NGHIÊN CỨU TỔNG QUAN VỀ AMONIAC LÀM NHIÊN LIỆU THAY THẾ CHO ĐỘNG CƠ XĂNG

OVERVIEW RESEARCH ON AMONIAC AS AN ALTERNATIVE FUEL FOR GASOLINE ENGINE

Trần Trọng Thể[1], Nguyễn Thế Lương[2], Trần Văn Hoàng[1]

[1]Khoa Cơ khí, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp,

[2]Trường Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn ngày 10/01/2024, chấp nhận đăng ngày 16/04/2024

Tóm tắt: Nhiên liệu hydrocacbon lỏng có mật độ năng lượng cao nhưng tạo ra cacbon dioxit trong quá trình đốt cháy. Để giảm lượng khí thải, xe điện và nhiên liệu thay thế không chứa cacbon như hydro đang được phát triển. Tuy nhiên, hydro làm tăng mối lo ngại về bảo quản lưu trữ an toàn. Amoniac khan là một chất thay thế khả thi với các đặc tính tương tự như hydrocacbon lỏng, đồng thời có thể dễ dàng hóa lỏng và bảo quản ở 25°C với áp suất khoảng 10 bar. Bài báo này sẽ giới thiệu tổng quan về nhiên liệu amoniac có thể làm nhiên liệu thay thế cho xăng trên động cơ đốt trong.

Từ khóa: Nhiên liệu thay thế, amoniac, phát thải.

Abstract: Liquid hydrocarbon fuels have high energy density but produce carbon dioxide during combustion. To reduce emissions, electric vehicles and carbon-free alternative fuels such as hydrogen are being developed. However, hydrogen raises concerns about safe storage. Anhydrous ammonia is a viable alternative with properties similar to liquid hydrocarbons, and can be easily liquefied and stored at 25°C with a pressure of about 10 bar. This article will introduce an overview of ammonia as an alternative fuel for gasoline engines.

Keywords: Alternative fuel, ammonia, emissions.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trên thế giới hiện nay việc sử dụng nhiên liệu gốc hydrocacbon đang gây ô nhiễm môi trường, hiệu ứng nhà kính [15]. Để giảm thiểu phát thải, các nhà khoa học đã nghiên đến nguồn nhiên liệu thay thế có các tính chất tương đồng với nhiên liệu gốc hydrocacbon, đó là amoniac. Các nhà nghiên cứu đã so sánh đánh giá các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật khi sử dụng amoniac làm nhiên liệu với hydro.

2. TÍNH CHẤT CỦA AMONIAC

2.1. Tính chất vật lý và nhiệt hóa của moniac

Amoniac khan (NH_3) là một hợp chất không màu, có mùi hắc, có tiềm năng tốt để sử dụng làm nhiên liệu trong điều kiện cực lạnh do điểm đóng băng thấp, không bắt lửa và có độ hòa tan cao trong nước nên dễ dàng vận chuyển và xử lý [12], [13]. Amoniac có độ nhớt thấp, điều này có khả năng mang lại lợi ích cho quá trình nguyên tử hóa nhiên liệu và hình thành giọt trong quá trình phun nhiên liệu ở áp suất cao [14]. Mật độ năng lượng cao tương đương với metanol và DME, nhiệt trị thấp có lợi khi ứng dụng trong động cơ xăng và động cơ có tỷ số nén cao hơn thể hiện trong bảng 1. Sản phẩm cháy không chứa các chất ô nhiễm độc hại tới môi trường, có tốc độ cháy thấp và cần năng lượng tia lửa cao để đánh lửa thành công trong động cơ xăng. Giới

hạn cháy hẹp hơn so với hydro nên động cơ khó cháy, nhất là ở chế độ hỗn hợp nghèo hoặc giàu, ảnh hưởng đến khả năng làm việc ở các chế độ thấp - trung bình ở các chế độ làm việc khác nhau của động cơ. Khí thải NO_x do động cơ đốt trong (ICE) sử dụng nhiên liệu amoniac tạo ra có thể so sánh với động cơ xăng thông thường, nhưng chúng có thể được kiểm soát hiệu quả bằng cách điều chỉnh hoạt động của động cơ và sử dụng xúc tác xử lý khí thải.

