

稀薄燃烧对汽油/氨和乙醇/氨发动机燃烧及排放的影响

刘尚, 林哲龙, 齐运亮, 王志*
(清华大学 车辆与运载学院, 北京 100082)

Effects of lean burn on combustion and emission characteristics of the gasoline/ammonia and ethanol/ammonia engine

Liu Shang, Lin Zhelong, Qi Yunliang, Wang Zhi*

(School of Vehicle and Mobility, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, the combustion and nitrogen-based emission characteristics of gasoline/ammonia and ethanol/ammonia were investigated in a four-cylinder, four-stroke spark ignition engine. The results showed that: Gasoline/ammonia is more advantageous than ethanol in terms of engine dynamics and economy; the nitrogen-based emission patterns are similar when the engine is fueled with gasoline/ammonia and ethanol/ammonia. Ammonia blending significantly increase the NO_x emission. Affected by positive temperature correlation and negative pressure correlation of fuel- NO_x , it decreases with the spark timing advance at $\lambda = 1.0$. The control authority of temperature of fuel- NO_x is enhanced in the lean-burn conditions, so it increases with the spark timing advance at $\lambda = 1.2$ and 1.4 . The NH_3 emission is controlled by the crevice mechanism and volumetric quenching effect, and volumetric quenching effect is enhanced with λ increases. The N_2O emission is controlled by the low-temperature oxidation path of ammonia and increases with the delay of spark timing and increase of λ . After ammonia blended, the NO_x conversion efficiency of the TWC decreases, while the CO conversion efficiency increases at the stoichiometric ratio, and the high-efficiency zone of TWC is shifted to rich-burn with a small amount.

摘要:本文在一台四缸四冲程火花点火发动机中研究了汽油掺氨和乙醇掺氨的燃烧和氮基污染物排放特性。结果表明:相比乙醇,汽油掺氨在发动机动力性和经济性方面更具优势,使用汽油/氨和乙醇/氨的氮基污染物排放规律相近;掺氨导致 NO_x 排放大幅增加,受燃料型 NO_x 温度正相关性、压力负相关影响,在 $\lambda = 1.0$ 时 NO_x 随点火提前而降低,而稀燃工况下温度对燃料型 NO_x 的控制力有所增强,在 $\lambda = 1.2$ 和 1.4 时 NO_x 随点火提前而升高; NH_3 排放受狭缝效应和体积淬熄效应控制,且体积淬熄效应的影响随 λ 增加而增强; N_2O 排放受 NH_3 低温氧化路径控制,随点火推迟和 λ 增加而增加。掺氨后,TWC在化学计量比下的 NO_x 转化率降低,CO的转化率升高,高效区小幅向富燃区偏移。

关键词: 氨气; 稀薄燃烧; 氮基排放; 化学反应动力学

Key words: ammonia; lean-burn; nitrogen-based emission; chemical reaction kinetic

中图分类号: TK4117.5

文献标识码: A

0 引言

中国提出 2030 年碳达峰和 2060 年碳中和的双

碳目标,当前我国年碳排放总量巨大,位列世界第一^[1],而交通行业碳排放占总量的近十分之一,减碳形式严峻。内燃机由于其成本低、技术成熟、无

收稿日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (T2241003, T2341002)

作者简介: 刘尚 (1996-), 男, 博士生, 主要研究方向为高效汽油机, 氨发动机, E-mail: liushang19@mails.tsinghua.edu.cn;

王志 (联系人), E-mail: wangzhi@tsinghua.edu.cn。

里程焦虑等优点，仍是当前交通动力主流，其节能减排对交通领域实现“双碳”目标至关重要。

推广清洁无碳的替代燃料有助于实现“双碳”目标。氢是一种常见的无碳燃料，其完全燃烧产物是水。氢火焰速度快，可燃范围宽，所需点火能低，具有十分优异的燃烧性能^[2-5]。但优异的点火及燃烧性能导致其安全性较差，易发生回火或爆炸等^[6]，加之较低的能量密度^[7]，使得氢在制备，存储，运输和使用的全生命周期中仍存在较大技术瓶颈，阻碍了其在内燃机领域的产业化进程。

相比于氢，氨的能量密度高，安全性好，原料来源广泛，制备工艺成熟，其制储运成本低于氢气^[2, 8, 9]。同时，氨的 H 含量较高，理论上完全燃烧产物为 N_2 和 H_2O ，是一种较优的氢能载体。但氨所需点火能高，可燃极限窄，火焰传播速度慢，同时相比碳氢燃料可能产生更多的 NO_x 排放^[3, 10-13]和未燃 NH_3 排放^[3, 11, 14]，难以在发动机中直接使用。

对于点燃式发动机，较多的研究聚焦于氨与氢气的掺混燃烧^[4, 5, 15-19]，因氢较氨更高的火焰速度能大幅加快缸内燃烧进程，氨与汽油类燃料掺混燃烧相关研究较少。Mørch 等^[15]在进气道中引入不同掺混比的氨氢混合气，实验表明氢气体积分数为 10% 时，发动机热效率最高。为了避免氢存储带来的安全性问题，Frigo 等^[16]以氨制氢，用氢来促进氨的燃烧，但氨制氢催化剂面临着成本高、热响应慢以及负荷难以拓展的问题。与之相比，氨与汽油掺混是在短期内不存在较大技术瓶颈的氨利用方式。Grannell 等^[20]在一台可压缩比发动机中研究了汽油掺氨条件下发动机的燃烧特性，实验结果表明在大负荷下掺氨燃烧可有效抑制缸内爆震，并提高热效率，而由于混合燃料较高的辛烷值，使得发动机许用压缩比有所提高。Ryu 等^[10]将氨作为主燃料，在发动机燃烧稳定的条件下，汽油产生 0.6 kW 功率时氨可提供 1.5-2.7kW 功率输出。Haputhanthri 等^[21]将乙醇作为乳化剂，实现了汽油/氨/乙醇混合燃料以单一液态形式使用，节省了喷射系统成本，同时氨的引入在高转速下提高了发动机的动力性。Ariemma 等^[13]在旋流燃烧器中开展了氨/甲烷在不同化学计量比下的燃烧特性试验，试验结果发现天然气的引入可以大幅度拓展氨的可燃极限，但造成 NO_x 排放的大幅增加。

作为最具代表性的含氧燃料，乙醇火焰速度快，来源广泛，且可由生物质转化而来，工艺成熟，是一种具有碳中和潜力的燃料^[22]。目前，E10 燃料已

在中国逐步推广，E85 燃料在欧美等国家逐步用于特殊车辆^[23]，巴西也通过立法明确要求汽油中至少添加 25% 体积的乙醇^[24]。乙醇与氨在发动机中掺混燃烧有望真正实现内燃机的碳中和目标。Wang 等^[25]测量了氨/乙醇和氨/甲醇的层流火焰速度并开发了 CEU-NH₃ 机理，实验和仿真结果指出含 C 和 N 组分之间的相互作用对氨/醇混合物的层流燃烧速度无显著影响。Li 等^[26]在激波管中测量了氨/乙醇混合燃料的滞燃期并提出了一个新的氨/乙醇化学动力学机理，研究结果表明燃烧初期乙醇产生的大量自由基是促进氨燃烧的关键因素。

