

丁醇异构体添加对汽油模型燃料抗爆性的影响研究

范韵楚¹, 段耀宗¹, 黄震¹, 乔信起¹, 郑万琼², 韩东^{1*}

(1. 动力机械及工程教育部重点实验室, 上海交通大学, 上海 200240; 2. 上海石博石油设备有限公司, 上海 200240)

(Tel: 021-34206860, Email: dong_han@sjtu.edu.cn)

摘 要:在单缸 CFR 发动机上开展了丁醇异构体(正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇)和汽油模型燃料(PRF、TRF)混合燃料的抗爆性试验, 分析了丁醇分子结构对燃料研究法辛烷值(ROK)的影响。结果表明: 向 PRF80 和 TRF80 中添加丁醇能提升混合燃料 RON, 提升作用为异丁醇>仲丁醇>正丁醇≈叔丁醇; 丁醇-PRF 混合燃料的 RON 高于丁醇-TRF 混合燃料; 混合燃料 RON 与丁醇摩尔比例基本呈线性关系。通过化学反应路径及敏感性分析发现添加丁醇会抑制混合燃料着火, 而添加甲苯会促进着火。

关键词:CFR 发动机; 辛烷值; 丁醇异构体; 汽油模型燃料; 化学动力学

0 前言

近年来, 与化石燃料密切相关的能源紧缺和环境污染已经成为全球共同关注的社会问题。发展替代燃料和生产高品质汽油, 是缓解石油危机和环境问题的有效方法。从生物质中获取的生物醇类燃料具有来源丰富的优势, 同时分子含氧的特性会使得它们的燃烧过程更加充分, 有助于发动机热效率的提升和有害排放物的控制, 因而被认为是一种清洁的可再生资源^[1]。与目前广泛应用的甲醇和乙醇生物燃料相比, 丁醇的理化性质有着明显的优势, 如能量密度高, 挥发性和亲水性较弱, 有利于燃料的存储与安全运输, 腐蚀性较小, 不需要对发动机中现有的燃料供应系统进行改造而直接进行使用等特点^[2, 3], 此外, 由于其制备方法上的突破, 相比于其它醇类燃料, 丁醇燃料受到特别的关注^[4, 5, 6]。

实际上, 早在 1993 年, Popuri 等人就探索了丁醇生物燃料在内燃机上应用的可行性^[7]。通过在汽油燃料中添加甲醇、乙醇和异丁醇研究在发动机上的性能变化; 他们发现与甲醇和乙醇相比, 在所研究的试验条件下, 异丁醇-汽油混合燃料均展现出更优异的燃油经济性、动力性以及热效率。之后, 顾小磊等人在一台汽油机上研究了汽油燃料中掺混正丁醇的影响, 并发现随着混合燃料中正丁醇体积比的增加, 排放物中的碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物都有一定程度的减少^[8]。张志进等人研究发现向汽油燃料中添加正丁醇能够有效降低排气中颗粒物的数量浓度^[9]。

尽管上述研究表明醇类作为汽油添加剂或替代燃料能够改善发动机的燃烧排放特性, 然而, 随着小型化、进气增压和提升压缩比等先进发动机燃烧技术手段的提出, 爆震燃烧等发动机非正常着火问题变得愈发突出^[10]。因此开展醇类-汽油混合燃料的着火特性的研究并阐明混合燃料的抗爆特性具有重要的意义。目前乙醇作为汽油辛烷值改进剂已投入使用, 但对于丁醇的添加对汽油燃料的辛烷值和着火特性的影响却不得而知,

因此有必要从化学反应动力学的角度揭示起醇类-汽油混合燃料的相互影响机制。为准确理解汽油燃料化学反应动力学过程,研究者常使用汽油模型燃料来模拟真实汽油,如两组分 (PRF: 正庚烷和异辛烷的混合燃料)、三组分 (TRF: 正庚烷、异辛烷和甲苯的混合燃料) 或者更多组分的模型燃料^[11]。Agbro 等人在快压机上研究了正丁醇-TRF95 (TRF 的 RON 值为 95) 混合燃料的着火特性,发现丁醇-TRF95 混合燃料的着火延迟时间介于纯的正丁醇及纯的 TRF95 燃料之间^[12]。AlRamadan 等人在激波管上研究了仲丁醇与叔丁醇混合物与两种 TRF (RON 值分别为 84.6 和 90) 混合燃料的着火过程,并结合文献中现有的相关化学动力学机理,提出了丁醇-TRF 混合燃料的详细化学反应动力学机理,并与试验结果相吻合^[13]。