2.2. Đặc tính cháy của amoniac

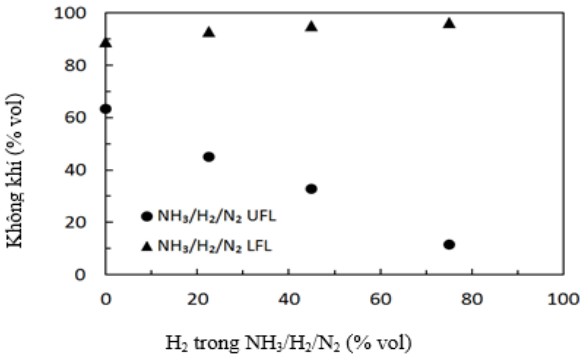
Các đặc tính của amoniac như một loại nhiên liệu tiềm năng, bao gồm điểm đóng băng thấp, độ hòa tan cao trong nước, độ nhớt thấp và mật độ năng lượng cao. Có ẩn nhiệt cao và giới hạn cháy hẹp hơn hydro nên có thể ảnh hưởng đến hiệu suất cháy. Nghiên cứu so sánh giới hạn cháy của amoniac và hydro đã chỉ ra rằng amoniac có thể cháy trong một phạm vi khá hẹp của hỗn hợp không khí, từ khoảng 60% đến 90%. Điều này thấp hơn nhiều so với hydro. Kết quả cũng cho thấy khi tỷ lệ hydro tăng trong hỗn hợp, giới hạn cháy mở rộng ra, từ 16% đến 98%. Điều này có nghĩa là amoniac có ngưỡng cháy thấp hơn và ít nhạy cảm hơn so với hydro trong môi trường không khí (hình 1). Từ kết quả này có thể cải thiện hiệu quả cháy của amoniac thông qua xúc tác phân ly trước khi đưa vào động cơ.

Năng lượng đánh lửa của hydro thấp hơn nhiều so với amoniac ở tất cả các tỷ lệ dư lượng không khí, năng lượng đánh lửa ở mức 100 mJ đối với amoniac, trong khi đối với hydro là từ 0,015 đến 1 mJ, càng tăng lượng hydro thì năng lượng đánh lửa càng có xu hướng giảm, so sánh với năng lượng đánh lửa của các loại nhiên liệu khác (bảng 1) có thể thấy rằng, amoniac cần năng lượng đánh lửa lớn hơn cả xăng, vì vậy khi chuyển đổi sang nhiên liệu hoàn toàn amoniac cần phải tăng năng lượng đánh lửa. Tốc độ cháy của NH_3, $NH_3/H_2/N_2$, H_2 và CH_4 trong không khí ở nhiệt độ môi trường và áp suất khí quyển khi thay đổi lamđa. Tốc độ ngọn lửa tối đa của NH_3 ~7 $cm.s^{-1}$ thấp hơn đáng kể so với H_2 ~ 290 $cm.s^{-1}$ và CH4 ~ 40 $cm.s^{-1}$. Các nghiên cứu khác nhau về cơ chế phản ứng động học đối với quá trình oxy hóa amoniac để dự đoán các đặc tính cháy của nó. Các gốc NHi đóng vai trò thiết yếu trong quá trình đốt cháy, hình thành và phân hủy NO và N_2O [8]. Miller và cộng sự đề xuất cơ chế phản ứng đốt cháy NH_3 chi tiết dựa trên mô hình số và các nghiên cứu thực nghiệm về NH_3/O_2 và $NH_3/H_2/O_2$ ở áp suất thấp [7]. Tuy nhiên, cơ chế không thể dự đoán chính xác sự hình thành các gốc quan trọng như (OH, O, H, và HNO) trong ngọn lửa hỗn hợp giàu và nghèo, đặc biệt ở áp suất thấp.