掺氨发动机的排放问题也日益受到关注，由于氨燃烧时会产生燃料型 NO_x ^[13]，使得整机的 NO_x 排放较燃用碳氢燃料时大幅增高，此外氨的低温氧化路径会产生一定量的 N_2O ^[27]，其温室效应是 CO_2 的 298 倍。此外，当氨与其他燃料伴烧时，还会产生未燃或不完全燃烧的产物，如 NH_3 ，THC，CO 和 H_2 等。与传统不含 N 的燃料不同，掺氨燃烧时的 NO_x 排放影响因素更为复杂^[4, 12]；对于 NH_3 排放，Westlye 等^[11]认为其燃烧室中的狭缝效应密切相关。当氨与碳氢燃料掺混时，THC 更多受燃烧温度影响，掺氨后燃烧温度降低，会导致 THC 排放有所升高^[10]；而 CO 则主要与混合燃料中碳氢燃料浓度有关，氨气掺混可一定程度降低 CO 排放^[10]。

目前，氨燃料与氢燃料的产业链还未完善，在内燃机中大比例替代传统碳氢燃料仍存在一定的现实挑战，在可预见的未来，高压压缩比汽油机中通过汽油掺混一定比例的氨气用以抑制爆震有望成为实现交通领域碳达峰的一条技术路线，而乙醇与氨掺混则有望促进实现内燃机领域的碳中和目标。但当前对于汽油机，掺氨条件下的污染物排放规律还没有清晰明确的结论。本文在一台四缸高压压缩比汽油机中探究了汽油掺氨和乙醇掺氨对燃烧和各类氨基污染物排放的影响，并结合化学动力学分析讨论了 NO_x 排放的生成规律，旨在为掺氨发动机燃烧及污染物排放控制提供参考。

1 实验台架与实验、仿真方法

实验在一台 1.5 L 四缸火花点火发动机中进行，进气方式为自然吸气，液体燃料采用进气道喷射的方式自进气歧管雾化后进入缸内，在进气总管安装气体喷嘴喷射氨气，与新鲜空气在进气总管和混合腔中混合均匀，通过进气歧管进入缸内。发动机台架示意图如图 1 所示，发动机参数如表 1 所示。

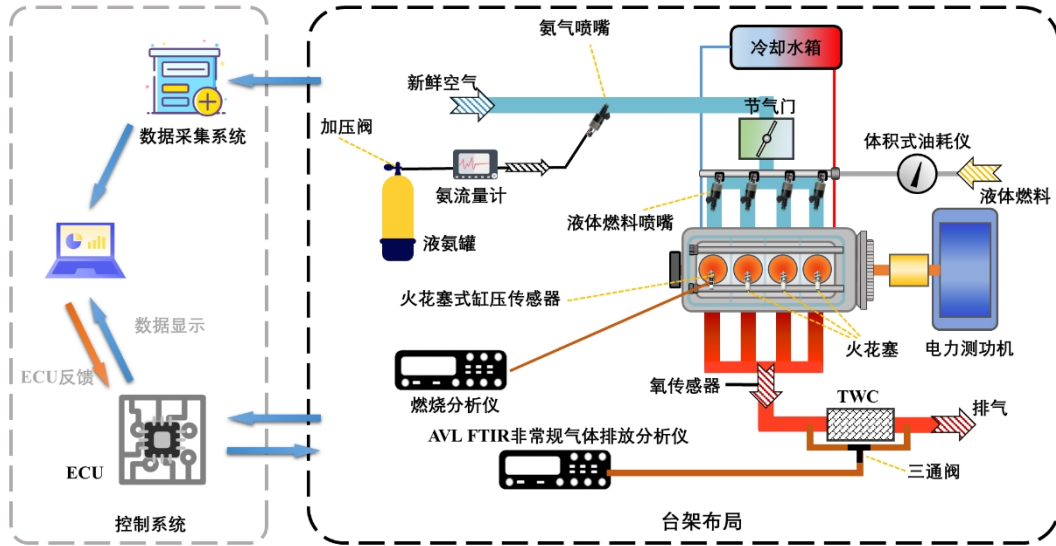


图 1 发动机实验台架图

表 1 发动机参数

参数	数值
排量	1.5 L
形式	直列
气缸数	4
点火能量	90 mJ
液体燃料	PFI (进气道喷射)
气态氨	PFI

实验台架配备有凯迈 CJ160 电力测功机，可对发动机转速进行精确控制。缸压由 AVL ZI33 火花塞式缸压传感器进行测量，并由 Kistler Kibox 燃烧分析仪进行信号转化及采集，缸压记录连续的 200 个循环。过量空气系数由宽氧传感器进行测量，并由 ECU 进行喷油量和喷氨量的调节，从而实现掺氨比和 λ (过量空气系数) 的控制；排放由 AVL SESAM 4.0 FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) 进行采集分析，2 个排放采样孔分别位于发动机一级 TWC (三元催化转化器) 前后，文中若无特殊说明，排放采样点均位于一级 TWC 前，排放采样管配备有加热及温控装置，以防止采样管中水冷凝，每一个工况点排放采集连续 60 s。液体燃料流量由 MAX P001 体积式油耗仪测量，氨流量由北京星驰蓝氢科技 TSK521ML 热式氨质量流量计进行测量。实验中，水温通过一个电磁阀控制在 85~90°C 区间。使用输入缸内的氨能量占总能量的比例 X 作为掺氨比。实验工况如表 2 所示。

在固定掺氨比 X 和 λ 不变的条件下进行点火角的扫描，最小点火提前角下缸内缸内燃烧过程的 CA50 位于约 15°CA ATDC 或更推迟的时刻，

以 3°CA ATDC 为间隔提前点火时刻至 CA50 约为 5°CA ATDC 或缸内出现较为剧烈的爆震。

表 2 实验工况

参数	数值
转速/ (r/min)	2000
节气门开度/%	20
IMEP/MPa ($\lambda = 1.0$)	0.85
EGR 阀开度/%	0
氨能量占比 X/%	30
液体燃料	汽油, 乙醇
λ	1.0, 1.2, 1.4

1.2 仿真方法

使用化学动力学计算软件 Chemkin-Pro 展开计算，采用一维火焰速度模型，机理为 CEU-NH3^[25]，共包含 91 个组分和 444 步反应，该机理对乙醇/氨的火焰速度等进行了相关的验证^[25, 28]。计算长度设置为 1.0 cm，最大网格数量设置为 500，并采用 200 个网格的自适应加密进行网格细化。

仿真中采用的燃料为乙醇和氨，在入口边界改变燃料的摩尔分数和可燃混合气的空燃比，其中掺氨比采用氨的摩尔分数 Y 表示。改变未燃混合气的初始温度，压力和各组分比例，以探究压力、温度、掺氨比和 λ 对 NO_x 排放的影响。

2 结果与讨论

2.1 燃烧特性

图 2 示出了汽油/氨和乙醇/氨在 X = 0%和 30%，

实验中最大点火提前角工况下的缸压与放热率曲线。对于汽油，其辛烷值相对较低，在 $\lambda = 1.4$ ， $ST = -12^\circ\text{CA}$ ATDC 工况中，缸内仍会出现明显的爆震现象，压力曲线表现出较为剧烈的振荡，放热率曲线表现出明显的自燃特征。掺氨后，氨的化学惰性有效地增加了混合气的滞燃期，爆震被抑制，实验中各 λ 工况下均未出现爆震现象。对于乙醇燃料，其辛烷值高达 108.5^[29]，抗爆性较强，仅在 $\lambda = 1.0$ 最大点火提前角工况缸压出现了非常弱的振荡现象。乙醇掺氨后火焰速度降低，表现为缸压和放热率峰值的降低。