目前,有关丁醇与 PRF 或 TRF 混合燃料的研究大多关注它们的着火延迟期。事实上,对于汽油替代燃料而言,了解燃料组成与辛烷值的关系对于高效替代燃料设计及实际发动机中应用边界的确定有着重要意义。因此,本文基于 CFR 发动机平台,向 PRF 和 TRF 模型燃料中添加不同比例的丁醇异构体,研究不同丁醇异构体对于混合燃料 RON 值的影响;然后,通过在 Chemkin 软件中模拟混合燃料着火过程,选取燃料 RON 与着火延迟期之间拟合度最好的工况进行反应物浓度变化历程、化学反应路径及敏感性分析,阐释在 PRF 和 TRF 模型燃料中添加丁醇对混合燃料 RON 的影响机制。

1 试验系统与方法

1.1 CFR 发动机及方法

本文测定燃料辛烷值所使用的发动机是一台变压缩比的进气道喷射、单缸、两气门、四冲程、水冷的点燃式汽油发动机 (CFR 发动机),其具体参数如表 1 中所示。

表 1 CFR 发动机技术参数

参数	数值
排量	0.61 L
缸径	82.55 mm
冲程	114.3 mm
压缩比	4-18

本文中采用研究法辛烷值 RON 来研究燃料的抗爆性。根据 ASTM2699 标准 10.3.6^[14],标准进气温度应设定为 51.7℃,但为满足发动机的使用,可调整进气温度为 51.7±22℃ 之间。经用甲苯标定燃料 (由体积分数为 74% 的甲苯和 26% 的正庚烷组成混合燃料) 标定后, RON 的测定条件如下:进气温度为 40℃,转速为 600 r/min,该进气温度在 ASTM2699 标准文件 10.3.6 中进气温度的调整范围 (±22℃) 内。试验中压缩比变化范围为 6.13-7.82。

1.2 试验燃料

本文以 RON 为 80 的 PRF 和 TRF 汽油模型燃料作为基准,研究添加不同比例丁醇对混合燃料抗爆性的影响。PRF80 是指由 80% 的异辛烷和 20% 的正庚烷按体积比混合的

模型燃料；而 TRF80 是指由 41.5%的异辛烷、28.5%的正庚烷和 30%的甲苯按体积比混合的模型燃料，TRF 燃料配比是依据文献^[15, 16, 17]中提出的公式计算得到的，具体形式如下：

$$RON \approx a_p p + a_{tol} x_{tol} + a_{tol^2} x_{tol}^2 + a_{tol,p} x_{tol} p \quad (1)$$

$$p = \frac{x_{iO}}{x_{iO} + x_{nH}} \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i H_i / \sum_{i=1}^n x_i C_i = 1.85 \quad (3)$$

公式（1）和（2）中， a_p 是正庚烷和异辛烷之间的相互作用系数， a_{tol} 甲苯燃料的模型系数， a_{tol^2} 是甲苯分子之间相互作用系数， $a_{tol,p}$ 分别是甲苯分子和 PRF 燃料之间的相互作用系数； x_{tol} 、 x_{iO} 和 x_{nH} 分别是 TRF 燃料中甲苯、异辛烷和正庚烷的摩尔分数， p 是 PRF 成分中异辛烷所占的摩尔分数。公式（3）中， x_i 为组分 i 在混合燃料中摩尔分数， H_i 和 C_i 是组分 i 中含有的 H 原子和 C 原子数， i 为甲苯、异辛烷和正庚烷。

本文中所用丁醇、正庚烷、异辛烷和甲苯等燃料的纯度均在 99.5%以上。根据丁醇的结构和添加比例对混合燃料进行命名，记为 PRF80- xy 和 TRF80- xy ， x 代表的是丁醇的体积分数（ $x \in 0 \sim 50$ ，当 $x=0$ 时，直接记为 PRF80 和 TRF80），而 y 代表的是丁醇的种类（ $y=n$ 或 i 或 s 或 t ，其中 n 指的是正丁醇， i 指的是异丁醇， s 指的是仲丁醇， t 指的是叔丁醇），如 TRF80-30i 指的是 70%体积的 TRF 燃料与 30%体积的异丁醇的混合燃料。

2 计算方法

在 ChemkinPro 中构建零维均质反应模型来模拟燃料的着火燃烧过程。Kumar 等人^[18]和 Agbro 等人^[12]的研究表明在初始温度为 613 ~ 979 K、初始压力为 1.5 ~ 5MPa 的工况下，丁醇与 PRF、TRF 混合燃料的定容着火延迟时间和 RON 之间有较好的拟合度，因此本文中以他们的工况作为参考，模拟了当量比为 1.0 时测试燃料的着火过程。反应机理选用的是 AlRamadan 等人^[13]有关丁醇异构体与汽油模型燃料的详细化学反应动力学机理，包含有 1765 个物种以及 7714 个基元反应。通过将不同温度压力范围内燃料的着火延迟时间与所测得的 RON 值进行拟合，获得拟合最佳时的温度和压力，并在该条件下进一步对混合燃料的化学反应路径及敏感性进行分析，从而阐明丁醇同分异构体及其添加比例影响 PRF 和 TRF 混合燃料 RON 的原因。

