DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.202503026

空燃比对汽油/氨和乙醇/氨发动机燃烧和排放特性的影响

刘　尚[1]，林哲龙[1]，齐运亮[1]，陆国祥[2]，王　博[2]，王　志[1]

（1. 清华大学车辆与运载学院，北京 100084；
2. 比亚迪汽车工业有限公司产品规划及新汽车技术研究院，深圳 518118）

摘要：基于一台自然吸气 4 缸火花点火发动机，在转速为 2 000 r/min、平均指示压力为 0.64 ~ 0.86 MPa 下研究了不同过量空气系数ϕ_a下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：$\phi_a = 1.0$ 时汽油掺氨可有效抑制发动机的爆震并优化燃烧相位，指示热效率可提升约 3.4%；汽油/氨和乙醇/氨的氮基污染物排放规律相近，掺氨使 NO_x 排放大幅增加，在$\phi_a = 1.0$ 时 NO_x 排放随点火提前而降低，在ϕ_a 为 1.2 和 1.4 时 NO_x 排放随点火提前而升高，化学动力学分析表明，燃料型 NO_x 与温度正相关，与压力负相关，且稀燃工况下温度对燃料型 NO_x 的影响有所增强；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ϕ_a 增大而增强；N_2O 排放受 NH_3 低温氧化路径控制，随点火推迟和ϕ_a 增大而增加；掺氨后，三效催化剂在化学计量比下对 NO_x 转化率降低，对 CO 的转化效率升高.

关键词：氨气；稀薄燃烧；氮基排放；化学反应动力学

中图分类号：TK418.9　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-0909(2025)03-0222-10

Effects of air-fuel ratio on the combustion and emission characteristics of gasoline/ammonia and ethanol/ammonia engines

Liu Shang[1]，Lin Zhelong[1]，Qi Yunliang[1]，Lu Guoxiang[2]，Wang Bo[2]，Wang Zhi[1]

（1. School of Vehicle and Mobility，Tsinghua University，Beijing 100084，China；2. Automotive Product Strategy and New Technology Research Institute，BYD Auto Industry Company Limited，Shenzhen 518118，China）

Abstract：Based on a naturally aspirated four-cylinder and spark-ignition engine，the combustion and nitrogen-based emission characteristics fueled with gasoline/ammonia and ethanol/ammonia respectively，were investigated under different values of excess air ratio ϕ_a at the speed of 2 000 r/min and the indicated mean effective pressure of 0.64—0.86 MPa. The experimental results show that，at $\phi_a = 1.0$，the addition of ammonia to gasoline can effectively suppress knocking and optimize combustion phase，leading to an increase of indicated thermal efficiency of 3.4%. The nitrogen-based emission patterns of gasoline/ammonia and ethanol/ammonia are similar. The blending of ammonia leads to a notable increase in NO_x emissions. Especially，NO_x emissions decrease with spark timing advance at $\phi_a = 1.0$，while they increase with spark timing advance at $\phi_a = 1.2$ and 1.4. Chemical kinetic analysis reveals a positively correlation between fuel-NO_x and temperature，and a negative correlation with pressure，and the impact of temperature on fuel-NO_x is enhanced under lean-burn conditions. The NH_3 emission is controlled by both the crevice mechanism and volumetric quenching effect，with the latter being enhanced as ϕ_a increases. The N_2O emission is controlled by the low-temperature oxidation path of ammonia and tends to increase with delayed spark timing and an increase in ϕ_a. After ammonia blended，the NO_x conversion efficiency of the three way catalyst decreases，while the CO conversion efficiency increases at the stoichiometric ratio.

Keywords：ammonia；lean-burn；nitrogen-based emissions；chemical reaction kinetics

收稿日期：2024-09-19；**修回日期**：2025-02-12.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(T2241003).
作者简介：刘　尚，博士研究生，liushang19@mails.tsinghua.edu.cn.
通信作者：王　志，博士，教授，wangzhi@tsinghua.edu.cn.

氢火焰速度快、可燃范围宽及所需点火能低，具有优异的燃烧性能[1]. 但氢安全性差、体积能量密度较低，使得其在制储运方面存在较大挑战[2-3]. 相比于氢，氨的体积能量密度较高、爆燃安全性好，原料来源广泛，制备工艺成熟，储运成本较低[4]. 同时，氨的氢含量较高，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，且辛烷值高、抗爆性好. 但氨所需点火能高，火焰传播速度慢，纯氨需采用进气加热[5-6]、高能点火[7]、主动射流[6]和多火花塞点火[8]等技术以提高点火或燃烧的稳定性，这会导致发动机制造成本的大幅增加和可靠性的降低，同时氨相比碳氢燃料可能产生更多的 NO_x、未燃 NH_3 和 N_2O 排放，难以在发动机中直接使用[9]. 对于点燃式发动机，较多的研究聚焦于氨与高火焰速度燃料的掺混燃烧，如氨/氢、氨/天然气和氨/汽油等. Mørch 等[10]在进气道中引入不同掺混比的氨/氢混合气表明，氢气体积分数为 10% 时，发动机热效率最高. Grannell 等[11]在一台可变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表明，在大负荷下掺氨燃烧可有效抑制爆震并提高热效率. Ryu 等[12]利用缸内直喷氨气进气道喷射汽油，实现了较高的发动机充量系数，提高了氨/汽油发动机的动力输出. 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表明，天然气的引入可以大幅度拓展氨的可燃极限，但会造成 NO_x 的大幅增加.

作为最具代表性的含氧燃料，乙醇来源广泛，可由生物质转化而来，制备工艺成熟，是一种具有碳中和潜力的燃料. 乙醇火焰速度快、辛烷值高，可以有效地抑制发动机爆震，改善燃烧稳定性和提高热效率[14-15]. Li 等[16]在激波管中测量了氨/乙醇混合燃料的滞燃期表明，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. 乙醇燃料可有效降低发动机碳排放[17]，乙醇的高火焰速度和含氧特性相比于汽油可能对氨的燃烧起到促进作用，随着绿氨的生产规模逐渐扩大[18]，生物乙醇与绿氨掺混燃烧，可大幅降低发动机的 CO_2 排放[19]. 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，使得总 NO_x 排放大幅增高[20]，且 NO_x 的影响机制更加复杂. 此外，氨的低温氧化路径会产生一定量的 N_2O，其温室效应约是 CO_2 的近 300 倍[21].

