

# 同步辐射光电离研究甲烷-氢气-氧气 低压层流预混火焰

王金华 胡二江 黄佐华 \* 马志豪 田振玉 王晶 李玉阳

( 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049; 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029.

\* 联系人, E-mail: [zhhuang@mail.xjtu.edu.cn](mailto:zhhuang@mail.xjtu.edu.cn)

**摘要** 利用同步辐射真空紫外单光子电离, 结合分子束取样质谱技术, 对掺氢比为 0%, 20%, 40%, 60% 和 80% 的甲烷-氢气-氧气-氩气低压层流预混火焰进行了实验研究。通过测量光电离质谱和光电离效率谱曲线, 探测了甲烷-氢气-氧气-氩气火焰的中间物, 得到了不同掺氢比甲烷-氢气-氧气-氩气火焰的主要产物  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  和  $H_2O$  的摩尔分数分布曲线, 以及火焰中间产物  $CH_3$ (甲基),  $C_2H_2$ (乙炔),  $CH_2O$ (甲醛),  $CH_3OH$ (甲醇),  $C_2H_4$ (乙烯) 和  $C_2H_2O$ (乙烯酮) 的摩尔分数分布曲线, 分析了掺氢对火焰主要产物和中间产物摩尔分数的影响。实验结果表明, 甲烷掺氢燃烧可以降低燃烧产物中  $CO$ ,  $CO_2$  和  $CH_4$  摩尔分数。掺氢后实验测得的火焰中间产物摩尔分数均大幅降低, 由于掺氢后火焰中 H 和 OH 摩尔分数增加, 氢的强扩散性和活性增大了火焰化学反应速率, 且掺氢后混合燃料 H/C 比值增加, 使火焰 C 基中间产物摩尔分数降低, 有助于降低不完全燃烧产物摩尔分数。

**关键词** 甲烷 氢气 层流预混火焰 同步辐射光电离 分子束质谱

化石燃料燃烧是人类能源的主要来源, 但同时也引起了严重的大气污染问题。随着化石燃料的日益短缺和排放法规的日趋严格, 人们对清洁替代燃料的研究越来越广泛和深入。天然气和氢气被认为是具有潜力的清洁替代燃料, 天然气储量丰富, 其主要成分是甲烷, 燃烧产生的有害污染物少, 已经进入应用阶段。但是天然气火焰传播速率低, 发动机稀燃性能差, 易产生较多的 CO 和未燃碳氢排放。氢气火焰传播速率快, 氢自由基具有很强的扩散性和活性, 发动机实验表明, 在天然气中掺混少量氢气可以降低排放<sup>[1-6]</sup>。同时, 天然气掺氢还可以扩展燃料稀燃极限<sup>[7,8]</sup>, 从而降低排放和提高热效率。因此有必要对天然气掺氢混合燃料的燃烧机理开展深入的研究, 为建立准确的化学反应动力学模型提供实验数据, 同时也有利于人们增强对天然气掺氢混合燃料燃烧过程的认识。

甲烷/氢气火焰在层流火焰速率、自由基测量, 以及数值模拟等方面已开展了很多工作。Yu 等人<sup>[9]</sup>开展了碳氢化合物掺氢混合燃料层流火焰速率测量研究, 结果表明碳氢化合物掺氢混合燃料层流火焰速率与

掺氢比成线性增加。为了降低氢气火焰的燃烧速率, 提高氢气燃烧安全性, Law 等人<sup>[10]</sup>开展了氢气火焰中掺混少量碳氢燃料对火焰抑制影响研究, 结果表明掺混少量碳氢燃料可以大幅降低氢气火焰燃烧速率和火焰温度。Halter 等人<sup>[11]</sup>开展了压力和掺氢比对甲烷/氢气层流火焰速率的影响研究, 结果表明掺氢后层流火焰速率增加, 而压力增加后, 层流火焰速率降低。Naha 等人<sup>[12]</sup>开展了掺氢混合燃料火焰排放特性研究, 运用数值模拟方法得到了火焰中  $NO$ ,  $C_2H_2$  和  $CO$  的摩尔分数分布, 并分析了掺氢对不同碳氢燃料排放特性的影响。Katoh 等人<sup>[13]</sup>利用同位素移动/平面激光诱导荧光技术(IS/PLIF)对甲烷/氢气火焰进行了可视化研究, 探测到了两种 OH, 分别由甲烷和氢气与氧气反应产生。可以看出, 对于甲烷/氢气火焰的研究工作主要集中于层流火焰速率等宏观特性, 一些实验和数值研究工作也只能给出一种或几种火焰中间产物的摩尔分数分布。

测量火焰中间产物摩尔分数分布对于研究燃烧化学反应路径和建立燃烧化学反应动力学模型非常重要, 同时一些火焰中间产物会成为不完全燃烧的

2007-07-20 收稿, 2007-09-27 接受

国家自然科学基金重点项目(批准号: 50636040), 国家自然科学基金优秀创新群体项目(批准号: 50521604)和国家重点基础研究发展计划项目(批准号: 2007CB210006)资助