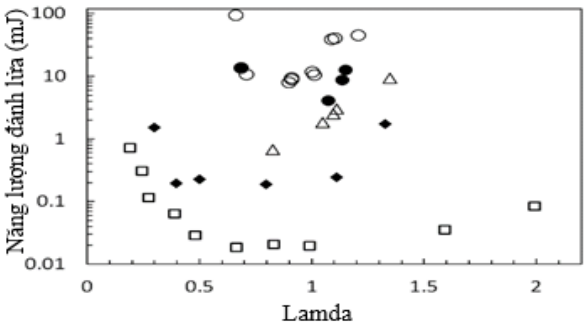
Bảng 1. Nhiệt động lực học và tính chất cháy của NH_3, H_2, ethanol, DME, nhiên liệu xăng và dầu diesel

Thông số	Amoniac	Hydrogen	Ethanol	DME	Gasoline	Diesel
Công thức hóa học	NH_3	H_2	C_2H_6O	CH_3OCH_3	CnH1.87n	CnH1.8n
Pha	Lỏng	Lỏng	Lỏng	Lỏng	Lỏng	Lỏng
Mật độ (g/cm^3)	0.60[1]	0.071[2]	0.79	0.67	0.75	0.86
Điểm sôi (°C)	-33	-253	78	-25	33-190	> 200
Ẩn nhiệt hóa hơi (kJ/kg)	1370	445.6	840	467	305	270
Nhiệt độ tự cháy (°C)	651	585	363	235	248-412[3]	226-233[4]
Tốc độ cháy lớn nhất (ms^{-1})	0.07	2.9	0.39	-	0.37-0.43	-
Chỉ số ốc tan (RON)	> 111	≥ 120	107	-	92-98	-

Thông số	Amoniac	Hydrogen	Ethanol	DME	Gasoline	Diesel
Chỉ số xe tan	-	-	-	> 55	-	40-50
HHV (MJ/kg-fuel)	22.5	141.9	29.7	31.7	47.3	44.8
LHV (MJ/kg-fuel)	18.5	120.0	26.9	27.6	44.0	42.5
LHVst (MJ/kg)	2.62	2.71	2.69	2.65	2.82	2.74
HHVst (MJ/kg)	3.19	4.02	2.97	3.17	3.03	2.89
Mật độ năng lượng thể tích	11.2	8.4	21.3	18.5	33.0	36.6
Tỷ lệ khối lượng không khí /nhiên liệu	6.06	34.3	9.0	9.0	14.6	14.5
Năng lượng đánh lửa nhỏ nhất (mJ)	8	0.02	0.65	0.2	0.2-0.3	-
Giới hạn khả năng cháy trong không khí (% vol)	15.0-28.0	4.1-74.8	3.3-19	3.4-18.6	1.3-7.1	0.6-6.5

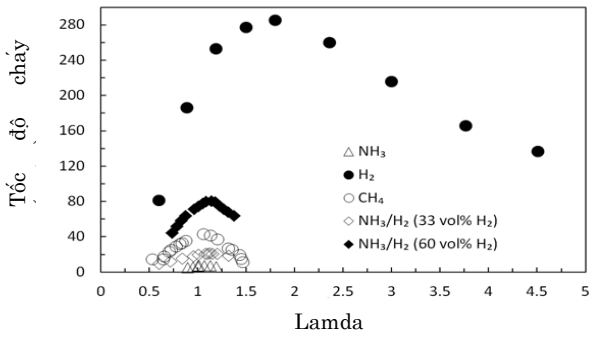


Hình 1. Giới hạn cháy của NH_3 so sánh với H_2 ở 400°C và áp suất 1at. ●: 8 vol% H_2, 2.8 vol% N_2; ▲: 18.5 vol% H_2, 6.1 vol% N_2