目前，氨与汽油类燃料的掺混燃烧聚焦于发动机整机性能的变化，缺少对燃烧特性和排放特性的详细分析，且研究工况聚焦于化学计量比[12, 19-20]，但对于汽油机特别是稀燃工况，有关掺氨条件下的发动机燃烧和污染物排放规律的研究较少. 笔者通过一台 4 缸四冲程高压缩比汽油机，探究了不同过量空气系数 ϕ_a 条件下汽油掺氨和乙醇掺氨对燃烧和氮基污染物排放的影响，并结合化学动力学分析讨论了 NO_x 和 N_2O 排放的生成规律，旨在为掺氨发动机燃烧及氮基污染物排放控制提供参考.

1　试验装置及研究方法

1.1　发动机台架及试验方法

试验在一台 1.5 L、4 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以 0.45 MPa 压力喷射氨气，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. 试验中对液氨罐表面进行 50 ℃温度控制，以保证氨气喷射压力的稳定. 图 1 为发动机台架示意，表 1 为发动机技术参数.

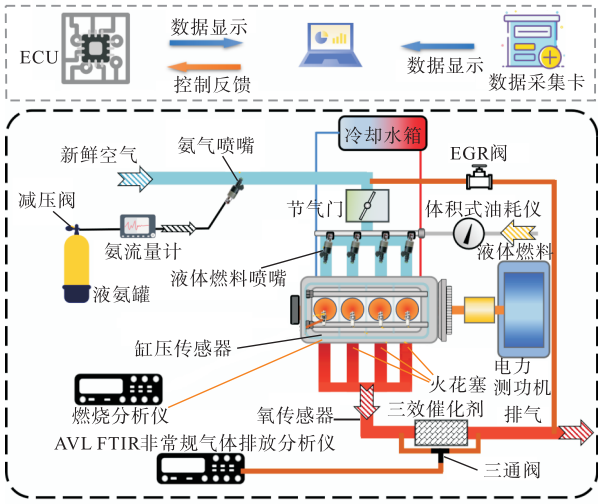


图 1　试验台架示意

Fig.1　Schematic of the experiment bench

表 1　发动机技术参数

Tab.1　Engine specifications

参数	数值
缸径/mm	72
活塞行程/mm	92
排量/L	1.5
压缩比	15.5
喷射形式	进气道喷射
点火能量/mJ	90

试验台架配备有凯迈 CJ160 电力测功机用于转速控制，缸内压力由 AVL ZI33 火花塞式缸内压力传感器进行测量，并由 Kistler Kibox 燃烧分析仪进行采集分析，缸内压力记录连续的 200 个循环. ECU 可以实现喷油量和喷氨量的调节，从而控制掺氨比和整体

ϕ_a；排放由 AVL FTIR（型号 SESAM 4.0）进行采集分析，该排放仪可测量 NO_x（仅包含 NO 和 NO_2）、N_2O、NH_3、CO 和总碳氢（THC）等排放，对于每一个试验工况点，连续采集约 50 s 的排放数据. 试验中对排放采样管进行加热和温控，以防止水蒸汽冷凝吸收氨气，试验中所测排放为体积分数. 液体燃料流量由 MAX P001 体积式油耗仪测量，氨流量由 TSK521ML 热式质量流量计测量. 试验工况如表 2 所示，试验中在ϕ_a和掺氨比不变的条件下进行了点火时刻（ST）的扫掠，燃烧重心（CA 50）位于 0 ~ 5° CA ATDC 区间或缸内发生明显爆震时，该工况即认为是最大点火提前角工况. 使用输入缸内的氨能量占总燃料能量的比例作为掺氨比 X，计算式为

$$X=\left(m_1\,\mathrm{LVH}_1\right)/\left(m_1\,\mathrm{LVH}_1+m_2\,\mathrm{LVH}_2\right) \tag{1}$$

式中：m_1 为氨的质量流量；LVH_1 为氨的低热值；m_2 为汽油或乙醇的质量流量；LVH_2 为汽油或乙醇的低热值. 对于一个工作循环，CA 10、CA 50 和 CA 90 分别为累计放热量达到总放热量 10%、50% 和 90% 对应的曲轴转角.

表 2 试验工况

Tab.2 Engine specifications

参数	数值
转速/(r · min^{-1})	2 000
节气门开度/%	20
IMEP(ϕ_a = 1.0)/MPa	0.85
EGR 率	0
氨能量占比 X/%	0，30
氨掺混燃料	92 号汽油，无水乙醇
ϕ_a	1.0，1.2，1.4

1.2 化学动力学模型设置

使用化学动力学计算软件 Chemkin-Pro 中的一维火焰速度模型展开计算，机理采用 Wang 等[22]开发的 CEU-NH_3，该机理包含 91 个组分和 444 步基元反应，该机理对乙醇/氨的火焰速度等进行了相关的验证[22]. 计算域长度设为 1.0 cm，最大网格数量设为 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. 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ϕ_a对 NO_x 排放的影响. 掺氨比采用氨的摩尔分数 Y 表示，其与 X 的换算方法为

$$w_1=\frac{X\,\mathrm{LVH}_1^{-1}}{X\,\mathrm{LVH}_1^{-1}+(1-X)\,\mathrm{LVH}_2^{-1}} \tag{2}$$

$$w_2=1-w_1 \tag{3}$$

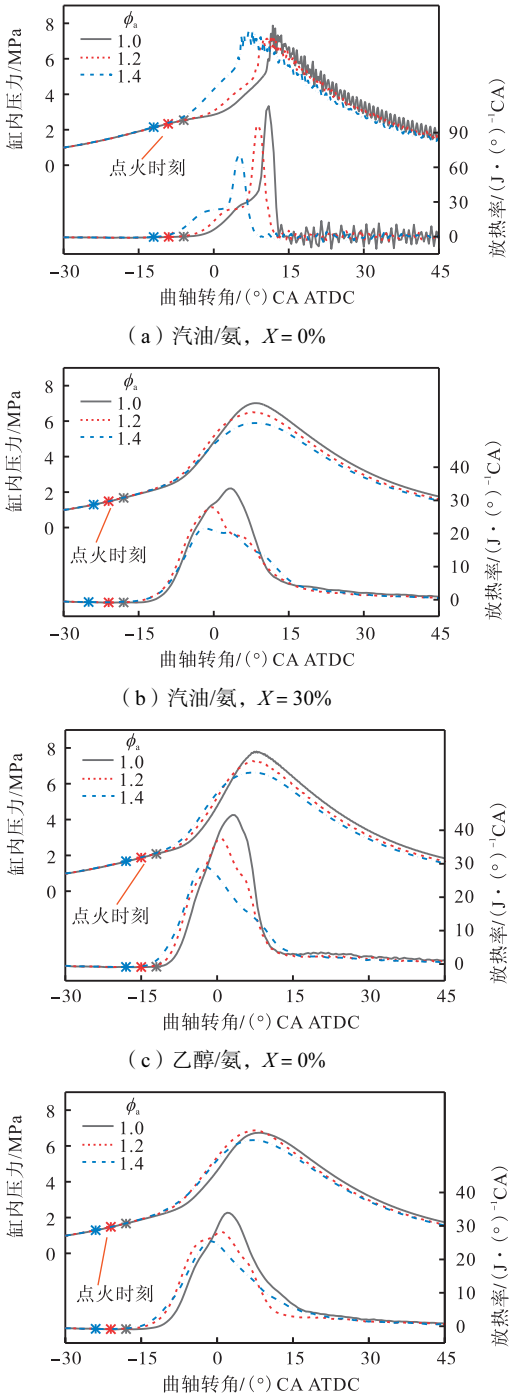
$$Y=\left(w_1M_1^{-1}\right)/\left(w_1M_1^{-1}+w_2M_2^{-1}\right) \tag{4}$$