有害排放物，因此测量火焰中间产物摩尔分数也有助于阐明燃料燃烧对排放的影响。利用同步辐射真空紫外单光子电离，结合分子束取样质谱技术可以探测火焰物种，区分同分异构体，测量火焰中间产物的摩尔分数分布，在燃烧和火焰研究中具有明显的优势 [14~18]。本文利用上述技术对不同掺氢比的甲烷-氢气-氧气-氩气低压层流预混火焰进行了实验研究，探测了火焰中间产物物种，得到了燃烧主要产物和中间产物的摩尔分数分布，并分析了掺氢对混合燃料燃烧的影响。

## 1 实验装置和方法

实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室燃烧与火焰站进行。实验站由燃烧室、差分抽气室和光电离室三部分组成，图 1 给出了燃烧与火焰站的结构简图，详细介绍参见文献[15]。燃烧室包括进样系统、燃烧炉、压力探测和控制系统，差分抽气室包括特制的石英喷嘴和真空系统，光电离室包括一套反射式飞行时间质谱仪和真空系统。燃烧炉直径为 6.0 cm，利用 MKS 公司的质量流量计精确控制甲烷、氢气、氧气和氩气的流量，燃料甲烷和氢气、氧化剂氧气和稀释气氩气在燃烧炉前充分混合后进入燃烧炉，利用钨丝点火，形成平面层流预混火焰。直径为 0.2 mm 的石英喷嘴形状像一个漏斗，其顶部有一个直径约 500 μm 的小孔，伸入火焰中取样，燃烧产物经过石英喷嘴后形成超声分子束，再经过镍制漏勺到达光电离室与同步辐射光正交，燃烧产生的中间体或产物吸收一个真空紫外单光子而电离，产生的离子在脉冲电场的作用下，由反射式飞行时间质谱仪来探测离子信号，并由计算机记录。脉冲电场的频率是 18 kHz，电压是 +440 V。燃烧炉前后移动由计算机控制步进马达来实现，这样石英喷嘴取样就可以测量

火焰中不同位置的燃烧产物。

实验主要分为两个方面：一是探测火焰中间产物物种，具体是固定燃烧炉位置，使石英喷嘴在火焰中部取样，通过扫描光子波长范围 114~137 nm，步长为 0.3 nm，每个光子波长下数据采集时间为 100 s，得到不同光子波长下的质谱图，通过积分和归一化光强得到离子信号强度和光子能量的关系曲线，即光电离效率谱(PIE)，进而得到火焰中间产物的电离能，与文献值比较就可以确定火焰中间产物物种；二是测量火焰产物的摩尔分数分布曲线，在光子波长 75, 106 和 124 nm 下，步进马达控制燃烧炉移动来扫描燃烧炉，测量不同燃烧炉位置的质谱图，得到不同产物离子信号强度空间分布曲线，通过 Cool 等人 [19] 给出的方法得到不同产物摩尔分数空间分布曲线。因为 Ar 在火焰中不参与反应，在计算主要产物摩尔分数分布曲线时采用 Ar 作为基准标定其他主要产物。在计算中间产物摩尔分数分布时，加入 1% 的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 来标定其他中间产物。

本实验对当量比为 1.0，掺氢比(氢气在甲烷/氢气混合燃料中的体积分数)为 0%，20%，40%，60% 和 80% 的 5 个甲烷-氢气-氧气-氩气火焰进行了实验研究，对于不同掺氢比火焰保持气体总流量为 4.0 SLM (standard liter per minute)，保持燃烧室内压力为 30 Torr (4.0 kPa)，实验用甲烷气体纯度为 99.99%，氢气纯度为 99.999%，氧气纯度为 99.5%，氩气纯度为 99.9%，实验火焰各气体流量见表 1。

## 2 结果与分析

### 2.1 探测火焰中间产物物种

图 2 是火焰 1 在距燃烧炉表面 3.5 mm，光子能量为 11.7 和 10.0 eV 下的光电离质谱图，采样时间为 100 s。从图中可以看到一系列的质谱峰，这些质谱

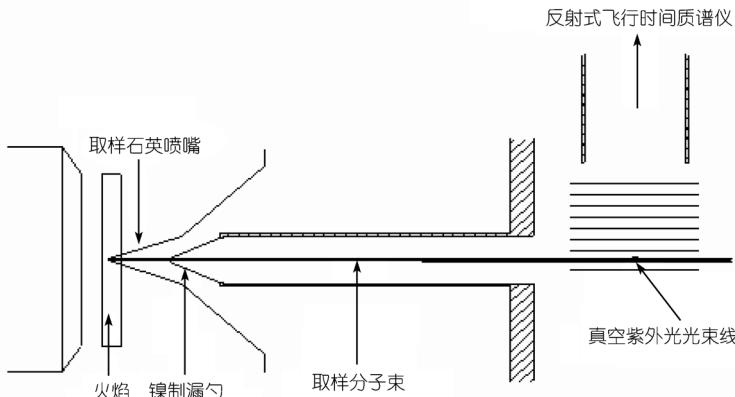


图 1 燃烧实验站结构简图 [15]

