

# 正庚烷掺混氨/甲醇混合燃料的自燃特性研究

李兴奇<sup>1</sup>, 阙锦浩<sup>1</sup>, 宋涓霞<sup>1</sup>, 王自鑫<sup>1</sup>, 冯立岩\*  
(1. 大连理工大学 能源与动力工程学院, 大连市 116024)

## Study on Auto-ignition Characteristics of N-heptane Addition on the Ammonia/Methanol Mixed Fuel

LI Xing-qi<sup>1</sup>, QUE Jin-hao<sup>1</sup>, SONG Mei-jia<sup>1</sup>, WANG Zi-xin<sup>1</sup>, FENG Li-yan\*

(1. School of Energy and Power, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** A rapid compression machine has been applied to measure the auto-ignition characteristics of less n-heptane (2% molar basis) addition to the ammonia/methanol mixed fuel covering temperatures between 790-1112K, pressures of 1.5 and 3.05MPa, equivalence ratios of 0.5, 1.0 and 2.0, and methanol content of 0-98%. The measurements show that the ignition delay time (IDT) is a complex function of fuel component ratio and stoichiometry. For the 1% CH<sub>3</sub>OH mixture, the IDT is shortest with stoichiometric. When the methanol content increase, the IDTs decrease monotonically with an increase of equivalence ratios. In addition, a detailed mechanism has been modified to improve the predictive performance of the experimental mixture. The chemical reaction kinetic analysis shows that methanol and ammonia have a greater influence on the combustion reactions than n-heptane. And the dehydrogenation reactions of both compete for key radicals such as HO<sub>2</sub>, which inhibit the oxidation process of the system. The extraction of H from methanol by HO<sub>2</sub> to produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is relatively sensitive reaction to promote combustion.

**摘要:** 采用快速压缩机在 790-1112K, 1.5-3.05MPa 工况下开展了较少正庚烷 (2% 摩尔分数) 引燃氨/甲醇混合燃料的自燃特性研究, 甲醇含量为 0-98%, 当量比为 0.5、1.0 和 2.0。结果表明, 滞燃期 (IDT) 受到燃料混合比例和当量比的综合影响, 浓度为 5% 的甲醇混合燃料, 当量比为 1 时 IDT 最短, 随着甲醇含量升高, IDT 随当量比的增大而缩短。此外, 修改了 Dong 等人的机理, 提高了对实验混合物的预测性能。化学反应动力学分析表明, 甲醇与氨对于燃烧反应的影响更大, 二者的脱氢反应存在 HO<sub>2</sub> 等关键自由基的竞争关系从而抑制系统氧化过程。HO<sub>2</sub> 从甲醇中提取 H 生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应敏感性系数很高, 是促进燃烧的重要反应。

**关键词:** 快速压缩机; 氨气; 甲醇; 正庚烷; 化学动力学

**Key words:** rapid compression machine; ammonia; methanol; n-heptane; chemical kinetics

中图分类号: TK421+.24 文献标识码: A

## 0 概述

为了减少温室气体排放, 国际海事组织 (IMO) 2018 年提出了减少温室气体 (GHG) 排放初步战略<sup>[1]</sup>。氨是目前世界上合成最多的单一化合物之一<sup>[2]</sup>, 作为一种无碳燃料已引起人们的广泛关注。氨可以由太阳能, 风能等可再生能源生产, 在低压室温下

可以液态储存<sup>[3]</sup>。此外, 氨的氢密度是液氢的 1.77 倍, 是标准压缩氢气的 800 倍<sup>[4]</sup>。然而, 由于氨较低的燃烧速度和较高的着火温度<sup>[5]</sup>, 使用纯氨作为燃料不是一种好的选择。

为了提高燃烧和排放特性, 研究人员将氨与其他高反应活性的燃料混合。Reiter<sup>[6]</sup>和 Grannell<sup>[7]</sup>等人为了提高发动机燃烧和排放性能, 将氨与柴油、

收稿日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金 (52071061); 国家重点研发计划项目 (2019YFE0196100); 中央高校基本科研业务费 (DUT22GJ202)

作者简介: 李兴奇 (1997-), 男, 硕士生, 主要研究方向为氨燃烧, E-mail: 15640976126@163.com, Tel: 13775376126;

冯立岩 (联系人), E-mail: fengli@dlut.edu.cn.

汽油混合以找到合适的压缩比和燃料混合比例。Yousefi 等人<sup>[8]</sup>通过耦合 Otomo 氨子机理<sup>[9]</sup>和 Frassoldati 柴油子机理<sup>[10]</sup>，建立了氨/柴油混合机理，可以准确预测氨、柴油双燃料发动机燃烧开始前的气缸压力、点火时间和峰值压力。Ryu 等人<sup>[11]</sup>研究了氨/二甲醚混合燃料压燃机的性能，发现随着氨的增加，发动机的循环间变动和排放性能变差。Dai 等人<sup>[12]</sup>通过快压机(RCM)实验研究了氨在 2%和 5%二甲醚混合比例下的滞燃期，建立了氨/二甲醚化学反应机理。Han 等人<sup>[13]</sup>采用热流密度法测量了 NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>、CO 和 CH<sub>4</sub> 混合的层流燃烧速度(LBVs)。Tian 等人<sup>[14]</sup>测量了氨/甲烷混合燃料预混火焰中形成的中间物质和产物，提出了一个详细化学反应动力学模型。He 等人<sup>[15]</sup>利用快压机研究了氨、氢混合物在较低温度下的自燃特性。Meng 等人<sup>[16]</sup>建立了氨/氢混合燃料的简化机理，包含 NO 的生成和还原过程。

近年来，研究人员对于纯氨和氨燃料混合物的燃烧特性进行了大量的基础研究，Valera-Hatem 等人<sup>[17]</sup>对氨作为一种替代燃料进行了综述，总结了氨燃料混合物的滞燃期和 LBVs 的实验工作。然而，到目前为止，对于氨与醇类混合燃料的研究很少。甲醇是一种绿色可再生能源，具有燃烧清洁、储运方便、抗爆性好等优点<sup>[18]</sup>。Aiemma 等人<sup>[19]</sup>发现，醇类可以在很宽的当量比和温度范围内作为燃料，且 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放量很低。Vancoillie 等人<sup>[20]</sup>证明甲醇效率可以达到 42%，且排放水平不高于汽油发动机。因此，氨与甲醇的结合是一个很有前途的研究方向。Wang 等人<sup>[21]</sup>采用热流密度法测量了大气压时不同当量比(0.7-1.8)和混合比例的氨、甲醇和空气混合物的 LBVs。Xu 等人<sup>[22]</sup>利用 Wang 等人<sup>[21]</sup>测量的数据对 7 种化学反应机理进行了评估，选择将 NUI Galway 的甲醇子机理<sup>[23]</sup>和 Otomo 氨子机理<sup>[9]</sup>结合建立 DNO-NH<sub>3</sub> 机理<sup>[22]</sup>，该机理可以准确预测所有条件下氨/甲醇混合物的 LBVs。Li 等人<sup>[24]</sup>在压力为 2Mpa 和 4Mpa，当量比为 0.5、1.0 和 2.0，温度为 845-1100K 的工况下，利用快压机测量了氨/甲醇混合燃料的滞燃期，并再此基础上建立了详细的氨/甲醇化学反应动力学机理，其中包含氨和甲醇的交叉反应，能够准确预测混合物的点火行为。之后，Li 等人<sup>[25]</sup>利用激波管测量了氨/甲醇混合燃料在高温低压工况下不同当量比时的滞燃期。需要注意的是，氨的着火温度高达 930K，甲醇的着火温度也为 740K，二者都难以自燃，这一问题在发动机中