式中：w_1 为氨在混合燃料中的质量分数；w_2 为乙醇在混合燃料中的质量分数；M_1 为氨的相对分子质量；M_2 为乙醇的相对分子质量.

2 结果与讨论

2.1 燃烧特性

图 2 示出汽油/氨和乙醇/氨在 X 为 0% 和 30% 最大点火提前角工况下的缸内压力与放热率曲



（a）汽油/氨，X = 0%

（b）汽油/氨，X = 30%

（c）乙醇/氨，X = 0%

（d）乙醇/氨，X = 30%

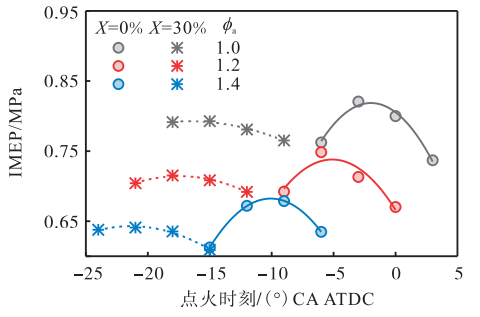
图 2 氨气掺混对缸内压力和放热率的影响

Fig.2 Effect of NH_3 blending on in-cylinder pressure and heat release rate

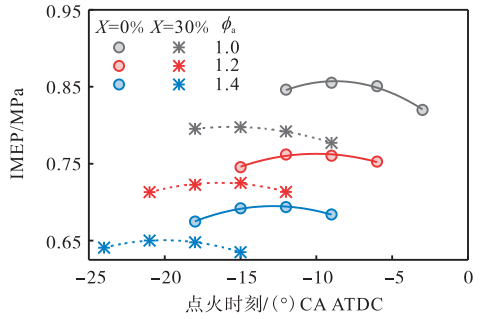
线. 对于汽油，其辛烷值相对较低，在 ϕ_a = 1.4，ST 为−12° CA ATDC 工况下，缸内仍会出现明显的爆震现象，压力曲线出现了较为剧烈的振荡，放热率曲线表现出明显的自燃特征. 掺氨后，氨的化学惰性有效地延长了混合气的滞燃期，爆震被抑制，试验中各 ϕ_a 工况下均未出现爆震现象. 对于乙醇燃料，其辛烷值高达 108[3]，抗爆性较强，在试验工况下缸内基本无爆震现象. 乙醇掺氨后火焰速度降低，表现为缸内爆压和放热率峰值的降低.

图 3 和图 4 分别展示了汽油/氨和乙醇/氨混合燃料的指示平均有效压力(IMEP)和指示热效率. 图 5 为最佳热效率工况点的燃烧相位. 对于汽油，随着稀燃程度增加，IMEP 降低. 在 ϕ_a 不变的条件下，由于发动机充量系数降低，且相比汽油和乙醇，氨具有较低的体积能量密度，使得掺氨后负荷稍有降低；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，且掺入气态氨导致发动机充量系数降低，因此，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，ϕ_a 为 1.0 和 1.2 工况下掺氨均可提高发动机指示热效率，这得益于燃烧相位的优化(点火范围被拓宽)和传热损失的降低(燃烧温度降低)；而 ϕ_a 进一步增加至 1.4 后，虽能实现较优燃烧相位，但掺氨后缸内的燃烧速度降幅较大，使得 X 为 0% 和 30% 工况下发动机指示热效率处于同一水平. 稀燃同样能够提高燃用乙醇时发动机的指示热效率，但掺氨无燃烧相位优化作用. ϕ_a = 1.0 时，尽管掺氨降低燃



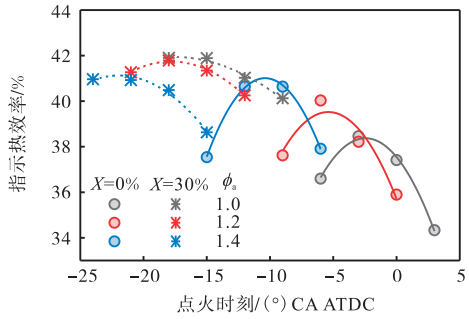
（a）汽油/氨



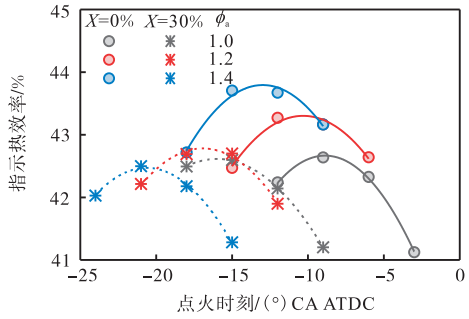
（b）乙醇/氨

图 3　氨气掺混对发动机的 IMEP 影响

Fig.3　Effect of NH_3 blending on the IMEP of the engine



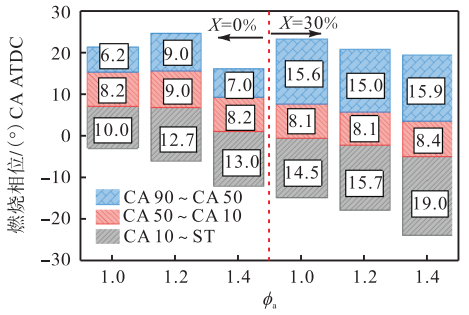
（a）汽油/氨



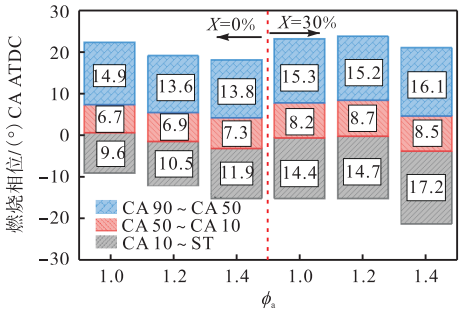
（b）乙醇/氨

图 4　氨气掺混对发动机指示热效率的影响

Fig.4　Effect of NH_3 blending on the indicated thermal efficiency of the engine



（a）汽油/氨



（b）乙醇/氨

图 5　氨气掺混对燃烧相位的影响

Fig.5　Effect of NH_3 blending on the combustion phases

烧速度，但较低的燃烧温度使得传热损失降低，X 为 0% 和 30% 工况下的指示热效率处于同一水平，但随着稀燃程度增加，燃烧速度逐渐降低，未燃损失有所升高，掺氨使得指示热效率降低，且 $\phi_a = 1.4$ 工况下的降幅最大.