图 3 和图 4 分别展示了汽油/氨和乙醇/氨的 IMEP（平均指示压力）和 ITE（指示热效率）。对于汽油，随着稀燃程度增加，IMEP 降低。在保持 λ 不变的条件下，由于氨较低的能量密度，使得掺氨后负荷稍有降低，但降低幅度整体随稀燃程度的增加而增加，这是因为掺氨对燃烧相位的优化作用随 λ 增加而减弱；乙醇燃料辛烷值高，使得缸内爆震倾向低，掺氨无燃烧相位优化作用，且掺入气态氨使得乙醇的进气冷却作用大幅降低， $X = 30\%$ 工况下的 IMEP 相比 $X = 0\%$ 工况有较大幅度的降低。

对于汽油， $\lambda = 1.0$ 和 1.2 工况下掺氨均可提高发动机指示热效率，这得益于燃烧相位优化（点火范围被拓宽）和传热损失降低（燃烧温度降低）；而 λ 进一步增加至 1.4 后，虽能实现较优燃烧相位但掺氨的燃烧速度降幅较大，使得 $X = 0\%$ 和 30% 工况下发动机指示热效率仍处于同一水平。稀燃同样能够提高燃用乙醇的发动机指示热效率，但掺氨无燃烧相位优化作用。 $\lambda = 1.0$ 时，尽管掺氨降低燃烧等容度，但较低的燃烧温度使得传热损失降低， $X = 0\%$ 和 30% 工况下的 ITE 处于同一水平，但随着稀燃程度增加，掺氨会 ITE 降低，且 $\lambda = 1.4$ 工况下的降幅大于 $\lambda = 1.2$ 工况。

值得注意的是，由于汽油比乙醇的辛烷值更低，IMEP 和 ITE 对点火时刻更敏感，即变化相同的点火角度，燃用汽油时 IMEP 和 ITE 变化更大，但掺氨后，其对点火时刻的敏感性降低，即在较广的点火时刻范围内均可实现较优的动力性和经济性。

图 5 示出了汽油/氨和乙醇/氨的燃烧相位。未掺氨时，稀燃增加了滞燃期（CA10-ST）和燃烧持续期（CA90-CA10）。由于缸内发生自燃能迅速消耗掉末端混合气，汽油在 $\lambda = 1.0$ 、1.2 和 1.4 最大点火提前角工况均能实现燃烧持续期小于 10°CA ，而乙醇虽然具有较高的火焰速度^[30]，但抗爆性强，缸内无明显自燃，因此燃烧持续期较长。

掺氨后，混合燃料的火焰传播速度和自燃倾向均降低，但由于点火提前，两种混合燃料的燃烧持续期增幅较小，但滞燃期增幅较大，表明掺氨对点火初期的火焰形成和发展有较强的抑制作用，而乙醇/氨的滞燃期及其增幅均相对较小，表明乙醇的含

氧特性有利于掺混燃料在点火初期火核的发展。

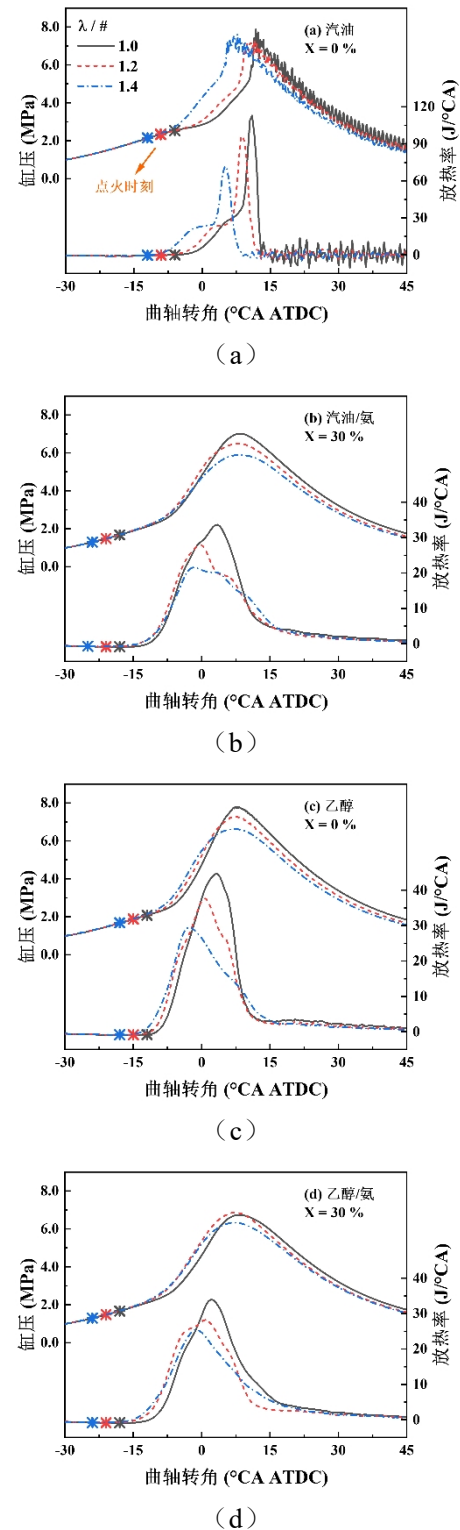
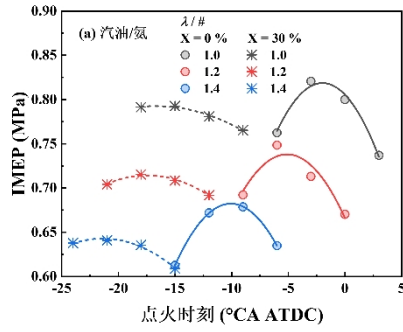
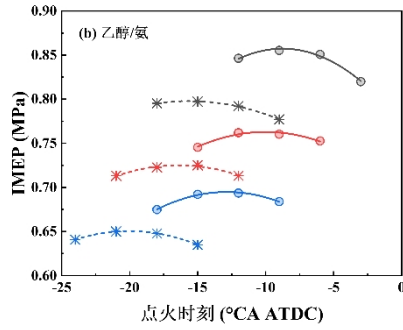


图 2 汽油/氨和乙醇/氨的缸压及放热率曲线

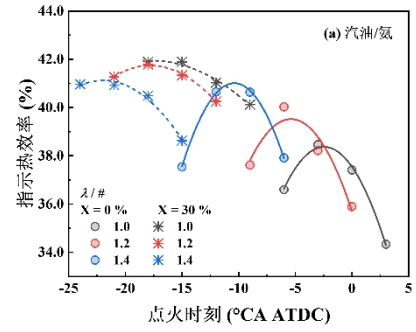


(a)

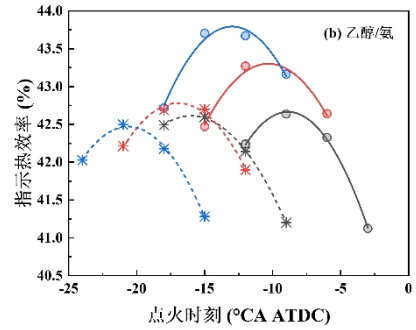


(b)