可以采用火花塞点燃或微量喷射柴油引燃<sup>[26]</sup>的方式解决。目前对于氨掺混正庚烷的实验较少，Yu 等人<sup>[27]</sup>利用快压机测量了氨/正庚烷混合燃料的滞燃期，并根据测量结果建立了反应机理，然而此机理对滞燃期的预测存在偏差。Dong 等人<sup>[28]</sup>使用激波管测量了氨/正庚烷混合燃料的滞燃期，提出了氨/正庚烷混合物的详细反应机理，其中包含氨与正庚烷的一些交叉反应，能够比较准确的预测混合物的滞燃期及 LBVs。相对于氨与高碳化合物之间的交叉反应，研究人员对于甲醇/正庚烷混合物燃烧的研究更加充分。Li 等人<sup>[29]</sup>应用激波管进行了高温低压条件下甲醇/正庚烷混合燃料自然特性的研究，发现结果与双燃料机低温高压工况相差较大。Wu 等人<sup>[30]</sup>利用激波管、快压机和定容弹进行了甲醇/正庚烷混合燃料滞燃期和层流火焰速度的测量，为机理的验证提供了大量数据支持。

为发展微喷柴油引燃氨/甲醇混合燃料的发动机，本研究用少量正庚烷作为反应促进剂引燃混合物，在快压机中测量了混合物的滞燃期，压力为 1.5-3.05MPa，温度为 790-1112K，当量比为 0.5-2.0。并做了几组相应的对比实验，以供参考。在 Dong 模型<sup>[28]</sup>的基础上参考 Li 模型<sup>[24]</sup>添加了氨与甲醇的交叉反应，提高了对混合物滞燃期的预测性能，并通过化学反应动力学分析对混合物点火过程有了更深入的了解。

## 1 试验与模拟方法

### 1.1 快速压缩机

自燃特性实验在大连理工大学研制的快压机中进行。快压机可以提供定容燃烧环境，模拟内燃机的压缩过程，Gong<sup>[31]</sup>、Wang<sup>[32]</sup>等人介绍了该装置的具体参数。快速压缩机试验台由驱动系统、液压系统、燃烧系统、配气系统和数据采集系统五个部分组成。试验台由高压气缸驱动、机械制动，形成类似绝热压缩的环境，这个过程约 23ms。实验时，通过控制混气罐阀门得到初始压力  $p_0$ ，具体数据由数字压力表(最小刻度 0.01kPa)测得；通过燃烧缸外缠加热带并包上石英棉保温得到初始温度  $T_0$ ；压缩过程中缸内压力数据由气缸压力传感器(AVL GH14DK)、电荷放大器(AVL 2P2x)、NI 采集设备(CRIO-9042)采集。上止点温度  $T_c$  和上止点压力  $p_c$  定义为压缩终点时的温度和压力。其中， $p_c$  可通过处理缸压数据得到，而  $T_c$  只能通过“绝热核”假

说<sup>[33]</sup>计算得到, 即:

$$\int_{T_0}^{T_c} \frac{\gamma(T)}{\gamma(T)-1} \frac{dT}{T} = \ln\left(\frac{p_c}{p_0}\right) \quad (1)$$

其中  $\gamma(T)$  为燃烧混合物的比热比, 受温度影响。当改变  $p_0$ 、 $T_0$  或压缩比时,  $p_c$  和  $T_c$  也会随之变化。

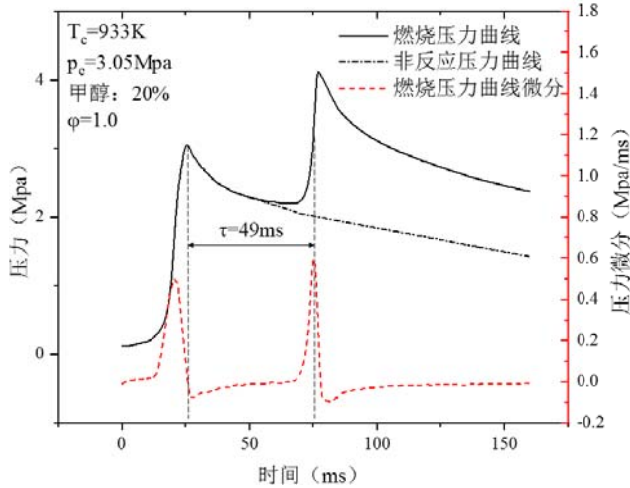


图1 滞燃期定义

图1是典型的快压机压力时间曲线。其中, 黑色曲线是燃料燃烧过程的压力曲线; 红色虚线是它对时间的导数; 点划线是为了模拟上止点后热损失的非反应压力曲线, 即将混合物中氧气替换为氮气。将滞燃期定义为压缩上止点时刻到压力对时间导数

峰值对应时刻之间的时间间隔<sup>[34]</sup>。

## 1.2 混合气制备

已知氨气可以吸附在储气罐壁上, 配气和实验前应对混气罐壁和燃烧缸壁进行钝化。He 等人<sup>[15]</sup>对钝化过程做了介绍, 将纯氨通入混气罐和燃烧缸十分钟再抽真空, 使配气前壁面与氨达到吸附-解吸平衡状态。

配气前, 需要先将 20L 的 304 不锈钢混气罐加热到初始温度, 再根据道尔顿分压定律将各组分加入混气罐中, 为防止甲醇和正庚烷冷凝, 其分压力应分别低于初始温度下饱和蒸气压的三分之一。实验用氨气、氧气、氮气、氩气的纯度均为 99.99%。为确保均匀性, 制备混合气之后需静置 12h 再投入使用。具体的混合物配比和实验工况如表 1 所示, 在当量比 (实际燃料/氧气) 为 0.5、1.0 和 2.0 的条件下, 保证氩气含量为 85%, 进行广泛燃料比例的实验研究, 设定甲醇的摩尔占比为 0%、5%、10%、20%、50%、98%, 正庚烷的摩尔占比为 0%、2%、10%,  $T_c$  为 790-1112K,  $p_c$  为 1.5-3.05Mpa。

混合气充分混合后, 先将燃烧缸抽真空, 再将混合气充入到计算好的  $p_0$ 。通过电动液压泵建立高油压, 使活塞固定在下止点, 待电动蝶阀完全开启后, 利用电磁阀关闭油泵, 活塞在驱动压力下进行压缩, 形成定容燃烧。

表1 混合物配比

序号	CH <sub>3</sub> OH/燃料 (摩尔分数)	nC <sub>7</sub> H <sub>16</sub> /燃料 (摩尔分数)	NH <sub>3</sub> /燃料 (摩尔分数)	当量比 ( $\phi$ )	上止点压力 (MPa)	上止点温度 (K)
1	0	0.02	0.98	1	1.5,3.05	990-1112
2	0.05	0.02	0.93	0.5	1.5,3.05	918-1069
3	0.05	0.02	0.93	1	1.5,3.05	923-1086
4	0.05	0.02	0.93	2	1.5,3.05	942-1075
5	0.1	0.02	0.88	0.5	1.5,3.05	945-1035
6	0.1	0.02	0.88	1	1.5,3.05	931-1036
7	0.1	0.02	0.88	2	1.5,3.05	929-1012
8	0.2	0.02	0.78	0.5	1.5,3.05	942-1010
9	0.2	0.02	0.78	1	1.5,3.05	920-988
10	0.2	0.02	0.78	2	1.5,3.05	914-978
11	0.5	0.02	0.48	1	1.5,3.05	903-948
12	0.98	0.02	0	1	1.5,3.05	898-944
13	0.05	0.1	0.85	1	1.5,3.05	790-967
14	0.05	0	0.95	1	3.05	1006-1079
15	0.1	0	0.9	1	1.5,3.05	966-1064
16	0.2	0	0.8	1	1.5,3.05	923-974
17	0.5	0	0.5	1	1.5,3.05	913-950