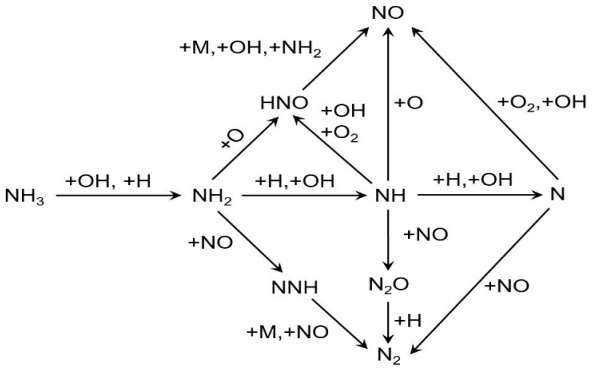
Hình 2. Năng lượng đánh lửa của NH_3 so sánh với các nhiên liệu khác. ϒ: H_2; ○: NH_3; ●: 8 vol% H_2, 2.8 vol% N_2; ∆: 18.5 vol% H_2, 6.1 vol% N_2; ♦: 32.8 vol% H_2, 11 vol% N_2

Vì vậy, một số nghiên cứu đã hiệu chỉnh một số thông số nhằm cải thiện cấu trúc ngọn lửa ở điều kiện áp suất thấp và hỗn hợp nhạt. Phản ứng NH_3 là phản ứng thuận nghịch, có thể phân hủy thành N_2 và H_2 ở nhiệt độ 600-700°C dưới áp suất thường.

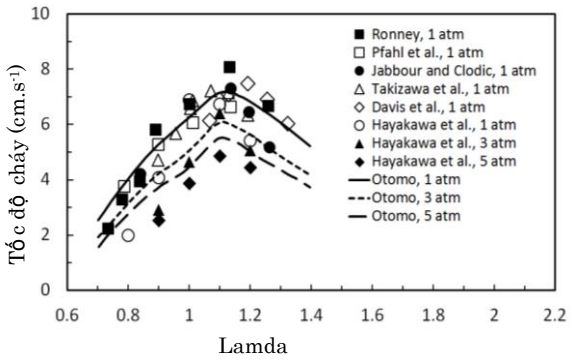


Hình 3. So sánh tốc độ cháy của NH_3, H_2, CH_4, NH_3/H_2 ở điều kiện áp suất và nhiệt độ môi trường

Một số cơ chế động học đã được phát triển để dự đoán tính chất cháy của NH_3 ở áp suất cao và các cơ chế này đã được các nhà nghiên cứu khác nhau sửa đổi để cải thiện độ chính xác của chúng. Mathieu và Petersen [9] đã sửa đổi các phản ứng cơ bản liên quan đến các gốc OH và N_2O, trong khi Song và các đồng sự [10] cải thiện các phản ứng cơ bản liên quan đến các gốc NNH, NH_2, OH, HO và H_2NO. Otto và các đồng sự [11] tiếp tục cải tiến cơ chế bằng cách điều chỉnh hằng số động học của các phản ứng cơ bản có sự tham gia của các gốc NH_2, HNO, N_2H_2 và có thể dự đoán chính xác thời điểm bắt cháy và tốc độ cháy ở áp suất cao.