图 3 掺氨对发动机负荷的影响



(a)



(b)

图 4 掺氨对发动机指示热效率的影响

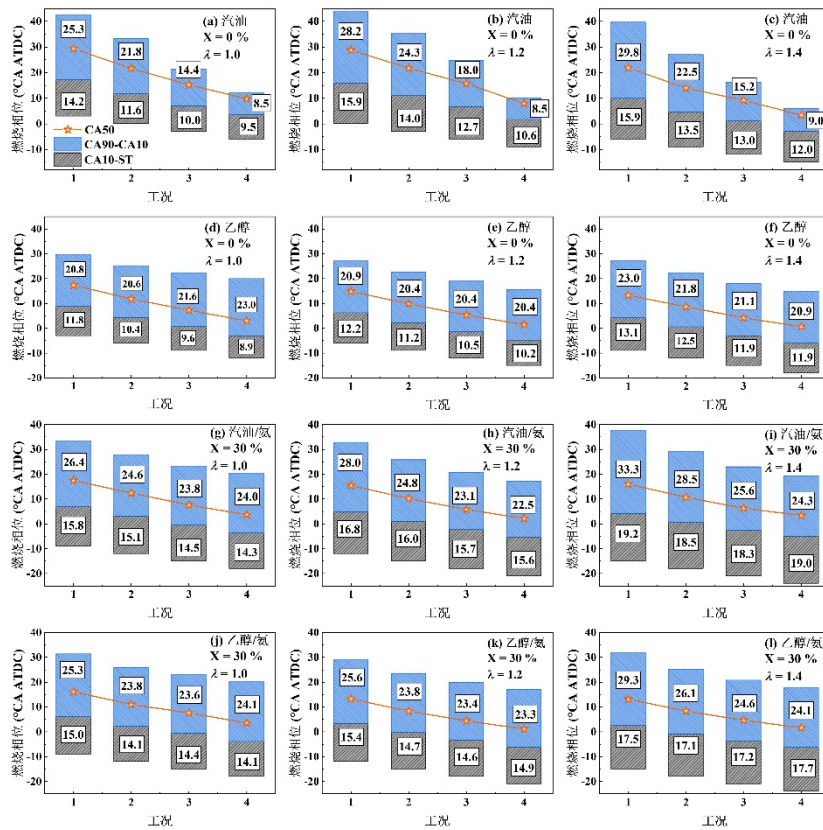


图 5 掺氨对发动机燃烧相位的影响

2.2 排放特性分析

图 6 示出了汽油/氨和乙醇/氨的 NO_x 排放。在

没有氨参与燃烧时，氮氧化物的生成由热力型 NO_x 机理控制，即需要高温，富氧和足够的反应时间。因此，无论是汽油还是乙醇， NO_x 排放随着点火提

前和 λ 增加而恶化。引入氨后， NO_x 排放大幅增加，此时氮氧化物受热力型 NO_x 和燃料型 NO_x 机理共同控制，且由于燃烧温度的降低，热力型 NO_x 的影响有所减弱。在 $\lambda = 1$ 时， NO_x 排放随点火提前而降低，此时燃料型 NO_x 位于主导地位。相关研究表明，燃料 NO_x 与氨的氧化密切相关^[13, 31]，而氨氧化则主要受OH等活性自由基的影响^[32-34]，提前点火，缸内压力升高，此时活性自由基浓度降低，进而造成燃料型 NO_x 产率降低。

无论汽油还是乙醇，稀燃导致 NO_x 排放大幅增加，汽油在 $\lambda=1.2$ 的爆震工况可达4500ppm，乙醇在 $\lambda=1.2$ 下的最大点火提前角工况可达3500ppm。而引入氨后，相比 $X = 0\%$ 工况，稀燃会造成 NO_x 更大幅度的增加， NO_x 排放可达5000ppm以上。在稀燃、 $X = 30\%$ 工况， NO_x 排放随点火提前而增加。一方面，过量的氧气促进了热力型 NO_x 的产生，热力型 NO_x 随温度和压力的升高而升高。另一方面，在稀混合气条件下，燃料型 NO_x 对温度变化的敏感性可能增加，即增加相同的温度，稀燃条件下燃料型 NO_x 增幅比例可能更大。

有关温度、压力和 λ 对混合气 NO_x 排放的影响将在化学反应动力学分析部分进一步探究。

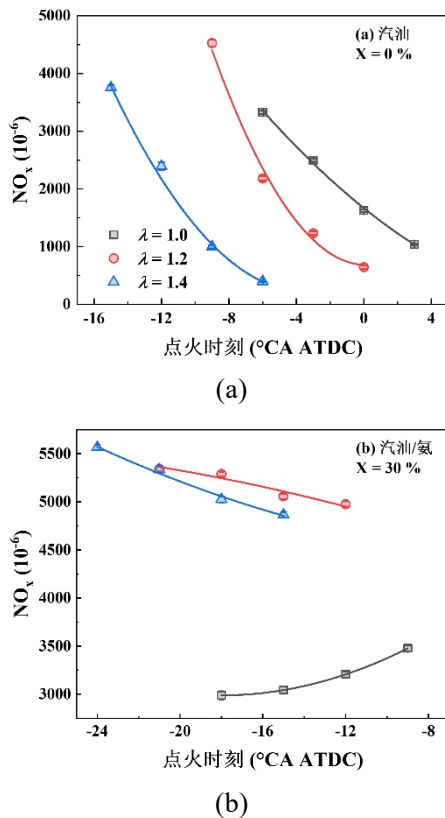
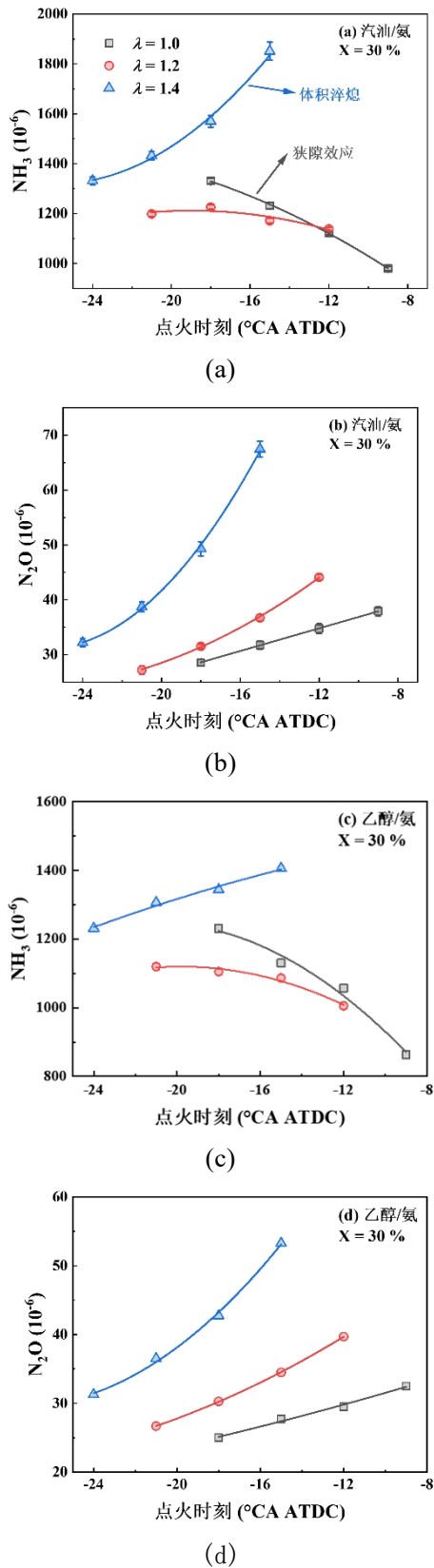


