 (a), (c), (e)。

$x\text{NH}_3 = 0.8$  在 (b), (d), (f)；(a) 和 (b) 採用 San Diego 機制；(c) 和 (d) 採用 Okafor 機制；(e) 和 (f) 採用 Tian 機制

圖 10 顯示了  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{空氣}$  火焰中的 NO 敏感性，其中  $x\text{NH}_3 = 0.5$  和 0.8，適用於 San Diego、Okafor 和 Tian 等人的機制。對於  $x\text{NH}_3 = 0.5$  的火焰，San Diego 機制的火焰前沿位於 16.00 mm，Okafor 機制的火焰前沿位於 18.75 mm，以及 Tian 機理的

16.75 mm，而對於  $x_{\text{NH}_3} = 0.8$  的火焰，火焰前沿分別位於 29.75、30.38 和 29.75 mm。

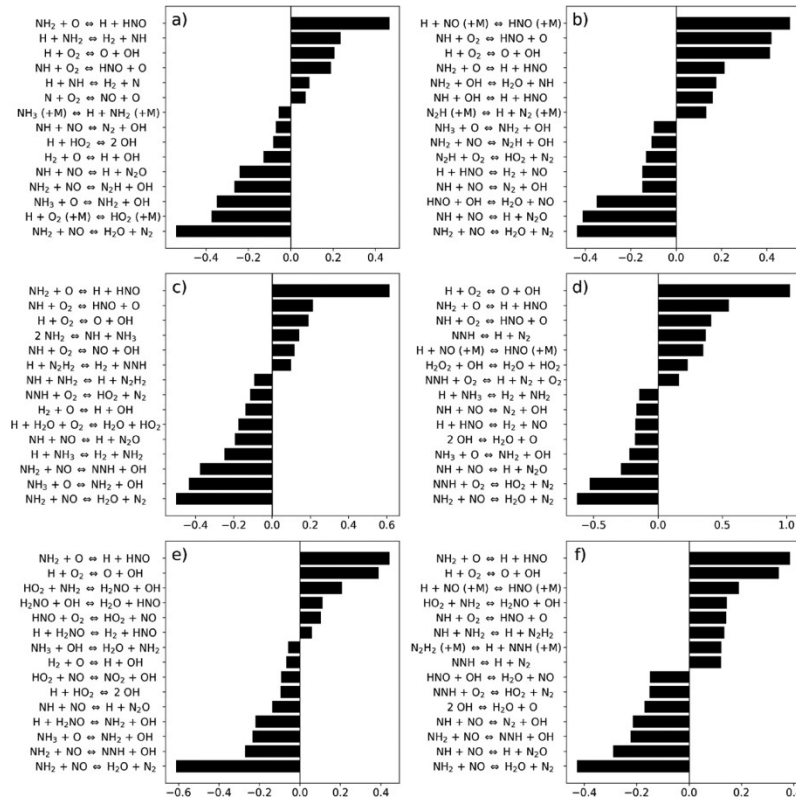


圖 10  $x_{\text{NH}_3} = 0.5$  在(a), (c), (e)； $x_{\text{NH}_3} = 0.8$  在(b), (d), (f) 時  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ /空氣火焰中的 NO 敏感性：(a 和 b)為San Diego機制；(c d)為Okafor機制；(e 和 f) 為 Tian機制

## 5. 結論

在多孔介質燃燒器中評估  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣和  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ /空氣混合物的預混火焰的特性，當量比為 0.8 時，燃料混合物中  $\text{NH}_3$  的莫耳分數不同。對廢氣中的  $\text{NO}_x$ 、CO 和  $\text{NH}_3$  濃度進行量化，以確定排放與燃料混合物中  $\text{NH}_3$  含量之間的關係。還測量了沿燃燒器軸的溫度，並使用三種詳細的化學動力學機制通過數值模擬來預

測  $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{NH}_3$  濃度。還進行了靈敏度和 ROP 分析以了解參與  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  形成和破壞的反應途徑。本研究的主要結論如下：

1. 所有  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  燃料混合物。對於  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣火焰， $\text{NO}_x$  在  $x\text{NH}_3 = 0.5$  附近達到峰值，而對於  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ /空氣火焰， $\text{NO}_x$  在  $x\text{NH}_3 = 0.5$  和  $0.8$  處達到最大值。
2.  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$ /空氣火焰的  $\text{CO}$  排放量非常低。然而，兩種燃料混合物在排氣中的  $\text{NH}_3$  濃度都表明  $\text{NH}_3$  燃燒不完全，特別是對於燃料混合物中高莫耳分數的  $\text{NH}_3$ 。
3. 動力學模擬合理地捕捉了實驗數據的趨勢，但三種機制高估了  $\text{NO}_x$  和  $\text{CO}$  數據。此外，與測量不同，這三種機制預測  $\text{NH}_3$  的完全氧化。差異可能歸因於動力學機制和燃燒器建模。
4. ROP 分析表明  $\text{HNO}$  途徑是  $\text{NO}$  形成中最重要的途徑，而對於兩種類型的混合物，其破壞主要受  $\text{NH}$ 、 $\text{NH}_2$  和較少程度的  $\text{N}$  自由基豐度的影響。對於敏感性分析， $\text{NO}$  的形成主要受  $\text{H}_2$  氧化途徑、控制溫度和  $\text{OH}$  和  $\text{O}$  自由基的豐度以及  $\text{HNO}$  化學的影響。對於  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物， $\text{CH}_4$  氧化競爭含氧自由基，這對  $\text{NO}$  的形成和破壞有很大影響。隨著  $\text{NO}$  與含氮自由基之間的反應，火焰穩定過程也有助於破壞  $\text{NO}$ 。對於  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合物， $\text{H}_2$  化學在  $\text{NO}$  形成中失去重要性， $\text{NO}$  對  $\text{NH}$  和  $\text{NH}_2$  的氧化以及隨後的反應更敏感。
5. 如在  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  燃料混合物的  $\text{CO}$  敏感性分析中觀察到的， $\text{CO}$  的形成和破壞受  $\text{NH}_3$  化學的影響，更具體地說，受  $\text{NO}$  的形成和破壞的影響。這種關係是對稱的，因為這些混合物中  $\text{NO}$  的形成和破壞也取決於  $\text{CH}_4$  的化學性質。
6.  $\text{NO}$  緩解的可能途徑似乎與  $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}$  和  $\text{N}$  自由基的豐度有關，這意味著富含燃料的混合物可能能夠通過選擇性非催化還原過程來做到這一點。