Hình 4. Quá trình ôxy hóa NH_3 để tạo thành NO, N_2O và N_2

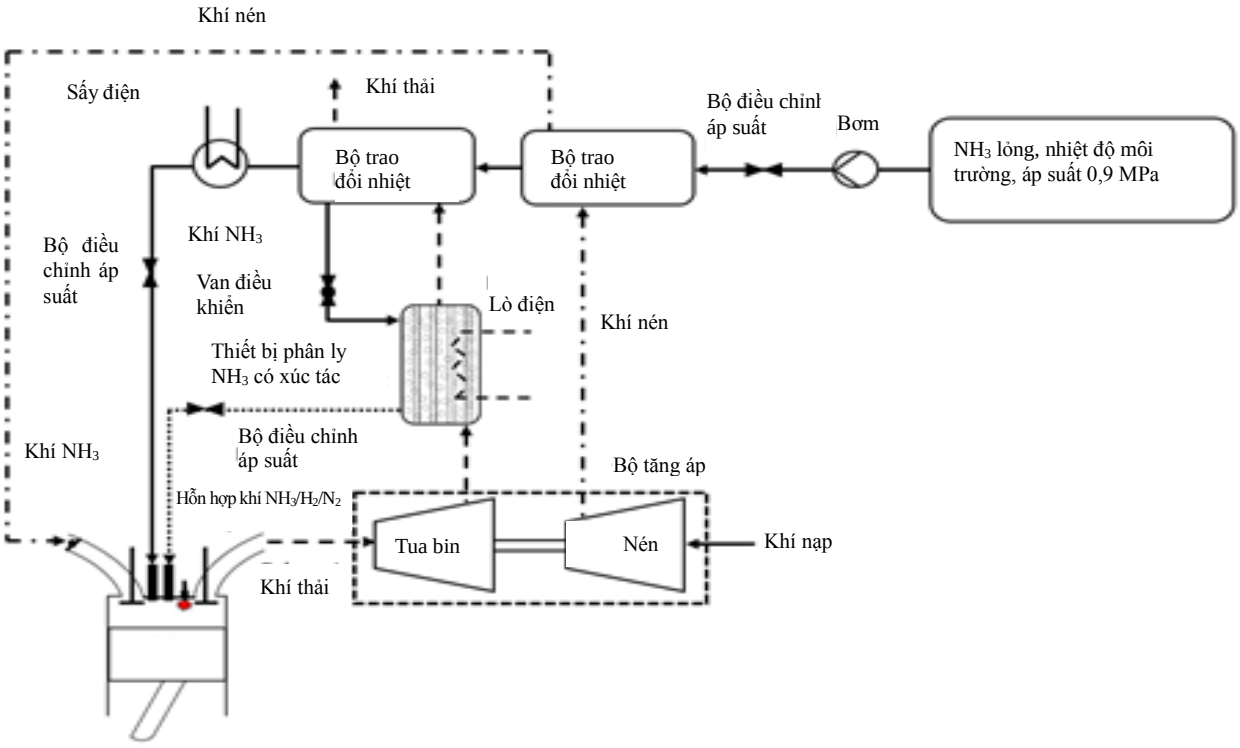


Hình 5. So sánh kết quả mô phỏng (đường) và thực nghiệm (ký hiệu tròn, vuông, tam giác) của tốc độ ngọn lửa NH_3 theo hệ số dư lượng không khí lamda

3. NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG AMONIAC TRÊN ĐỘNG CƠ XĂNG

3.1. Hệ thống phân tách amoniac trực tiếp

Có ba cách sử dụng amoniac trong động cơ xăng: sử dụng amoniac làm nhiên liệu duy nhất, kết hợp amoniac với xăng trong hệ thống nhiên liệu kép, và phân tách một phần amoniac thành hydro và nitơ trước khi cung cấp cho động cơ [1], [3], [4]. Tuy nhiên, sử dụng amoniac làm nhiên liệu duy nhất dẫn đến hiệu suất động cơ kém. Động cơ sử dụng nhiên liệu kép tạo ra lượng khí thải NOx, CO, HC không cháy lớn. Phương pháp phân ly amoniac một phần được coi là hiệu quả cải thiện hiệu suất của động cơ, vì hydro dễ cháy làm thúc đẩy quá trình đốt cháy amoniac còn lại, tạo ra sản phẩm cháy không có cacbon. Hệ thống nhiên liệu sử dụng chất xúc tác phân ly amoniac ở áp suất 0,9 MPa trên động cơ tăng áp [6]. Tính khả thi của nhiên liệu này với bộ phân ly, mức độ phân ly phụ thuộc vào chất xúc tác và nhiệt độ vận hành [16], [17].