### 1.3 实验验证和动力学模型

为了验证试验的可靠性,对氨正庚烷(混合物1)和氨甲醇(混合物16)燃烧滞燃期进行验证,采用CHEMKIN-PRO中的零维绝热反应器进行机理验证。

本文采用等效容积法<sup>[35]</sup>计算滞燃期,即利用非反应性实验中得到的体积迹线,将上止点后的热损失所带来的压力下降等效成容积的变化。机理选择氨正庚烷反应的Dong机理<sup>[28]</sup>和氨甲醇反应的Li机理<sup>[24]</sup>。将混合物滞燃期数据与模拟结果进行比较,如图2所示,结果较为吻合,体现了实验的可靠性。

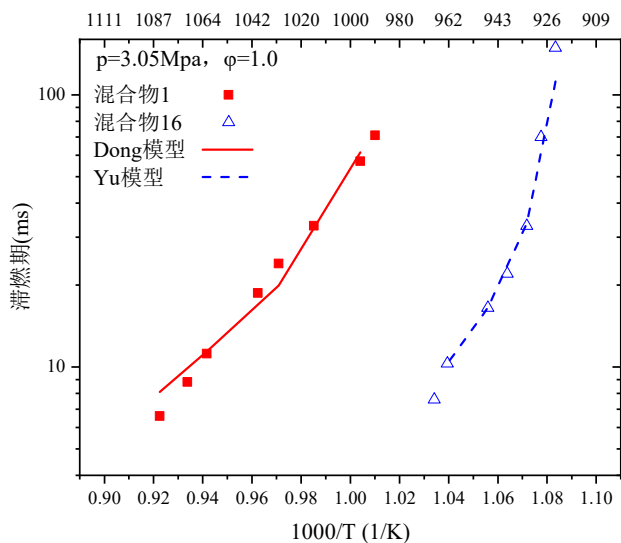


图2 可靠性验证

表2 化学动力学模型介绍

名称	年份	物种数	基元反应数
Dong 模型	2022	2854	11790
Yu 模型	2020	1376	6499

本研究选择了2个近年来发表的氨/正庚烷燃烧模型,将模型预测结果与实验结果进行对比,模型基本信息如表2所示。两种模型均不能很好的预测滞燃期。

研究发现,Yu机理缺少氨的交叉反应;而Dong机理只包含氨和正庚烷的交叉反应,而没有氨和甲醇的反应。为了更符合实验结果,选择将Dong机理耦合Li机理的一部分氨与甲醇的交叉反应,得到新机理。耦合的一些关键反应如表3所示,其中最重要的反应是氨基从甲醇中提取氢原子。 $\text{NH}_2$ 自由基可以从OH端(R1793)或 $\text{CH}_3$ 端(R1794)提取

氢。图3为三种模型与实验值的对比。

表3 氨和甲醇的关键反应

序号	反应	A/ $\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$	n	$E_a/$ cal/mol
R1793	$\text{NH}_2+\text{CH}_3\text{OH}=\text{NH}_3+\text{CH}_3\text{O}$	1.05E01	3.34	3984
R1794	$\text{NH}_2+\text{CH}_3\text{OH}=\text{NH}_3+\text{CH}_2\text{OH}$	3.57R00	3.48	5136
R1795	$\text{NH}_2+\text{CH}_3\text{OH}=\text{NH}_2\text{OH}+\text{CH}_3$	1.90E34	-6.34	67678
R1796	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{NH}_2=\text{NH}_3+\text{CH}_2\text{O}$	1.30E06	1.94	1150
R1799	$\text{CH}_3\text{O}+\text{NH}_2=\text{NH}_3+\text{CH}_2\text{O}$	3.30E06	1.94	-1150

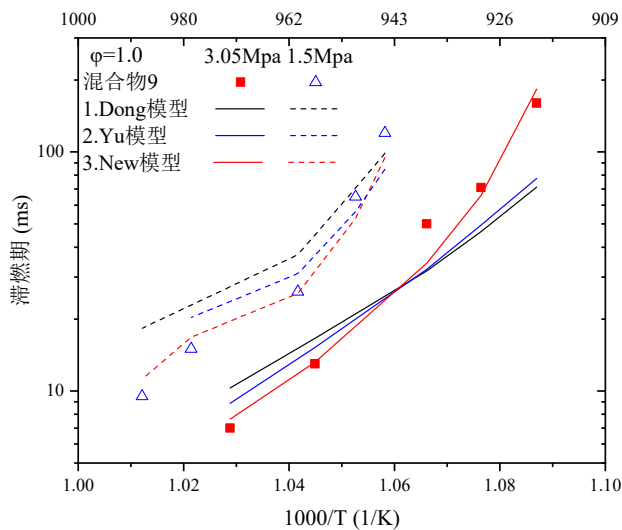


图3 滞燃期数据与模型验证

## 2 结果及讨论

### 2.1 实验结果

#### 2.1.1 正庚烷的添加对滞燃期的影响

已知氨和甲醇的着火温度很高,故采用正庚烷引燃是一个有效的解决办法。在当量比为1,  $p_c$ 为3.05MPa,甲醇摩尔分数占燃料10%的工况下,加入2%的正庚烷引燃混合燃料会使上止点温度下降33K,且峰值压力更高。

在当量比为1,上止点压力为3.05MPa时,滞燃期随甲醇和正庚烷摩尔比例的变化情况如图4所示。从图中可以看出,正庚烷的增加会显著降低滞燃期,这种效果在甲醇摩尔比为5%时最为明显,正庚烷的添加可以使着火温度下降约50K。随着甲醇含量的增加,这种促进作用会越来越弱。

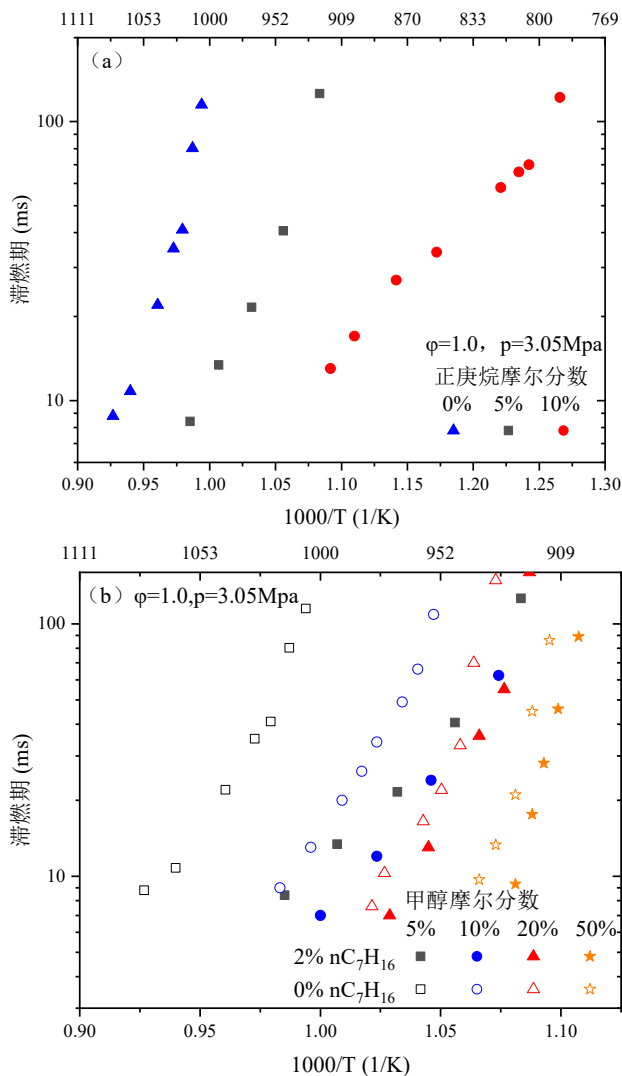


图4 不同正庚烷、甲醇，摩尔比下的滞燃期

### 2.1.2 甲醇含量与压力对滞燃期的影响

图5表示了当量比为1，压力分别为1.5、3.05Mpa下，甲醇含量对滞燃期的影响。在两种压力下，混合燃料中甲醇的摩尔分数为0-98%，随着混合气中甲醇比例的增加，系统的反应活性增大，滞燃期缩短。在3.05Mpa时，仅仅5%的甲醇添加会使着火温度降低约90K。但随着甲醇的增多，这种对反应活性的促进作用越来越小。3.05Mpa时，含有50%和98%甲醇的混合燃料，着火温度相差小于15K。