由图 5 可知，从燃烧相位的角度，由于掺氨后汽油/氨混合燃料的点火角范围被大幅拓宽，其 CA 50 得以优化，但对于乙醇，ϕ_a 相同时，X 为 0% 和 30% 工况下 CA 50 处于同一水平. 从燃烧速度看，掺氨主要导致燃烧初期（CA 10 ~ ST）和燃烧后期（CA 90 ~ CA 50）火焰速度变慢，而燃烧前期火焰速度（CA 50 ~ CA 10）基本不变.

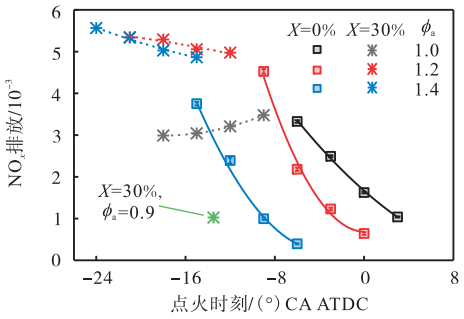
2.2　氮基污染物排放特性

图 6 为三效催化剂（TWC）前汽油/氨和乙醇/氨的 NO_x 排放（包含 NO 和 NO_2，主要为 NO）. $X = 0\%$ 时，NO_x 主要为热力型 NO_x，与温度和氧气浓度相关. 因而无论是汽油还是乙醇，NO_x 排放随点火提前而增加. 掺氨后 NO_x 排放大幅增加，此时 NO_x 由热力型 NO_x 和燃料型 NO_x 组成，且由于燃烧温度的降低，热力型 NO_x 排放降低. 在 $\phi_a = 1.0$ 时，NO_x 排放随点火提前而降低，此时燃料型 NO_x 处于主导地位. 相关研究表明，燃料 NO_x 与氨的氧化密切相关[13, 20].

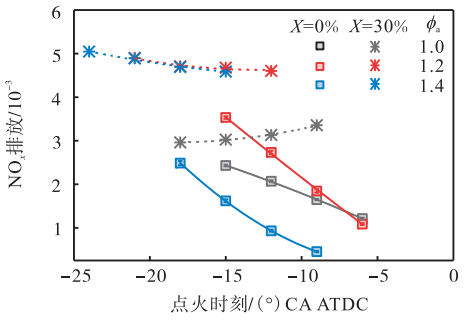
无论汽油还是乙醇，一定程度的稀燃导致 NO_x 排放大幅增加，汽油在 $\phi_a = 1.2$ 时的爆震工况可达 0.45%，乙醇在 $\phi_a = 1.2$ 时的最大点火提前角工况可达 0.35%. 而引入氨后，相比 $X = 0\%$ 工况，稀燃会造成 NO_x 更大幅度地增加，NO_x 排放可达 0.5% 以上. 在稀燃、$X = 30\%$ 工况，NO_x 排放随点火提前而增加. 一方面，过量的氧气促进了热力型 NO_x 和燃料型 NO_x 的产生；另一方面，在稀混合气条件下，燃料型 NO_x 对温度的变化可能更为敏感，即增加相同的温度，稀燃条件下燃料型 NO_x 增幅比例可能增大. 富燃时，NH_3 氧化会产生大量的中间产物如 NH_2 和 NH，从而促进了 de-NO_x 反应[23]：$NH_2 + NO = NNH + OH$，$NH + NO = N_2 + H_2O$，进一步降低了 NO_x 排放，且明显低于 $\phi_a = 1.0$ 工况下的 NO_x 排放.

TWC 前汽油/氨和乙醇/氨的 NH_3 和 N_2O 排放分别如图 7 和图 8 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[21]，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作用被挤入活塞与缸壁、气门阀座与缸盖等之间的间隙，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，因而 $\phi_a = 1.0$ 时，未燃 NH_3 排放随着点火提前而增加.

稀燃条件下，燃烧温度降低，缸内压力降低，狭隙效应减弱，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而产生未燃



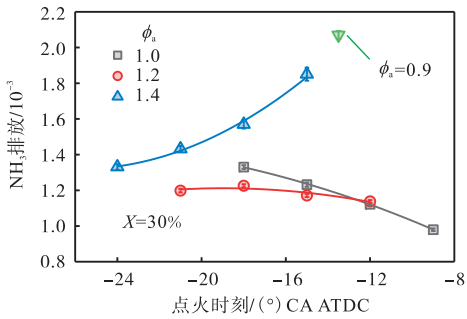
（a）汽油/氨



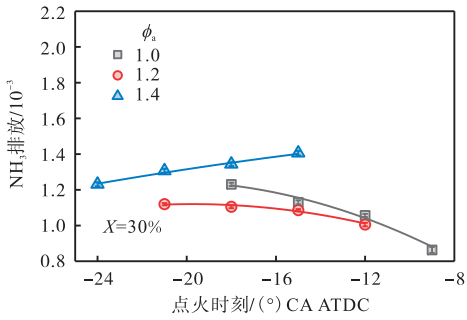
（b）乙醇/氨

图 6　氨气掺混对 NO_x 排放的影响

Fig.6　Effect of NH_3 blending on NO_x emissions



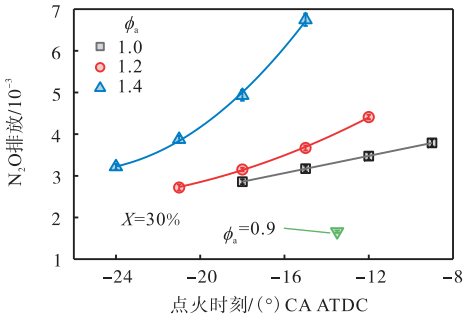
（a）汽油/氨



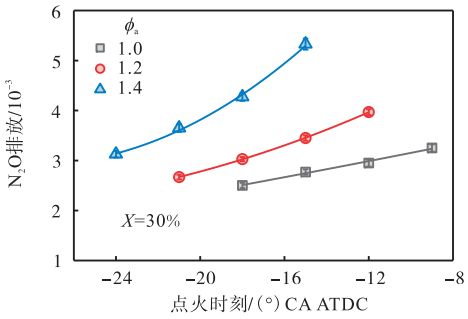
（b）乙醇/氨

图 7　氨气掺混对 NH_3 排放的影响

Fig.7　Effect of NH_3 blending on NH_3 emission



（a）汽油/氨



（b）乙醇/氨

图 8　氨气掺混对 N_2O 排放的影响

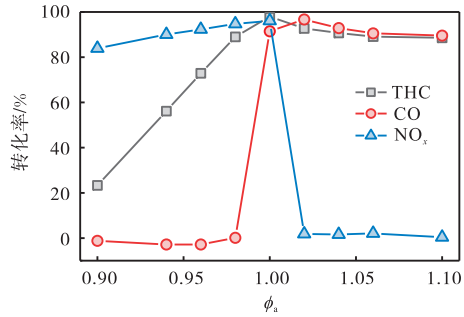
Fig.8　Effect of NH_3 blending on N_2O emission

NH_3，火焰淬熄距离随着压力和温度升高而降低，因而ϕ_a = 1.4 工况下，点火提前，未燃 NH_3 排放降低. 富燃时，过量的 NH_3 无法燃烧完全，ϕ_a = 0.9 工况较 ϕ_a = 1.0 工况 NH_3 排放大幅升高. 乙醇的含氧特性有助于氨的氧化. 因此，在ϕ_a 相同条件下，乙醇/氨的 NH_3 排放略低于汽油/氨.

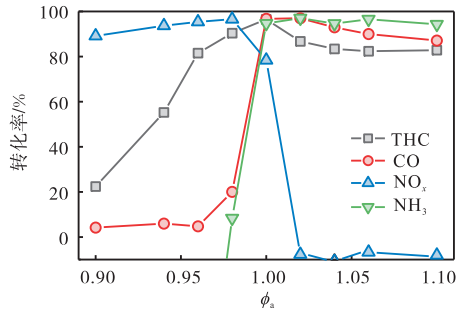
N_2O 排放受氨低温氧化路径的控制[21]，随着ϕ_a 增大，缸内燃烧温度降低，N_2O 排放升高；随着点火提前，缸内燃烧温度升高，N_2O 排放降低. 富燃时，虽然燃烧温度较低，但 N_2O 排放反而较低. N_2O 排放主要通过 NH_i 组分与 NO 在低温反应下生成[21]，NO 摩尔分数的降低造成了 N_2O 排放的降低.

汽油机保持化学计量比燃烧，目的是使用 TWC 即可满足较为严格的排放法规，后处理系统简单且成本较低. 图 9 示出了汽油/氨混合燃料在 X 为 0% 和 30% 时 TWC 的空燃比特性. 随着ϕ_a 自 0.9 增加至 1.0，X = 0% 条件下 TWC 入口排气温度由 828.4 K 逐渐增加至 862.6 K；X = 30% 条件下 TWC 入口排气温度由 768.3 K 逐渐增加至 792.2 K. 随着ϕ_a 自 1.0 增加至 1.1，X = 0% 条件下 TWC 入口排气温度逐渐降低至 844.8 K；X = 30% 条件下 TWC 入口排气温度逐渐降低至 767.7 K. X = 0% 时，TWC 的高效转化区位于 ϕ_a = 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 9(a) 和图 9(b) 可知，掺氨后 NO_x 高效转化区小幅向富燃偏移，化学计量比下掺氨后 NO_x 排放大幅升高，过量 NO_x 难以被完全转化，同时未燃 NH_3 在 TWC 中的高温环境中可能部分转化为 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 的转化效率也大幅降低，因而需要优化 TWC 催化剂配方等，使其匹配发动机掺氨燃烧. 在富燃时，TWC 起到了恶化 NH_3 排放的负面作用，这与掺混氨无关，而是通过 $CO + H_2O = H_2 + CO$、$2NO + 2CO + 3H_3 = 2CO_2 + 2NH_3$ 和 $NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$ 等反应生成[24]；在稀燃时，TWC 起到了恶化 NO_x 排放的负面作用，这可能是由于部分未燃的 NH_3 在催化剂作用下被氧化为 NO.



（a）汽油，X = 0%



（b）汽油/氨，X = 30%

图 9　TWC 对主要污染物的转化效率

Fig.9　Conversion efficiency of the TWC to major emissions

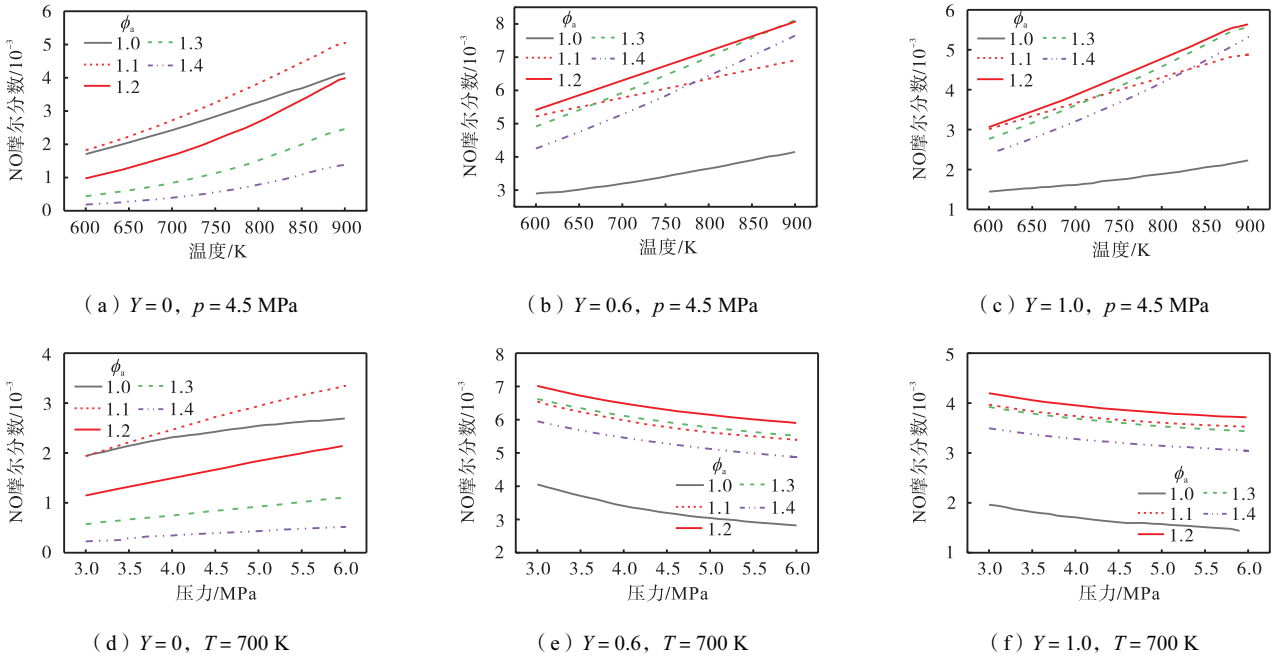
2.3　NO 和 N_2O 排放的化学动力学分析

图 10 示出了 Y 为 0、0.6 和 1.0 条件下乙醇/氨混合燃料在不同ϕ_a 条件下已燃区 NO 的摩尔分数. 对于 3 种燃料，其已燃区 NO 摩尔分数均随着温度的升高而增大，但对于 Y 为 0.6 和 1.0 两种燃料，其已燃区 NO 摩尔分数则随着压力升高而降低，Y = 0 的燃料已燃区 NO 摩尔分数随着压力升高而增大，这与试验现象相一致，即燃料型 NO 摩尔分数与温度呈正相关关系，与压力呈负相关关系，但温度和压力对 NO

摩尔分数变化率的影响在不同ϕ_a下有所不同，即 NO 摩尔分数随温度和压力变化曲线的斜率有所不同. 掺氨燃烧时，NO 摩尔分数最大值出现在ϕ_a = 1.2；而 Y = 0 时，NO 摩尔分数最大值出现在ϕ_a = 1.1，一定程度的稀燃会促进整体 NO_x 的生成[21].

对上述曲线利用最小二乘法进行线性拟合，取斜率的绝对值表征不同ϕ_a条件下温度和压力对 NO 摩尔分数变化率的影响，如图 11 所示. 在掺氨燃烧（Y 为 0.6，1.0）时，随稀燃程度增加，温度对 NO 摩尔分数的影响逐渐增大，压力对 NO 摩尔分数的影响则基本不变. 而对于乙醇，温度和压力在ϕ_a = 1.1 时对 NO 摩尔分数的影响最大. 这解释了图 6 中所示掺氨稀燃工况下 NO_x 排放随点火提前而增大的现象.

图 12 示出了ϕ_a为 0.8、1.0 和 1.2 工况下 NO 最大产率截面 NH_3 的氧化路径. 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 等活性自由基反应脱氢，且 NO 的生成主要通过 NH-HNO-NO、NH-NO 和 NH-N-NO 等路径，OH、H 和 O 等自由基在其中起了关键作用. 不同的是浓燃时 NH_2/NH-N_2H_2 的路径被大幅加强，这是因为富燃时 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 自由基的贡献有所增强，这是因

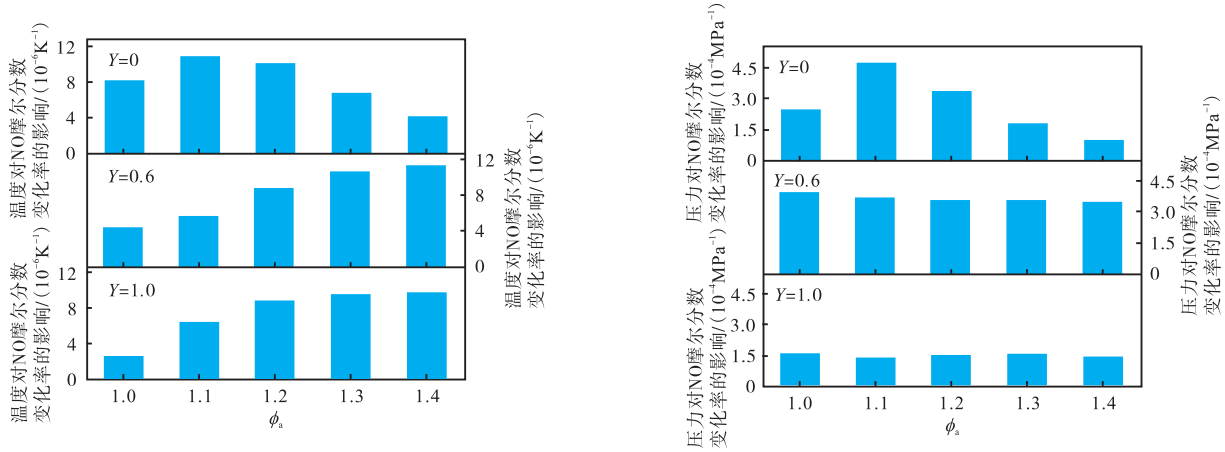


（a）Y = 0，p = 4.5 MPa　（b）Y = 0.6，p = 4.5 MPa　（c）Y = 1.0，p = 4.5 MPa

（d）Y = 0，T = 700 K　（e）Y = 0.6，T = 700 K　（f）Y = 1.0，T = 700 K

图 10　不同ϕ_a条件下 NO 摩尔分数随温度和压力的变化关系

Fig.10　Relationship between the mole fraction of NO with temperature and pressure at different ϕ_a conditions



（a）温度　（b）压力

图 11　温度和压力对 NO 摩尔分数变化率的影响

Fig.11　Effect of temperature and pressure on the change rate of NO mole fraction

为富燃时氨会产生部分氢[25]；而在稀燃时，氨氧化路径中 OH 和 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、ϕ_a 和温度等密切相关. 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 路径的 de-NO_x 反应也会被加强. 稀燃工况下，燃烧温度降低，易导致 NH_3 氧化不完全，增加 NH_i 组分的摩尔分数，促进 NO 向 N_2O 转化. 图 13 示出了 $Y=0.6$、$T=700$ K 和不同 ϕ_a 条件下 OH 摩尔分数随压力的变化关系，随着压力的升高，在不同 ϕ_a 条件下 OH 摩尔分数均呈现出降低趋势，这是燃料型 NO_x 与压力呈负相关的原因.

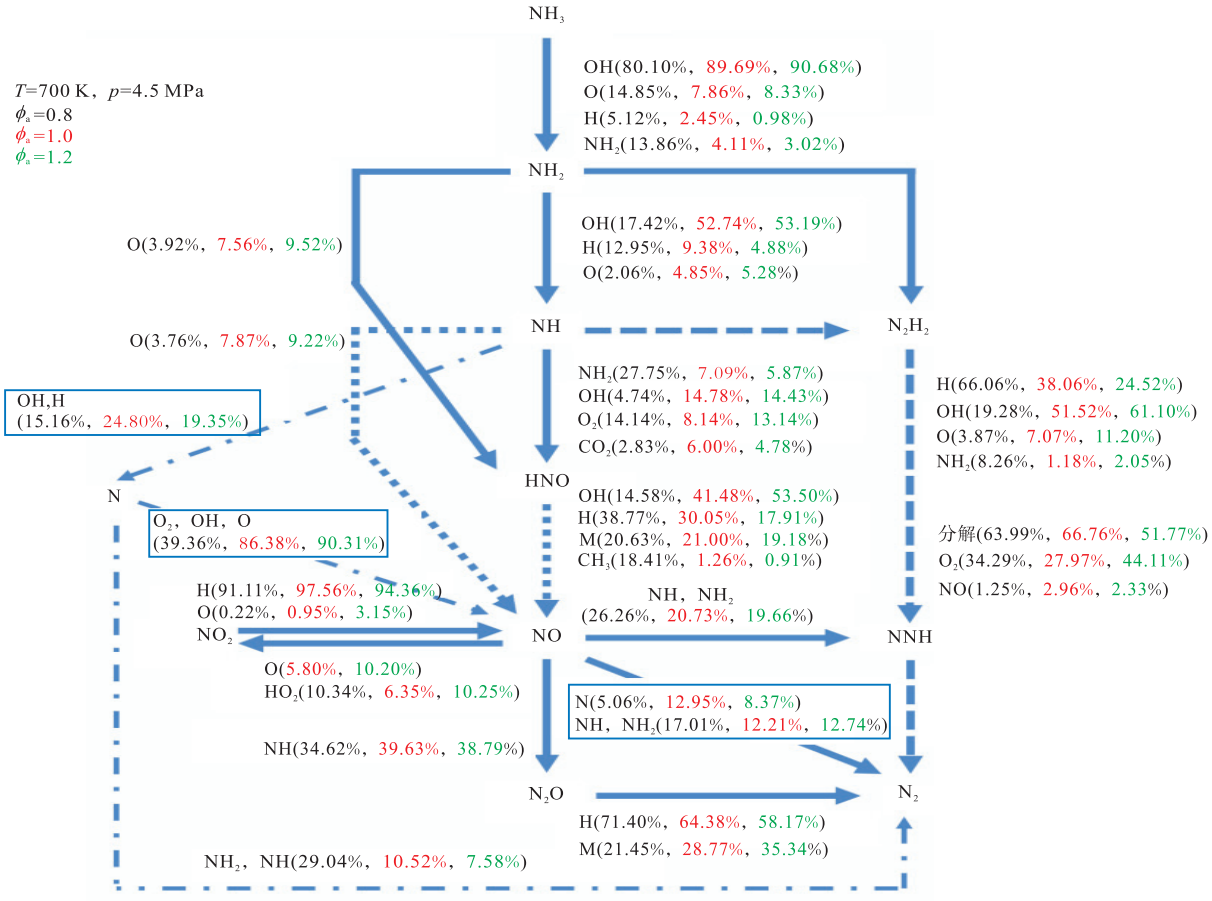


图 12　NO 最大产率截面不同 ϕ_a 条件下 NH_3 的氧化路径分析

Fig.12　Analysis of oxidation path of NH_3 under different ϕ_a conditions in the section of the maximum production rate of NO

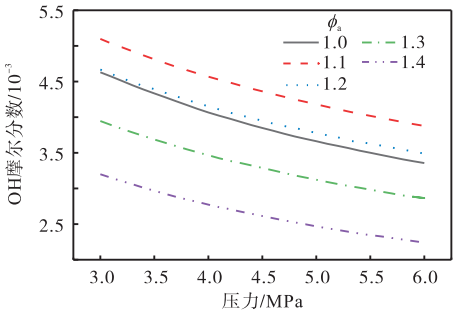
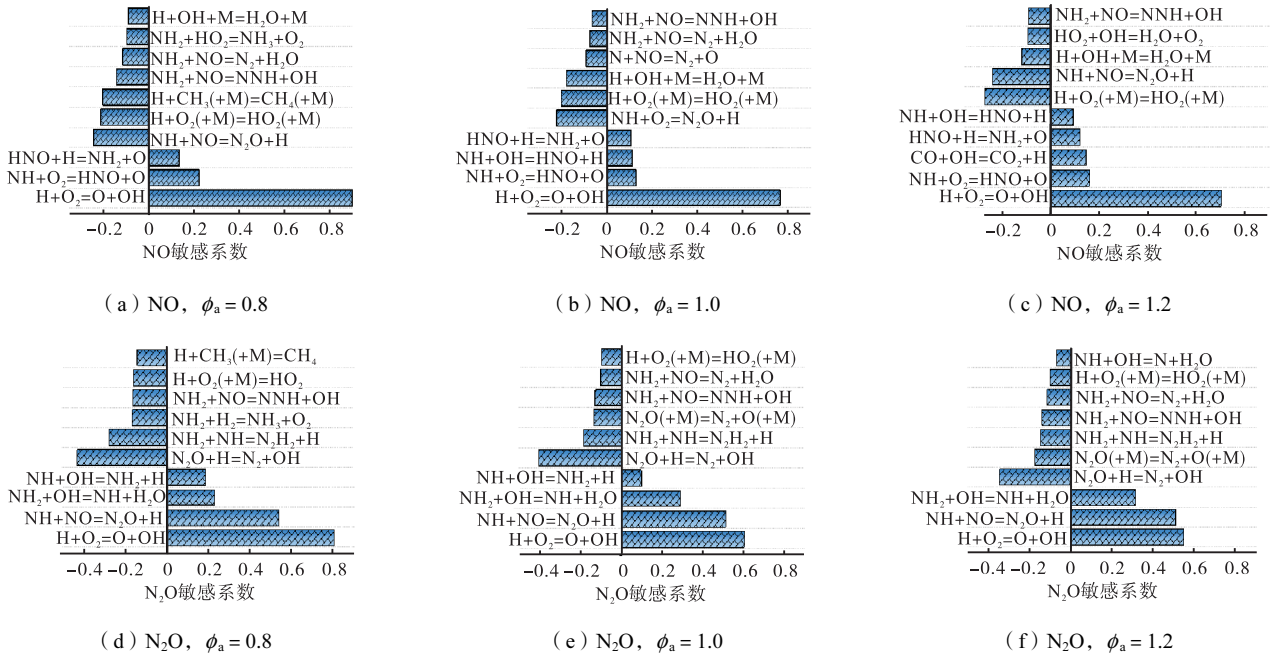


图 13　$T=700$ K 及 $Y=0.6$ 时不同 ϕ_a 条件下 OH 摩尔分数随压力的变化关系

Fig.13　OH mole fraction versus pressure under different ϕ_a conditions at $Y=0.6$ and $T=700$ K

在 $T=700$ K、$p=4.5$ MPa 和 $Y=0.6$ 工况下分别对 NO 和 N_2O 产率最大截面进行敏感性分析，如图 14 所示. 不同 ϕ_a 下，链分支反应 $H+O_2=O+OH$ 对 NO 和 N_2O 的促进作用最大，因该反应使得活性基浓度增加，促进了氨的氧化. 而 $NH+NO=N_2O+H$ 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 见图 12.

对于 NO，其对涉及 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分子数少的方向进行，此过程中，大量的 OH、H 等自由基被消



（a）NO，$\phi_a = 0.8$　（b）NO，$\phi_a = 1.0$　（c）NO，$\phi_a = 1.2$

（d）N_2O，$\phi_a = 0.8$　（e）N_2O，$\phi_a = 1.0$　（f）N_2O，$\phi_a = 1.2$

图 14　$T = 700$ K、$p = 4.5$ MPa 及 $Y = 0.6$ 时不同 ϕ_a 条件下 NO 和 N_2O 的敏感性分析

Fig.14　Sensitivity analysis of NO and N_2O under different ϕ_a conditions at $T = 700$ K, $p = 4.5$ MPa and $Y = 0.6$

耗，使得氨氧化过程被抑制，进而降低了燃料型 NO 的产率.

对于 N_2O，除涉及到 OH 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，链终止反应 $H + CH_3 = CH_4$ 和 $NH_2 + HO_2 = NH_3 + O_2$ 的敏感性系数在富燃时增加.

3　结　论

（1）相比乙醇，汽油掺氨可以有效地抑制发动机化学计量比和轻度稀燃（$\phi_a = 1.2$）、中高负荷工况下的爆震，并拓展点火时刻范围，优化 CA 50 位于 5° ~ 10° CA ATDC 范围，从而有助于提高发动机燃油经济性；ϕ_a 为 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%.

（2）无氨掺混时，NO_x 排放受热力型 NO_x 机理控制，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；掺氨后，$\phi_a = 1.0$ 时，NO_x 排放随点火提前而降低，ϕ_a 为 1.2 和 1.4 时，NO_x 排放随点火提前而升高；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.

（3）NH_3 排放受狭隙效应和体积淬熄效应控制，在 ϕ_a 为 1.0 和 1.2 工况下，NH_3 排放随点火提前而增加，此时狭隙效应起主导作用，体积淬熄效应的影响随 ϕ_a 增加而加强，且在 $\phi_a = 1.4$ 时占主导作用；N_2O 排放随点火角推迟和 ϕ_a 增大而增加.

（4）化学动力学分析结果表明，不同 ϕ_a 下，燃料型 NO_x 与温度呈正相关，与压力呈负相关；ϕ_a 自 1.0 逐渐增加，温度对 NO 摩尔分数的影响增大，导致稀燃工况下 NO_x 排放随点火提前而增加；OH、H 和 O 等组分在 NO 和 N_2O 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] Valera-Medina A，Xiao H，Owen-Jones M，et al. Ammonia for power[J]. Progress in Energy and Combustion Science，2018，69：63-102.

[2] 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)：9110-9119.

[3] 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)：417-439.

[4] 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，2022，255：115312.

[5] 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，2022，23(5)：781-792.

[6] Liu Z，Zhou L，Wei H. Experimental investigation on the performance of pure ammonia engine based on reactivity controlled turbulent jet ignition[J]. Fuel，2023，335：127116.

[7] Carsten J M，Østerby H R T，Ivarsson A. Widening the operation limits of a SI engine running on neat ammonia [J]. Fuel，2024，358：130159.

[8] Uddeen K，Tang Q，Shi H，et al. A novel multiple spark ignition strategy to achieve pure ammonia combustion in an optical spark-ignition engine[J]. Fuel，2023，349：128741.

[9] 刘海峰，宋腾达，黄志雄，等. 氨/柴油燃烧模型构建及低速机性能优化[J]. 内燃机学报，2023，41(5)：395-403.

[10] 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)：854-864.

[11] 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[C]// ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition，Chicago，Illinois，USA，2006，2006-13048.

[12] 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，2014，116：206-215.

[13] Ariemma G B，Sorrentino G，Ragucci R，et al. Ammonia/methane combustion：Stability and NO_x emissions[J]. Combustion and Flame，2022，241：112071.

[14] 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，2017，191：603-619.

[15] 康瑞，冯登全，卫海桥，等. 乙醇 DI/汽油 PFI 发动机性能与排放特性[J]. 内燃机学报，2019，37(1)：25-31.

[16] 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，2023，352：129074.

[17] Wang Y，Cheng M H，Wright M M. Lifecycle energy consumption and greenhouse gas emissions from corncob ethanol in China[J]. Biofuels，Bioproducts and Biorefining，2018，12(6)：1037-1046.

[18] Fasihi M，Weiss R，Savolainen J，et al. Global potential of green ammonia based on hybrid PV-wind power plants[J]. Applied Energy，2021，294：116170.

[19] Lin Z，Liu S，Qi Y，et al. Experimental study on the performance of a high compression ratio SI engine using alcohol/ammonia fuel[J]. Energy，2024，289：129998.

[20] Liu S，Lin Z，Qi Y，et al. Combustion and emission characteristics of a gasoline/ammonia fueled SI engine and chemical kinetic analysis of NO_x emissions[J]. Fuel，2024，367：131516.

[21] Westlye F R，Ivarsson A，Schramm J. Experimental investigation of nitrogen based emissions from an ammonia fueled SI-engine[J]. Fuel，2013，111(1)：239-247.

[22] Wang Z，Han X，He Y，et al. Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH_3 mixing with CH_3OH and C_2H_5OH in premixed flames[J]. Combustion and Flame，2021，229：111392.

[23] 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.

[24] Liu Y，Ge Y，Tan J，et al. Research on ammonia emissions characteristics from light-duty gasoline vehicles[J]. Journal of Environmental Sciences，2021，106：182-193.

[25] 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，2022，327：124830.