表1 实验火焰气体流量

火焰编号	掺氢比	甲烷	氢气	氧气	氩气
1	0%	0.571	0.000	1.143	2.286
2	20%	0.525	0.131	1.115	2.230
3	40%	0.462	0.308	1.077	2.154
4	60%	0.372	0.558	1.023	2.047
5	80%	0.235	0.941	0.941	1.882

峰对应着不同的火焰中间产物，我们可以探测到质量数为 15, 26, 28, 30, 32, 42 的火焰中间产物，由下述的扫描光子能量方法可以得出这些中间产物分别为  $\text{CH}_3$ (甲基),  $\text{C}_2\text{H}_2$ (乙炔),  $\text{C}_2\text{H}_4$ (乙烯),  $\text{CH}_2\text{O}$ (甲醛),  $\text{CH}_3\text{OH}$ (甲醇) 和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ (乙烯酮)。

图 3 是扫描光子能量得到的火焰 1 中间产物的光电离效率谱，扫描波长范围为 114~137 nm，步长为 0.3 nm。只有当光子能量大于火焰中某中间产物电离能阈值时，该中间产物才会被电离，这时 PIE 曲线上会出现清晰的拐点，该拐点对应的光子能量就是该中间产物的电离能，通过与文献值比较就能确定该中间产物的物种 [20]。由图可以看出，质量数为 15, 26, 28 和 42 的中间产物分别对应  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 。质量数为 40 的中间产物有两种同分异构体，分别为 allene(丙二烯) 和 propyne(丙炔)。质量数为 44 的中间产物也对应有两种同分异构体，分别为 ethenol(乙烯醇) 和 acetaldehyde(乙醛)。

## 2.2 火焰主要产物摩尔分数分布

图 4 给出了不同掺氢比混合燃料火焰的主要产物摩尔分数分布曲线，由于实验过程中为了防止损坏石英取样喷嘴，喷嘴不接触燃烧炉表面，因此图中取样起点为距离燃烧炉表面 1.0 mm。图 4(a) 为火焰中氢气摩尔分数分布曲线，由图中可以看出，由于火

焰中甲烷分解会产生氢气，以及混合燃料本身掺氢，因此混合燃料火焰主要产物中都有氢气，随着掺氢比增加，火焰中氢气摩尔分数增加，同时氢气在火焰中达到平衡摩尔分数的位置距离燃烧炉表面越远。图 4(b) 中混合燃料火焰中  $\text{CH}_4$  摩尔分数的分布曲线也表现出相同的趋势。未燃烧的  $\text{CH}_4$  是天然气燃烧未燃碳氢化合物排放的一个主要来源，同时  $\text{CH}_4$  的温室效应是  $\text{CO}_2$  的 21 倍，是天然气燃烧中应当严格控制的排放物，掺氢后火焰中  $\text{CH}_4$  摩尔分数下降，表明掺氢可以降低未燃  $\text{CH}_4$  排放。这是因为掺氢后混合燃料 H/C 比值增加，同时掺氢后火焰中 H 和 OH 的摩尔分数增加，增加了甲烷高温氧化化学反应速率，有助于降低  $\text{CH}_4$  的摩尔分数。由图 4(a) 还可以看出，氢气在混合燃料火焰中也未能 100% 完全燃烧，且随着掺氢比的增加，燃烧结束后氢气在火焰中的平衡摩尔分数也增加，这可能是因为我们实验火焰当量比为 1.0，由于氢气燃烧速率很快，燃烧停留时间很短，有可能使少量氢气未能和氧气结合所致。

图 4(c) 为火焰中 CO 摩尔分数分布曲线，CO 是碳氢燃料燃烧的中间产物，当不能进一步氧化时，就会成为燃烧产物。由图可知，在火焰前预热区和火焰后的已燃区，CO 摩尔分数都很小，火焰中 CO 摩尔分数存在一峰值。随着掺氢比增加，火焰中 CO 摩尔分数峰值下降，表明混合燃料可以降低由于不完全燃烧产生的 CO 排放，同时，由于掺氢后混合燃料 H/C 比值增加，CO 平衡摩尔分数下降。

图 4(d) 为火焰中  $\text{CO}_2$  摩尔分数分布曲线， $\text{CO}_2$  是碳氢燃料燃烧的主要产物，同时是困扰全球气候变暖的温室气体，正在被纳入到新的排放法规，是应当