图 6 NO_x 排放

汽油/氨和乙醇/氨的 NH_3 和 N_2O 排放如图7所示。化学计量比条件下，未燃 NH_3 排放主要来源于狭隙效应，即未燃氨在压缩冲程末期和燃烧过程初期，近壁处的氨受到活塞压缩和火焰压缩的影响被挤入活塞与缸壁、气门阀座与缸盖之间的间隙等，并在膨胀冲程再次进入缸内，而此时缸内温度较低，未燃氨无法燃烧，在排气冲程被排出缸内。狭隙效应随着压力升高而增强，因此 $\lambda = 1$ 时，未燃 NH_3 排放随着点火提前而降低。稀燃条件下，燃烧温度降低，未燃 NH_3 排放更多地受体积淬熄效应的影响，即火焰未传播到壁面时发生淬熄从而产生未燃 NH_3 ，火焰淬熄距离随着压力和温度升高而降低，因此 $\lambda=1.4$ 工况下，点火提前，未燃 NH_3 排放降低。乙醇的含氧特性有助于氨的氧化，因此，在 λ 相同条件下，乙醇/氨的 NH_3 排放略低于汽油/氨。

N_2O 排放受氨低温氧化路径的控制，随 λ 增加，缸内燃烧温度降低， N_2O 排放升高；随点火提前，缸内燃烧温度升高， N_2O 排放降低。汽油/氨和乙醇/氨的 N_2O 排放相近。

图 7 NH_3 和 N_2O 排放

传统汽油机保持化学计量比燃烧，其目的是使用单一 TWC 即可满足较为严格的排放法规，复杂程度和制造及使用成本远低于柴油机后处理系统。图 8 示出了汽油/氨混合燃料在掺氨比 $X = 0\%$ 和

30% 时，TWC 的工作特性。X = 0% 时，TWC 的高效转化区位于 $\lambda = 1.0$ 附近。而 X = 30% 时，化学计量比工况下 TWC 对 NO_x 的转化率低于 80%，但掺氨燃烧产生的大量 NO_x 排放使得 CO 的转化效率有所升高。

对比图 8 (a) 和 (b) 可知，TWC 高效区小幅度向浓燃偏移，这可能有两方面原因，一是掺氨后 NO_x 排放大幅升高，过量的 NO_x 难以被高效转化，二则是未燃 NH_3 在 TWC 中可能部分转化为 NO_x 。尽管轻度富燃时 NO_x 可被高效转化，但此工况下， NH_3 和 CO 的转化效率则大幅降低，因此需要优化 TWC 催化剂配方和 TWC 工作温度区间等，使 TWC 匹配发动机掺氨燃烧。

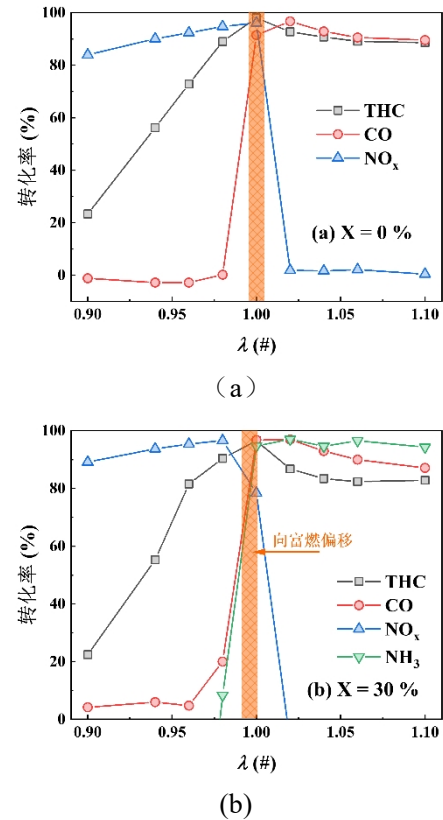


图 8 TWC 对主要气体排放的转化效率

2.3 化学动力学分析

如前所述，掺氨时 NO_x 排放随化学计量比条件下随点火提前而降低，在稀燃条件下随点火提前而升高，本部分将针对该规律开展化学动力学分析。

图 9 示出了不同 λ 条件下已燃区 NO 摩尔分数随温度和压力的变化规律。在低掺氨比时，NO 摩尔分数呈现出正压力相关性和正温度相关性，而在更宽的掺氨比范围内，NO 摩尔分数则呈现出负压力相关性和正温度相关性，这与实验结果相同，即燃料型 NO_x 具有较强的负压力相关性。

NO 摩尔分数随 λ 和掺氨比的增加均呈现出先

升高后降低的趋势。随着 λ 的增加,过量的氧气促进了热力型 NO_x 和燃料型 NO_x 的生成,随着稀燃程度继续增加,较低的燃烧温度抑制了热力型和燃料型 NO_x 的生成。随着掺氨比的增加,燃料型 NO_x 产率先大幅增加,使得 NO 摩尔分数迅速增加,但掺氨比过大时会导致燃烧温度降低,氨氧化被抑制,同时 de-NO_x 反应增强,使得 NO 摩尔分数降低。这与已有研究中的实验结果近似^[13]。

图 10 示出了乙醇,乙醇/氨 ($Y = 0.6$, 即氨摩

尔分数 0.6), 乙醇 ($Y=0$) 和氨 ($Y = 1$) 燃料在不同 λ 条件下已燃区 NO 的摩尔分数。掺氨燃烧时, NO 摩尔分数最大值出现在 $\lambda = 1.2$, 而不掺氨燃烧时, NO 摩尔分数最大值出现在 $\lambda = 1.1$, 一定程度的稀燃会促进燃料 NO_x 的生成^[11]。可以注意到,掺氨燃烧时,虽然不同 λ 条件下 NO 摩尔分数呈现出温度正相关性和压力负相关性,但其对温度和压力的敏感性有所不同,即 NO 摩尔分数随温度和压力变化曲线的斜率不同。