Hình 6. Sơ đồ hệ thống phun nhiên liệu amoniac trực tiếp

3.2. Vận chuyển bảo quản amoniac

Amoniac dễ lưu trữ ở dạng chất lỏng ở áp suất 0,9 MPa. Bình chứa nhiên liệu thường làm từ thép không gỉ hoặc sợi cacbon, có lớp lót polyetylen chống ăn mòn của amoniac. Hệ thống an toàn tương tự như sử dụng LPG, bao gồm các biện pháp an toàn bổ sung [18]. Cung cấp đến xylanh động cơ có thể thông qua chế hòa khí hoặc là phun đơn điểm hoặc đa điểm trên đường nạp, hoặc phun trực tiếp vào xylanh. Trong hệ thống phun trực tiếp, amoniac phun ở áp suất cao, có thể chuyển thành chất lỏng và gây giảm nhiệt độ đáng kể trong quá trình cháy. Phun trên đường nạp ở áp suất từ 2 đến 5 bar giữ amoniac ở trạng thái hơi, không ảnh hưởng bởi sự giảm nhiệt độ, và có thể thực hiện bằng kim phun cổng tiêu chuẩn cho động cơ [18].

3.3. Hiệu suất nhiên liệu

Sử dụng amoniac làm nhiên liệu trong động cơ xăng tỷ số nén 9.4 giảm đáng kể công suất [2]. Khi thêm hydro vào hỗn hợp nhiên liệu amoniac cải thiện đáng kể công suất, tăng gấp đôi với nồng độ hydro 2%, nhưng tăng lên 3% không ảnh hưởng nhiều. Trị số octan cao của amoniac cho phép tỷ số nén cao hơn, cải thiện hiệu suất đốt cháy và tiết kiệm nhiên liệu [2].

Thử nghiệm ở 1200 vòng/phút với lamda thay đổi, tỷ lệ amoniac/hydro 6% trọng lượng (tỷ số nén 9,72) tương đương với xăng tỷ số nén 7,12. Động cơ sử dụng amoniac/hydro ở tỷ số nén 13,58 có áp suất có ích trung bình cao hơn đáng kể so với xăng [5].

Khi thay đổi áp suất trung bình của động cơ (tỷ số nén 11, tốc độ 2500-3500 vòng/phút), suất tiêu thụ nhiên liệu NH_3/H_2 tăng gấp đôi so với xăng. Sự chênh lệch chủ yếu xuất phát từ nhiệt trị của NH_3/H_2 thấp hơn xăng, chỉ bằng khoảng một nửa.

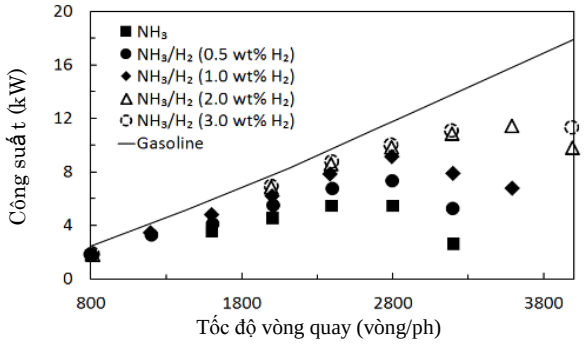
Hệ số lamda ảnh hưởng đến hiệu suất nhiệt của động cơ ở 1200 vòng/phút khi sử dụng NH_3/H_2 so với xăng. Hiệu suất nhiệt của NH_3/H_2 cao hơn xăng, như minh họa trong hình 11.

Nghiên cứu của K. Ryu thử nghiệm động cơ chạy xăng và hỗn hợp xăng - amoniac với phun trực tiếp vào xylanh [3]. Sau thử nghiệm với nhiên liệu xăng, động cơ chuyển sang hỗn hợp xăng - amoniac, công suất giảm nhẹ so với động cơ chỉ sử dụng xăng.

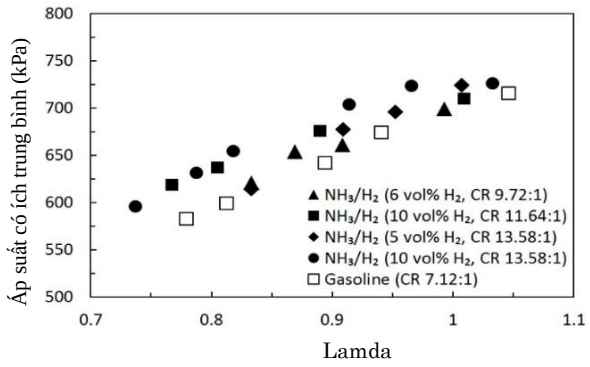
3.4. Phát thải động cơ sử dụng nhiên liệu amniac