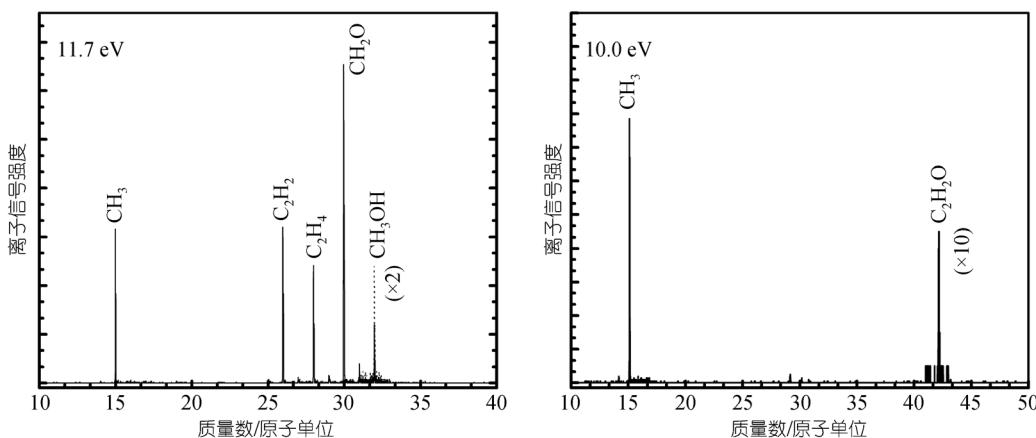


图 2 火焰 1 在 11.7 和 10.0 eV 光子能量下的光电离质谱图

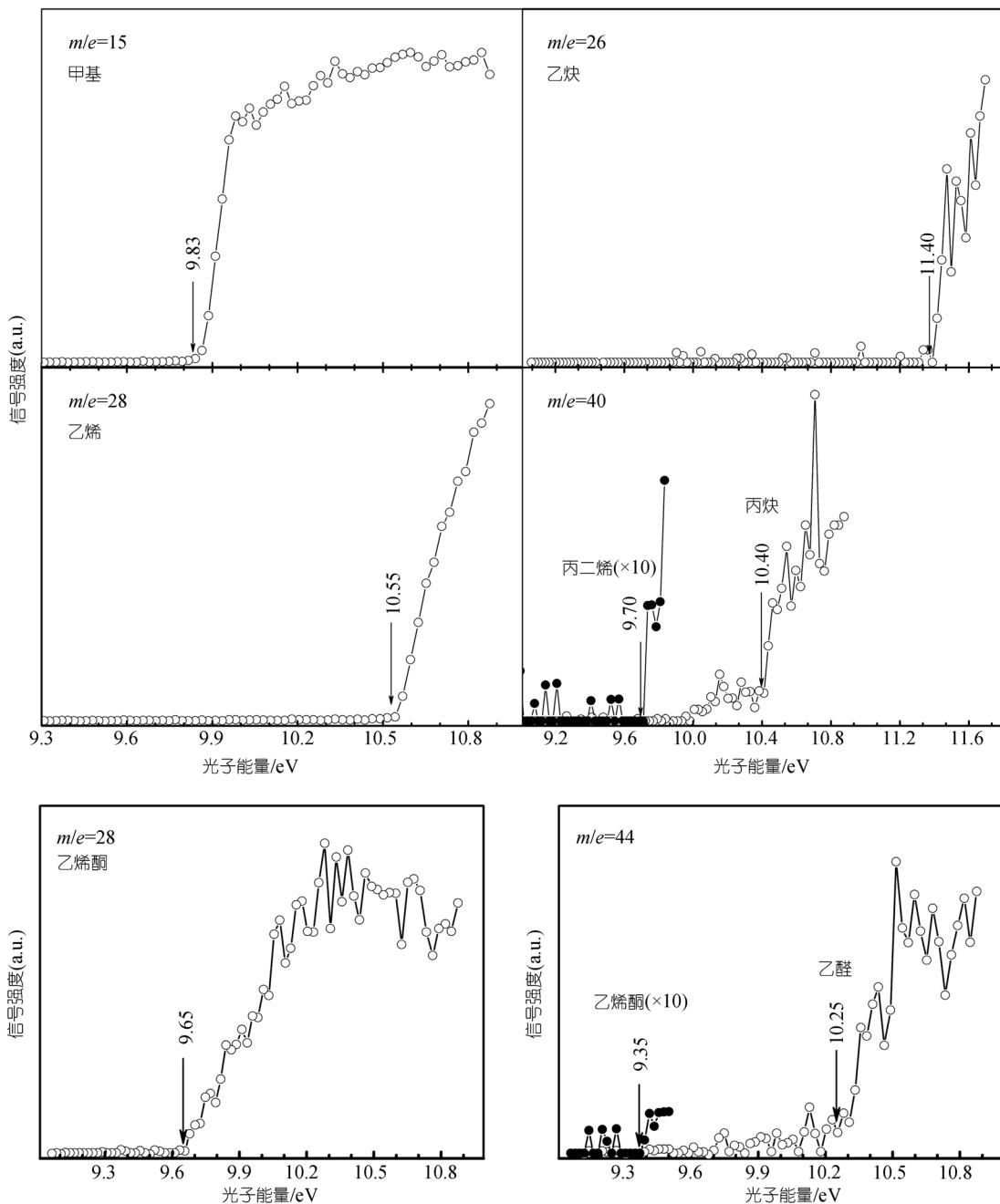


图 3 火焰 1 中间产物的光电离效率谱

控制的有害排放。由于掺氢后混合燃料 H/C 比值增加, CO<sub>2</sub> 平衡(即火焰后区域)摩尔分数下降。

图 4(e)为火焰中 O<sub>2</sub> 摩尔分数分布曲线, O<sub>2</sub> 是燃烧的氧化剂, 由于本实验当量比都控制在 1.0, 虽然掺氢比不同, 但燃烧过程对氧的消耗率差别不大, 燃烧结束后氧平衡摩尔分数仅随掺氢比的增加而略有增加。