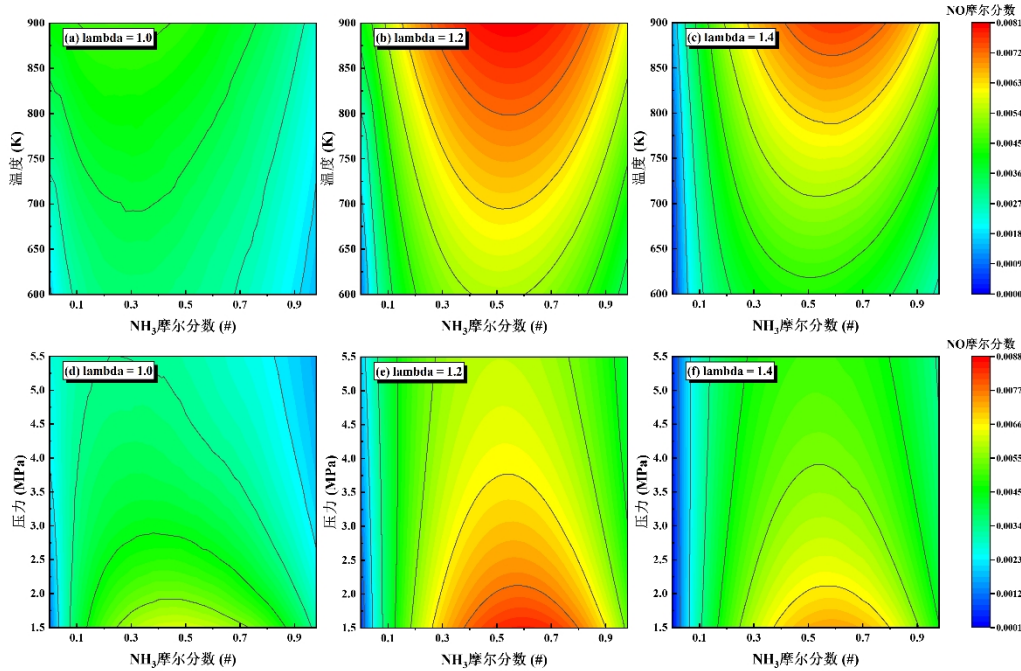


图 9 温度和压力对氨/乙醇火焰已燃区 NO 浓度的影响

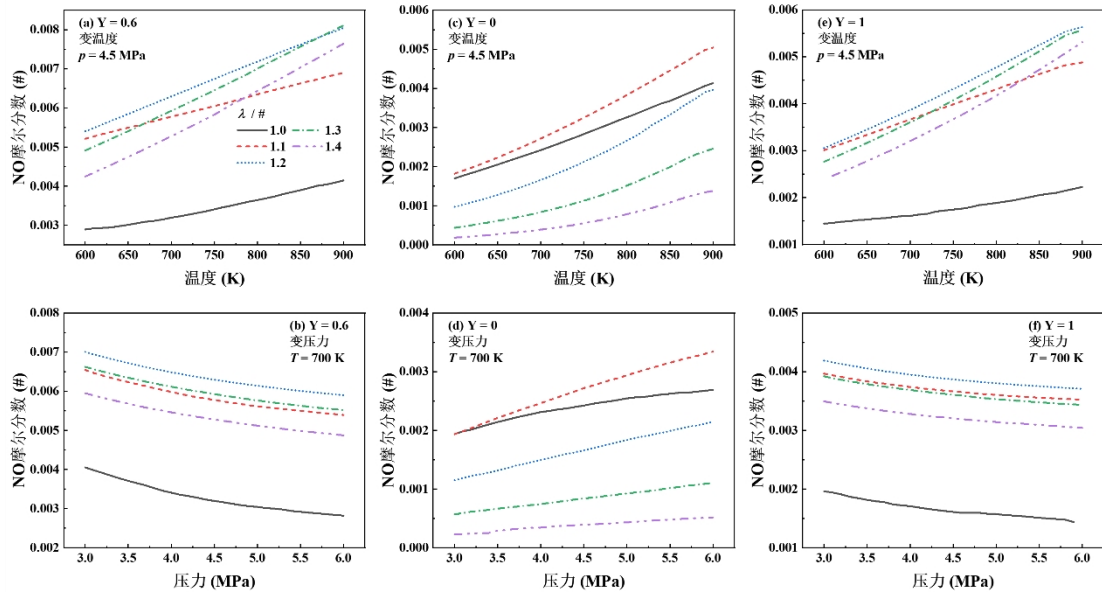


图 10 不同 λ 条件下温度和压力对氨/乙醇 ($Y=0.6$), 乙醇 ($Y=0$) 和氨 ($Y=1.0$) 火焰已燃区 NO 浓度的影响

对图 10 中的曲线利用最小二乘法进行一次线性拟合取斜率的绝对值以表征温度和压力对 NO 摩

尔分数的控制力,如图 11 所示。可以清晰地看出,在掺氨燃烧时,随着稀燃程度增加,温度对 NO 浓

度的控制力增强，压力对 NO 浓度的控制力无明显变化，对于氨火焰 ($Y = 1$) 也出现了类似现象。而对于乙醇，温度和压力在 $\lambda = 1.1$ 时对 NO 浓度的控制力最强。这说明稀燃工况掺氨燃烧时，缸内温度对 NO_x 排放的影响增大，且主要由燃料型 NO_x 的变化导致。这也为 NO_x 污染物的机内控制提供了一条技术措施，即无论是化学计量比还是稀燃工况，高增压结合进气中冷可有效地抑制掺氨燃烧时缸内 NO_x 的生成，该技术路线将在后续研究中进行验证。

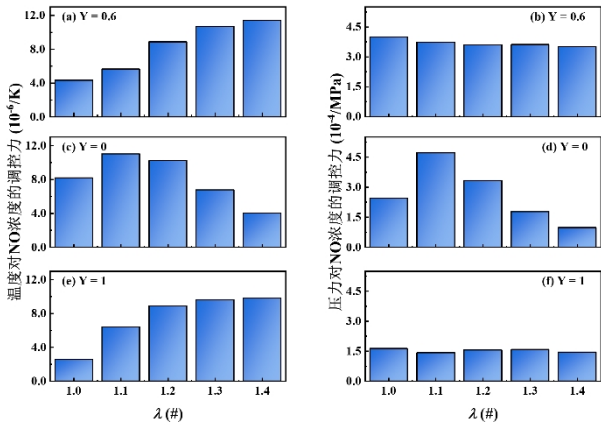


图 11 温度和压力对 NO 浓度的控制力

图 12 示出了 $\lambda = 0.8, 1.0$ 和 1.2 工况下 NO 最大产率截面的 NH_3 氧化路径。无论是富燃，化学计量比燃烧还是稀燃， NH_3 的氧化总是始于 NH_3 与 OH 反应脱氢，且 NO 的生成主要通过 NH-HNO-NO , NH-NO 和 NH-N-NO ，且 OH, H, O 等在其中起了关键作用。不同的是，浓燃时， $\text{NH}_2/\text{NH-N}_2\text{H}_2$ 的路径被大幅加强，这是因为缺氧时 OH 等自由基浓度较低， NH_3 向 NO 的转化被抑制，但该转化路径中 H 自由基的贡献被大幅增加，这是因为富燃时氨易产生一定量的氢^[35]；而在稀燃时，氨氧化路径中 OH, O 自由基的贡献有一定的增加。

从氧化路径分析中可知， N_2O 是由 NO 与 NH 或 NH_2 自由基反应生成，NH 自由基浓度与掺氨比、 λ 和温度等密切相关。浓燃和高掺氨比时，过量的氨无法被完全氧化，产生大量的 NH_i 中间组分，NO 向 N_2O 的转化被加强，同时 NO-NNH-N_2 和 NO-N_2 的 de- NO_x 反应也会被加强。稀燃工况下，燃烧温度降低，也容易使得 NH_3 氧化不完全，增加 NH_i 组分的浓度，促进 NO 向 N_2O 转化。