Động cơ sử dụng amoniac tạo ra phát thải NO_x và amoniac chưa cháy, ảnh hưởng bởi điều kiện hoạt động như hệ số dư lượng không khí, nhiệt độ cháy, thời gian cháy. NO_x hình thành qua cơ chế nhiệt và ôxy hóa amoniac [7]. Lượng khí thải NO_x khi sử dụng amoniac ít hơn xăng ở lamda gần bằng 1 và lớn nhất ở lamda lớn hơn 0.8, động cơ có tỷ số nén 10, tốc độ 1800 vòng/phút [1].

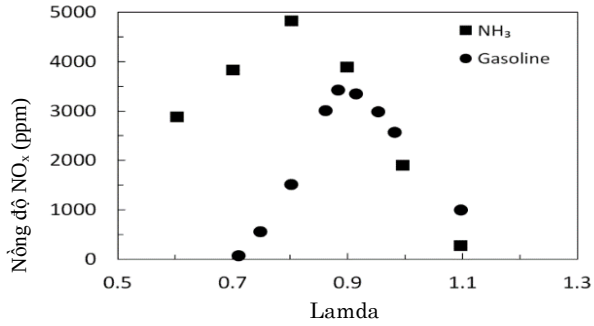
Nghiên cứu cho thấy việc sử dụng NH_3 trong hỗn hợp nhiên liệu xăng có thể làm giảm lượng khí thải CO và HC nhưng lại làm tăng đáng kể lượng khí thải NO_x [7]. Tuy nhiên, nghiên cứu không đánh giá hiệu quả giảm CO_2, một loại khí gây hiệu ứng nhà kính..



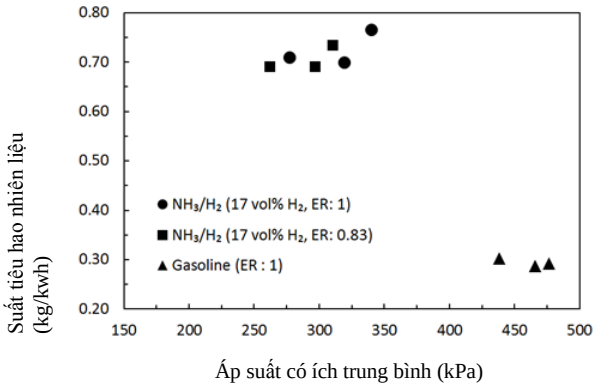
Hình 7. So sánh công suất của động cơ khi sử dụng các loại nhiên liệu khác nhau



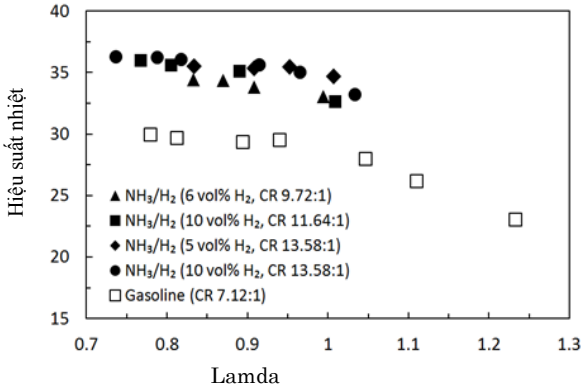
Hình 8. Áp suất chỉ thị trung bình của động cơ khi sử dụng các nhiên liệu khác nhau tại các tỷ số nén khác nhau



Hình 9. Nồng độ NO_x của động cơ sử dụng nhiên liệu xăng và amoniac theo lamda



Hình 10. So sánh suất tiêu hao nhiên liệu của động cơ



Hình 11. Hiệu suất nhiệt động cơ theo lamda khi sử dụng các loại nhiên liệu khác nhau