图 4(f)为火焰中 H<sub>2</sub>O 摩尔分数分布曲线, H<sub>2</sub>O 是碳氢燃料燃烧产生的主要产物, 由于掺氢后混合燃料 H/C 比值增加, H<sub>2</sub>O 平衡摩尔分数增加。由 H<sub>2</sub>O 摩尔分数分布曲线还可以看出, 0%H<sub>2</sub>(即纯甲烷)火焰 H<sub>2</sub>O 摆尔分数在距离燃烧炉表面 7.0 mm 处达到峰值后, 在火焰后区域摩尔分数略有下降, 而掺氢混合燃料火焰 H<sub>2</sub>O 摆尔分数达到峰值后基本保持不变, 表

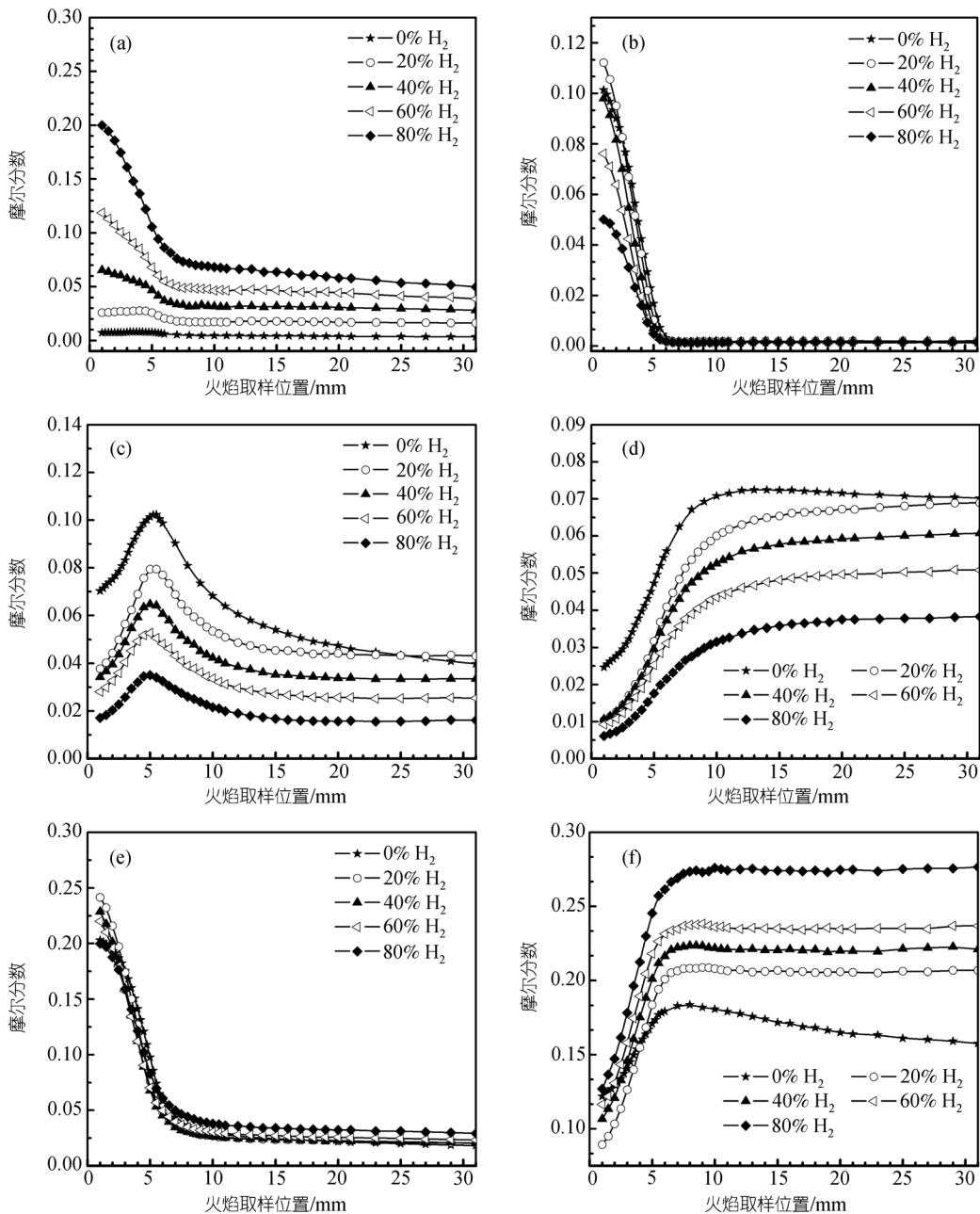


图4 不同掺氢比混合燃料火焰主要产物摩尔分数分布曲线

(a) H<sub>2</sub>; (b) CH<sub>4</sub>; (c) CO; (d) CO<sub>2</sub>; (e) O<sub>2</sub>; (f) H<sub>2</sub>O

明 H<sub>2</sub>O 在甲烷火焰后区域有少量分解, 这与下述甲烷火焰面较厚一致。

### 2.3 火焰中间产物摩尔分数分布

图 5 给出了实验测得的不同掺氢比混合燃料火焰中间产物的摩尔分数分布曲线。由图可以看出, 火焰中间产物在火焰中的摩尔分数很小, 其中 CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 是主要的火焰中间产物, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和

CH<sub>3</sub>OH 摩尔分数较小, 火焰中含有少量的 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O。由图还可以看出, 掺氢比从 0% 到 20%, 火焰中各中间产物摩尔分数均大幅下降, 掺氢比进一步增加时, 火焰中间产物摩尔分数继续下降。同时可以看出, 甲烷火焰反应区在距离燃烧炉表面 1.0~8.0 mm 之间, 掺氢后火焰中间产物的摩尔分数峰值靠近燃烧炉表面, 而且反应区变薄, 这是因为掺氢后由于氢自由基的

强扩散性和活性使火焰反应区变薄, 实验过程中也可以观察到掺氢后火焰厚度明显变薄。

$\text{CH}_4$  火焰高温氧化反应机理已经比较完善, 主要有  $\text{C}_1$  链和  $\text{C}_2$  链两条反应路径, 其中  $\text{C}_1$  链反应占主要地位 [21,22]。 $\text{CH}_4$  与 H 和 OH 反应生成  $\text{CH}_3$ , 然后  $\text{CH}_3$  经过  $\text{C}_1$  链和  $\text{C}_2$  链反应生成 CO 和  $\text{CO}_2$ 。对于  $\text{C}_1$  链反应,

$\text{CH}_3$  与 O 和  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{CH}_2\text{O}$  和  $\text{CHO}$ , 进一步反应生成 CO 和  $\text{CO}_2$ 。另外,  $\text{CH}_3$  与 OH 和 H 反应生成  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  反应生成 CH, 然后生成 CO 和  $\text{CO}_2$ 。对于  $\text{C}_2$  链反应, 两个  $\text{CH}_3$  复合反应生成  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  与 H 和 OH 反应生成  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 然后  $\text{C}_2\text{H}_5$  分解生成  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_3$ , 继续分解生成  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  还会

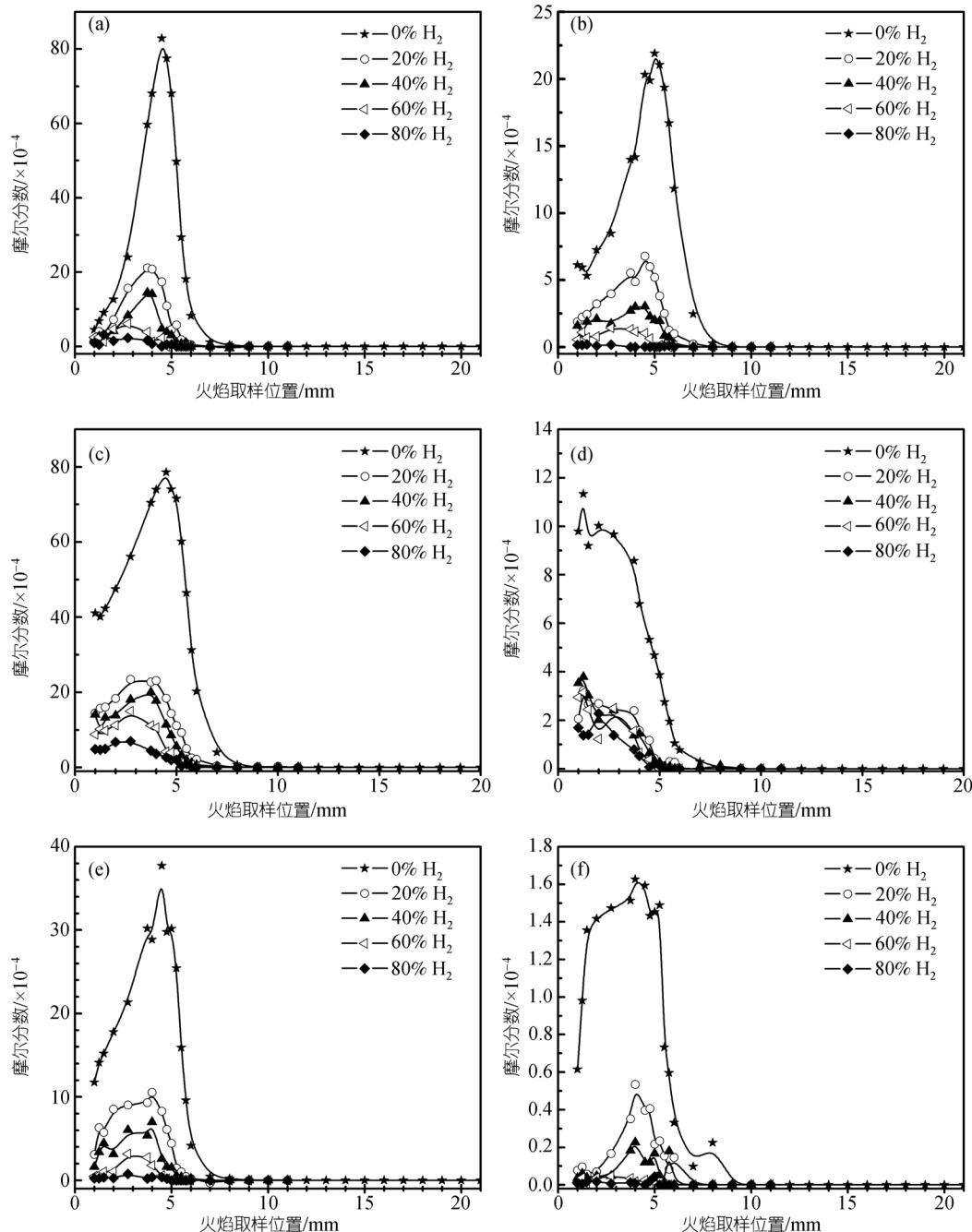


图 5 不同掺氢比混合燃料火焰的中间产物摩尔分数分布曲线

(a)  $\text{CH}_3$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; (c)  $\text{CH}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (e)  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; (f)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$

分解而进入 C<sub>1</sub> 链反应路径。CH<sub>4</sub> 掺氢后，一方面燃料中 CH<sub>4</sub> 量减小，H/C 比值增加，另一方面火焰中 H 和 OH 活性自由基摩尔分数增加，加快了甲烷高温氧化反应速率，两方面的影响都有利于降低火焰 C 基中间产物摩尔分数。

图 5(a)是火焰中 CH<sub>3</sub> 摩尔分数分布曲线，CH<sub>3</sub> 是碳氢燃料火焰中最重要的中间产物，产生于燃料裂解反应，对于甲烷火焰，CH<sub>4</sub> 脱氢反应，以及 CH<sub>4</sub> 与 H 和 OH 反应是生成 CH<sub>3</sub> 的主要路径，而 CH<sub>3</sub> 与 O<sub>2</sub> 和 HO<sub>2</sub> 反应是 CH<sub>3</sub> 主要的消耗反应。掺氢后 CH<sub>3</sub> 摩尔分数下降，主要原因是掺氢后火焰中 H 和 OH 摩尔分数增加，同时 H 的强扩散性和活性增大了 CH<sub>3</sub> 的消耗反应速率，掺氢后火焰中 CH<sub>4</sub> 摩尔分数减小也导致火焰中 CH<sub>3</sub> 摩尔分数减小。从图中还可以看出，从甲烷到掺氢比 20% 过程中，火焰中 CH<sub>3</sub> 摩尔分数下降幅度很大，远远大于燃料中 CH<sub>4</sub> 摩尔分数减小的幅度，表明掺混少量氢气就会对化学反应过程产生很大的影响，大大加快了 CH<sub>3</sub> 消耗反应速率，下述的分析表明掺混少量氢气也大大加快了甲烷高温氧化反应速率。

图 5(b)是火焰中 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 摩尔分数分布曲线，C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 被认为是碳烟生成的雏型生成物，C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 通过环化作用形成碳烟的先导物苯环<sup>[23]</sup>。由图可以看出，掺氢后火焰中间产物 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 大幅降低，这有助于降低混合燃料燃烧的碳烟排放。

图 5(c)和(d)是火焰中 CH<sub>2</sub>O 和 CH<sub>3</sub>OH 的摩尔分数分布曲线。CH<sub>2</sub>O 和 CH<sub>3</sub>OH 是天然气实际燃烧过程中的有害排放物，对人类健康有很大的危害性。由图可以看出，掺氢后 CH<sub>2</sub>O 和 CH<sub>3</sub>OH 均大幅降低。

图 5(e)和(f)是火焰中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 的摩尔分数分布曲线，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 是 CH<sub>4</sub> 火焰反应中 C<sub>2</sub> 链反应中间产物，可以看出，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 摩尔分数都较低，表明 CH<sub>4</sub> 火焰中 C<sub>2</sub> 链反应占次要地位<sup>[12]</sup>，火焰中 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 摩尔分数都较大，而 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 摆尔分数非常低，表明火焰中 C<sub>2</sub> 链氧化反应很少。

### 3 结论

利用同步辐射真空紫外单光子电离，结合分子束取样质谱技术，对不同掺氢比的甲烷-氢气-氧气-氩气低压层流预混火焰进行了实验研究，得到的主要结论如下：

( ) 探测了甲烷-氢气-氧气-氩气火焰中间产物物种，质量数为 15, 26, 28 和 42 的中间产物分别对应

CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O；质量数为 40 的中间产物有两种同分异构体，分别为丙二烯和丙炔；质量数为 44 的中间产物也对应有两种同分异构体，分别为乙烯醇和乙醛。

( ) 得到了不同掺氢比的混合燃料火焰主要产物摩尔分数分布曲线，掺氢可以降低 CO, CO<sub>2</sub> 和未燃 CH<sub>4</sub> 的摩尔分数。

( ) 掺氢后实验测得的火焰中间产物摩尔分数均大幅减小，表明掺氢后火焰中 H 和 OH 摩尔分数增加，氢的强扩散性和活性增大了火焰化学反应速率，且掺氢后混合燃料 H/C 比值增加，使火焰碳基中间产物摩尔分数减小，有助于实现快速燃烧以及降低未燃及不完全燃烧排放物。

致谢 感谢国家同步辐射实验室提供开放课题，感谢国家同步辐射实验室燃烧与火焰站齐飞教授对实验工作及论文撰写的支持和指导。

### 参 考 文 献

- Karim G A, Wierzba I, Al-Alousi Y. Methane-hydrogen mixtures as fuels. *Int J Hydr Energy*, 1996, 21(7): 625—631[DOI]
- Shrestha S O B, Karim G A. Hydrogen as an additive to methane for spark ignition engine applications. *Int J Hydr Energy*, 1999, 24(6): 577—586[DOI]
- Sierens R, Rosseel E. Variable composition hydrogen/natural gas mixtures for increased engine efficiency and decreased emissions. *J Eng Gas Turb Power*, 2000, 122(1): 135—140[DOI]
- Bauer C G, Forest T W. Effect of hydrogen addition on the performance of methane-fueled vehicles. Part I: Effect on S.I. engine performance. *Int J Hydr Energy*, 2001, 26(1): 55—70[DOI]
- Akansu S O, Dulger Z, Kahraman N, et al. Internal combustion engines fueled by natural gas—hydrogen mixtures. *Int J Hydr Energy*, 2004, 29(14): 1527—1539[DOI]
- Huang Z H, Wang J H, Liu B, et al. Combustion characteristics of a direct-injection engine fueled with natural gas-hydrogen blends under various injection timings. *Energy Fuels*, 2006, 20(4): 1498—1504[DOI]
- Schefer R W. Hydrogen enrichment for improved lean flame stability. *Int J Hydr Energy*, 2003, 28(10): 1131—1141[DOI]
- Bell S R, Gupta M. Extension of the lean operating limit for natural gas fueling of a spark ignited engine using hydrogen blending. *Comb Sci Tech*, 1997, 123(1-6): 23—48[DOI]
- Yu G, Law C K, Wu C K. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition. *Comb Flame*, 1986, 63(3): 339—347[DOI]
- Law C K, Kwon O C. Effects of hydrocarbon substitution on atmospheric hydrogen-air flame propagation. *Int J Hydr Energy*, 2004, 29(8): 867—879[DOI]
- Halter F, Chauveau C, Djeballi-Chaumeix N, et al. Characteriza-

- tion of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures. *Proc Comb Inst*, 2005, 30: 201—208[DOI]
- 12 Naha S, Briones A M, Aggarwal S K. Effect of fuel blends on pollutant emissions in flames. *Comb Sci Tech*, 2005, 177(1): 183—220[DOI]
- 13 Katoh A, Oyama H, Kitagawa K, et al. Visualization of OH radical distribution in a methane-hydrogen mixture flame by isotope shift/planar laser induced fluorescence spectroscopy. *Comb Sci Tech*, 2006, 178(12): 2061—2074[DOI]
- 14 Qi F, McIlroy A. Identifying combustion intermediates via tunable vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Comb Sci Tech*, 2005, 177(10): 2021—2037[DOI]
- 15 Qi F, Yang R, Yang B, et al. Isomeric identification of polycyclic aromatic hydrocarbons formed in combustion with tunable vacuum ultraviolet photoionization. *Rev Sci Instr*, 2006, 77: 084101[DOI]
- 16 Taatjes C A, Hansen N, McIlroy A, et al. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation. *Science*, 2005, 308(5730): 1887—1889[DOI]
- 17 Yang B, Owald P, Li Y Y, et al. Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure. *Comb Flame*, 2007, 148(4): 198—209[DOI]
- 18 Yang B, Li Y Y, Wei L X, et al. An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization. *Proc Comb Inst*, 2007, 31: 555—563[DOI]
- 19 Cool T A, Nakajima K, Taatjes C A, et al. Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry. *Proc Comb Inst*, 2005, 30: 1681—1688[DOI]
- 20 Linstrom P J, Mallard W G. NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov>). Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2003
- 21 Dupont V, Williams A. NO<sub>x</sub> mechanisms in rich methane-air flames. *Comb Flame*, 1998, 114(1-2): 103—118[DOI]
- 22 Li S C, Williams F A. NO<sub>x</sub> formation in two-stage methane-air flames. *Comb Flame*, 1999, 118(3): 399—414[DOI]
- 23 Xu F, Lin K C, Faeth G M. Soot formation in laminar premixed methane/oxygen flames at atmospheric pressure. *Comb Flame*, 1998, 115(1-2): 195—209[DOI]