

二元活性剂对氨高温自着火特性影响分析

褚祥林, 陈皓, 马志豪, 王鑫

(河南科技大学 车辆与交通工程学院, 洛阳 471003)

Analysis of the Influence of Binary Activators on the High-temperature Self-ignition Characteristics of Ammonia

CHU Xianglin, MA Zhihao

(Vehicle and Transportation Engineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003)

Abstract: In the context of global carbon neutrality, ammonia has received widespread attention as a renewable and carbon-free fuel. The study utilized a shock tube experimental platform to measure the high-temperature ignition delay time of ammonia, ammonia/hydrogen, and ammonia/hydrogen/dimethyl ether (DME) fuels at an equivalence ratio of 1.0 and pressures of 0.14 MPa and 1.0 MPa. Additionally, a kinetic model suitable for high-temperature ignition of ammonia/hydrogen/DME was constructed. Experimental results indicate that the ternary mixture of ammonia/hydrogen/DME exhibits shorter ignition delay periods compared to the binary mixture of ammonia/hydrogen under the same conditions. Specifically, at 1.0 MPa, the ignition delay time (IDT) of the mixed fuel containing 5% H₂ and 5% DME is reduced by nearly 45 times compared to pure ammonia at 0.14 MPa. Kinetic analysis reveals that the ternary mixture has a lower spontaneous ignition temperature, making it favorable for application in compression-ignition internal combustion engines. The key factors contributing to its higher reactivity are the significant generation of reactive radicals from DME and H₂ during the early oxidation process, which activate the radical pool.

摘要: 在全球碳中和的背景下, 氨作为可再生无碳燃料受到广泛关注。文章利用激波管实验平台测量了氨、氨/氢、氨/氢/二甲醚三种燃料在当量比为 1.0, 压力为 0.14 MPa、1.0 MPa 下的高温着火延迟期, 并构建了适用于高温点火的氨/氢/二甲醚动力学模型。实验结果表明, 氨/氢/二甲醚三元混合燃料相比于氨/氢二元混合燃料在相同条件下有着更短的着火延迟期, 其在 1.0 MPa 时, 含 5% H₂+5% DME 活性剂的混合燃料相比与 0.14 MPa 时的纯氨, IDT 缩短了近 45 倍。动力学分析表明, 该三元混合燃料有着更低的临界自燃温度, 有利于在压燃式内燃机上的应用, DME 和 H₂ 在早期氧化过程中产生了大量的活性自由基并活化了自由基池是其拥有更高反应性的关键。

关键词: 氨; 氢; 二甲醚; 着火延迟期; 化学动力学

Key words: ammonia; hydrogen; dimethyl ether; ignition delay time; chemical kinetics

中图分类号: TK401

文献标识码: A

0 概述

温室气体排放问题在过去的几十年里是被持续关注的全局性问题, 化石来源的碳氢燃料燃烧产生二氧化碳(CO₂)是最重要的温室气体排放来源之一^[1],

收稿日期: 2023-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51906061); 龙门实验室前沿探索课题 (LMQYTSKT038)

作者简介: 褚祥林 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为动力清洁燃烧, E-mail: 210321030266@stu.haust.edu.cn;

马志豪 (通信作者), 男, 教授, 博士, E-mail: mazhihao@haust.edu.cn.

使用可再生能源及生物能源替代传统化石燃料有望减少燃烧产生的碳排放。氢气(H₂)被誉为最清洁的能源,然而较高的储存与运输成本,在未来一段时间内将制约其全面推广。氨气(NH₃)是一种优秀的零碳氢载体燃料,在室温下~0.7 MPa即可液化。相比与H₂,其基础设施更加完善,广泛来源和极低的成本使其成为潜在的最为廉价的零碳燃料。由于NH₃的反应性较低,其在直接应用与内燃机等燃烧设备存在一定困难,如层流火焰速度(Laminar Burning Velocity, LBV)慢^[2]、着火延迟期(Ignition Delay Time, IDT)长^[3]等。相比于NH₃的高辛烷值(~130),与NH₃具有相似极性的DME(高十六烷值,~64)能极大地促进NH₃的燃烧反应性。H₂极高的LBV和较低的点火能量与NH₃形成鲜明对比^[4],且试验证明H₂可以显著提高NH₃的火焰稳定性^[5],随着车载NH₃裂解技术的发展^[6],H₂与NH₃的混燃将更加便捷高效。因而将具有显著互补燃烧特征的NH₃(LBV慢、IDT长、CN低)、H₂(LBV快、IDT短)、DME(CN高)共混燃烧,或将成为一种有竞争力的可再生清洁替代燃料。

为保持低排放的同时实现稳定燃烧,深入了解燃料的基础燃烧特性至关重要,Mathieu等人^[3]利用激波管(Shock Tube, ST)研究了纯NH₃的高温IDT,试验表明,纯NH₃的IDT与温度、压力、当量比呈现出明显的依赖关系。Chen等人^[7]在ST中对NH₃/H₂混合燃料的中高温(1020-1945 K)IDT进行了测量,5%H₂在0.12 MPa可将纯NH₃的IDT缩短60%。He等人^[8]在RCM中的中温(950-1150 K)研究表明,4 MPa时,1%H₂可使NH₃的IDT降低3倍,并认为H₂的加入通过富集O/H自由基库提高了NH₃的反应性,而不会明显改变反应路径。Dai等人^[9]的RCM试验表明DME可以使NH₃在更低的温度下实现稳定燃烧,5%的DME可使NH₃在温度燃烧时所需的最低温度降低约250 K,而相同条件下的H₂仅为100 K^[10]。

NH₃作为氢经济重要的贡献者,有着广阔的前景,将与NH₃具有明显互补燃烧特征的H₂、DME混合燃料,可以进一步拓宽其应用范围。目前作者尚未发现对于这种性质相差较大的三元燃料的燃烧特性开展试验研究,因而使用加热激波管(Heated Shock Tube, HST)设备,通过试验研究了NH₃/H₂/DME混合燃料在1300-1850 K、0.14, 1.0 MPa、当量比为1.0条件下的IDT,并建立了较为可靠的NH₃/H₂/DME动力学机理模型以深入分析不同活性剂对混合燃料着火特性影响的内在机制。

1 试验方法与动力学模型构建

1.1 试验方法

如图1,试验在内径100 mm,高压驱动段长4 m,低压试验段长5.5 m的HST平台上完成,试验设备的详细信息及其可靠性验证在之前的文章中有详细描述^[11]。在试验前先通入1×10⁴ Pa的NH₃并静置10 min,让NH₃在混器罐壁面充分吸附后,使用真空泵将其抽至10 Pa,再根据道尔顿分压定律进行燃料的填充。空气成分使用21%O₂+79%Ar代替,且对NH₃/H₂/DME/Air混合气整体用Ar稀释80%。通过各PCB压力传感器捕捉的数据线性插值计算,可得到左端面处入射激波速度V_s,将V_s导入理想激波状态计算软件GAESQ^[12]中可得到试验的初始温度T₅,通过该方法得到的T₅采用RSS方法^[13]对其进行评估,其不确定度为±16 K,其对应的IDT不确定度为15%。试验时,由光电倍增管PMT(Hamamatsu, CR131)和窄带滤光片(Alluxa, 310±2 nm)捕捉燃烧时跃迁产生的OH*信号,并定义PCB₁第二次压力阶跃时刻为时间零点,着火延迟期为时间零点与OH*排放曲线最大斜率和零浓度水平线的交点之间的时间历程。通过虚拟气体稀释法对试验气体的不确定性和T₅的不确定性叠加计算处理可确定本试验的综合不确定度为20%^[11]。

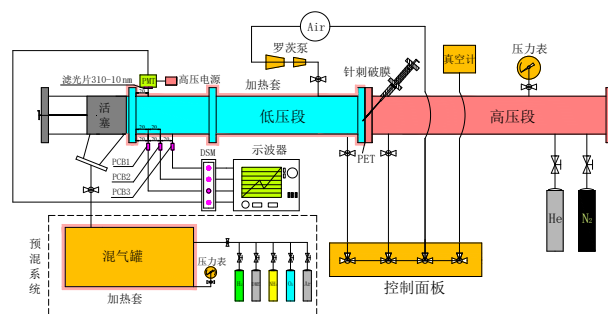


图1 激波管试验平台

1.2 模型构建

反应机理的适于条件存在一定的范围限制,如不同的机理在RCM-IDT、ST-IDT、JSR-物种分数、CVCB-LFV的表现可能存在巨大差异。利用最新的经过部分试验数据验证的NH₃子机理对纯NH₃及NH₃/H₂混合燃料的IDT进行验证,仅有Glarborg模型^[14]、Otomo模型^[15]对试验数据做出了相对更为合理的预测。Otomo模型按照分层与模块化方法开发,通过第一性原理方法系统地评估了NH₃燃烧机理中

涉及的临界速率常数，并在其原始 NH_3/H_2 模型机制 **Error! Reference source not found.** 的基础上优化了包含 NH_2 , HNO , N_2H_2 等物种的重要反应，相比于 Glarborg 模型，其在宽广的压力、当量比范围内验证了 NH_3/H_2 燃料的 IDT 与 LBV 数据，并提出贫富分级燃烧策略来破坏下游 NO_x 的形成。因此在动力学模型搭建时采用 Otomo 模型作为底层机理框架。Hashemi 模型^[16]通过单独评估热力学性质和基本反应来建立 DME 反应子集，其通过调整基元反应的速率常数以更好地适应试验数据集，从而提高了对低温区域的预测能力，可以较好适应当前的试验工况范围，将其作为 DME 子集。 NH_3 热解对 NH_3 的高温氧化极为重要，加入 Alturaifi 等人^[17]的热解模型有利于提高模型对试验数据的适应性。C-N 交叉模块由 Shrestha 等人^[18]提出的 C_1 - C_2 碳氢化合物与 NO_x 相互作用的氧化动力学、Glarborg 的氰化物反应体系和 C₁-N 交叉机理、Issayev 等人的 NH_2 与 DME 一些衍生自由基的反应体系等共同组成。提取相应研究的热力学参数，并构成 CHU-1.0 模型。

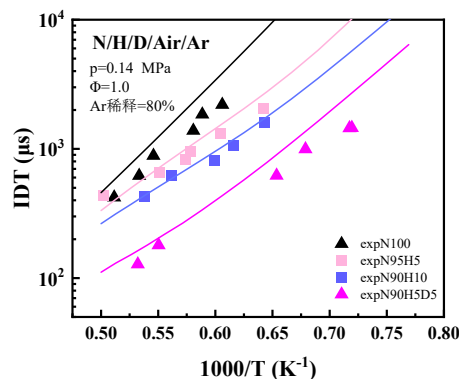
2 结果与分析

2.1 燃料组分对混合燃料着火延迟期的影响

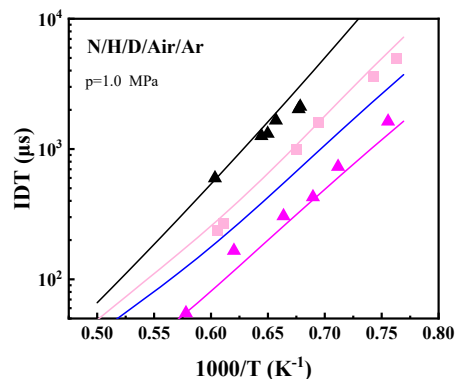
图 2 为在 0.14 MPa、1.0 MPa 下掺混不同组分活性剂的混合燃料 IDT 的试验数据与模拟值，其中数据点为试验值，与数据点颜色相同的曲线为 CHU-1.0 模型的模拟值，该模型基本能够合理预测 NH_3 、 NH_3/H_2 及 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{DME}$ 在试验工况下 IDT。从图中观察到，活性剂的加入能明显改善 NH_3 的自着火特性，在 0.14 MPa，1600 K 时，5% 的 H_2 可将混合燃料的 IDT 缩短约 2.8 倍，10% H_2 可缩短约 4.3 倍，活性剂 H_2 对混合燃料的 IDT 存在非线性缩短的趋势。当将 5% 摩尔分数的 H_2 替换为 DME 时，5% H_2 +5%DME 的活性剂在相同温度下将混合燃料的 IDT 缩短了近 10 倍，而在仅使用 H_2 作为活性剂时，需要的活性剂比例为 25% 左右，这大大降低了活性剂的需求量。当压力为 1.0 MPa 时也有类似的结果。三种活性剂在 1600 K 时分别可将混合燃料的 IDT 降低 2.3 倍、3.4 倍和 7.3 倍。当压力提升时，各活性剂对混合燃料的 IDT 缩短率不如低压下明显，但两种压力下混合燃料的非线性缩短趋势与活性剂成分对混合燃料 IDT 的影响趋势相似。

图 3 为三种混合燃料随压力变化的 IDT 变化趋

势，三种混合燃料的 IDT 均随着压力的增加而显著缩短。在 1600 K 时，当压力提高十倍，纯 NH_3 、含 10% H_2 的混合燃料、含 5% H_2 +5%DME 的混合燃料的 IDT 分别缩短了 6.1 倍、4.9 倍、4.1 倍，且含 5% H_2 +5%DME 的混合燃料在加压后，相比于低压时纯 NH_3 的 IDT 缩短了近乎 45 倍，含 10% H_2 的混合燃料为 20 倍，而不掺混活性剂时仅有 6.1 倍。其中纯 NH_3 的 Arrhenius 曲线在试验的两个压力下是近乎平行的，而 N90H10 或 N90H5D5 的 Arrhenius 曲线在低温区有逐渐并拢的趋势，这可能与 H_2 的负压力依赖特性相关。



(a) $p=0.14$ MPa



(b) N85H5D10

图 2 不同燃料对比对混合燃料 IDT 的影响

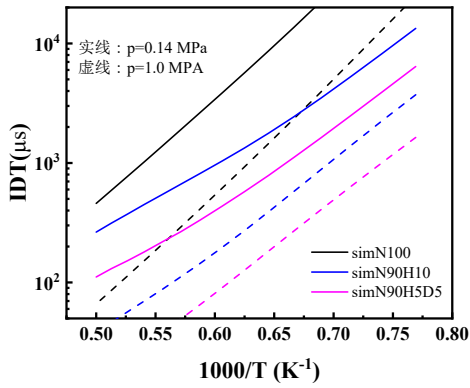


图 3 压力对混合燃料 IDT 的影响

2.2 温度与物种分析

图 4 为三种混合燃料在试验工况下的理论自着火温度，三种混合燃料的自着火温度均随着压力的增加而降低。当压力从 0.14 MPa 增加至 1.0 MPa，三种混合燃料的自燃温度分别降低了约 120 K、125 K、90 K，维持恒定 IDT 所需的初始温度分别降低了约 250 K、225 K、150 K。N90H5D5 的温度随压力的变化不如前二者敏感，其相比前二者有着最低的理论自着火温度。在 1.0 MPa 下，相比纯 NH₃ 的自燃温度降低了约 295 K，比 N90H10 多降低了 100 K，这种自燃温度的变化是极为明显的，将十分有利于压燃式内燃机等燃烧设备的稳定运行。

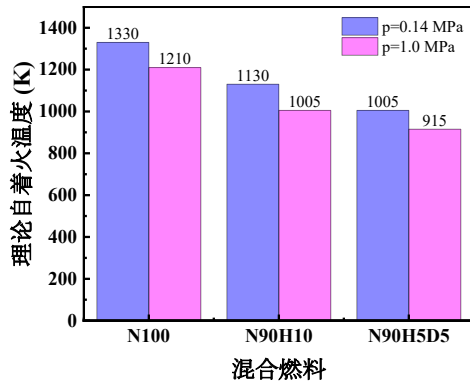
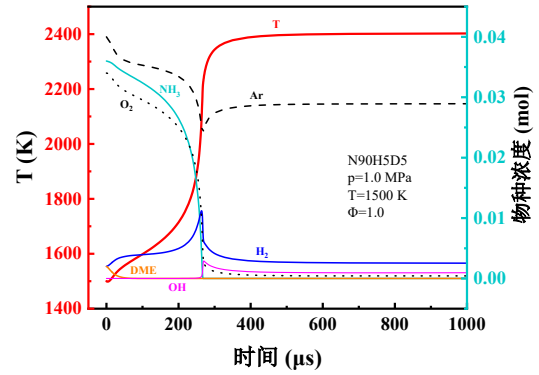


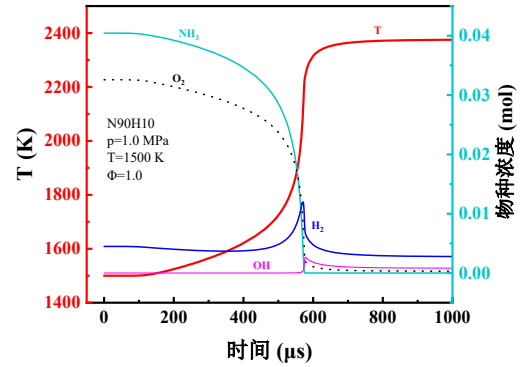
图 4 活性剂对混合燃料论自着火温度的影响

图 5 为在 1500 K、1.0 MPa 时，各组分浓度随时间的历程曲线，其中，将 Ar 的浓度曲线向下平移，使其能以合适的比例与其它组分处于同一视窗，以表征总物种浓度的变化趋势。从图中可以观察到，随着氧化反应的进行，DME 在反应的初始阶段就已消耗完毕，而 NH₃ 仅消耗了 10% 左右。在消耗 DME 的同时几乎产生了等量摩尔分数的 H₂，此时产生了一个较小的预燃，随着链式反应进行，总物种浓度迅速增加，NH₃ 与 O₂ 出现了一个短暂的快速消耗，同时温度也短暂的迅速升高。DME 消耗完后，NH₃

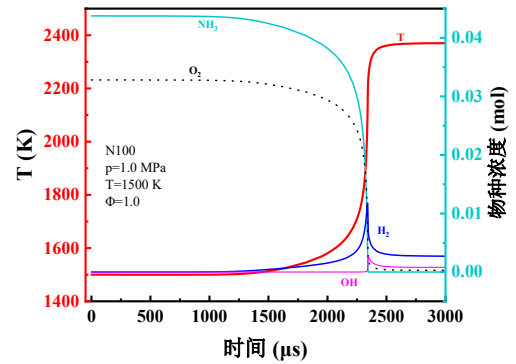
消耗速率减缓，并以消耗速率逐渐增加的趋势进一步氧化。随着反应速率指数级的增加，NH₃ 几乎消耗完毕，与此同时 H₂ 的浓度在达到峰值后迅速消耗殆尽，同时产生大量的 OH，此时标志着着火的开始。相比与 N100，N90H10 在早期氧化过程中各物种的变化趋势除了快速反应发生的更早，似乎没有其它明显的变化。同时，可以观察到，三种混合燃料在早期氧化过程中均伴随着 H₂ 逐渐积累的过程，且 H₂ 均积累到相似的浓度后发生着火。



(a) N90H5D5



(b) N90H10



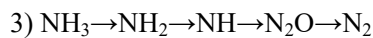
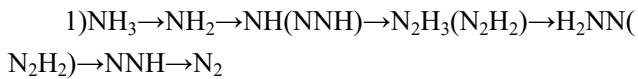
(c) N100

图 5 物种的时间历程曲线

2.3 反应路径分析

图 6(a) 和 (b) 分别展示了高温氧化过程中在 20% NH₃ 消耗时刻，N100，N90H10，N90H5D5 的主要反应路径和 20% DME 消耗时刻 N90H5D5 的主要

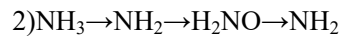
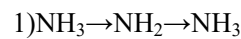
反应路径。如 **Error! Reference source not found.(a)**, 对于纯 NH_3 而言, 燃料几乎全部经由涉及 OH 、 O 、 H 自由基的氢提取反应生成氨基自由基(NH_2), 通过电子剥夺而形成的 NH_2 是重要的自由基中间体, 是大部分的分支反应路径的关键反应物, 氮的孤对电子促使其参与大部分链支化反应。 NH_2 主要被氧化为氮自由基(NH)、亚氨基(H_2NO)、叠氮化氢(NNH)等物种。 NH_2 通过链传递反应生成 NH , NH 相比 NH_2 的反应点位更少, 活性较弱, 但其是 NH_2 氧化为更为复杂的氮化亚氮(N_2H_2)、二氮化三氢(N_2H_3)等 N-H 化合物的必要中间物质。纯 NH_3 氧化的反应路径主要有三条:



三条主要反应路径中, 反应路径 1 是 NH_3 氧化最主要的路径。相比与纯 NH_3 , $10\%\text{H}_2$ 的加入虽然能够明显改善混合燃料的 IDT, 但对反应路径并没有显著影响, $10\%\text{H}_2$ 的加入并没有产生新的反应路径, 而仅仅是影响反应路径的通量。如由于反应早期 H_2 的富集, $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$ 的反应受到抑制, 而 $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 所占的比例更大。 $10\%\text{H}_2$ 的加入的主要作用是活化自由基池, 如 **Error! Reference source not found.(b)**, 在存在 $10\%\text{H}_2$ 的情况下, 反应初期 H_2 存在一定消耗。反应起始时 H_2 主要通过链传递反应 $\text{NH}_2 + \text{H}_2 = \text{H} + \text{NH}_3$ 和 $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ 活化自由基池, 并产生大量热量, 促进链式反应循环的进行, 从而促进着火。

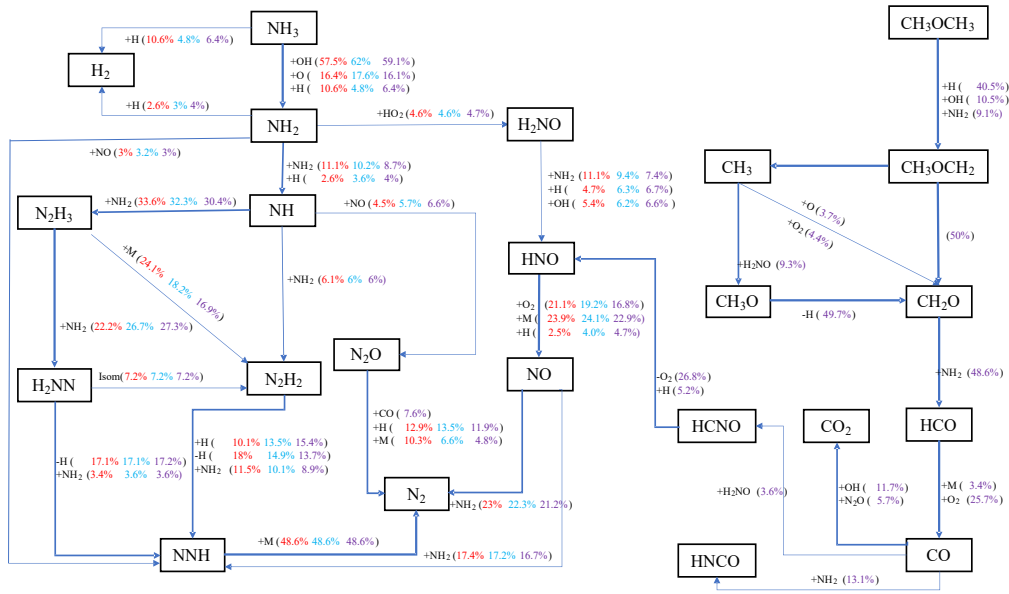
由于 DME 在 $10\%\text{NH}_3$ 消耗时刻已几乎反应完毕, 在 **Error! Reference source not found.(a)** 中 NH_3 的主要反应路径仍与纯 NH_3 或 NH_3/H_2 混合燃料相似, 较为特殊的是, 由于 C-H 物种的存在, 产生了少量的

C-N 交叉物种, 如 HCNO 、 HNCO , 且活性较强的部分 NH_2 会夺取 C-H 物种的 H 原子发生夺氢反应。在 NH_3 存在的情况下, NH_3 最活跃的分解产物 NH_2 会与 DME 直接发生亲核取代反应: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{NH}_3$, 并成为 DME 消耗的重要分支。为进一步分析 DME 与 NH_3 在反应初期的相互作用及其对反应路径的影响, 选取 $20\%\text{DME}$ 消耗时刻分析, 此时 NH_3 氧化处于初启动阶段。如 **Error! Reference source not found.(b)**, 与 $20\%\text{NH}_3$ 消耗时刻相似, 大部分的 NH_3 经由 H 提取反应转化为 NH_2 。DME 的存在会分解出大量具有高活性的甲基自由基(CH_3), CH_3 具有非常强的氢原子引发剂(Hydrogen Atom Transfer, HAT)活性, NH_3 分子中含有可供攫取的氢原子, 相比之下 O 对于 NH_3 的 HAT 反应活性要相对较弱, 因而会有一部分 NH_3 会直接通过与 CH_3 发生氢提取反应: $\text{NH}_3 + \text{CH}_3 = \text{NH}_2 + \text{CH}_4$, 在该反应通道存在时, NH_3 的消耗会更加迅速。此时 NH_3 的消耗途径主要有两条:

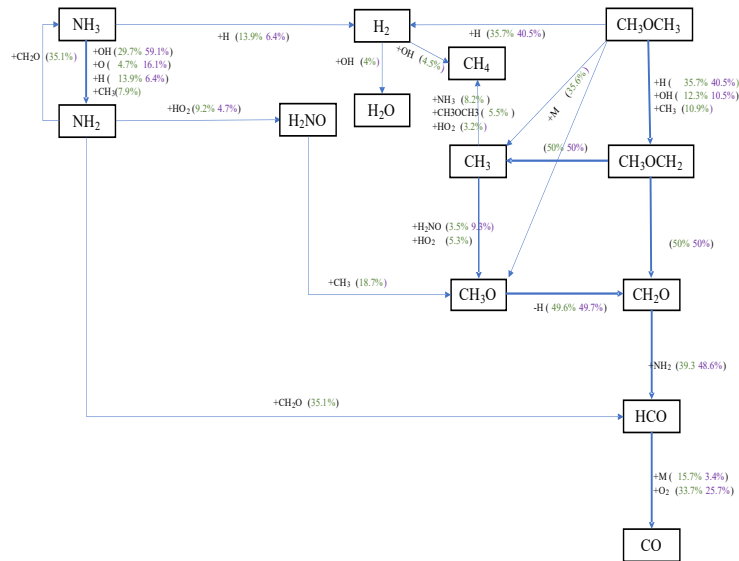


在该时刻, 较为复杂的 N-H 物种并未大量形成, NH_2 主要消耗途径为夺取甲醛(CH_2O)的 H 原子发生链传递反应, 并重新生成 NH_3 。另一部分的 NH_2 与过氧基自由基(HO_2)反应生成 H_2NO , 部分 H_2NO 随即与 CH_3 反应并重新生成 NH_2 , 该系列链式循环反应产生了大量的热量, 并活化了自由基池, 从而加速了混合燃料的点火过程。

总体来说在高温时, 如 **Error! Reference source not found.**, $10\%\text{H}_2$ 与 $5\%\text{H}_2+5\%\text{DME}$ 均通过活化自由基池的方式来促进混合燃料的着火过程。在高温条件, N90H5D5 在早期氧化过程并没有明显产生 C-N 交叉物种, 但 C 基物种与 N 基之间的氢提取反应对于混合燃料的氧化过程的影响是十分重要的。



(a) 20%NH₃ 消耗时刻



(b) 20%DME 消耗时刻

图 6 在 1500K, 1.0MPa, $\Phi=1.0$ 条件下各燃料反应路径分析。红色代表 N100; 蓝色代表 N90H10; 紫色代表 20%NH₃ 消耗时刻的 N90H5D5; 绿色代表 20%DME 消耗时刻的 N90H5D5。

3 结论

(1) 二元活性剂 5%H₂+5%DME 相比 10%H₂ 可以降低混合燃料更多的 IDT, 其对混合燃料的活化效

果与 25%H₂ 相当。

(2) 二元活性剂能降低更多维持恒定 IDT 所需的初始温度与自然温度, 在 1.0 MPa 下 N90H5D5 相比于 N100, 自然温度降低了约 295 K。

(3) N90H5D5 在 NH₃ 消耗量为 10%左右时, DME 已完全消耗, 并产生了大量活性自由基, 促进

了着火地进行。

(4) 反应路径分析表明, H_2 的加入并不会影响燃料的反应路径, 而 DME 加入后 C 基物种与 N 基物种之间的氢提取反应会加速 NH_3 的消耗。

参考文献:

- [1] Chai W S, Bao Y, Jin P, et al. A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 147: 111254.
- [2] Sadaghiani M S, Arami-Niya A, Zhang D, et al. Minimum ignition energies and laminar burning velocities of ammonia, HFO-1234yf, HFC-32 and their mixtures with carbon dioxide, HFC-125 and HFC-134a[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124781.
- [3] Mathieu O, Petersen E L. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry[J]. *Combustion and flame*, 2015, 162(3): 554-570.
- [4] Ksenia N. Osipova, Oleg P. Korobeinichev, Andrey G. Shmakov. Chemical structure and laminar burning velocity of atmospheric pressure premixed ammonia/hydrogen flames. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021; 46: 39942-39954.
- [5] Nozari H, Tuncer O, Karabeyoglu A. Evaluation of ammonia-hydrogen-air combustion in SiC porous medium based burner[J]. *Energy procedia*, 2017, 142: 674-679.
- [6] Wang W, Herreros J M, Tsolakis A, et al. Ammonia as hydrogen carrier for transportation; investigation of the ammonia exhaust gas fuel reforming[J]. *international journal of hydrogen energy*, 2013, 38(23): 9907-9917.
- [7] Chen J, Jiang X, Qin X, et al. Effect of hydrogen blending on the high temperature auto-ignition of ammonia at elevated pressure[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119563.
- [8] Han X, Wang Z, He Y, et al. Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH_3 /syngas/air premixed flames[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 213: 1-13.
- [9] L. Dai, S. Gersen, P. Glarborg, H. Levinsky, A. Mokhov, Experimental and numerical analysis of the autoignition behavior of NH_3 and NH_3/H_2 mixtures at high pressure, *Combust. Flame*. 215 (2020) 134 - 144.
- [10] Issayev G, Giri B R, Elbaz A M, et al. Combustion behavior of ammonia blended with diethyl ether[J]. *Proceedings of the combustion institute*, 2021, 38(1): 499-506.
- [11] Jin Y, Li X, Wang X, et al. Effect of dimethyl ether on ignition characteristics of ammonia and chemical kinetics[J]. *Fuel*, 2023, 343: 127885.
- [12] Morley C, "Gaseq, version 0.76", <http://www.gaseq.co.uk>, 2005.
- [13] Balan G S, Raj S A. A review on Shock tubes with multitudinous applications[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2022: 104406.
- [14] Glarborg P, Miller J A, Ruscic B, et al. Modeling nitrogen chemistry in combustion[J]. *Progress in energy and combustion science*, 2018, 67: 31-68.
- [15] Otomo J, Koshi M, Mitsumori T, et al. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(5): 3004-3014.
- [16] H. Hashemi, J.M. Christensen, P. Glarborg, High-pressure pyrolysis and oxidation of DME and DME/ CH_4 , *Combust. Flame*. 205 (2019) 80 - 92.
- [17] Alturaifi S A, Mathieu O, Petersen E L. An experimental and modeling study of ammonia pyrolysis[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 235: 111694.
- [18] Shrestha K P, Giri B R, Elbaz A M, et al. A detailed chemical insights into the kinetics of diethyl ether enhancing ammonia combustion and the importance of NO_x recycling mechanism[J]. *Fuel Communications*, 2022, 10: 100051.