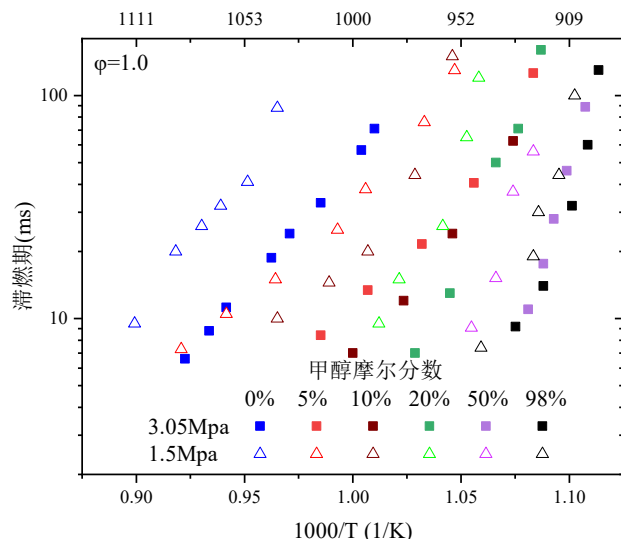


图5 不同压力与甲醇含量下的滞燃期

压力升高可以显著缩短滞燃期，这是因为分子之间的碰撞频率会随着压力升高而增大，从而加速反应。但随着甲醇含量的增加，压力对滞燃期的影响不再占主导地位，这种加速效果逐渐减弱。

### 2.1.3 当量比对滞燃期的影响

在图6中，将3种不同甲醇含量混合物滞燃期的测量结果与使用机理模拟的结果进行了比较。如图6a所示，对于含有5%甲醇的混合燃料，当量比对滞燃期的影响较小，高压时化学计量比条件下的滞燃期最短，低压时富燃情况下滞燃期最长。对比发现，在Dai<sup>[36]</sup>和He<sup>[15]</sup>等人对纯氨燃料的研究中有类似的变化规律。这表明主导点火过程的是NH<sub>3</sub>相关的反应。在甲醇含量为10%的混合燃料中，滞燃期在1.5Mpa和3.05Mpa时对于当量比的依赖性略有不同。如图6b所示，在相对高温低压的环境时，滞燃期随当量比的增大而缩短；而在相对低温高压的条件下，化学计量比和富燃时混合物的滞燃期非常接近，说明相对于6a条件下，甲醇对燃烧的促进增强，即氨对滞燃期的影响在变弱。如图6c所示，对于含有20%甲醇的混合燃料，两种压力下，滞燃期都随着当量比的增加单调减小。这意味着燃料含量越高，反应性越强。这与Burke等人<sup>[23]</sup>得到的甲醇点火规律相同。

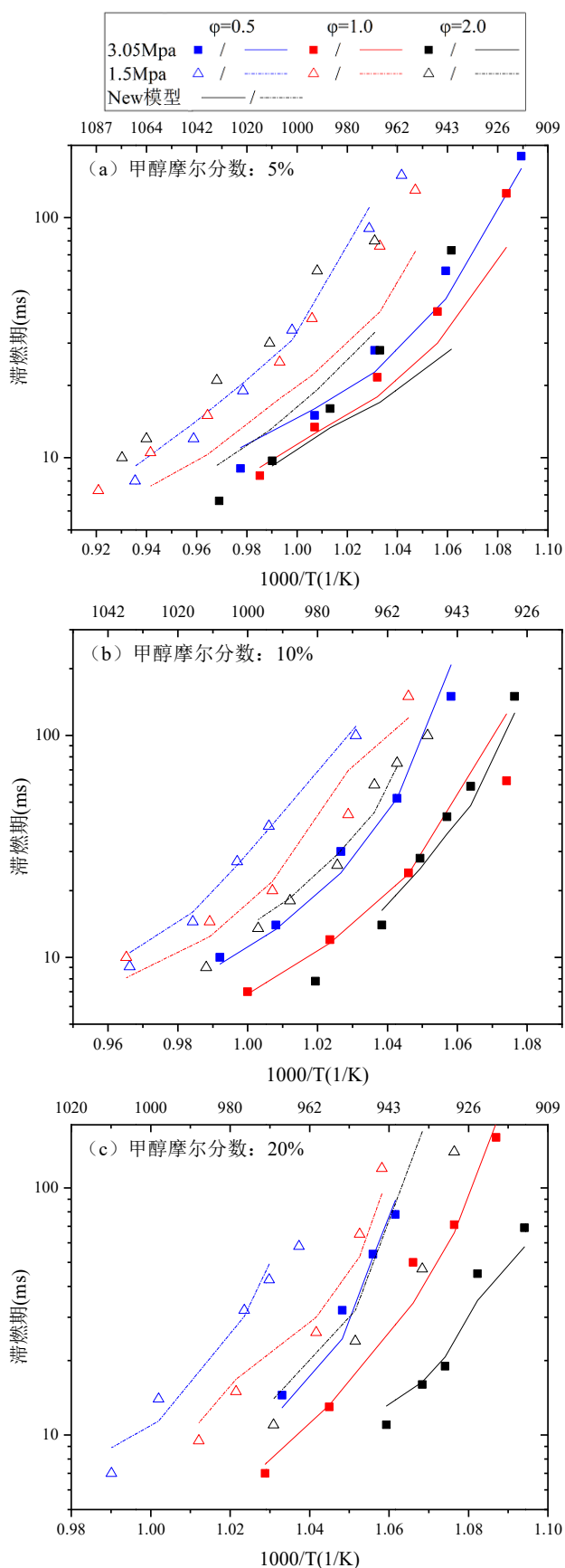


图6 不同当量比下滞燃期的实验值和模拟值

## 2.2 数值模拟结果

### 2.2.1 化学动力学分析

为进一步探究混合气自燃特性,通过模拟得到两种混合比下氨、甲醇、正庚烷以及一些关键自由基与基团的摩尔浓度随时间的变化规律,从而探究燃料的消耗过程及影响因素。图7是950K、3.05MPa条件下各自由基与物质的浓度变化及温度变化。如图7a所示,混合物9在此工况下的反应由正庚烷氧化驱动,之后依次是甲醇和氨开始氧化。正庚烷和甲醇在燃烧前几乎全部消耗,  $H_2O_2$ 、 $HO_2$ 、 $CH_2O$ 浓度也在燃烧前达到峰值。而氨反应很慢,直到燃烧时才开始大量消耗。当甲醇含量减少时,如图7b所示,混合物3在此工况下滞燃期更长,燃料的反应速率减慢,  $H_2O_2$ 、 $HO_2$ 、 $CH_2O$ 的生成急剧变少,可以推断正庚烷和甲醇对氧化反应的影响减弱,此时反应特性由氨主导。

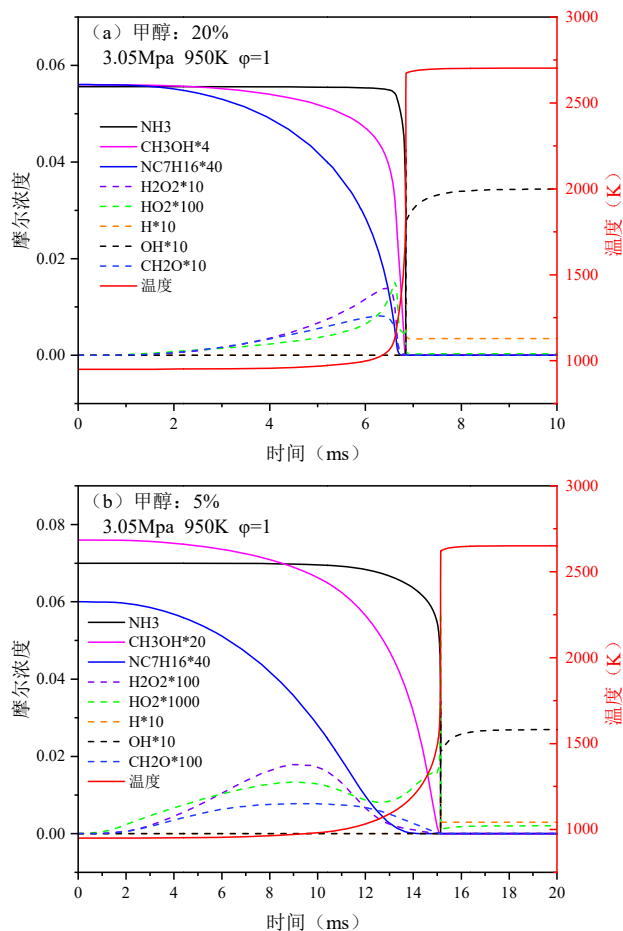


图7 摩尔浓度及温度变化情况

### 2.2.2 反应速率与敏感性分析

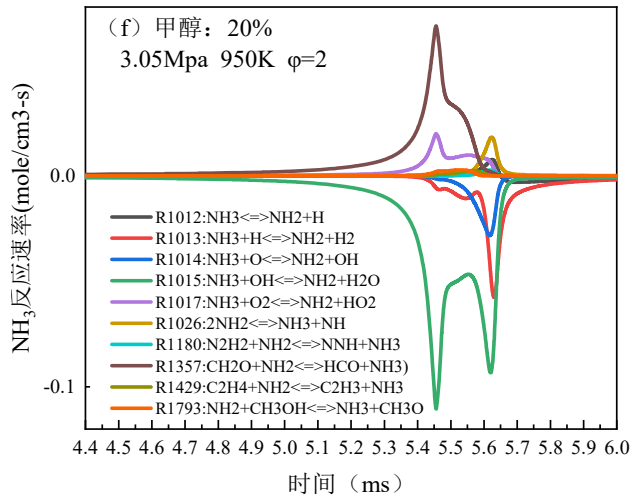
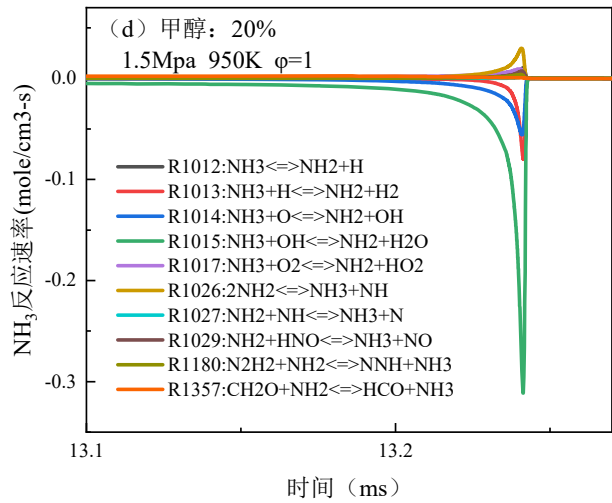
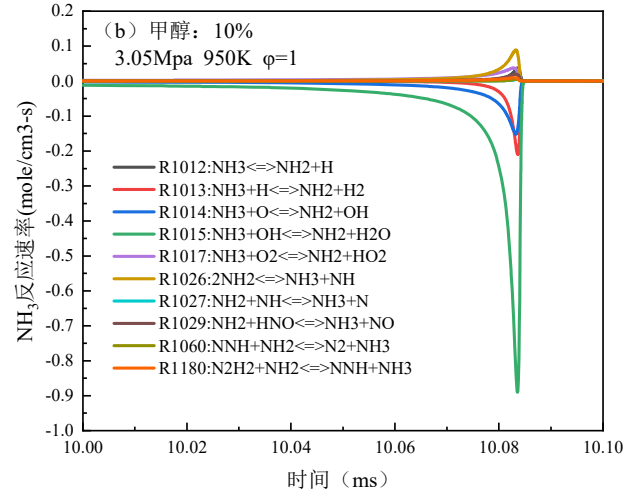
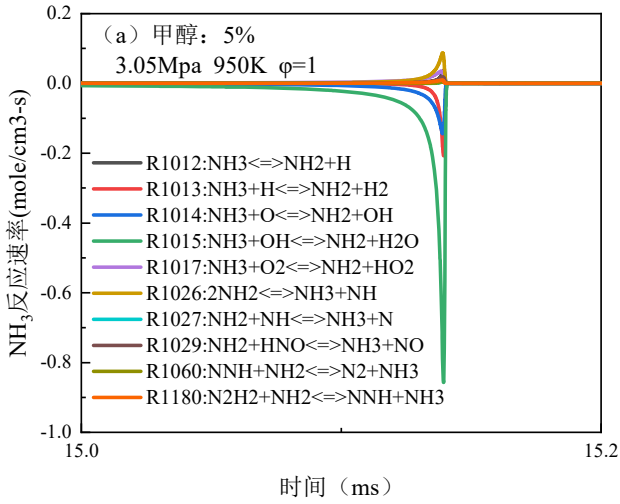
为了探究混合物燃烧的关键反应,对其进行反应速率与敏感性分析。反应速率分析表示影响各组分生成或消耗最大的化学反应的反应速率随时间的变化情况。反应速率的正负表示物质的生成和消耗。

敏感性系数是反映化学反应对燃烧影响的系数，定义为：

$$S_i = \frac{\tau(2k_i) - \tau(0.5k_i)}{1.5\tau(k_i)} \quad (2)$$

其中， $S_i$  为第  $i$  个反应的敏感性系数， $\tau$  为当

前反应速率下的滞燃期计算值， $k_i$  为第  $i$  个反应的反应速率。各反应与机理中的反应序号对应。敏感性系数的正负表示降低和提高反应活性，即延迟和缩短滞燃期。





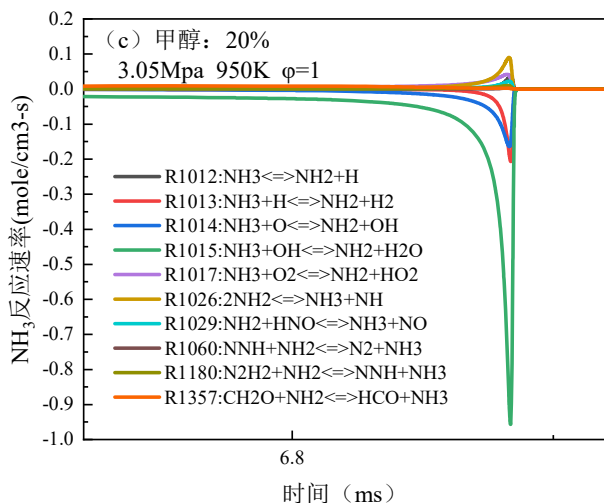
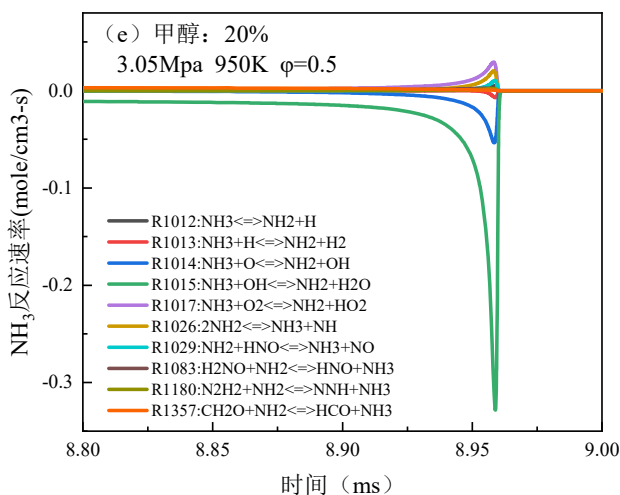
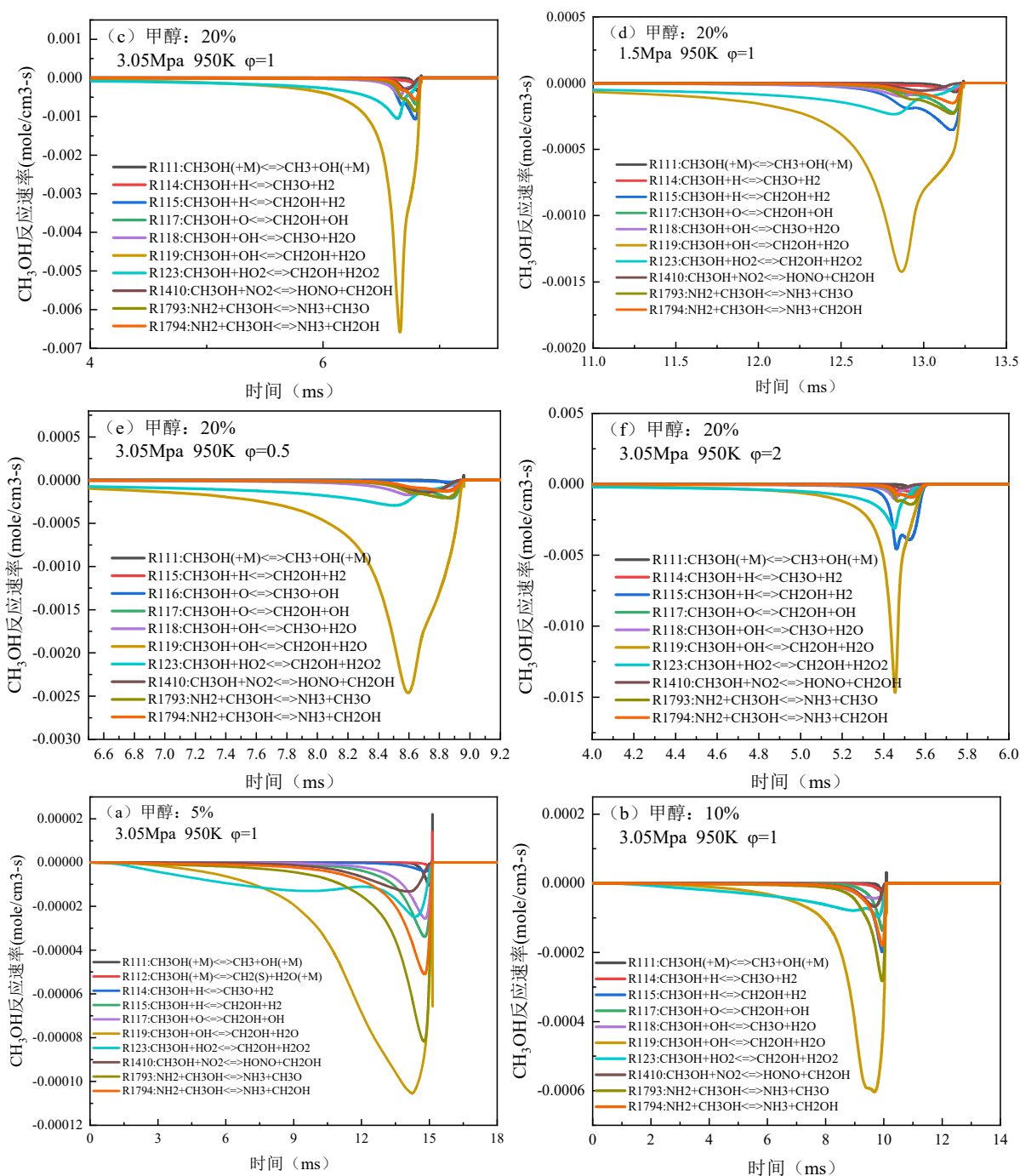
图 8  $\text{NH}_3$  的反应速率变化情况

图 8-10 为不同工况下氨、甲醇和正庚烷的反应速率变化情况。如图 8 所示，在不同的压力、当量比和甲醇含量下，氨氧化过程的主要反应都是  $\text{NH}_3$  的脱氢反应。其中，OH 基的脱氢反应 (R1015) 所占比例最高，这一反应是强放热反应，可以促进着火过程。但从混合燃料总体看，R1015 是竞争 OH

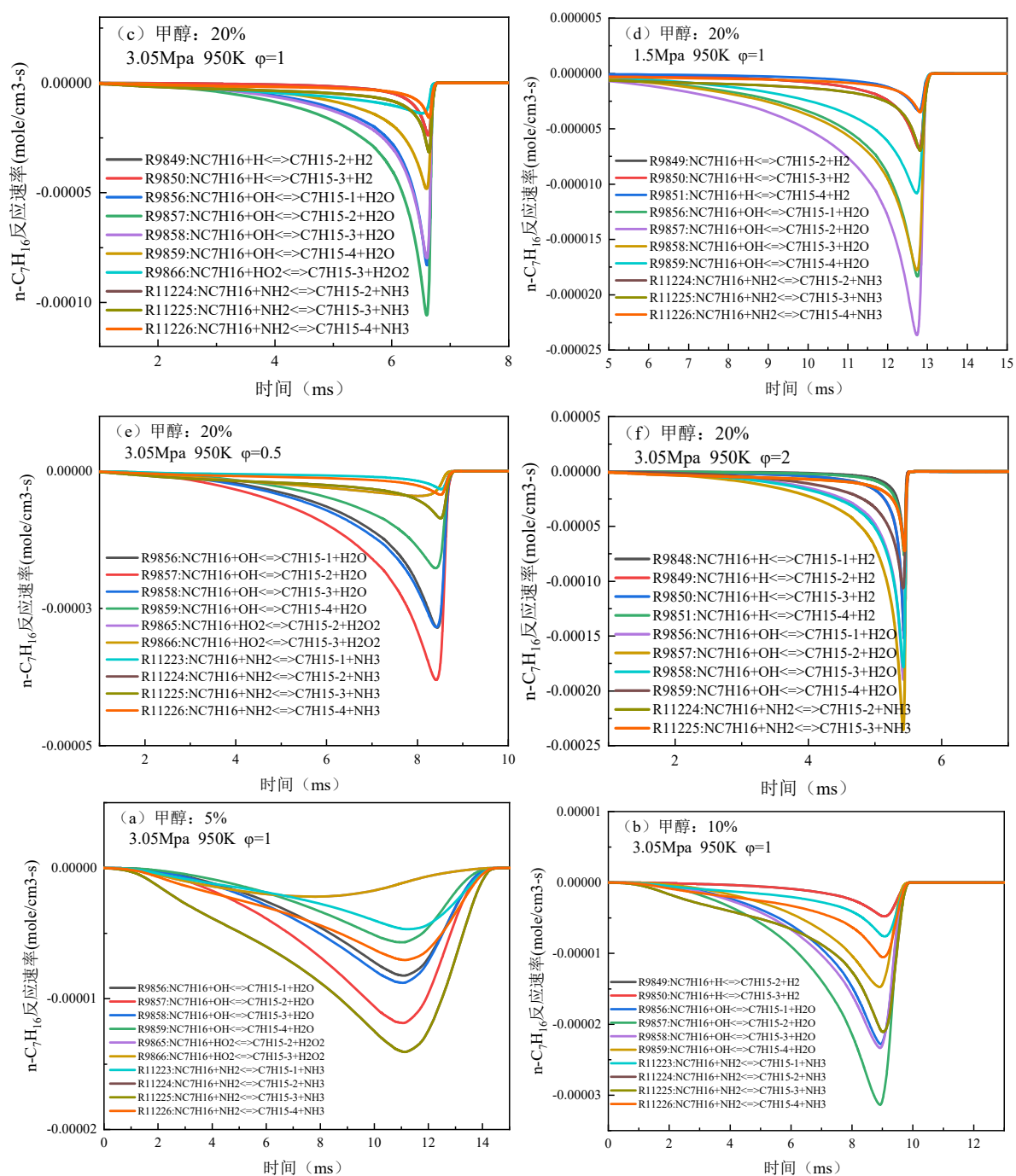
的主要反应，对于混合物整体的氧化反应具有抑制作用。因此，氨的增多会消耗更多的 H、OH 等关键自由基，降低甲醇和正庚烷的反应速率，抑制燃烧。由图 8f 可知，随着当量比的增加，R1357 反应生成氨的反应速率相对较大，因此氨在反应初期消耗相对较慢。随后 H 和 OH 自由基的脱氢反应 (R1013、R1015) 一直持续消耗氨。



图9 CH<sub>3</sub>OH的反应速率变化情况

如图 9 所示，当甲醇含量较低时，甲醇主要由 OH 和 NH<sub>2</sub> 自由基消耗（R119、R1793、R1794）。随着甲醇含量的增加，反应速率增加，氨基（NH<sub>2</sub>）的对甲醇消耗的影响逐渐减弱，而 H 自由基的脱氢反应（R114、R115）速率逐渐升高，但 OH 自由基

在甲醇的消耗反应中一直起关键作用。由 9c 和 9d 可知，压力的降低会使反应速率显著降低，但对变化趋势影响不大。根据 9c、9e 和 9f，当量比的增加也会增大反应速率，同时，H 和 HO<sub>2</sub> 脱氢反应（R115、R123）的比例也会增加。

图 10 n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 的反应速率变化情况

如图 10 所示, 正庚烷反应速率的变化规律与甲醇类似, 对比 10a、10b、10c 发现, 随着甲醇含量的增加,  $\text{NH}_2$  脱氢反应(R11223、R11224、R11225、R11226)的占比减少, 而 H 自由基脱氢反应(R9848、R9849、R9850、R9851)的占比增加。而 OH 的脱氢反应(R9856、R9857、R9858、R9859)依然是正庚烷消耗反应中占比最高的反应。由 10c、10e、10f 可知, 稀燃时  $\text{HO}_2$  消耗了一部分正庚烷, 随着当量比的增加, 该自由基的影响变小。

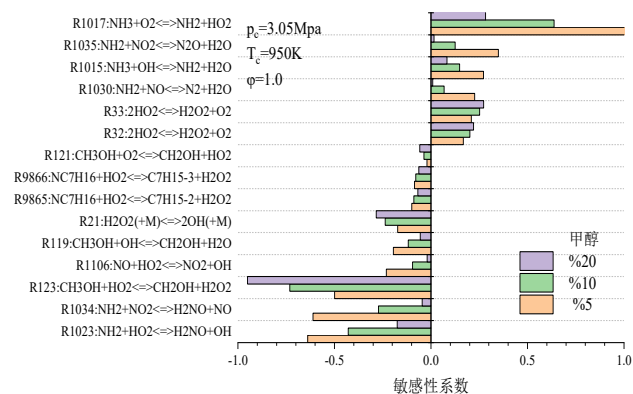


图 11 不同配比混合物的敏感性系数

图 11 列出了 950K、3.05MPa 时, 不同混合物配比下最敏感的几个基本反应。总的来说, 甲醇与氨对于燃烧反应的影响更大, 不同甲醇摩尔分数的混合物在点火过程中有不同的关键反应。对于低甲醇量的混合物, 氨化学占主导地位, 反应 R1017 最敏感。虽然  $\text{O}_2$  和 OH 从  $\text{NH}_3$  中提取 H 的反应(R1015、R1017)有促进点火的作用, 但这些反应通道与从甲醇中提取 H 的反应存在竞争关系, 综合来说抑制了燃烧过程。随着甲醇含量的升高, 这些反应对燃烧过程的抑制作用会逐渐减弱, 同时氨基 ( $\text{NH}_2$ ) 对燃烧过程的促进也会减弱 (R1023、R1034)。此时  $\text{HO}_2$  对甲醇的吸氢反应(R123)敏感性系数最大, 成为促进系统氧化过程的重要反应。

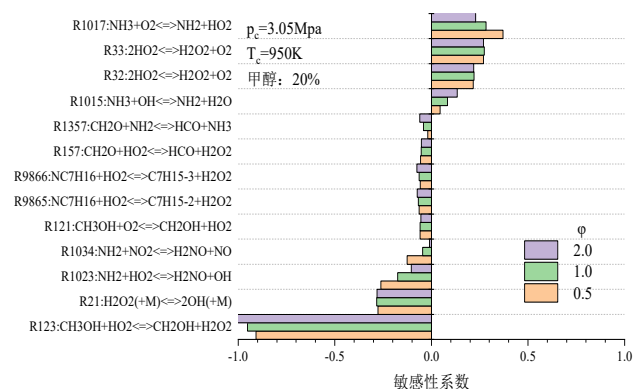


图 12 不同当量比的敏感性系数

图 12 为 950K、3.05MPa、甲醇含量为 20% 时, 不同当量比下的敏感性系数图。此时甲醇占燃烧反应的主导地位,  $\text{HO}_2$  对甲醇的吸氢反应是促进燃烧的关键反应。当量比越高, 该反应的促进作用越强, 而当量比越低, 氨对系统氧化反应的影响越大。

### 3 结论

(1) 利用快压机实验平台, 进行了较少正庚烷 (2%) 引燃氨、甲醇的自然特性研究, 甲醇含量为 0-98%。温度区间为 790-1112K, 压力为 1.5-3.05MPa, 当量比为 0.5、1.0 和 2.0。结果表明, 少量正庚烷的添加可以显著降低混合燃料的着火温度。压力和温度的升高会缩短滞燃期。甲醇含量的升高会促进氧化反应活性, 但促进效果也会随着甲醇含量的升高越来越小。当甲醇含量为 5% 时, 氧化反应由氨主导, 此时化学计量比时的滞燃期最短; 当甲醇含量升高, 甲醇成为氧化反应的主导, 此时滞燃期随着当量比的增大而缩短。

(2) 将 Li 机理中氨与甲醇的交叉反应和 Dong 机理耦合, 显著改善了对混合物滞燃期的预测性能。

(3) 化学动力学分析表明, 实验工况下, 甲醇与氨对于燃烧反应的影响更大。  $\text{HO}_2$  从甲醇中提取 H 生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应 R123 是促进燃烧的重要反应。除此之外, 燃烧过程的关键反应随燃料中甲醇含量的不同而变化。低甲醇含量时,  $\text{NH}_2$  自由基对燃烧反应的影响最大, 反应 R1017 是敏感性系数最大的反应; 随着甲醇含量的升高, 与  $\text{HO}_2$  自由基相关的反应逐渐变得重要。除此之外, 甲醇与氨的脱氢反应存在关键自由基的竞争关系, 这也是混合气中氨含量越高滞燃期越长的原因。

### 参考文献:

- [1] IMO I I M O. strategy on reduction of GHG emissions from ships[J]. RESOLUTION MEPC, 2018, 304: 72.
- [2] Koike M, Miyagawa H, Suzuoki T, et al. Ammonia as a hydrogen energy carrier and its application to internal combustion engines. J Japan Comb Soc 2016;58(184): 99 - 106. In Japanese.
- [3] Lhuillier C, Brequigny P, Contino F, et al. Experimental study on ammonia/ hydrogen/air combustion in spark ignition engine conditions. Fuel, 2020, 269: 117448.
- [4] Frigo S, Gentili R. Analysis of the behaviour of a 4-stroke Si engine fuelled with ammonia and hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2013;38(3):1607 - 15.

- [5] H. Kobayashi, A. Hayakawa, K.D.K.A. Somarathne, E.C. Okafor, Science and technology of ammonia combustion, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 109 - 133.
- [6] A.J. Reiter, S.-C. Kong, Combustion and emissions characteristics of compression-ignition engine using dual ammonia-diesel fuel, *Fuel* 90 (2011) 87 - 97.
- [7] S.M. Grannell, D.N. Assanis, D.E. Gillespie, S.V. Bohac, Exhaust emissions from a stoichiometric, ammonia and gasoline dual fueled spark ignition engine, *Proceedings of the ASME 2009 Internal Combustion Engine Division Spring Technical Conference* (2009), pp. 135 - 141.
- [8] Yousefi A, Guo H, Dev S, et al. A study on split diesel injection on thermal efficiency and emissions of an ammonia/diesel dual-fuel engine. *Fuel*, 2022, 316: 123412.
- [9] Otomo J, Koshi M, Mitsumori T, Iwasaki H, Yamada K. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(5):3004 - 14.
- [10] Frassoldati A, D' Errico G, Lucchini T, Stagni A, Cuoci A, Faravelli T, et al. Reduced kinetic mechanisms of diesel fuel surrogate for engine CFD simulations. *Combust Flame* 2015;162(10):3991 - 4007.
- [11] K. Ryu, G.E. Zacharakis-Jutz, S.-C. Kong, Performance characteristics of compression-ignition engine using high concentration of ammonia mixed with dimethyl ether, *Appl. Energy* 113 (2014) 488 - 499.
- [12] Dai L, Hashemi H, Glarborg P, Gersen S, Marshall P, Mokhov A, et al. Ignition delay times of NH<sub>3</sub>/DME blends at high pressure and low DME fraction: RCM experiments and simulations. *Combust Flame* 2021;227:120 - 34.
- [13] Han X, Wang Z, Costa M, Sun Z, He Y, Cen K. Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH<sub>3</sub>/air, NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/air, NH<sub>3</sub>/CO/air and NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/air premixed flames. *Combust Flame* 2019;206:214 - 26.
- [14] Z. Tian, Y. Li, L. Zhang, P. Glarborg, F. Qi, An experimental and kinetic modeling study of premixed NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames at low pressure, *Combust. Flame* 156 (2009) 1413 - 1426.
- [15] X. He, B. Shu, D. Nascimento, K. Moshhammer, M. Costa, R.X. Fernandes, Auto-ignition kinetics of ammonia and ammonia/hydrogen mixtures at intermediate temperatures and high pressures, *Combust. Flame* 206 (2019) 189 - 200.
- [16] Meng X, Zhao C, Cui Z, et al. Understanding of combustion characteristics and NO generation process with pure ammonia in the pre-chamber jet-induced ignition system. *Fuel*, 2023, 331: 125743.
- [17] A. Valera-Medina, F. Amer-Hatem, A.K. Azad, I.C. Dedoussi, M. De Joannon, R.X. Fernandes, P. Glarborg, H. Hashemi, X. He, S. Mashruk, J. McGowan, C. Mounaim-Rouselle, A. Ortiz-Prado, A. Ortiz-Valera, I. Rossetti, B. Shu,
- [18] 阳子轩,王志芳. 船舶清洁能源应用比例计算方法[J]. *应用科技*, 2021, 48(06):8-12+17.
- [19] Ariemma GB, Bozza P, de Joannon M, Sabia P, Sorrentino G, Ragucci R. Alcohols as energy carriers in MILD combustion. *Energy Fuel* 2021;35(9):7253 - 64.
- [20] Vancoillie J, Demuyneck J, Sileghem L, Van De Ginste M, Verhelst S, Brabant L, et al. The potential of methanol as a fuel for flex-fuel and dedicated spark-ignition engines. *Appl Energy* 2013;102:140 - 9.
- [21] Wang Z, Han X, He Y, et al. Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH<sub>3</sub> mixing with CH<sub>3</sub>OH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in premixed flames. *Comb Flame*, 2021, 229: 111392.
- [22] Xu H, Wang J, Zhang C, Dai L, He Z, Wang Q. Numerical study on laminar burning velocity of ammonia flame with methanol addition. *Int J Hydrogen Energy* 2022; 47(65):28152 - 64.
- [23] Burke U, Metcalfe WK, Burke SM, Heufer KA, Dagaut P, Curran HJ. A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation. *Combust Flame* 2016;165:125 - 36.
- [24] Li M, He X, Hashemi H, et al. An experimental and modeling study on auto-ignition kinetics of ammonia/methanol mixtures at intermediate temperature and high pressure. *Comb Flame*, 2022, 242: 112160.
- [25] Li X, Ma Z, Jin Y, et al. Effect of methanol blending on the high-temperature autoignition of ammonia: an experimental and modeling study. Available at SSRN 4217362, 2022:1 - 30.
- [26] 刘军恒,王乐健,贾德民,等. PO<sub>2</sub>E/甲醇双燃料化学动力学简化机理研究[J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(03):846-855.
- [27] Yu L, Zhou W, Feng Y, Wang W, Zhu J, Qian Y, et al. The effect of ammonia addition on the low-temperature autoignition of n-heptane: An experimental and modeling study. *Combustion and*

- Flame, 2020, 217:4-11
- [28] Dong S, Wang B, Jiang Z, Li Y, Gao W, Wang Z, et al. An experimental and kinetic modeling study of ammonia/n-heptane blends. *Combustion and Flame*, 2022, 246
- [29] Li LC, Hu MD, Qu WJ, et al. Shock tube and kinetic study on auto-ignition characteristics of methanol/n-heptane mixtures at high temperature [J]. *Energy*, 2021, 233.
- [30] Wu Y, Panigrahy S, Sahu A.B, et al. Understanding the antagonistic effect of methanol as a component in surrogate fuel models: A case study of methanol/n-heptane mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 226: 229-242.
- [31] Gong Z, Hu M, Fang Y, Zhang D, Feng L. Mechanism study of natural gas pre-ignition induced by the auto-ignition of lubricating oil. *Fuel*, 2022, 315
- [32] Wang Z, Zhang D, Fang Y, Song M, Gong Z, Feng L. Experimental and numerical investigation of the auto-ignition characteristics of cylinder oil droplets under low-speed two-stroke natural gas engines in-cylinder conditions. *Fuel*, 2022, 329
- [33] Shu B, Vallabhuni SK, He X, Issayev G, Moshammer K, Farooq A, et al. A shock tube and modeling study on the autoignition properties of ammonia at intermediate temperatures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(1):205-11
- [34] 康仕卿, 王颖迪, 孙雯禹, 等. 基于快速压缩机的 2-戊酮点火过程研究 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41 (03) :740-747.
- [35] Xu N, Wu YT, Tang CL, et al. Experimental study of 2,5-dimethylfuran and 2-methylfuran in a rapid compression machine: Comparison of the ignition delay times and reactivity at low to intermediate temperature [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 168: 216-227.
- [36] L. Dai, S. Gersen, P. Glarborg, H. Levinsky, A. Mokhov, Experimental and numerical analysis of the autoignition behavior of NH<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> mixtures at high pressure, *Combust. Flame* 215 (2020) 134 - 144.