

氨与乙醇高温自着火特性试验与动力学分析

李新^{1, 2}, 褚祥林¹, 陈皓¹, 马志豪^{1*}, 王鑫¹, 金亦凡¹, 习志等¹, 胡世纪¹

(1. 河南科技大学 车辆与交通工程学院, 洛阳 471003; 2. 宜宾职业技术学院 汽车与轨道交通学院, 宜宾 644000)

Experimental and kinetic study on ignition Characteristics of ammonia/ethanol under high temperature

LI Xin^{1,2}, MA Zhihao^{1*}, JIN Yifan¹, WANG Xin¹, XI Zhideng¹, HU Shiji¹, CHEN Hao¹

(1. Vehicle and Transportation Engineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. Yibin Vocational and Technical College, Yibin 644000, China)

Abstract: The ignition delay time of ammonia/ethanol mixtures was studied by using shock tube at equivalent ratios of 0.5, 1.0 and 2.0, temperatures of 1250~1980 K, and pressures of 0.14 and 1.0 MPa, the molar fraction of ethanol in the total fuel is 0, 5%, 10% and 30%, respectively. A new ammonia/ethanol model (NH₃-E) was proposed, which was proved to be able to predict the experimental results reliably, and the chemical reaction kinetics were performed based on it. The results showed that ethanol has a significant nonlinear promoting effect on the ignition delay time of ammonia. The ignition delay time of ammonia/ethanol mixture can be shortened by more than 65% when the mixture ratio is 5%(molar fraction) of ethanol. The early consumption of ethanol rapidly produces a large number of active free radicals, which is the key factor to promote ammonia combustion. With the increase in the ethanol blending ratio, ethanol consumption becomes more important through H-abstraction. With the addition of a larger percentage (30%) of ethanol, the concentration of CH₃ increases in the free radical pool and reacts with NH₂ to produce highly toxic species of cyanide.

摘要:在当量比为 0.5、1.0 和 2.0、压力为 0.14 和 1.0 MPa、温度为 1250~1980 K 条件下, 利用激波管试验平台测量了氨/乙醇混合气的着火延迟期(IDT), 其中乙醇占总燃料的摩尔分数分别为: 0、5%、10%和 30%。提出了一个新的氨/乙醇模型(NH₃-E), 验证了该模型能够可靠预测试验结果, 并利用该模型进行了化学反应动力学分析。研究发现, 乙醇对氨的着火延迟期起到显著的非线性促进作用, 掺混比为 5%(摩尔分数)的乙醇可以使氨/乙醇混合气的着火延迟期缩短 65%以上; 乙醇早期的消耗迅速产生大量活性自由基是促进氨燃烧的关键因素; 随着乙醇的掺混比增加, 乙醇被脱氢反应消耗的贡献率增大; 添加更大比例(30%)的乙醇, CH₃ 在自由基池中浓度增加与 NH₂ 发生反应将产生剧毒物种氰化物。

关键词: 氨; 乙醇; 激波管; 着火延迟; 化学反应动力学

Key words: ammonia; ethanol; shock tube; ignition delay; chemical kinetics

中图分类号: TK401

文献标识码: A

收稿日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51906061); 宜宾职业技术学院院级科研项目 (22ZRZD-08); 龙门实验室项目 (LMQYTSKT038)

作者简介: 李新 (1991-), 女, 博士生, 主要研究方向为内燃机排放与控制, E-mail: lixin199141@126.com;

马志豪 (通讯作者), E-mail: mazhihao@haust.edu.cn.

0 概述

在众多清洁能源中, 由于来源丰富、燃烧热值高、燃烧产物无污染等优点, 氢气被认为是最理想的清洁能源。但是氢气制取成本高、储存及运输困难等问题限制了“氢经济”的发展。氨(NH_3)是一种氮氢化合物, 由于其独特的物理和化学特性, 具有易于存储运输、零碳排放、抗爆性好、沸点相对较高、工业化制备技术成熟等优点, 在碳中和背景下成为典型的“氢基”能源, 是清洁氢的载体和储氢介质, 它可以用太阳能、风能等可再生资源通过电化学生成, 即绿氨, 有望在未来取代传统的碳氢化合物燃料^[1,2]。

尽管氨的优势明显, 但也存在点火能量高、层流火焰速度低以及氮氧化物排放高等问题^[3-5], 目前采用将氨气与活性较强的燃料掺混燃烧是解决氨利用的主要技术途径, 这类燃料作为助燃剂使用, 其燃烧反应活性比氨高, 燃烧时能够提供丰富的 H, OH 和 O 等活性自由基从而促进氨燃烧, 比如氢气^[6-8], 甲烷^[9-11], 二甲醚^[12-14], 乙醚^[15], 正庚烷^[16]。以上研究证实了助燃剂与氨掺混燃烧可以提高混合气的反应活性, 然而, 氨与醇类燃料还没有得到更深入的研究, 由于醇类燃料是一种可再生燃料, 采用醇类燃料作为发动机替代燃料有助于缓解目前对传统化石燃料的过度依赖, 相比于传统的化石燃料, 醇类燃料在燃烧中更不易生成碳烟。Li 等人^[17]利用快速压缩机测量了氨/甲醇混合气在压力为 2.0 和 4.0 MPa, 当量比为 0.5、1.0 和 2.0, 温度为 845~1100 K 时的着火延迟期(IDT), 结果表明: 随着甲醇掺混比的增加, 氨/甲醇混合气的反应活性增强, 与纯氨相比, 在 4.0 MPa 压力条件下添加 1%(摩尔分数)的甲醇可以降低氨/乙醇混合气约 100 K 的着火温度。在温度为 1250~2050 K、压力为 0.14 和 1.0 MPa 和当量比为 0.5、1.0 和 2.0 条件下, 前期本课题组^[18]利用激波管试验平台也对氨添加甲醇进行了深入研究, 甲醇表现出了对氨高效的促燃效果, 结果表明: 添加 5%的甲醇可以缩短氨/甲醇混合气 60%以上的着火延迟期, 甲醇早期氧化所生成的 OH、O、 HO_2 、H 等小分子自由基是影响氨/甲醇混合气着火延迟期缩短的关键自由基。但氨与更大分子醇类燃料之间的相互作用尚未得到深入研究, 乙醇是一种着火极限宽、燃烧速度快、无毒、无色透明液体燃料, 由于其较高的辛烷值具有较好的抗爆性能常与汽油掺混燃烧或直接用作发动机的单一燃料使用^[19]。目前全球乙醇生产主要利用生物制乙醇法, 以玉米乙醇为代表的可再生生物燃料乙醇可大幅减少燃料全生命周期的温室气体排放。因

此, 采用乙醇作为氨燃料的促燃剂是实现双碳目标的一个很有前途的选择。

目前, 氨掺混乙醇的研究鲜有报道, Wang 等^[20]利用热流量法测量了氨与乙醇在大气压力和温度在 298~448 K 条件下的层流火焰速度, 结果表明: 在氨中添加乙醇对氨的层流火焰速度具有促进作用, 并开发了一个新的化学反应动力学模型(CEU- NH_3), 很好地再现了他们在预混火焰中测得的层流火焰速度, 但是该研究温度范围在 298~448 K, 与现代能源实际应用条件不符。Li 等^[21]利用快速压缩机测量了氨/乙醇混合气和在压力为 2.0~4.0 MPa, 当量比为 0.5、1.0 和 2.0, 温度为 820~1120 K 时的着火延迟期。结果表明: 乙醇能极大地促进氨的反应性, 燃料中乙醇含量仅为 1%时, 在 4.0 MPa 压力条件下降低约 110 K 的着火温度。然而该研究测量的是在中低温高压条件下的氨/乙醇混合气的着火延迟期, 目前还缺乏在高温中低压条件下关于氨和乙醇掺混燃烧着火延迟期的基础数据及化学反应动力学研究。本文利用激波管研究氨/乙醇混合气的着火特性正是对 Li 等人^[21]所做研究的补充。

燃料的着火延迟期是设计燃烧装置和验证化学反应动力学模型的重要参数指标。为了拓展乙醇对氨在高温中低压条件下着火延迟期数据, 并对氨/乙醇混合气在该条件下进行化学反应动力学分析。本文利用激波管在温度为 1250~1980 K、压力为 0.14 和 1.0 MPa、当量比为 0.5、1.0 和 2.0 条件下对氨/乙醇混合气的着火延迟期进行了测量, 建立了一个新的化学反应动力学模型, 并对其进行了可靠性验证, 利用该模型在 ANSYS CHEMKIN-PRO 软件中模拟氨/乙醇混合气着火过程, 进行了详细的敏感性分析、反应路径分析和产率分析, 以期新型替代燃料氨在实际燃烧中提供一些参考。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

激波管是测量高温条件下着火延迟期理想的试验平台, 试验装置如图 1 所示, 仪器设备和试验误差分析在文献中均有详细描述^[14,18]。OH* 自由基是燃料燃烧反应过程中重要的中间产物, 试验中羟基(OH) 经过 $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi_1$ 跃迁为激发态羟基(OH*), 其时间历程被与 PCB1 处于同一剖面的窄带滤光片(Alluxa, 307±10 nm) 和光电倍增管 PMT(Hamamatsu, CR131) 捕获, 定义入射激波到低

压被驱动段端面时刻为初始时刻, OH*化学发光信号的最大斜率处切线延长线与基线的交点处为着火时刻。着火延迟期的示意图如图2所示, 添加30%乙醇的氨/乙醇混合气在当量比为1.0、压力为0.14 MPa、着火温度为1491 K条件下的着火延迟期为430 μs 。着火延迟期的试验误差约为 $\pm 15\%$ [18]。

由于氨可以被吸附到金属表面, 所以每次配制混合气之前都采用了钝化方法[22], 以防止氨的损失。这种表面钝化措施应用于混气罐以及低压试验段。钝化的方法为: 大约30 kPa的氨在混气罐和激波管管体中停滞至少15分钟, 接下来, 以大约6 kPa/min的速度将混气罐和低压试验段的压力抽至10 Pa以下然后再开始试验测量工作。此过程重复2~3次, 以达到有效的钝化。该方法应用于混合气制备前和激波管每次试验前。为了使混合气混合更均匀同时减少氨吸附, 此次试验启用了加热套, 该加热套最高能达到150 $^{\circ}\text{C}$ 且误差范围为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 每次试验之前混合气在混气罐中静置12~24 h。

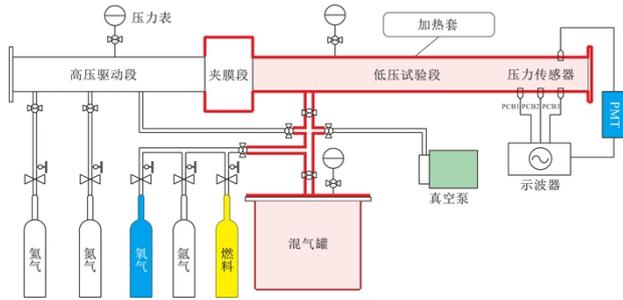


图1 激波管试验装置

选取16种不同工况下氨/乙醇混合气为研究对象, 试验和模拟混合气组分如表1所示。驱动气体由氨气和氮气组成, 纯度均为99.999%。稀释气体为氩气(99.999%), 稀释比例为80%, 用氩气/氧气(79:21)混合物代替空气。试验气体由氨气(99.99%)和分析纯乙醇(99.99%)根据道尔顿分压定律配制。本文中当量比定义为实际的燃料/氧气与化学平衡当量燃料/氧气的比值, 化学计量关系式为:

$$(1-\alpha)\text{NH}_3 + \alpha\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (3+9\alpha)/4\text{O}_2 =$$

$$(1-\alpha)/2\text{N}_2 + (3+3\alpha)/2\text{H}_2\text{O} + 2\alpha\text{CO}_2$$

其中: α 为乙醇的掺混比, 为0%、5%、10%和30%, 分别把对应的氨/乙醇混合气标记为: E_0 、 E_5 、 E_{10} 和 E_{30} 。

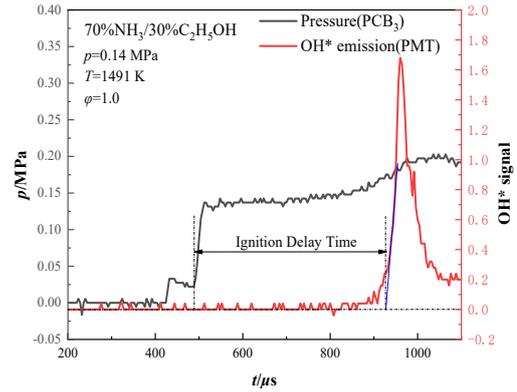


图2 着火延迟期定义示意图

表1 试验气体组分

| 序号 | 基元反应 | A/(cm ³ ·(mol·s) ⁻¹) | b | Ea/(kJ·mol ⁻¹) | 参考文献 |
|----|--|---|-------|----------------------------|---|
| 1 | C ₂ H ₅ OH+NH ₂ = CH ₃ CHOH+NH ₃ | 1.07E-01 | 4 | 12112.278 | Li[21] |
| 2 | C ₂ H ₅ OH+NH ₂ = C ₂ H ₅ O+NH ₃ | 3.15E-01 | 3.84 | 99395.506 | Li[21] |
| 3 | C ₂ H ₅ OH+NH ₂ = CH ₂ CH ₂ OH+NH ₃ | 4.50E+01 | 3.46 | 23441.6 | KC ₂ H ₆ +NH ₂ [23] |
| 4 | C ₂ H ₅ OH+NH ₂ = C ₂ H ₅ +NH ₂ OH | 1.91E+34 | -6.34 | 287996.8 | K _{RMG} [24] |
| 5 | CH ₃ CHOH+NO =HNO+CH ₃ CHO | 6.60E+12 | 0 | 0 | KC ₂ H ₅ O+NO[25] |
| 6 | CH ₃ CHOH+NO ₂ =HONO+CH ₃ CHO | 1.70E+12 | 0 | 0 | KC ₂ H ₅ O+NO ₂ [26] |
| 7 | CH ₃ CHOH+NO =NO ₂ +C ₂ H ₅ | 1.60E+12 | 0 | -3160.4 | KC ₂ H ₅ O ₂ +NO[27] |
| 8 | C ₂ H ₅ O ₂ +NO=N O ₂ +C ₂ H ₅ O | 1.60E+12 | 0 | -3160.4 | KC ₂ H ₅ O ₂ +NO[27] |
| 9 | C ₂ H ₅ OH+CH ₃ = PC ₂ H ₄ OH+CH ₄ | 5.48E-22 | 3.3 | -225890.4 | Xu[28] |
| 10 | C ₂ H ₅ OH+CH ₃ = SC ₂ H ₄ OH+CH ₄ | 3.31E-23 | 3.37 | -16082.61 | Xu[28] |
| 11 | C ₂ H ₅ OH+CH ₃ = C ₂ H ₅ O+CH ₄ | 3.38E-24 | 3.57 | -16082.61 | Xu[28] |

1.2 化学反应动力学模型

本研究中, 氨/乙醇化学反应动力学模型主要由两个部分组成, 即氨子机理和乙醇子机理, 氨机理采用的是西安交通大学 Zhang 模型[29], 在本课题组

前期的研究工作中发现该模型能够较好的预测纯氨的着火延迟期^[18]，该模型包括 44 个物种和 251 个基元反应。乙醇机理采用的是 AramcoMech 3.0 模型^[30] 中的 C0-C2 子机理，该模型能很好的预测 C0-C2 燃料的着火特性，其中包括 124 个物种和 766 个基元反应。C-N 之间的相互反应来自于 Glarborg 模型^[31]，除此之外，还更新了乙醇及其氧化产物相关的一部分基元反应，如表 2 所示。新机理中包含 211 个物种和 1561 个基元反应，并命名为 NH₃-E 模型。

表 2 NH₃-E 模型中更新的基元反应

| 序号 | 组分 | ϕ | X_{NH_3} | $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ | X_{O_2} | X_{Ar} | ρ (MPa) |
|-----------|---------------------|--------|-------------------|-------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | | | (%) | (%) | (%) | (%) | |
| 1 | E ₀ | 0.5 | 2.45 7 | 0 | 3.68 6 | 93.85 7 | 0.14 |
| 2 | E ₅ | 0.5 | 2.06 3 | 0.109 | 3.72 7 | 94.10 1 | 0.14 |
| 3 | E ₁ 0 | 0.5 | 1.75 1 | 0.195 | 3.79 3 | 94.26 1 | 0.14 |
| 4 | E ₃ 0 | 0.5 | 0.96 1 | 0.412 | 3.91 3 | 94.71 4 | 0.14 |
| 5/6 | E ₀ | 1 | 4.37 5 | 0 | 3.28 1 | 92.34 4 | 0.14/1. 0 |
| 7/8 | E ₅ | 1 | 3.72 2 | 0.196 | 3.37 9 | 92.70 3 | 0.14/1. 0 |
| 9/10 | E ₁ 0 | 1 | 3.19 1 | 0.355 | 3.45 7 | 92.99 7 | 0.14/1. 0 |
| 11/1 2 | E ₃ 0 | 1 | 1.79 9 | 0.771 | 3.66 2 | 93.76 8 | 0.14/1. 0 |
| 13 | E ₀ | 2 | 7.18 1 | 0 | 2.69 3 | 90.12 6 | 0.14 |
| 14 | E ₅ | 2 | 6.22 6 | 0.327 | 2.82 5 | 90.62 2 | 0.14 |
| 15 | E ₁ 0 | 2 | 5.42 2 | 0.602 | 2.93 6 | 91.04 | 0.14 |
| 16 | E ₃ 0 | 2 | 3.19 | 1.367 | 3.24 7 | 92.19 6 | 0.14 |

2 结果与讨论

2.1 化学反应动力学模型验证及试验结果分析

2.1.1 机理验证

本文选取了现有的氨/乙醇机理进行模型验证，Li 模型^[21]、CEU 模型^[20]、Dai 模型^[13]。利用多种模型来模拟验证与本文试验工况相同条件下纯氨在 0.14 MPa 和 E₁₀ 混合气在 0.14 MPa 和 1.0 MPa 条件

下的着火延迟期。图 3 为不同化学反应动力学模型对比，图 4 为 NH₃-E 模型模拟结果与 Chen 等人^[8]试验结果的对比，分析结果如下：

CEU-NH₃ 模型^[20]：它的 NH₃ 子机理是从现有的 NH₃ 机理中收集含 N 元素的基元反应，C-N 相互反应选自 Konnov 机理^[32]，C1-C4 机理选择的是 San Diego 机理^[33]。CEU-NH₃ 模型在 Wang 等^[20]的研究中进行了有效性验证，包含有 91 个物种和 444 个基元反应，在 0.14 MPa 条件下 CEU-NH₃ 模型结果比 NH₃-E 模型稍好一点，但 CEU-NH₃ 对 E₁₀ 混合气的预测较差。

Li 模型^[21]的氨子机理来自于 Glarborg 模型^[31]，乙醇子机理来自于 Zhang 模型^[34]，还添加了氨气和乙醇之间的交叉反应。但该机理是在低温高压条件下建立的，在高温低压条件下还不能很好的预测，低估了 E₁₀ 混合气的着火延迟期，但高估了纯氨的着火延迟期。

Dai 模型^[13]是基于快速压缩机开发的氨/二甲醚模型，因为乙醇和二甲醚是同分异构体，在这里尝试用该模型进行对比。总体来讲，Dai 模型和 NH₃-E 的预测结果相当，但 NH₃-E 模型对于纯氨在 0.14 MPa 条件下和 E₁₀ 混合气在 1.0 MPa 条件下预测结果与试验结果更加吻合。

以上几种模型总体来说还不能很好的重现试验结果，而本文新建立的 NH₃-E 模型与试验结果能得到更好的验证，如图 4 所示，在相同条件下，NH₃-E 模型的模拟结果还能预测其他作者^[8]的着火延迟期试验结果。除此之外，该模型也能预测 Li 等人^[21]在低温条件下采用快速压缩机测量的着火延迟期，在补充材料中如图 S4 所示。说明 NH₃-E 模型在本文试验条件范围内具备一定的可靠性进而将在和试验工况相同条件下被用于氨/乙醇混合气的模拟和化学反应动力学分析。

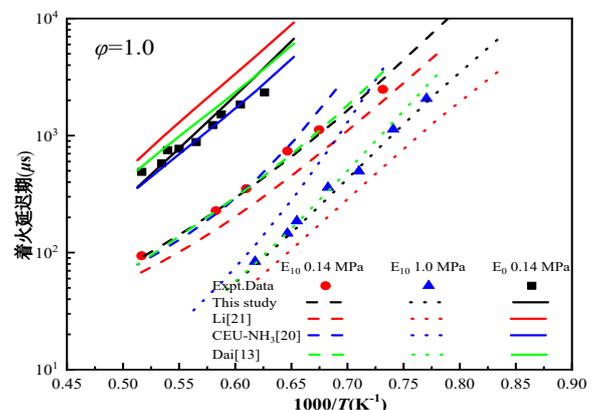


图 3 氨/乙醇混合气的着火延迟期试验结果与不同模型预测

的比较(误差为±20%,下同)

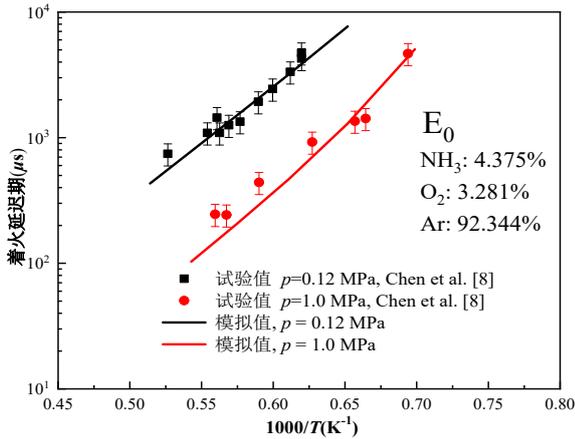


图4 Chen 等人^[8]试验结果和本文模型模拟结果对比

2.1.2 乙醇掺混比和压力对着火延迟期的影响

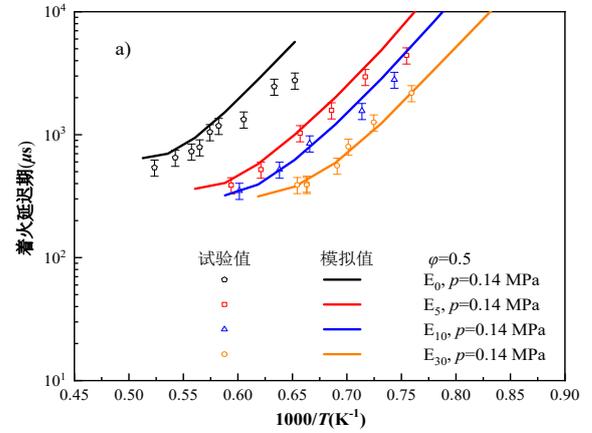
在相同当量比、不同乙醇掺混比条件下的着火延迟期如图 5(a-c)所示。横坐标为 1000 乘以温度(T)的倒数,纵坐标为着火延迟期的对数($\ln\tau_{ig}$)。本文定义了缩短率来定量分析乙醇掺混比对混合气着火延迟期的影响,如图 6(a-b)所示。缩短率定义为:

$$\tau_r = \frac{|\tau_E - \tau_{NH_3}|}{\tau_{NH_3}} \times 100\% \quad (1)$$

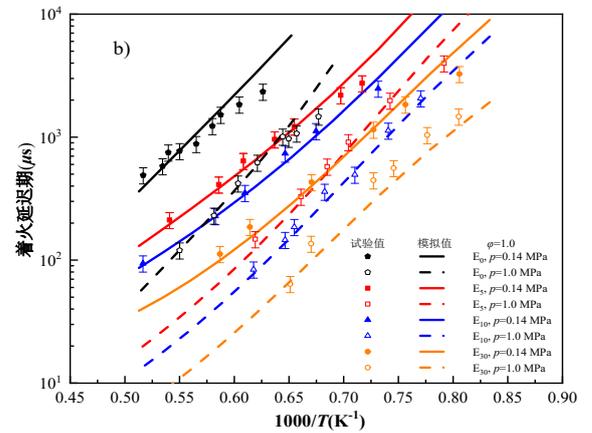
式中: τ_E 和 τ_{NH_3} 分别为氨/乙醇混合气和纯氨的着火延迟期。

结果显示: (1) 在不同当量比及压力条件下着火延迟期大致随温度的增加呈指数下降; (2) 添加 5% 的乙醇时,在 1300、1600 和 1900 K 温度下,缩短率 τ_r 分别为 91.66%、80.78% 和 66.86%,说明仅需添加少量乙醇就对氨的着火延迟期有强烈的促进作用; (3) 当乙醇的掺混比从 5% 提高到 10% 时,在 1300、1600 和 1900 K 温度下,缩短率分别增大了 3.64%、7.56% 和 11.56%,说明继续增加的 5% 的乙醇对着火延迟期的促进作用不如 5% 乙醇掺混比显著,同理,当乙醇的掺混比从 10% 提高到 30% 时,同样的温度条件下,缩短率分别增大了 3.3%、6.81% 和 12.16%,说明添加乙醇后氨/乙醇混合气的着火延迟期存在非线性缩短趋势; (4) 由图 6(a) 可知,缩短率随温度的升高大致呈线性下降的趋势,温度相对低时的缩短率明显高于温度相对高时的缩短率,但随着乙醇掺混比增加,温度对着火延迟期的影响逐渐变小; (5) 由图 6(b) 可知,增加压力对氨/乙醇混合气有一定的促进作用,在 1300 K 温度条件下,乙醇添加 5% 时,当压力从 0.14 MPa 上升至

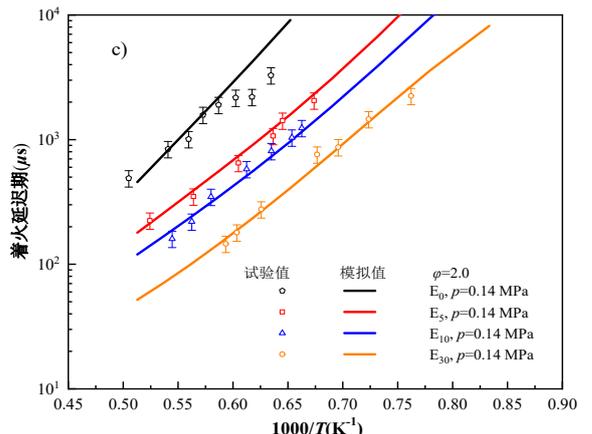
1.0 MPa,缩短率增加了 5.67%,但在 1900 K 温度条件下,当压力从 0.14 MPa 上升至 1.0 MPa,缩短率增加了 28.28%,说明在相对高的温度时,增加压力对氨/乙醇混合气的促进作用更显著。



(a) $\phi=0.5$

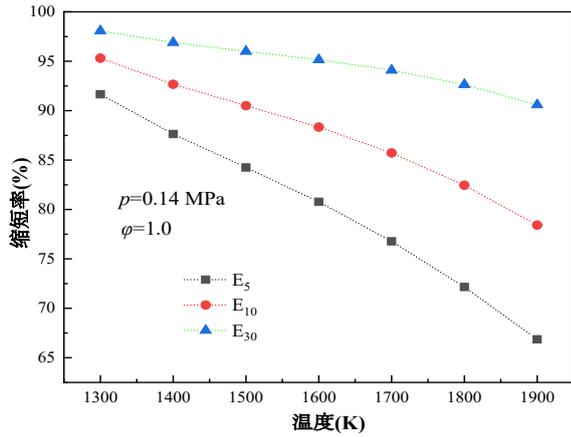


(b) $\phi=1.0$

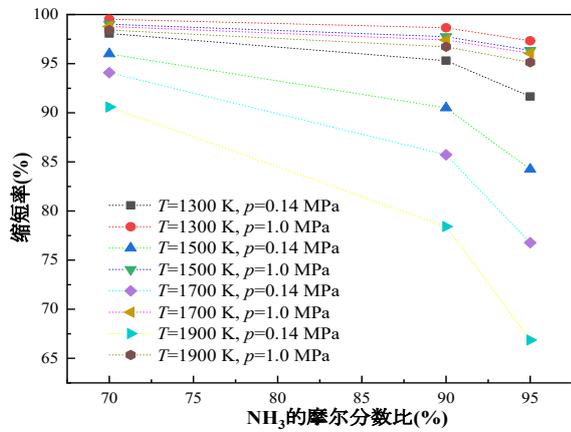


(c) $\phi=2.0$

图5 不同乙醇掺混比氨/乙醇混合气的着火延迟期



(a) 不同乙醇掺混比缩短率

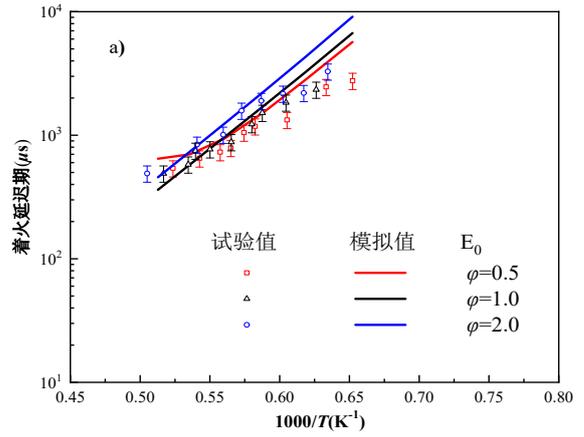
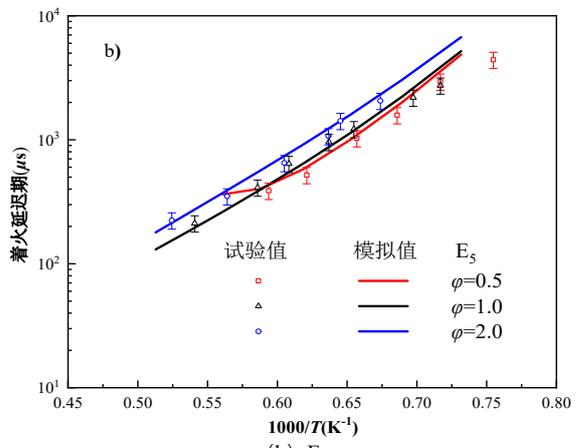
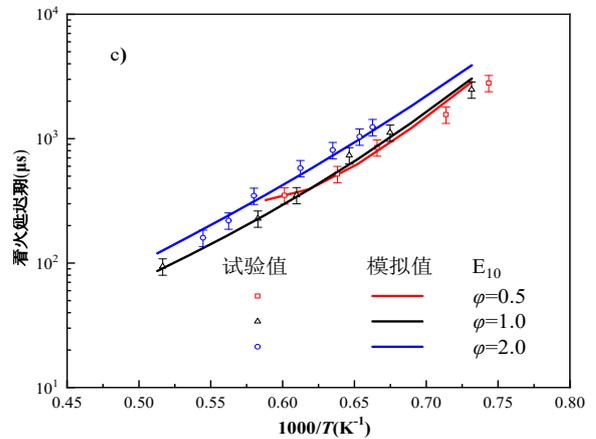


(b) 不同压力不同温度缩短率

图6 氨/乙醇混合气的缩短率

2.1.3 不同当量比对着火延迟期的影响

图 7(a-d)分别展示了 E₀、E₅、E₁₀ 和 E₃₀ 的混合气在当量比为 0.5、1.0 和 2.0 条件下的着火延迟期。当量比为 0.5 和 1.0 时的混合气的着火延迟期差异很小，当量比为 0.5 时略小于 1.0 时的着火延迟期，将当量比从 1.0 提高到 2.0 时，各混合气的着火延迟期增加为原来的约 1.30~1.45 倍。氨燃料的当量比越高，着火延迟期越长，Shu^[6]和 Dai^[7]等也得出相同的结论，这与一般的碳氢燃料趋势相反。

(a) E₀(b) E₅(c) E₁₀

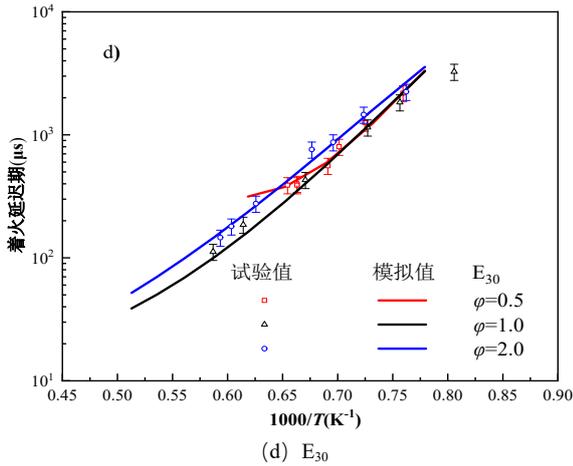


图7 不同当量比氨/乙醇混合气的着火延迟期($p=0.14$ MPa)

2.2 化学反应动力学分析

2.2.1 敏感性分析

由上述分析可知,乙醇对氨着火有着明显的促进作用,为了进一步探究主导氨/乙醇混合气燃烧关键的基元反应,如图8(a-b)所示,本文对压力为0.14 MPa、当量比为0.5、1.0和2.0、温度为1350和1650 K条件下进行了敏感性分析,敏感性系数定义为:

$$S_i = [\tau(2k_i) - \tau(0.5k_i)] / (1.5 * \tau(k_i)) \quad (2)$$

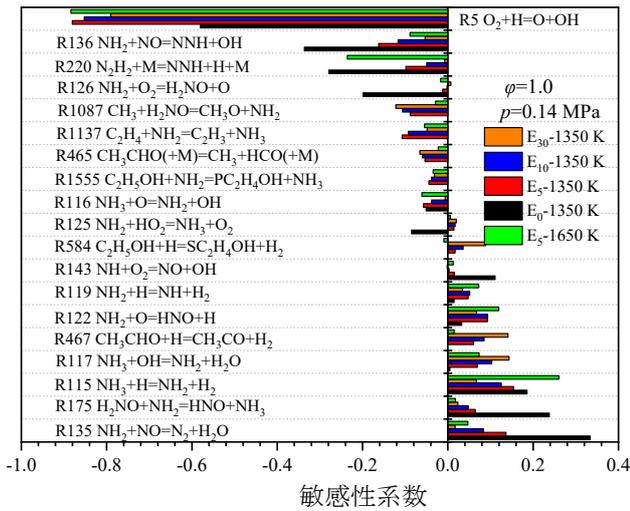
式中, k_i 为第 i 个基元反应的反应速率系数, τ 为着火延迟期。敏感性为负的反应为着火促进反应,将增强总体反应活性,反之亦然。

如图8(a)所示,在当前条件下,反应R5: $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ 始终是负敏感性系数最大的着火促进反应,乙醇的掺混比为5%时敏感性最大,继续增加乙醇的掺混比,敏感性有所降低,原因在于掺入的乙醇越多,生成的自由基越多,导致反应敏感性降低。与 NH_2 相关的化学反应起着重要的作用,因为 NH_3 主要与 OH 、 O 和 H 自由基发生脱氢反应被消耗,从而产生大量的 NH_2 。 $\text{NH}_2 + \text{NO}$ 的两个反应通道具有特殊的重要性,因为着火促进反应R136: $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$ 是链分支反应,而最大的着火抑制反应R135: $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 是链终止反应,因此这两个通道的反应非常敏感^[6,7],且双方相互竞争。对于纯氨着火另外一个重要的促进反应是R220: $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{NNH} + \text{H} + \text{M}$,通过这个反应生成 NNH 的同时产生 H 活性自由基。与纯氨相比,当添加乙醇时,促进着火的反应由与氨有关的化学

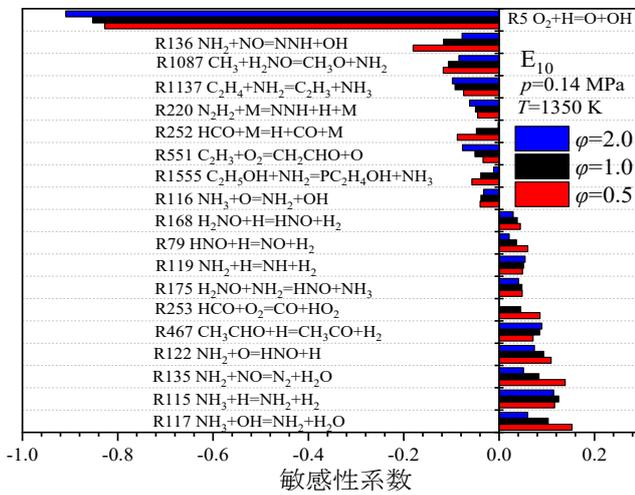
反应转变为与乙醇有关的化学反应,出现了三种新的促进反应: R1087: $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{NO} = \text{CH}_3\text{O} + \text{NH}_2$ 、R465: $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{M}$ 和 R1555: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_2 = \text{PC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{NH}_3$,随着乙醇的掺混比增大,R1087和R465促进效果增强,说明掺混比例越大的乙醇消耗所产生更多的 CH_3 自由基更促进氨着火,本文新建立的 NH_3 -E 模型中添加的乙醇脱氢反应R1555对乙醇的消耗有着促进作用。

R135、R175: $\text{H}_2\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{HNO} + \text{NH}_3$ 、R115: $\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$ 和 R117: $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 是较大敏感性的抑制反应,R175与R1555竞争 NH_2 自由基,与R1087竞争 H_2NO ,迅速形成高反应活性的 HNO ,随着乙醇掺混比增大,抑制效果减弱,研究发现, HNO 在中低温条件下对氨氧化有显著作用^[11,35]。R115在纯氨着火中正敏感性系数较大,该反应与R5争夺 H 自由基,生成 NH_2 和 H_2 从而抑制反应活性,类似的反应还有R467: $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$ 和 R584: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} = \text{SC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$ 。R117: $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 对着火起抑制作用。大部分的 OH 自由基都被R117消耗,并形成稳定物种 H_2O ,导致整个反应体系保持相对较低的 OH 自由基摩尔分数直到着火。随着乙醇浓度增加,在反应初期为体系提供了更多的 OH 自由基,进而减弱R117对着火延迟期的敏感性。基元反应的敏感性不仅随乙醇掺混比发生变化,同时还受温度的影响,例如乙醇脱氢反应R584: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} = \text{SC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$ 在温度为1350 K时为着火抑制反应,温度提高到1650 K时转变为着火促进反应。

如图8(b)所示,对乙醇掺混比为10%的混合气进行了敏感性分析,随着当量比增加,富燃料($\phi = 2.0$)中氧气摩尔分数相对降低, O_2 稀缺,对 O_2 竞争的反应R5和R551敏感性增强; OH 基在氨/乙醇混合气的反应中占据了非常重要的一环,随着当量比增加,乙醇的摩尔分数增大,提供更多的 OH 自由基,因此消耗 OH 自由基的抑制反应R117随当量比的增加敏感性降低。随着当量比的改变,其他的基元反应的敏感性变化不大,验证了图7中试验得到的着火延迟期对当量比的依赖性较弱的结果。



(a) 不同掺混比不同温度



(b) 不同当量比

图 8 不同乙醇掺混比下着火延迟期的敏感性系数

2.2.2 反应路径分析

为了阐明氨/乙醇混合气在高温中低压条件下之间的化学动力学的交互影响, 本文基于新开发的 $\text{NH}_3\text{-E}$ 模型开展了化学反应动力学分析。图 9 所示为氨/乙醇混合气的化学反应路径图 ($p=0.14\text{ MPa}$, $T=1350\text{ K}$, $\phi=1.0$)。图 9(a) 为总燃料消耗 20% 时刻的路径分析, 图 9(b) 所示为乙醇消耗 20% 时刻的路径分析^[36], 图中省略了自由基的贡献率低于 1% 的路径, 黑色、蓝色和红色分别代表 E_5 、 E_{10} 和 E_{30} , 数字代表自由基在该链分支反应中的贡献率。

如图 9(a) 所示, 纯氨着火首先通过 OH 、 O 和 H 自由基发生 H 原子提取反应生成 NH_2 , 之后 NH_2 进一步通过不同路径消耗, 其中 $\text{R110: } 2\text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NH}$ 是主要反应通道, 生成 NH 自由基, 以 E_5 为

例, 占总反应的 10.1%, 随后 30.5% 的 NH 自由基与 NH_2 反应生成 N_2H_2 , 产生 H 自由基, 另外, 7.2% 的 NH_2 与 NH_2 自由基生成 N_2H_2 , N_2H_2 随后又生成 NNH , 最终转换成 N_2 , 氨的氧化过程与现有的研究结果一致^[8]。分析表明, 当引入 30% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 时, 氨的主要氧化步骤都是不变的, 但各个反应的贡献率有所变化。众所周知, 氰化物是有毒的致命物质(红色方框内), 关于 NH_3 和甲烷发生反应生成 HCN 在 Zhou 等人^[37]和 Sun 等人^[38]的研究中有过报道, 在本研究的高温条件下, 添加更大比例(30%)的乙醇时 CH_3 在自由基池中浓度增加导致与 NH_2 发生反应产生一系列产生 CH_iNH_j , 最终反应生成 HCN , 主要的路径为: $\text{NH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_i\text{NH}_j \rightarrow \text{H}_2\text{CN}(\text{HCNH}) \rightarrow \text{HCN}$ 。

如图 9(b) 所示, 乙醇的氧化过程主要是以解离(图中红色标注)和脱氢反应两种途径来消耗的, (1) 解离反应通道: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$; (2) 脱氢反应通道: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{R} \rightarrow \text{SC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{RH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{R} \rightarrow \text{PC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{RH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{R} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{RH}$ 。乙醇解离反应主要是链引发反应, 通过链传播反应产生大量活性基团。Park 等人^[39]和 Li 等人^[40]研究了乙醇的热解反应, 生成的重要中间体对乙醇的解离反应非常敏感, 解离生成 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 的通道在 500-2000 K 都占主导地位, C_2H_4 与 OH 基反应生成 C_2H_3 再进一步氧化生成 CH_2O 和 H 基, 促进了乙醇的消耗, 此外, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 还解离生成 CH_3 和 CH_2OH , CH_2OH 再进一步氧化成 CH_2O 和 HO_2 自由基, CH_3 和 $\text{HO}_2\text{H}_2\text{NO}$ 反应生成 CH_3O 和 $\text{OH}\backslash\text{NH}_2$ 基, 然后 CH_3O 分解为 CH_2O 和 H 基, 此时和 O_2 发生支链反应, 使反应链进一步传播。前面所述两个通道产生大量的活性自由基主要有: H 、 OH 、 HO_2 、 NH_2 、 CH_3 , 进而为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 脱氢反应提供丰富的自由基, 自由基提取 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 提取 α 碳上的氢原子生成 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$, 提取 β 碳上的氢原子生成 $\text{PC}_2\text{H}_4\text{OH}$, 提取 OH 基上的氢原子生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 如图 10 所示, α 碳上的 C-H 键能较弱 (1665 kJ/mol), 乙醇最容易通过活性自由基发生脱氢反应变成 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$, H 基和 OH 基在乙醇脱氢反应中是最重要的, 乙醇脱氢反应生成的以上三个同分异构体又进一步发生氧化和解离反应生成 $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$ 、 CH_3CHO 、 CH_2O 、 HCO 等一系列产物, HCO 主要氧化生成 CO 和 HO_2 或直接解离为 CO 和 H , 从而完成了整个燃烧。

值得注意的是，在添加少量(5%)的乙醇时，乙醇的解离反应显得更为重要，但添加更大比例(30%)的乙醇时，解离反应明显被削弱，但乙醇的脱氢反应明显增强，除此之外，当添加5%乙醇时，由于自由基池中的 NH_2 浓度较高，乙醇与 NH_2 反应生成的 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 和 $\text{PC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 相对较多，当乙醇掺混比增加到30%时， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 更倾向于通过H、OH、 HO_2 、O和 CH_3 自由基所消耗， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 NH_2 反

应生成 NH_3 的通道被抑制。

在氨/乙醇混合气中，乙醇存在早期氧化现象，以 E_{30} 为例，在总燃料消耗20%的情况下，乙醇的消耗率超过99%。乙醇解离和氧化反应所产生的丰富自由基发展得更早，这些自由基还随着乙醇的掺混比的增加而显著增加。乙醇的早期氧化是促进氨/乙醇混合气反应活性以及缩短着火延迟期的关键所在。

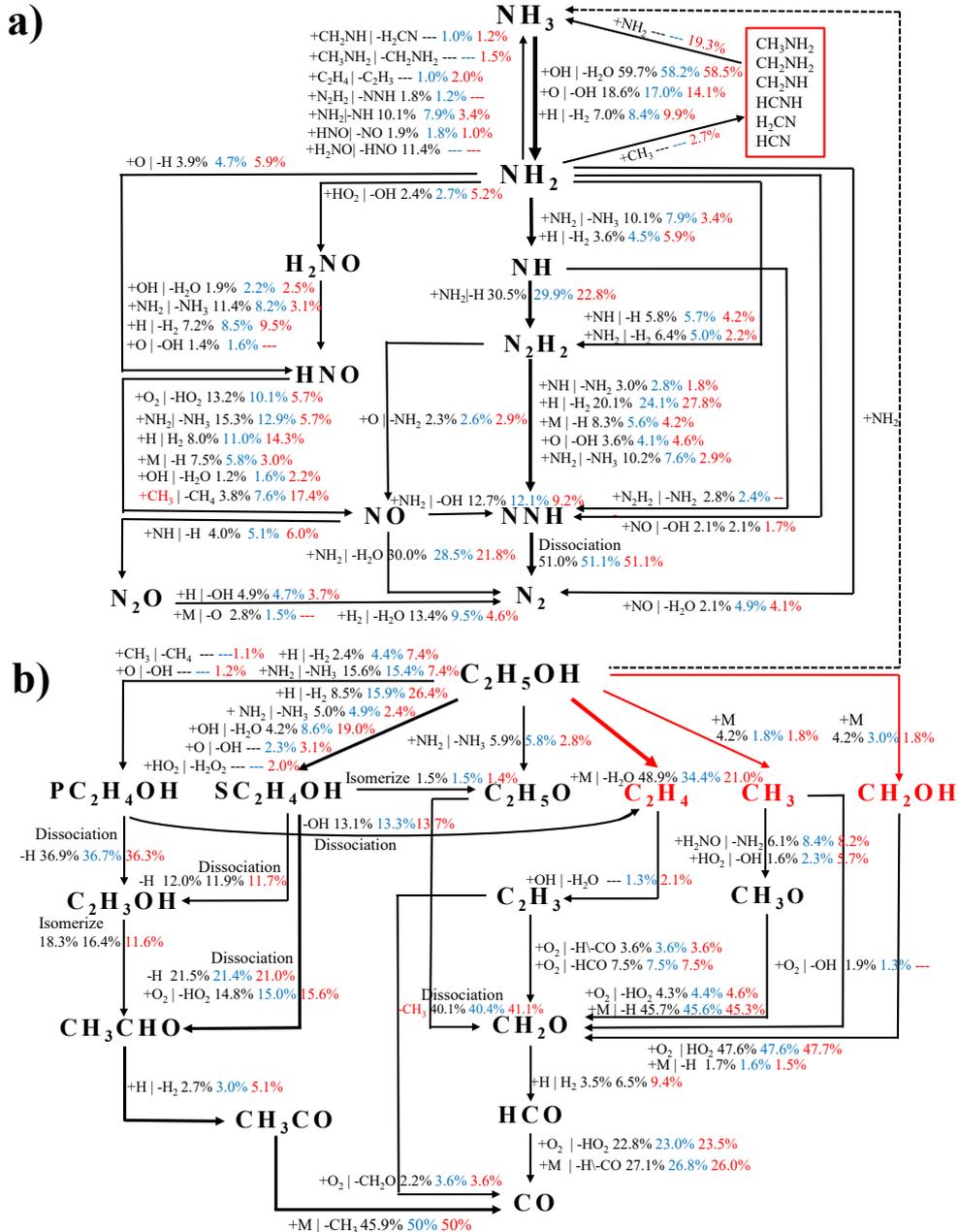


图9 氨/乙醇混合物的反应路径图

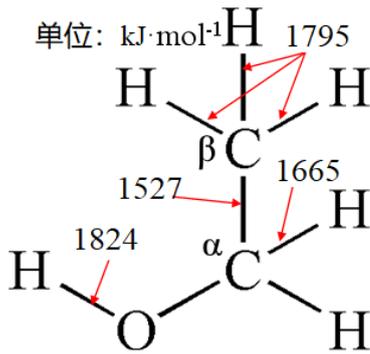


图 10 乙醇的 O-H 和 C-H 键解离能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [41]

2.2.3 产率分析 RoP

为了更好地理解添加乙醇对氨着火延迟期的影响,如图 11 所示,研究了在压力为 0.14 MPa、温度为 1350 K 和当量比为 1.0 的条件下,氨和乙醇的 RoP 随时间的变化关系,为了便于比较,对横坐标进行了归一化处理,即反应时间除以 IDT。结果表明,添加乙醇显著促进了氨/乙醇混合气的自燃,在模拟条件下,纯氨不能被点燃,但通过将纯氨中添加 5% 的乙醇,乙醇将很快被完全消耗,导致少量的氨预燃和随后的主燃。氨的反应性明显提高,这说明了只有 5% 乙醇时,着火延迟期的缩短率就能达到 65% 以上。随着氨/乙醇混合气中乙醇掺混比的增加,氨消耗速度更快, $\Delta\tau_1 > \Delta\tau_2$, 说明添加乙醇是非线性缩短氨的着火延迟期,这就很好的解释了本文的着火延迟期试验结果。

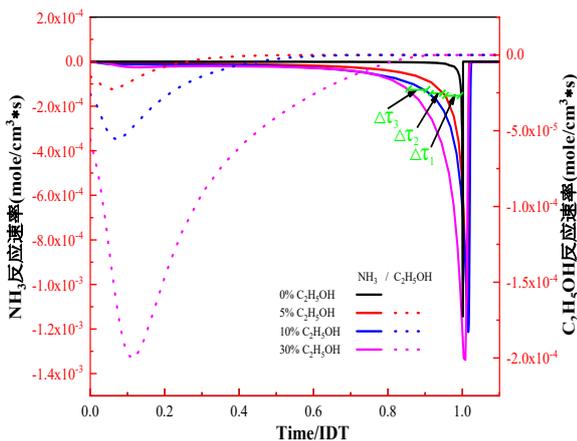


图 11 氨和乙醇的产率分析

3 结论

为了扩展氨/乙醇燃烧的基础数据并新建一个详细的氨/乙醇化学反应动力学模型,在激波管平台上

研究了在压力为 0.14 和 1.0 MPa、温度范围为 1250~1980 K、当量比为 0.5、1.0 和 2.0、乙醇的掺混比为 0%、5%、10% 和 30% 氨/乙醇混合气的着火延迟期。以 Zhang 模型和 AramcoMech 3.0 模型为基础,加入了 C-N 之间的交叉反应并更新了乙醇及其氧化产物部分基元反应的反应速率参数,模拟结果表明:新建的 NH₃-E 模型可以较好的预测试验条件范围内的着火延迟期。

通过建立的机理,对氨/乙醇混合气进行了反应路径分析、敏感性分析和产率分析。结果表明,(1) 乙醇对氨的着火延迟期起到显著的非线性促进作用,仅添加 5% 的乙醇就能缩短 65% 以上的着火延迟期;(2) 乙醇对氨的影响与初始温度、初始压力和当量比有关,初始压力的增加对着火有明显的促进作用;随着初始温度的增高,乙醇对氨/乙醇混合气的着火延迟期的促进作用减弱。当量比为 0.5 和 1.0 时,着火延迟期几乎没有变化,增加当量比到 2.0 时,着火延迟期增加;(3) 乙醇的早期消耗产生大量活性自由基是促进氨燃烧的关键因素,在添加少量 (5%) 的乙醇时,乙醇的解离反应显得更为重要,但添加更大比例 (30%) 的乙醇时,解离反应明显被削弱,但乙醇的脱氢反应明显增强;(4) 添加更大比例 (30%) 的乙醇,CH₃ 在自由基池中浓度增加与 NH₂ 发生反应将产生剧毒物种氰化物。

参考文献:

- [1] Chai WS, Bao Y, Jin P, Tang G, Zhou L. A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels[J]. Renew Sustain Energy Rev 2021;147:111254. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111254>.
- [2] Valera-Medina A, Amer-Hatem F, Azad AK, Dedoussi IC, De Joannon M, Fernandes RX, et al. Review on ammonia as a potential fuel: From synthesis to economics[J]. Energy and Fuels 2021;35:6964-7029. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03685>.
- [3] Kobayashi H, Hayakawa A, Somaratne KDKA, Okafor EC. Science and technology of ammonia combustion[J]. Proc Combust Inst 2019;37:109-33. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>.
- [4] Brandhorst H, Baltazar-Lopez M, Tatarchuk B, Cahela DR, Barron T. Ammonia - It's transformation and effective utilization[J]. 6th Int Energy Convers Eng Conf 2008;28. <https://doi.org/10.2514/6.2008-5610>.
- [5] Takizawa K, Takahashi A, Tokuhashi K, Kondo S, Sekiya A. Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds[J]. J Hazard Mater 2008;155:144-52.

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.089>.
- [6] He X, Shu B, Nascimento D, Moshammer K, Costa M, Fernandes RX. Auto-ignition kinetics of ammonia and ammonia/hydrogen mixtures at intermediate temperatures and high pressures[J]. *Combust Flame* 2019;206:189–200. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.050>.
- [7] Dai L, Gersen S, Glarborg P, Levinsky H, Mokhov A. Experimental and numerical analysis of the autoignition behavior of NH₃ and NH₃/H₂ mixtures at high pressure[J]. *Combust Flame* 2020;215:134–44. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.01.023>.
- [8] Chen J, Jiang X, Qin X, Huang Z. Effect of hydrogen blending on the high temperature auto-ignition of ammonia at elevated pressure[J]. *Fuel* 2021;287. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119563>.
- [9] Shu B, He X, Ramos CF, Fernandes RX, Costa M. Experimental and modeling study on the auto-ignition properties of ammonia/methane mixtures at elevated pressures[J]. *Proc Combust Inst* 2021;38:261–8. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.291>.
- [10] Tian Z, Li Y, Zhang L, Glarborg P, Qi F. An experimental and kinetic modeling study of premixed NH₃/CH₄/O₂/Ar flames at low pressure[J]. *Combust Flame* 2009;156:1413–26. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.005>.
- [11] Dai L, Gersen S, Glarborg P, Mokhov A, Levinsky H. Autoignition studies of NH₃/CH₄ mixtures at high pressure[J]. *Combust Flame* 2020;218:19–26. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.04.020>.
- [12] Issayev G, Giri BR, Elbaz AM, Shrestha KP, Mauss F, Roberts WL, et al. Ignition delay time and laminar flame speed measurements of ammonia blended with dimethyl ether: A promising low carbon fuel blend[J]. *Renew Energy* 2022;181:1353–70. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.117>.
- [13] Dai L, Hashemi H, Glarborg P, Gersen S, Marshall P, Mokhov A, et al. Ignition delay times of NH₃/DME blends at high pressure and low DME fraction: RCM experiments and simulations[J]. *Combust Flame* 2021;227:120–34. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.12.048>.
- [14] Jin Y, Li X, Wang X, Ma Z, Chu X. Effect of dimethyl ether on ignition characteristics of ammonia and chemical kinetics[J]. *Fuel* 2023;343:127885. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127885>.
- [15] Issayev G, Giri BR, Elbaz AM, Shrestha KP, Mauss F, Roberts WL, et al. Combustion behavior of ammonia blended with diethyl ether[J]. *Proc Combust Inst* 2021;38:499–506. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.337>.
- [16] 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[J]. *Combust Flame* 2020;217:4–11. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.03.019>.
- [17] Li M, He X, Hashemi H, Glarborg P, Lowe VM, Marshall P, et al. An experimental and modeling study on auto-ignition kinetics of ammonia/methanol mixtures at intermediate temperature and high pressure[J]. *Combust Flame* 2022;242. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112160>.
- [18] Li X, Ma Z, Jin Y, Wang X, Xi Z, Hu S, et al. Effect of methanol blending on the high-temperature auto-ignition of ammonia: An experimental and modeling study[J]. *Fuel* 2022;339:126911. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126911>.
- [19] Baeyens J, Kang Q, Appels L, Dewil R, Lv Y, Tan T. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol[J]. *Prog Energy Combust Sci* 2015;47:60–88. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.10.003>.
- [20] Wang Z, Han X, He Y, Zhu R, Zhu Y, Zhou Z, et al. Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH₃ mixing with CH₃OH and C₂H₅OH in premixed flames[J]. *Combust Flame* 2021;229:111392. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.038>.
- [21] Li M, Zhu D, He X, Moshammer K, Fernandes R, Shu B. Experimental and kinetic modeling study on auto-ignition properties of ammonia/ethanol blends at intermediate temperatures and high pressures[J]. *Proc Combust Inst* 2022;000:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.151>.
- [22] Mathieu O, Petersen EL. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry[J]. *Combust Flame* 2015;162:554–70. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.022>.
- [23] Mebel AM. Prediction of absolute rate constants for the reactions of NH₂ with alkanes from ab initio G2M/TST calculations[J]. *J Phys Chem A* 1999;103:2088–96. <https://doi.org/10.1021/jp9844922>.
- [24] Gao CW, Allen JW, Green WH, West RH. Reaction Mechanism Generator: Automatic construction of chemical kinetic mechanisms[J]. *Comput Phys Commun* 2016;203:212–25. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.02.013>.

- [25] Daële V, Ray A, Vassalli I, Poulet G, Bras G. Le. Kinetic Study of reactions of C₂H₅O₂ with NO at 298 K and 0.55–2 torr[J]. *Int. J. Chem. Kinet* 1995;27:1121–33. <https://doi.org/10.1002/kin.550271109>.
- [26] Batt L. Reactions of alkoxy and alkyl peroxy radicals. *Int. Rev. Phys. Chem* 1987;6: 53–90. <https://doi.org/10.1080/01442358709353401>.
- [27] Giménez-López J, Alzueta MU, Rasmussen CT, Marshall P, Glarborg P. High pressure oxidation of C₂H₄/NO mixtures[J]. *Proc Combust Inst* 2011;33:449–57. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.05.098>.
- [28] Xu ZF, Park J, Lin MC. Thermal decomposition of ethanol. III. A computational study of the kinetics and mechanism for the CH₃+C₂H₅OH reaction[J]. *J Chem Phys* 2004;120:6593–9. <https://doi.org/10.1063/1.1650832>.
- [29] Zhang Y, Mathieu O, Petersen EL, Bourque G, Curran HJ. Assessing the predictions of a NO_x kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data[J]. *Combust Flame* 2017;182:122–41. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.03.019>.
- [30] Zhou CW, Li Y, Burke U, Banyon C, Somers KP, Ding S, et al. An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements[J]. *Combust Flame* 2018;197:423–38. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.006>.
- [31] Glarborg P, Miller JA, Ruscic B, Klippenstein SJ. Modeling nitrogen chemistry in combustion[J]. *Prog Energy Combust Sci* 2018;67:31–68. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.01.002>.
- [32] Han X, Marco LL, Brackmann C, Wang Z, He Y, Konnov AA. Experimental and kinetic modeling study of NO formation in premixed CH₄+O₂+N₂ flames[J]. *Combust Flame* 2021;223:349–60. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.010>.
- [33] Mechanism U. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications [M]. Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego, 2014
- [34] Zhang Y, El-Merhubi H, Lefort B, Le Moyne L, Curran HJ, Kéromnès A. Probing the low-temperature chemistry of ethanol via the addition of dimethyl ether[J]. *Combust Flame* 2018;190:74–86. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.11.011>.
- [35] 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[J]. *Proc Combust Inst* 2019;37:205–11. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.074>.
- [36] Black G, Curran HJ, Pichon S, Simmie JM, Zhukov V. Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model[J]. *Combust Flame* 2010;157:363–73. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.07.007>.
- [37] Zhou S, Cui B, Yang W, Tan H, Wang J, Dai H, et al. An experimental and kinetic modeling study on NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air, and NH₃/CH₄/air premixed laminar flames at elevated temperature[J]. *Combust Flame* 2023;248:112536. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112536>.
- [38] Sun Z, Deng Y, Song S, Yang J, Yuan W, Qi F. Experimental and kinetic modeling study of the homogeneous chemistry of NH₃ and NO_x with CH₄ at the diluted conditions[J]. *Combust Flame* 2022;243:112015. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112015>.
- [39] Park J, Zhu RS, Lin MC. Thermal decomposition of ethanol. I. Ab initio molecular orbital/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus prediction of rate constant and product branching ratios[J]. *J Chem Phys* 2002;117:3224–31. <https://doi.org/10.1063/1.1490601>.
- [40] Li J, Kazakov A, Dryer FL. Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions[J]. *J Phys Chem A* 2004;108:7671–80. <https://doi.org/10.1021/jp0480302>.
- [41] Silva G da. Ethanol Oxidation: Kinetics of the *r*-Hydroxyethyl Radical + O₂ Reaction[J]. *J Phys Chem A* 2009;113:8923–33. <https://doi.org/10.1021/jp003529r>.