4. KẾT LUẬN

Amoniac, như một lĩnh vực của nghiên cứu về năng lượng sạch, đòi hỏi sự nghiên cứu chi tiết và chuyên sâu để hiểu rõ công nghệ sử dụng nhiên liệu mới và áp dụng vào thực tế. Nghiên cứu này có vai trò quan trọng trong việc hoàn thiện công nghệ sử dụng nhiên liệu sạch, giảm thiểu khí thải CO và HC, lượng khí thải NO_x tăng cần có bộ xử lý khí thải. Suất tiêu hao nhiên liệu NH_3/H_2 lớn hơn khoảng 2 lần so với nhiên liệu xăng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Starkman, E., Newhall, H., Sutton, R., and Maguire, T., "Ammonia as a Spark Ignition Engine Fuel: Theory and Application," SAE Technical Papers, p.765 - p.784, (1966).

[2] Mørch, C.S., Bjerre, A., Gøttrup, M.P., Sorenson, S.C., and Schramm, J., "Ammonia/hydrogen mixtures in an SI-engine: Engine performance and analysis of a proposed fuel system," Fuel, 90(2), p. 854 - p.864, (2011).

[3] Ryu, K., Zacharakis-Jutz, G.E., and Kong, S.- C., "Performance enhancement of ammonia - fueled engine by using dissociation catalyst for hydrogen generation," Int J Hydrogen Energ, 39(5), pp. 2390-2398, (2014).

[4] Comotti, M., and Frigo, S. "Hydrogen generation system for ammonia - hydrogen fuelled internal combustion engines," Int J Hydrogen Energ, 40(33), pp. 10673 - 10686, (2015).

[5] Gross, C.W., and Kong, S.-C. "Performance characteristics of a compressionignition engine using direct-injection ammonia - DME mixtures," Fuel, 103, pp. 1069 - 1079, (2015).

[6] Heywood, J. B., Internal combustion engine fundamentals, McGraw-Hill, New York, (1988).

[7] Miller, J.A., Smooke, M.D., Green, R. M., and Kee, R. J., "Kinetic Modeling of the Oxidation of Ammonia in Flames," Combust Sci Technol, 34(1- 6), pp. 149 - 176, (1983).

[8] Miller, J.A., and Bowman, C.T., "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion," Prog Energ Combust, 15(4), pp. 287 - 338, (1989).

[9] Mathieu, O., and Petersen, E.L., "Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NOx chemistry," Combust Flame, 162(3), pp. 554-570, (2015).

[10] Song, Y., Hashemi, H., Christensen, J. M., Zou, C., Marshall, P., and Glarborg, P., "Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures," Fuel, 181, pp. 358-365, (2016).

[11] Otomo, J., Koshi, M., Mitsumori, T., Iwasaki, H., and Yamada, K., "Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion," Int J Hydrogen Energ, 43(5), pp. 3004 - 3014, (2018).

[12] Appl, M, Ammonia: Principles and Industrial Practice, Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2007).

[13] Astbury, G.R.,"A review of the properties and hazards of some alternative fuels," Process Safety and Environmental Protection, 86(6), pp. 397 - 414.(2008).

[14] Goodger, E.M., Alternative fuels: Chemical energy resources, The Macmillan Press Ltd.(1980).

[15] National Research Council, C.O.T. T. A. V., and Fuels, Transitions to alternative vehicles and fuels (2013).

[16] Ryu, K., Zacharakis-Jutz, G. E., and Kong, S.-C., "Effects of gaseous ammonia direct injection on performance characteristics of a spark - ignition engine," Appl Energ, 116(Supplement C), pp. 206 - 215, (2014).

[17] Gross, C.W., and Kong, S.-C., "Performance characteristics of a compressionignition engine using direct - injection ammonia - DME mixtures," Fuel, 103, pp. 1069-1079,(2013).

[18] Duijm, N.J., Markert, F., and Paulsen, J.L., "Safety assessment of ammonia as a transport fuel," Risø National Laboratory, (2005).

Thông tin liên hệ: **Trần Trọng Thể**

Điện thoại: 0915799218 - Email: tnthe@uneti.edu.vn

Khoa Cơ khí, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp.