

DOI:10.11784/tdxbz202402004

射流搅拌反应器中氨/异辛烷的氧化特性研究

卫海桥, 郭颖莹, 潘家营, 张 韧, 万思萌

(天津大学先进内燃动力国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 大分子烃类燃料普遍具有低温氧化特性, 能够有效增强氨(NH₃)反应活性。然而, 目前关于氨/异构烷烃的氧化特性尚不清楚。本文基于射流搅拌反应器(JSR)和动力学分析方法, 对纯氨、异辛烷(C₈H₁₈)及其混合物的氧化特性进行了实验和数值模拟研究。实验工况选择 500~1 050 K 温度范围, 同时通过同步辐射真空紫外光电质谱(SVUV-PIMS)和气相色谱技术(GC)对反应物和生成物进行浓度剖面的在线扫描, 并使用改进的动力学机理对氨和异辛烷的氧化过程及其相互作用进行详细分析。研究表明, NH₃ 和 C₈H₁₈ 的氧化活性在不同温度区间内存在相互促进与相互竞争并存的机制, 从而在整体上表现为非单调的分段氧化特性。在 820~1 050 K 温度条件下, C₈H₁₈ 氧化(尤其是通过 HO₂ 路径)产生大量活性自由基, 加强了链分支反应 HO₂ + NO = NO₂ + OH, 从而使得 NH₃ 的反应活性随着异辛烷的加入而提高; 在 500~820 K 温度条件下, 氨通过 NO_x 反应路径促进羟基自由基的产生, 使得 C₈H₁₈ 氧化温度降低、反应速率提高; 在 800~900 K 温度区间内, 随着反应温度增加, NH₃ 的反应活性逐渐变强且争夺自由基能力提高, 导致系统自由基池总量迅速减少, 造成整体氧化反应活性降低, 是导致分段氧化现象的主要原因。

关键词: 氨/异辛烷; 射流搅拌反应器; 氧化反应活性; 反应动力学; 氮氧化物

中图分类号: TK46

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2025)04-0379-08

Investigation on Oxidation Characteristics of Ammonia/Iso-Octane in Jet-Stirred Reactor

Wei Haiqiao, Guo Yingying, Pan Jiaying, Zhang Ren, Wan Simeng

(State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Large hydrocarbon fuels exhibit low-temperature oxidation properties, which can help enhance the reactivity of ammonia. However, the oxidation characteristics of ammonia/iso-paraffins remain unexplored. Herein, the oxidation characteristics of pure ammonia, iso-octane(C₈H₁₈), and their mixtures were investigated in a jet-stirred reactor(JSR) using synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry(SVUV-PIMS), gas chromatography(GC), and kinetics analysis at 500—1 050 K. It was observed that depending on the reaction temperature, the ammonia and iso-octane reactivities could promote or compete with each other, and this behavior of segmented oxidation was manifested. Under the temperature condition of 820—1 050 K, the oxidation of iso-octane, especially through the HO₂ pathway, generated a large pool of reactive radicals, which strengthened the chain branching reaction HO₂ + NO = NO₂ + OH. This further resulted in an increase in the reactivity of ammonia with the addition of iso-octane. Under the temperature condition of 500—820 K, ammonia facilitated the generation of hydroxyl radicals through the NO_x reaction pathway, which resulted in decreasing oxidation temperature and increasing reaction rate of iso-octane. The oxidation temperature of iso-octane was decreased, and the reaction rate was increased. As the reaction temperature was increased within 800—900 K, the ammonia reactivity and its abilities to compete for the radi-

收稿日期: 2024-02-03; 修回日期: 2024-04-01.

作者简介: 卫海桥(1976—), 男, 博士, 教授, whq@tju.edu.cn.

通信作者: 潘家营, jypan@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52222604, T2341001).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52222604, No. T2341001).

cals were strengthened. This would lead to a rapid decrease in the total radicals, and as such, the overall oxidation reactivity was decreased, which explained the segmented oxidation behavior.

Keywords: ammonia/iso-octane; jet-stirred reactor; oxidation reactivity; reaction kinetics; nitrogen oxides

加快清洁能源运输装备推广应用,促进清洁能源与交通融合发展是落实碳中和目标的重要内容.从中长期来看,应用无碳燃料是实现交通领域碳中和的根本途径.氨(NH_3)是一种零碳燃料,也是氢的良好载体,近年来得到广泛关注.与氢相比,氨具有工业体系成熟、制造成本低、运输便捷等优势.然而,氨作为燃料在动力装置中燃烧面临诸多难题,如点火能量和自燃温度高、火焰传播速度低等.大量研究表明,采用高活性燃料(如氢、合成气、甲烷等)与氨进行掺混燃烧是解决上述难题的可行方法^[1],且不需对系统进行较大改动,简单易行.

近年来,国内外学者开展了大量研究. Pochet 等^[2]测量了快速压缩机中氨/氢混合物的点火延迟时间, Zhang 等^[3]研究了射流搅拌反应器(jet-stirred reactor, JSR)中氨/氢混合物的氧化特性.这些研究表明,氢气的加入丰富了活性自由基池,提高了氨的反应活性. Dai 等^[4]探讨了氨/甲烷混合物在高压下的自着火行为,发现甲烷对氨具有很强的助燃作用. Li 等^[5]发现甲醇对氨反应的促进效率是氢气的 5 倍.肖波等^[6]研究发现氨掺混二甲醚时,可以提升 OH、O、H 自由基浓度,从而提高了氨的火焰传播速度和 NO 浓度.这些研究揭示了氨和小分子燃料的协同氧化过程,对于揭示混合燃料的动力学机理非常重要.

与小分子碳氢燃料不同,大分子碳氢燃料通常具有低温反应特性,可以有效提高氨的低温反应活性^[7],对氨发动机的燃烧和排放控制极为重要. Yu 等^[8]研究了氨/正庚烷的自燃特性,发现其混合物具有明显的低温反应. Thorsen 等^[9]探索了氨/正庚烷的氧化过程,发现 $\text{NH}_2 + \text{HO}_2$ 和 $\text{NH}_2 + \text{NC}_7\text{H}_{16}$ 的反应速率常数在预测高压下点火和氧化时非常关键.在激波管实验中, Dong 等^[10]发现 NH_3 和 O_2 浓度对氨/正庚烷混合物的反应活性具有显著影响,通过 NH_2 自由基加快正庚烷脱氢反应是提高反应活性的关键. Pan 等^[11]探讨了氨/正庚烷混合物在中低温条件下的氧化过程,发现氨和正庚烷的氧化反应可以相互促进.上述研究证实了大分子碳氢燃料在增强氨反应活性方面的重要作用.

值得注意的是,实际燃料中通常包含多种碳氢化合物成分,如正构烷烃和异构烷烃^[12].与正构烷烃相比,异构烷烃的低温氧化反应弱,当与低反应活性的

氨进行混合时可能出现更复杂的反应途径和氧化行为.目前关于对氨/异构烷烃的氧化特性尚不清楚^[13].异辛烷(IC_8H_{18})作为典型的异构烷烃和参考燃料的主要成分,在本研究中作为研究对象,开展氨、异辛烷及其混合物在射流搅拌反应器中的氧化实验,并使用改进的化学反应机理进行了动力学分析.研究结果有助于揭示氨和大分子碳氢燃料的协同氧化机理,而数据库有助于验证化学反应动力学模型.

1 实验方法

实验装置为容积 78 cm^3 的球形熔融石英材质的射流反应器.通过 4 个对置的直径为 0.3 mm 的喷嘴喷出的射流实现均匀搅拌.实验装置如图 1 所示,主要包括燃料和气体流量计、JSR 反应器、管式加热炉、热电偶等.检测装置主要由质谱仪和色谱仪组成. NH_3 、 O_2 与 Ar 直接通过管道输入到射流搅拌反应器内部参与氧化反应,异辛烷在加热管道中通过加热汽化变为气体进入反应器内.流量计可以实时控制和监测气体流量.由于气体膨胀系数的变化,不同温度下气体流量可能有所改变.管式加热炉控制射流搅拌反应器的外部加热, K 型热电偶接入反应器内实时测量反应温度,误差为 $\pm 1 \text{ K}$.

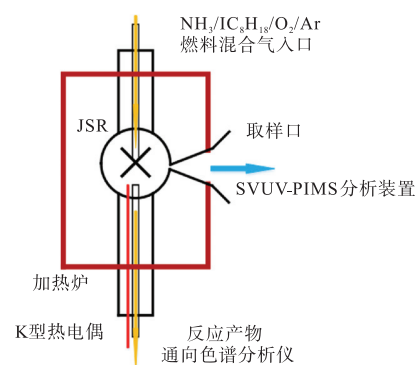


图 1 反应装置原理

Fig.1 Schematic of the reaction device

实验时,工作温度控制在 $500 \sim 1050 \text{ K}$,压力控制在 0.1 MPa ,混合气的具体成分如表 1 所示.实验时,液体异辛烷燃料由液体流量控制器输送到蒸发器,将蒸发器温度提高至异辛烷沸点以上使之完全汽化.高纯氩气作为稀释气体在气体质量流量控制器

控制下进入蒸发器,从而将汽化的异辛烷燃料带入反应器中.同时,进样系统与反应器之间的管道缠有加热带进行加热,保持异辛烷在进入反应器时始终处于气相.在异辛烷与氨/异辛烷氧化实验中氩气作为稀释气体比例不变,混合气在射流搅拌反应器中的滞留时间为3 s,随后从石英喷嘴内取样送到电离室,由同步辐射真空紫外光对各种物质进行电离,再进入飞行时间质谱仪进行检测.质谱仪的分辨率在 $m/z = 100$ 时约为 5 000,能够识别标称质量相同但分子结构不同的物种.

表 1 纯氨、异辛烷及其混合物的摩尔分数

Tab.1 Mole fractions of pure NH_3 , IC_8H_{18} and $\text{NH}_3/\text{IC}_8\text{H}_{18}$ mixtures

燃料	当量比 ϕ	NH_3	IC_8H_{18}	O_2	Ar
1	0.50	0.020	0	0.030 0	0.950 0
2	0.51	0	0.005	0.122 5	0.872 5
3	0.56	0.005	0.005	0.117 5	0.872 5

此外,还使用气相色谱仪对产品气体进行了分析.该仪器配备了一个热导检测器,连接两个 HayeSep Q 填料柱和一个 MolSieve 5a 填料柱.气相色谱分析的载气为氩气.实验时,不同物质通过同步辐射真空紫外光电离质谱进行鉴定,通过光离子化截面进行量化^[14],分析对象包括 NH_3 、 H_2O 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 等物种,不确定度在 $\pm 20\%$ 以内.气相色谱仪主要测量 N_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 , 不确定性在 $\pm 10\%$ 以内.

2 化学反应模型

模拟研究采用了 CHEMKIN-PRO 软件中的 PSR 模型,并结合一个新的化学动力学机理来描述氨、异辛烷及其混合物的氧化过程.新机理耦合了由 Glarborg 等^[15]开发并由 Tang 等^[16]优化的 NH_3 机理以及由 Atef 等^[17]开发的 IC_8H_{18} 完整机理.热力学性质也采用了类似的方法.其中 NH_3 机理整合了最新的理论成果和 $\text{NH}_3/\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 的相互作用,并针对高温氧化进行了验证. IC_8H_{18} 机理针对低温和高温氧化进行了验证,包括负温度系数(negative temperature coefficient, NTC)区间.

在新机理中,对两个关键反应进行了修正,并更新了其速率常数,以提高在宽温度范围的预测精度.图 2 为 $\text{NH}_3/\text{IC}_8\text{H}_{18}$ (燃料 3)在 860 K 和 0.1 MPa 下对 JSR 氧化实验中 NH_3 的敏感性分析.由图 2 可知,反应 $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 对氨的消耗敏感性很强,对 NH_3 反应活性的影响也最大.因此,结合 $\text{NH}_3/\text{IC}_8\text{H}_{18}$ 氧化过程中测得的实验数据,该反应系数

A 因子被放大了 4.5 倍,以改进低温条件下对 NH_3 氧化活性被低估的问题.另一个涉及碳氮(C-N)之间的交叉反应,即 $\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{HCO}$,对 NH_3 和 IC_8H_{18} 氧化活性具有较大影响.因此,根据最新的研究工作^[18],对其速率常数进行了更新.基于以上修正,建立了一个改进型的化学反应动力学机理,包括 212 个物种和 1 429 个基元反应.此外,即使已有成熟的 NH_3 和 IC_8H_{18} 子机理,开发一个包含 C-N 化学相互作用的二元燃料稳健化学反应机理很难一步到位,需要更深入研究.

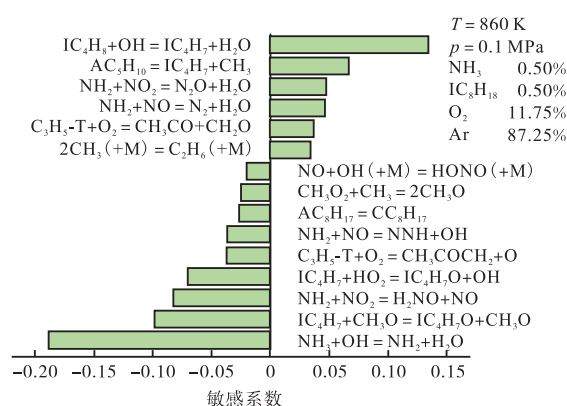


图 2 $\text{NH}_3/\text{IC}_8\text{H}_{18}$ 混合物中 NH_3 的敏感性分析
Fig.2 Sensitivity analysis for NH_3 oxidation of $\text{NH}_3/\text{IC}_8\text{H}_{18}$ mixtures

3 实验结果

图 3 为纯 NH_3 、 IC_8H_{18} 及其混合物的氧化实验和模拟结果,其中 NH_3 机理来源于 Tang 等^[16], IC_8H_{18} 机理来源于 Zhu 等^[18],此外,考虑到图像的视觉效果,纯 NH_3 的浓度均乘以 0.25.由图 3 可知, $\text{NH}_3/\text{IC}_8\text{H}_{18}$ 混合物氧化过程中,650 ~ 800 K 温度范围内 NH_3 尚未开始氧化,800 ~ 850 K 温度范围里氨开始第 1 阶段氧化;850 ~ 900 K 时氨氧化速率突然减缓,随后进入 900 ~ 1 000 K 温度范围时,氨再一次加速氧化,直至最终被完全消耗.在 IC_8H_{18} 的参与下, NH_3 的氧化速率明显加快,与纯 NH_3 相比有显著差异.同时,对于 $\text{NH}_3/\text{IC}_8\text{H}_{18}$ 混合物, IC_8H_{18} 的氧化过程也较为复杂.在 650 ~ 750 K 温度范围内异辛烷低温氧化阶段并不明显,而在 750 ~ 850 K 温度范围区间异辛烷迅速氧化,消耗了约 80% ~ 90% 的初始浓度;在 750 ~ 800 K 温度区间内混合物中异辛烷氧化速率快于纯异辛烷氧化速率.

以上可知,改进后的化学反应机理对纯 NH_3 和 IC_8H_{18} 浓度的预测与实验结果具有较好的吻合度.与原机理相比,改进型机理能更有效地捕捉到 NH_3 在

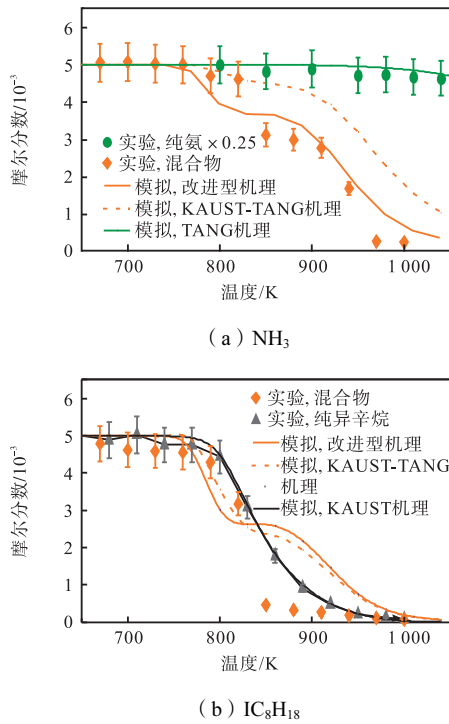


图 3 纯氨、异辛烷及其混合物的氧化实验和模拟结果
 Fig.3 Experimental and simulated results for the oxidation of pure NH₃, IC₈H₁₈, and their mixtures

混合物中的分段氧化行为,有助于理解 NH₃ 活性在反应过程中的复杂变化.然而,改进型机理对于混合物中 IC₈H₁₈ 的预测存在低估,尤其是在温度大于 850 K 时,这一现象可以归因于机理在描述 NH₃ 和

IC₈H₁₈ 中温条件下相互促进的快速氧化过程时存在不足.类似的现象在文献[11]中也有所提及,并将在动力学分析中进行探讨.此外,实验和模拟均表明,在当前含有 0.5% 异辛烷的条件下,两阶段氧化和 NTC 行为并不明显^[19].

图 4 为纯氨、氨/异辛烷混合物氧化过程中主要氨基产物的实验和模拟结果.在纯 NH₃ 氧化过程中,由于其氧化活性较低,产物浓度在 T ≥ 900 K 前保持稳定,随后燃料浓度开始逐渐降低,伴随着中间产物(如 NO、NO₂ 和 N₂O)和最终产物(如 N₂)的生成.值得注意的是,只有 N₂ 被检测到,并且在更高温度下其浓度呈增加趋势,而 NO₂ 和 N₂O 由于浓度较低无法检测到.然而,当引入 IC₈H₁₈ 作为高活性燃料时, NH₃ 的氧化过程得到显著促进,不仅反应起点温度降低,而且中间产物和最终产物浓度均有所提高.尤其在 820 ~ 850 K 温度范围内,氧化反应速率迅速提高,引起了反应物、中间产物和最终生成物浓度的急剧变化.此外,与纯 NH₃ 的氧化过程相比,NO、NO₂ 和 N₂O 均能明显被检测到,并且在 820 ~ 850 K 范围内三者浓度均显著增加,这进一步表明在混合物中 NH₃ 氧化活性的显著增强.其根本原因在于 NH₃/IC₈H₁₈ 混合物的氧化活性通过支链反应相互增强.与实验数据相比,模拟结果很好地再现了纯 NH₃ 在宽温度范围内的浓度变化.但在对 NH₃/IC₈H₁₈ 混合物氧化过程的模拟中, N₂ 的浓度被低估,而 NO、NO₂ 和

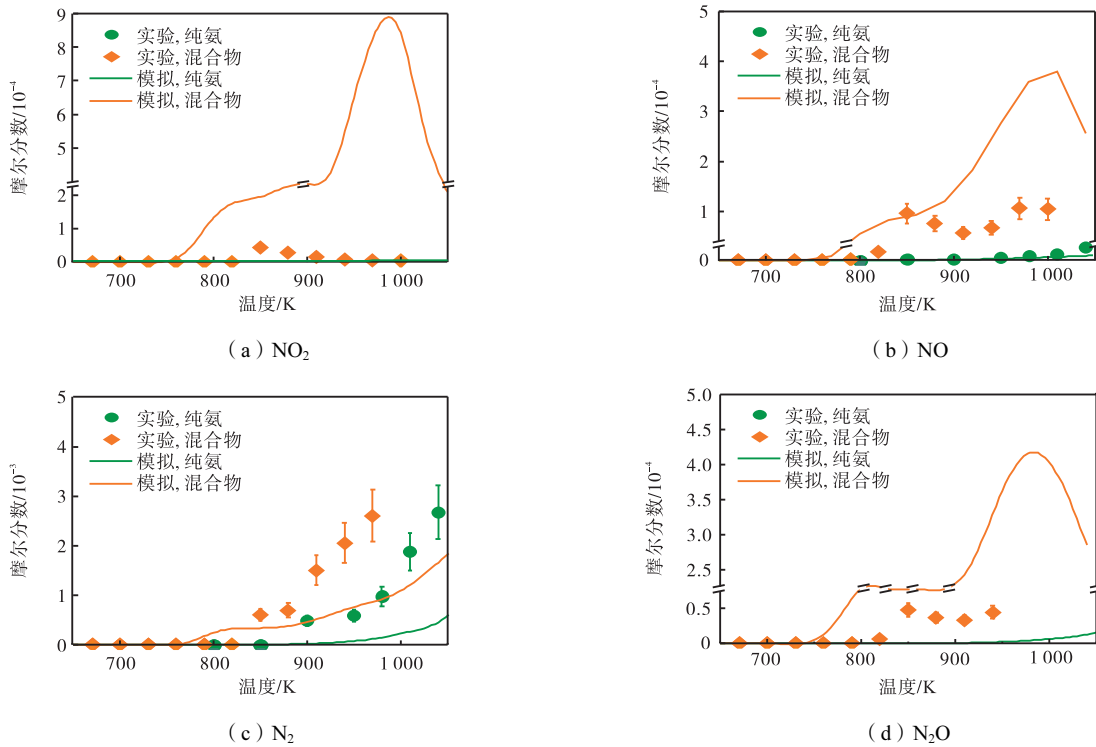


图 4 氧化过程中主要氨基产物的实验和模拟结果
 Fig.4 Experimental and simulated results of nitrogen-based products during oxidation

N_2O 的浓度被高估,这种差异主要来自于改进型机理对混合物中 IC_8H_{18} 的氧化,尤其是中温条件下的低估. 需要说明的是,目前国内外大部分相关机理仍然不成熟,尤其缺乏氮氧化物与异辛烷氧化中间产物之间相互作用的相关反应,例如 $RO_2 + NO = NO_2 + RO$ 和 $NO_2 + R = NO + RO$ (R 代表 C_nH_{2n+1}) 等. 由于 $NO/NO_2/N_2O$ 的消耗路径都是与氮氧化中间产物相关, NO/NO_2 相互反应非常活跃. C-N 反应的缺乏可能导致氮氧化物消耗路径的不完善,造成对氮氧化物预测值过高.

图 5 为纯异辛烷、氨/异辛烷氧化过程中 O_2 、中间产物 CO 、最终产物 CO_2 和 H_2O 浓度曲线的实验和模拟结果. 与实验结果相比,模拟结果很好地描述了 IC_8H_{18} 氧化过程的反应物 O_2 、中间产物 CO 和最终产物 CO_2 和 H_2O 在 $T < 920 K$ 温度范围内的浓度变化. 然而,在 NH_3/IC_8H_{18} 混合物的氧化过程中,改

进型机理对 H_2O 和 CO_2 的浓度预测值偏低,而对 CO 浓度在 $T > 920 K$ 温度范围内的预测值偏高, $T \leq 920 K$ 温度范围内的预测值则偏低. 如前所述,这种差异主要归因于改进型机理对混合物中 IC_8H_{18} 氧化方面预测性能不足,特别是在中温条件下. 与氨/正庚烷混合物类似^[11], O_2 的浓度在 800 K 时开始下降,随后产生大量 CO ,并在 850 ~ 920 K 温度范围内达到峰值,这表明 NH_3 显著增加了 IC_8H_{18} 氧化活性. 这可以通过 O_2 的浓度变化观察到,例如在 800 ~ 850 K 时, O_2 浓度迅速下降. 需要注意的是,上述结果与纯 IC_8H_{18} 氧化结果不同,在纯 IC_8H_{18} 氧化过程中, O_2 浓度随着温度升高缓慢下降. 综上,模拟结果很好地预测了纯 IC_8H_{18} 工况中 O_2 、 CO 和 H_2O 浓度的变化;对于 $T > 920 K$ 温度区间内的快速氧化行为预测性能有所不足,未来值得进一步探究.

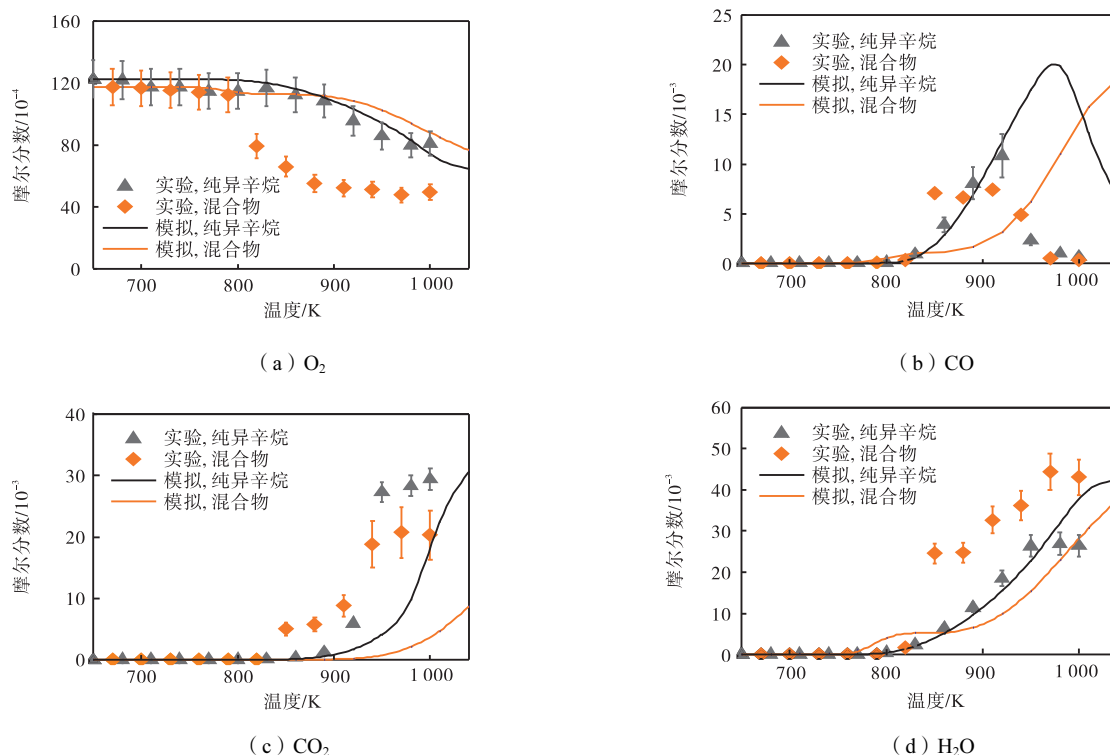


图 5 氧化过程中 O_2 、 CO 、 CO_2 和 H_2O 浓度的实验和模拟结果

Fig.5 Experimental and simulated results of O_2 , CO , CO_2 and H_2O concentrations during oxidation

4 动力学分析

为了探究 NH_3/IC_8H_{18} 混合物中氨发生两阶段氧化的深层次原因,本研究从活性分子 OH 自由基和 HO_2 入手,进行反应路径分析和敏感性分析. 图 6 展示了 3 种燃料氧化条件下 H_2O_2 和 OH 浓度的变化. 在纯 IC_8H_{18} 的氧化过程中, H_2O_2 先到达一个峰

值,随后快速被消耗,在 NH_3/IC_8H_{18} 混合物氧化过程中也观察到类似的趋势,而在纯 NH_3 的氧化过程中未出现这一现象. 这是因为在纯 IC_8H_{18} 的氧化过程中, O_2 与 IC_8H_{18} 发生脱氢反应,生成同分异构 C_8H_{17} 和 HO_2 , HO_2 再与 IC_8H_{18} 反应生成 H_2O_2 , H_2O_2 分解产生 OH 自由基,这是 H_2O_2 的主要生成和消耗路径,也是 OH 自由基的主要产生路径. 在纯氨氧化过程中, H_2O_2 主要由反应 $H_2NO + HO_2 = HNO + H_2O_2$

产生,纯氨本身氧化活性较低,因此 H_2O_2 含量明显低于纯异辛烷氧化时的含量.

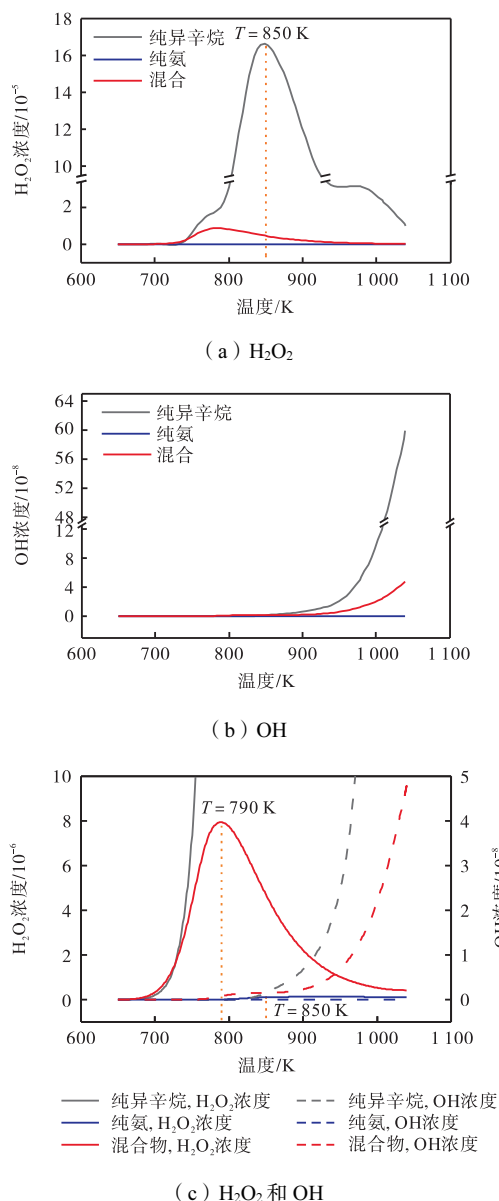


图 6 纯氧化过程中 H_2O_2 和 OH 浓度的对比

Fig.6 Comparison of H_2O_2 and OH concentrations during oxidation

与纯氨氧化过程不同,纯异辛烷在 650 ~ 850 K 温度区间内一直积累 H_2O_2 ; 随着温度升高超过 850 K, H_2O_2 大量分解生成 OH, 促进了中高温氧化. 而在 NH_3/IC_8H_{18} 混合物氧化过程中, NH_3 对 OH 的大量消耗, 导致了混合物氧化过程中 H_2O_2 浓度明显低于纯 IC_8H_{18} . 值得注意的是, OH 作为活性自由基, 在反应过程中的来源和消耗都十分关键, 在 800 K 以上时, OH 自由基的浓度变化与 H_2O_2 密切相关. 在纯 IC_8H_{18} 氧化过程中, 当温度达到 850 K 时, H_2O_2 浓度到达峰值, 随后迅速下降, OH 自由基的浓

度也在这一温度节点开始增加. 而在 NH_3/IC_8H_{18} 协同氧化过程当中, H_2O_2 到达峰值的温度提前到 790 K, 峰值浓度相比纯 IC_8H_{18} 工况显著降低, 后续分解速率减缓; OH 自由基也在 800 K 时开始增加, 并且其浓度也明显低于纯 IC_8H_{18} 工况.

为探究 H_2O_2 的浓度在温度 $T > 850$ K 减少的具体原因, 本研究详细讨论了 3 种燃料氧化过程当中活性分子的反应路径以及反应物的生成速率 (rate of production, ROP), 如图 7 所示. 在 NH_3/IC_8H_{18} 混合物氧化过程中, OH 自由基的生成主要依赖于两个反应: $HO_2 + NO = NO_2 + OH$ 和 $H_2O_2 = 2OH$, OH 自由基大部分在与 NH_3 和 IC_8H_{18} 的反应中被消耗. 基于 OH 自由基的消耗路径分析可知, 在 800 ~ 890 K 温度范围内 NH_3 的脱氢反应逐渐变得更加活跃, 导致 OH 自由基含量无法同时满足异辛烷和氨的脱氢反应, 而 NH_3 对 OH 自由基的竞争作用是通过反应 $NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$, 属于链终止反应, 从而大量消耗 OH 自由基, 导致自由基数量减少, 造成 IC_8H_{18} 与 NH_3 的氧化过程大幅减缓.

另一方面, NH_3/IC_8H_{18} 混合体系内 HO_2 主要消耗途径为反应 $NO + HO_2 = NO_2 + OH$, 因此大多数 HO_2 无法与 IC_8H_{18} 反应, 从而减缓了 IC_8H_{18} 的氧化过程, 而 NH_3 的氧化过程却因此得到了加速, 这种竞争效应抑制了 HO_2 向 H_2O_2 的转化, 进而导致 H_2O_2 的含量与纯 IC_8H_{18} 氧化过程相比较大幅下降, H_2O_2 的分解反应是 OH 自由基的重要来源, H_2O_2 含量的显著减少也就同时造成了 OH 自由基的减少, 进而减缓了 NH_3/IC_8H_{18} 的氧化过程.

图 7(c) 显示了 860 K 温度时 HO_2 和 OH 生成和消耗的反应路径. 在此温度条件下, HO_2 通过链分支途径 $HO_2 + NO = NO_2 + OH$ 仍然发挥重要作用, 分别有 57.23% 和 26.26% 的 HO_2 来自 IC_8H_{18} 和 NH_3 氧化. 作为更直接的途径, 88.81% 的 HO_2 与 NO 反应生成 OH 自由基, 而 $HO_2 \rightarrow H_2O_2$ 途径几乎被关闭. 在中温条件下, H_2O_2 分解变得更加明显, 促进了自由基池的活跃, 分别有 33.24% 和 42.15% 的 OH 自由基参与 NH_3 和 IC_8H_{18} 脱氢反应, 其余则参与碳基中间体的氧化. 值得注意的是, 与 $T = 800$ K 时的情况相比, 用于 NH_3 氧化的 OH 自由基比例保持不变, 但由于 $T = 860$ K 时 NH_3 氧化反应性的提高, 绝对数量显著增加, 即更多活性自由基被用于 NH_3 氧化, 剩余无法支持 IC_8H_{18} 和碳基中间产物氧化. 因此, 活性自由基总体上迅速减少, 导致反应活性减弱、氧化速率降低, 表现出分段氧化行为.

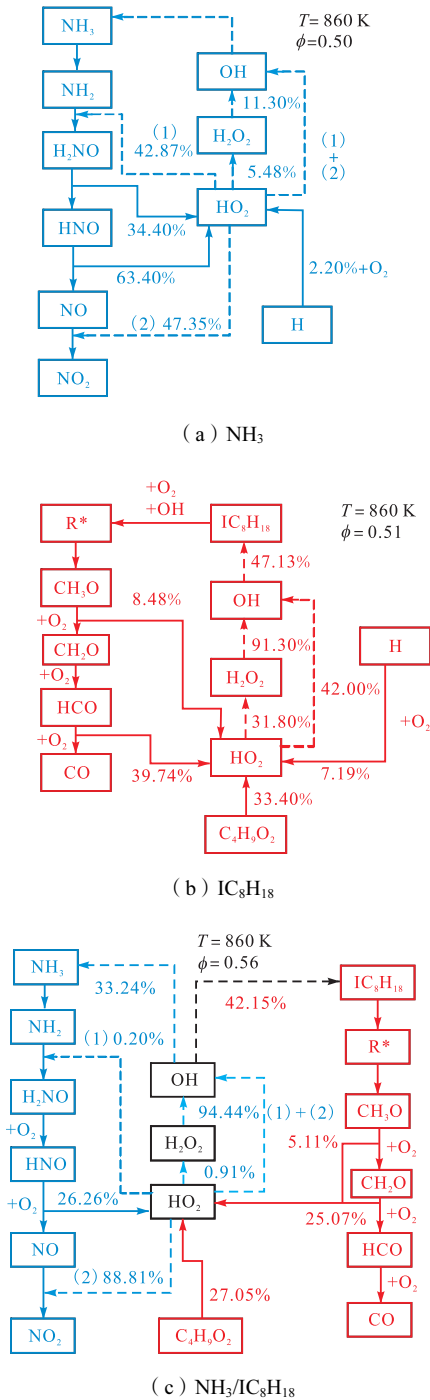


图 7 HO₂ 和 OH 的反应路径分析及 ROP 分析
Fig.7 Reaction pathway analysis and ROP analysis for HO₂ and OH radicals

图 8 为不同温度下 NH₃ 的敏感性分析结果. 由图 8 可知, 在 800 K 温度条件时, 氨还未开始氧化, NH₃ + OH = NH₂ + H₂O 表现为正敏感性, 抑制 NH₃ 的消耗; 而 860 K 和 1000 K 温度下, 混合物中 NH₃ 的氧化已经开始, 该反应表现为负敏感性, 表示促进氨的消耗. 在较低温度 800 K 时, 反应 NH₃+OH = NH₂ + H₂O 和 IC₈H₁₈ + OH = C₈H₁₇ + H₂O 对 OH 的消耗呈现出竞争关系, 此时由于 IC₈H₁₈ + OH = C₈H₁₇ +

H₂O 对于 OH 的争夺作用更强, 因此导致 NH₃+OH = NH₂ + H₂O 对 NH₃ 的消耗呈现抑制作用. 当温度处于 860 K 时, 由于氨争夺 OH 的作用更强开始消耗, 此时反应 NH₃ + OH = NH₂ + H₂O 对 NH₃ 消耗呈现出负敏感性. 当温度处于 1000 K 时, 此时已经到达异辛烷氧化的后期, 多数中间体例如 AC₅H₁₀、IC₄H₈ 都被氧化或热解转化为小分子物质, 负敏感性反应也发生转变, CH₂CO、CH₄、C₃H₆ 等反应占据主导.

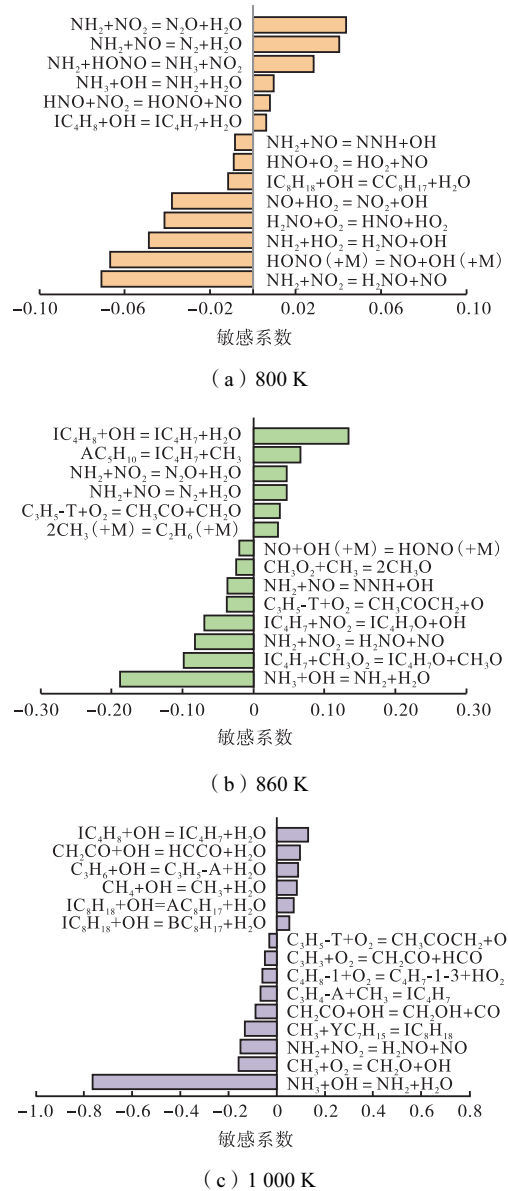


图 8 不同温度下混合物氧化过程中 NH₃ 的敏感性分析
Fig.8 Sensitivity analysis for NH₃ in the oxidation of NH₃/IC₈H₁₈ mixtures at different temperatures

5 结论

(1) 氨与异辛烷氧化的协同效应分为 2 个阶段. 820 ~ 1050 K 温度条件下, 异辛烷的加入能够提

高氨的中高温氧化活性. 异辛烷通过 HO_2 化学反应产生活性自由基, 从而加强链式分支反应 $\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$, 促进 NH_3 的氧化反应. 与纯氨氧化时相比, 氨/异辛烷混合物的中间产物和生成物的浓度大幅提高.

(2) 在 500 ~ 820 K 温度条件下, 氨对异辛烷的氧化活性具有一定的促进作用, 使得异辛烷的氧化起点点温度降低、反应速率提高. 主要原因是 NH_3 氧化作用通过 NO_x 化学反应促进 OH 自由基的产生, 从而加速异辛烷在低温条件下氧化.

(3) 在 800 ~ 900 K 温度条件下, 随着温度的提升, 氨的氧化反应活性变得更强, 其竞争 OH 和 HO_2 自由基的能力明显增强, HO_2 转向 H_2O_2 的比例大幅减少, 切断了 OH 自由基产生的来源, 此时自由基池减少, 无法同时满足异辛烷和氨二者同时氧化的需求, 导致氧化减缓. 当温度高于 900 K 时, 异辛烷热解占据主导, 活性自由基逐渐增加, 氨/异辛烷混合物整体氧化活性增强.

参考文献:

- [1] 杨 斌, 张英佳, 李玉阳, 等. 面向碳中和的燃烧反应动力学研究进展与展望[J]. 工程热物理学报, 2022, 43(8): 1993-2008.
Yang Bin, Zhang Yingjia, Li Yuyang, et al. Research progress and prospect of combustion reaction kinetics for carbon neutrality[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(8): 1993-2008 (in Chinese).
- [2] Pochet M, Dias V, Moreau B, et al. Experimental and numerical study, under LTC conditions, of ammonia ignition delay with and without hydrogen addition[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(1): 621-629.
- [3] Zhang X, Moosakutty S P, Rajan R P, et al. Combustion chemistry of ammonia/hydrogen mixtures: Jet-stirred reactor measurements and comprehensive kinetic modeling[J]. Combustion and Flame, 2021, 234: 111653.
- [4] Dai L, Gersen S, Glarborg P, et al. Autoignition studies of NH_3/CH_4 mixtures at high pressure[J]. Combustion and Flame, 2020, 218: 19-26.
- [5] 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[J]. Combustion and Flame, 2022, 242: 112160.
- [6] 肖 波, 殷阁媛, 胡二江, 等. 氨气掺混二甲醚燃料层流的燃烧特性研究[J]. 工程热物理学报, 2022, 43(8): 2249-2255.
Xiao Bo, Yin Geyuan, Hu Erjiang, et al. Study on laminar combustion characteristics of ammonia mixed with dimethyl ether fuel[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(8): 2249-2255 (in Chinese).
- [7] Elbaz A M, Wang S, Guiberti T, et al. Review on the recent advances on ammonia combustion from the fundamentals to the applications[J]. Fuel Communications, 2022, 10: 100053.
- [8] Yu L, Zhou W, Feng Y, et al. The effect of ammonia addition on the low-temperature autoignition of n-heptane: An experimental and modeling study[J]. Combustion and Flame, 2020, 217: 4-11.
- [9] Thorsen L S, Jensen M S, Pullich M S, et al. High pressure oxidation of $\text{NH}_3/\text{n-heptane}$ mixtures[J]. Combustion and Flame, 2023, 254: 112785.
- [10] Dong S, Wang B, Jiang Z, et al. An experimental and kinetic modeling study of ammonia/n-heptane blends[J]. Combustion and Flame, 2022, 246: 112428.
- [11] Pan J, Tang R, Wang Z, et al. An experimental and modeling study on the oxidation of ammonia and n-heptane with JSR[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(1): 477-485.
- [12] Chen W, Rodriguez A, Xie C, et al. Exploring low temperature oxidation of iso-octane under atmospheric pressure[J]. Combustion and Flame, 2022, 243: 112019.
- [13] Zheng D, Peng Z, He D, et al. Investigation of the NH_3 consumption and $\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ formation during the oxidation of n-heptane and iso-octane blended with ammonia[J]. Fuel, 2024, 357: 129793.
- [14] Yang J Z. Photonionization Cross Section Database (Version 2.0) [EB/OL]. <http://flame.nslr.ustc.edu.cn/database/data.pht>, 2017-01-30.
- [15] 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.
- [16] Tang R Y, Xu Q, Pan J Y, et al. An experimental and modeling study of ammonia oxidation in a jet stirred reactor[J]. Combustion and Flame, 2022, 240: 112007.
- [17] Atef N, Kukkadapu G, Mohamed S. Y, et al. A comprehensive iso-octane combustion model with improved thermochemistry and chemical kinetics[J]. Combustion and Flame, 2017, 178: 111-134.
- [18] Zhu S S, Xu Q, Tang R Y, et al. A comparative study of oxidation of pure ammonia and ammonia/dimethyl ether mixtures in a jet-stirred reactor using SVUV-PIMS [J]. Combustion and Flame, 2023, 250: 112643.
- [19] Hu E, Zhou M, Xu Z, et al. Experimental and kinetic study on low temperature oxidation and pyrolysis of iso-octane and gasoline[J]. Fuel, 2022, 310: 122483.

(责任编辑: 王晓燕)