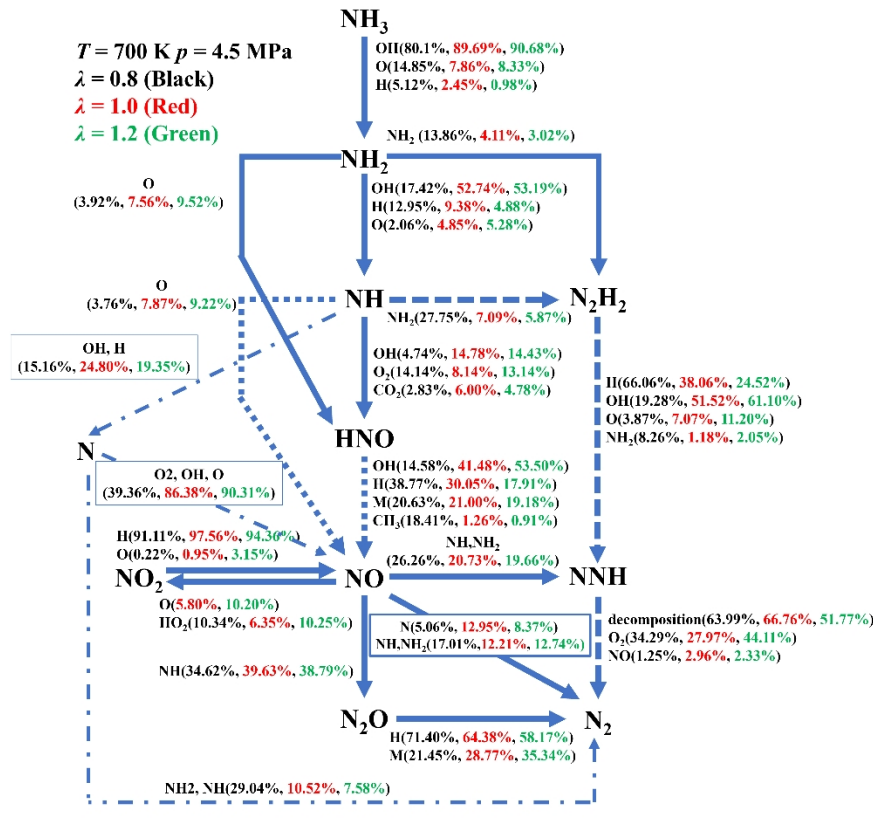


图 12 NO 最大产率截面 NH_3 的氧化路径分析

分别在 NO 和 N_2O 产率最大截面进行敏感性分析，如图 13 所示。无论 λ ，链分支反应 $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ 对 NO 和 N_2O 的促进作用最大，因该反应由一个 H

活性基产生了 O 和 OH 两个活性基，使得活性基浓度大幅增加，促进了氨的氧化。而 $\text{NH}+\text{NO}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}$ 在 NO 消耗中起到极大的促进作用，也是生成 N_2O

的最主要反应，但 N_2O 绝大部分会被转化为 N_2 ，如图 12 所示。而三体反应消耗了 OH, H 等自由基，对反应体系的活性产生了负面影响，抑制了 NO 和 N_2O 的生成。

对于 NO，有关 OH、O 和 H 生成和消耗反应的敏感性较大，因上述自由基在氨氧化过程中起重要作用。而在对 NO 生成起到抑制作用的反应中包含大量的三体反应，高压下三体反应向生成物摩尔数少的方向进行，此过程中，大量的 OH, H 等自由基被消耗，使得氨氧化过程被抑制，进而降低了燃

料型 NO 的产率，这是实验掺氨燃烧工况下 NO_x 排放表现出压力负相关性的原因。

对于 N_2O ，除涉及到 OH, H 等自由基的反应外，其对 NH_2 和 NH 生成和消耗反应的敏感性也较大，这进一步说明了 NH_i 在 N_2O 生成过程中起重要作用，此外，富燃条件下 N_2O 对产生或消耗 H 自由基的反应更敏感， $H+CH_3=CH_4$ 和 $NH_2+HO_2=NH_3+O_2$ 的链终止反应的负敏感性系数在富燃时明显增加。

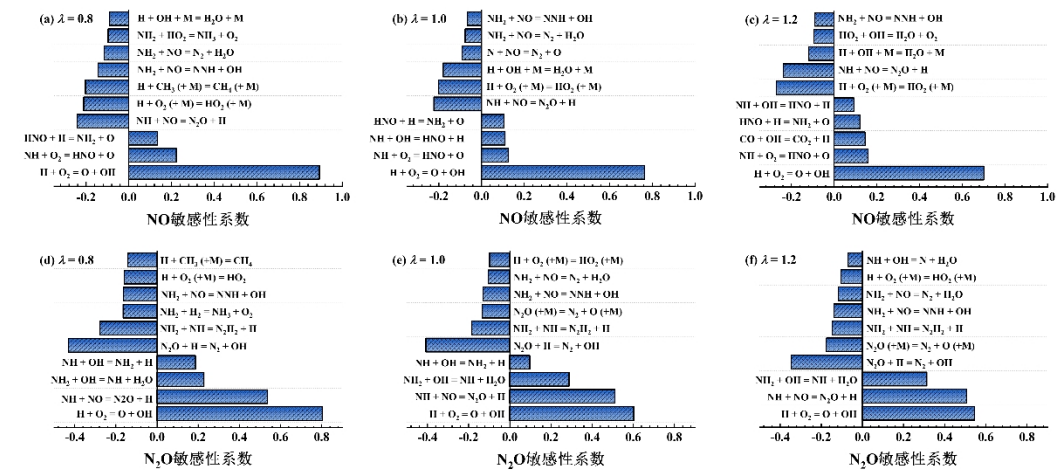


图 13 NO 最大产率截面对 NO 和 N_2O 最大产率截面对 N_2O 的敏感性分析

3 结论

(1) 相比乙醇，汽油掺氨在发动机动力和经济性方面更具优势。得益于燃烧相位优化和传热损失降低，化学计量比和轻度稀燃工况下，汽油掺氨有助于提高发动机燃油经济性， $\lambda=1.0$ 和 1.2 时，掺混 30% 氨气可使发动机指示热效率分别提高约 3.4% 和 1.8%， λ 增加至 1.4 时，因燃烧等容度的大幅降低，发动机指示热效率降低约 0.9%。

(2) 无氨掺混时， NO_x 排放受热力型 NO_x 生成路径控制，引入 30% 氨后， NO_x 排放大幅增加，同时受热力型和燃料型 NO_x 生成路径控制，且掺氨后， $\lambda=1$ 时， NO_x 排放随点火提前而降低， $\lambda=1.2$ 和 1.4 时， NO_x 排放随点火提前而升高，但对点火时刻的敏感性低于不掺氨工况。化学计量比条件下掺氨使得 TWC 对 NO_x 的转化率降低，对 CO 的转化率升高，TWC 高效区小幅向富燃区偏移。

(3) 掺氨将大幅增加 N_2O 排放，且 N_2O 随点火角推迟和 λ 增大而增加。 NH_3 排放受狭隙效应和体积淬熄效应控制，且体积淬熄效应的影响随 λ 增加而加强，且在 $\lambda=1.4$ 时占主导作用。

(4) 化学动力学分析结果表明，无论 λ ，燃料

NO_x 具有温度正相关性和压力负相关性。随 λ 增加，温度对氨/乙醇火焰已燃区燃料型 NO 浓度调控力增强，导致稀燃工况下 NO_x 排放随点火提前而增加；OH、H、O 等组分在 NO 的生成中起关键作用， NH_i 组分在 N_2O 的生成中起关键作用。

参考文献：

- [1] Global Carbon Atlas[EB/OL] (2022-12-31) [2023-09-07].
<http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>
- [2] 帅石金, 王志, 马骁, 等. 碳中和背景下内燃机低碳和零碳技术路径及关键技术[J]. 汽车安全与节能学报, 2021, 12(4):417-39.
- [3] LHUILLIER C, BREQUIGNY P, CONTINO F, et al. Combustion characteristics of ammonia in a modern spark-ignition engine [Z]. SAE Paper 2019-24-0237. 2019. 10. 4271/2019-24-0237
- [4] XIN G, JI C, WANG S, et al. Effect of different volume fractions of ammonia on the combustion and emission characteristics of the hydrogen-

- fueled engine [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(36): 16297–308.
- [5] LHUILLIER C, BREQUIGNY P, CONTINO F, et al. Experimental study on NH₃/H₂/air combustion in spark-ignition engine conditions [Z]. 11th Mediterranean Combustion Symposium. Tenerife, Spain. 2019
- [6] NAKAYAMA J, KASAI N, SHIBUTANI T, et al. Security risk analysis of a hydrogen fueling station with an on-site hydrogen production system involving methylcyclohexane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(17): 9110–9.
- [7] VALERA-MEDINA A, XIAO H, OWEN-JONES M, et al. Ammonia for power [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 69: 63–102.
- [8] CHIONG M-C, CHONG C T, NG J-H, et al. Advancements of combustion technologies in the ammonia-fuelled engines [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 244(1): 114460.
- [9] ARNAIZ DEL POZO C, CLOETE S. Techno-economic assessment of blue and green ammonia as energy carriers in a low-carbon future [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 255.
- [10] RYU K, ZACHARAKIS-JUTZ G E, KONG S-C. Effects of gaseous ammonia direct injection on performance characteristics of a spark-ignition engine [J]. *Applied Energy*, 2014, 116: 206–15.
- [11] WESTLYE F R, IVARSSON A, SCHRAMM J. Experimental investigation of nitrogen based emissions from an ammonia fueled SI-engine [J]. *Fuel*, 2013, 111(1): 239–47.
- [12] LIU S, LIN Z, ZHANG H, et al. Impact of ammonia addition on knock resistance and combustion performance in a gasoline engine with high compression ratio [J]. *Energy*, 2023, 262.
- [13] ARIEMMA G B, SORRENTINO G, RAGUCCI R, et al. Ammonia/Methane combustion: Stability and NO_x emissions [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 241.
- [14] MOUNAÏM-ROUSSELLE C, MERCIER A, BREQUIGNY P, et al. Performance of ammonia fuel in a spark assisted compression Ignition engine [J]. *International Journal of Engine Research*, 2021, 23(5): 781–92.
- [15] MØRCH C S, BJERRE A, GØTTRUP M P, et al. Ammonia/hydrogen mixtures in an SI-engine: Engine performance and analysis of a proposed fuel system [J]. *Fuel*, 2011, 90(2): 854–64.
- [16] FRIGO S, GENTILI R, DOVERI N. Ammonia Plus Hydrogen as Fuel in a S.I. Engine: Experimental Results [Z]. SAE Paper. 2012–32–0019. 2012. 10.4271/2012–32–0019
- [17] FRIGO S, GENTILI R, ANGELIS F D. Further insight into the possibility to fuel a SI engine with ammonia plus hydrogen [Z]. SAE Paper. 2014–32–0082. 2014. 10.4271/2014–32–0082
- [18] POCHET M, TRUEDSSON I, FOUCHER F, et al. Ammonia-Hydrogen Blends in Homogeneous-Charge Compression-Ignition Engine [Z]. SAE Paper. 2017–24–0087. 2017. 10.4271/2017–24–0087
- [19] WANG Y, ZHOU X, LIU L. Theoretical investigation of the combustion performance of ammonia/hydrogen mixtures on a marine diesel engine [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(27): 14805–12.
- [20] GRANNELL S M, ASSANIS D N, BOHAC S V, et al. The operating features of a stoichiometric, ammonia and gasoline dual fueled spark ignition engine [Z]. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. 2006: 15–27
- [21] HAPUTHANTHRI S O, MAXWELL T T, FLEMING J, et al. Ammonia and gasoline fuel blends for spark ignited internal combustion engines [J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2015, 137(6): 1–7.
- [22] WANG C, ZERAATI-REZAEI S, XIANG L, et al. Ethanol blends in spark ignition engines: RON, octane-added value, cooling effect, compression ratio, and potential engine efficiency gain [J]. *Applied Energy*, 2017, 191: 603–19.
- [23] NAKAJIMA S. Research into optimal specifications for flexible fuel vehicle engines [Z]. SAE Paper 2010–01–1097. 2010
- [24] EL MONTASSER G, GUPTA R, MARTINS A L, et al. Are there multiple bubbles in the ethanol - gasoline price ratio of Brazil? [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 19–23.

-
- [25] WANG Z, HAN X, HE Y, et al. Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH₃ mixing with CH₃OH and C₂H₅OH in premixed flames [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 229.
- [26] LI J, HUANG H, DENG L, et al. Effect of hydrogen addition on combustion and heat release characteristics of ammonia flame [J]. *Energy*, 2019, 175: 604–17.
- [27] FØRBY N, THOMSEN T B, CORDTZ R F, et al. Ignition and combustion study of premixed ammonia using GDI pilot injection in CI engine [J]. *Fuel*, 2023, 331: 125768.
- [28] 韩昕璐. 新型零碳氨燃料的基础层流燃烧特性及反应动力学机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [29] FAN Q, LIU S, QI Y, et al. Investigation into ethanol effects on combustion and particle number emissions in a spark-ignition to compression-ignition (SICI) engine [J]. *Energy*, 2021, 233: 121170.
- [30] ALMARZOOQ Y M, SCHOEGL I, PETERSEN E L. Laminar flame speed measurements of a gasoline surrogate and its mixtures with ethanol at elevated pressure and temperature [J]. *Fuel*, 2023, 343.
- [31] ELBAZ A M, WANG S, GUIBERTI T F, et al. Review on the recent advances on ammonia combustion from the fundamentals to the applications [J]. *Fuel Communications*, 2022, 10.
- [32] WU F-H, CHEN G-B. Numerical study of hydrogen peroxide enhancement of ammonia premixed flames [J]. *Energy*, 2020, 209.
- [33] DAI L, HASHEMI H, GLARBORG P, et al. Ignition delay times of NH₃ /DME blends at high pressure and low DME fraction: RCM experiments and simulations [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 227: 120–34.
- [34] LI X, CHU X, MA Z, et al. An experimental and kinetic modeling study on the ignition characteristics of ammonia/ethanol at high temperatures [J]. *Fuel*, 2023, 352.
- [35] LIU W, QI Y, ZHANG R, et al. Hydrogen production from ammonia-rich combustion for fuel reforming under high temperature and high pressure conditions [J]. *Fuel*, 2022, 327.