3 试验结果与讨论

图 1 描述了丁醇异构体和及其添加比例对混合燃料 RON 影响。如图 1（a）所示，混合燃料的 RON 值随着丁醇体积添加比的增加呈逐渐增加的变化趋势，但并非非线性变化的关系；丁醇添加对混合燃料 RON 的提升在添加比较低的条件下更显著。对比图 1（b），可以观察到混合燃料的 RON 随燃料中丁醇摩尔比变化的线性关系更强，该现象与 Christensen 等人^[6]在研究含氧燃料添加对汽油理化性质影响所发现的规律保持一致。

同样地, Foong 等人^[19]在研究乙醇及汽油混合燃料时也发现了类似的变化规律。另外, 可以发现, 以丁醇的摩尔添加比为横坐标时, 对于同一添加比例而言, 丁醇-PRF80 混合燃料和丁醇-TRF80 混合燃料二者的 RON 差异呈现缩小的趋势。从图 1 (a) 和 (b) 中均可发现, 相同添加比例下, 丁醇同分异构体在提升混合燃料的 RON 大小遵循如下规律: 异丁醇>仲丁醇>正丁醇≈叔丁醇; 丁醇与 PRF 混合燃料的 RON 始终高于丁醇与 TRF 混合燃料的。本研究添加的 4 种丁醇 RON 值 (正丁醇: 98, 异丁醇和仲丁醇: 105, 叔丁醇: 107) 均高于 PRF80 和 TRF80 的^[20], 但添加丁醇对于混合燃料 RON 的提升效

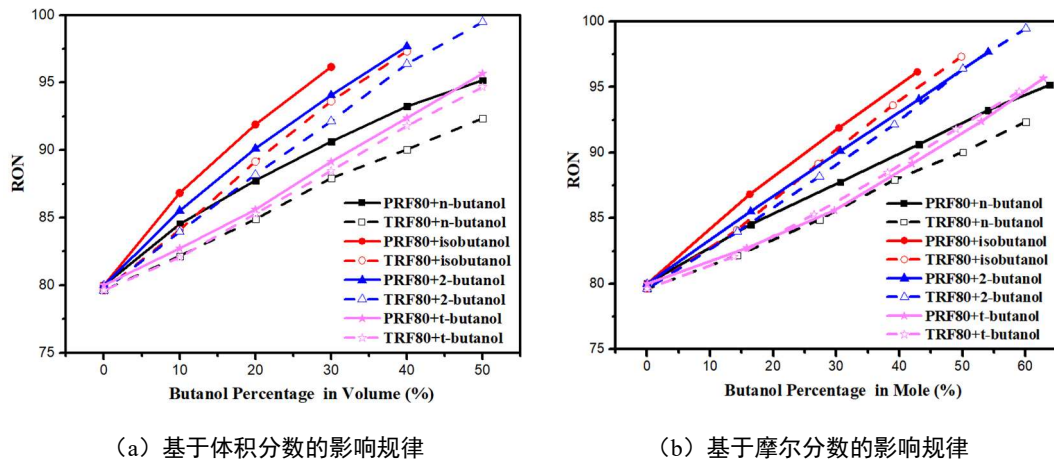


图 1 丁醇异构体和及其添加比例对混合燃料 RON 影响

果尚不得而知。对比丁醇对 TRF 和 PRF 燃料的影响, 结合它们的成分差异, 我们推测 TRF80 中含有甲苯^[17]可能会与丁醇燃料间发生拮抗作用, 表现为基于体积分数 TRF80 与丁醇混合燃料的 RON 始终低于 PRF80 与丁醇的混合燃料。

4 模拟结果与分析

4.1 燃料 RON 与着火延迟的关系

表 2 初始温度为 665-979 K、初始压力为 1.5-5 MPa 下燃料的着火延迟时间和 RON 的关联度

P T								
	1.5MPa	2MPa	2.5MPa	3MPa	3.5MPa	4MPa	4.5MPa	5MPa
665K	0.3929	0.378	0.3836	0.641	0.1937	0.4841	0.3715	0.5129
717K	0.8852	0.8518	0.6281	0.8564	0.8503	0.8462	0.8434	0.8363
770K	0.8349	0.909	0.4808	0.8769	0.8741	0.8709	0.8678	0.8906
822K	0.2785	0.4453	0.1174	0.6317	0.683	0.7342	0.7672	0.759

874K	0.0081	0.0211	0.0343	0.0998	0.1435	0.1659	0.2279	0.2654
926K	0.211	0.0493	0.1615	0.0975	0.078	0.0637	0.0531	0.0471
979K	0.5239	0.1165	0.2112	0.3846	0.3402	0.3035	0.2717	0.2472

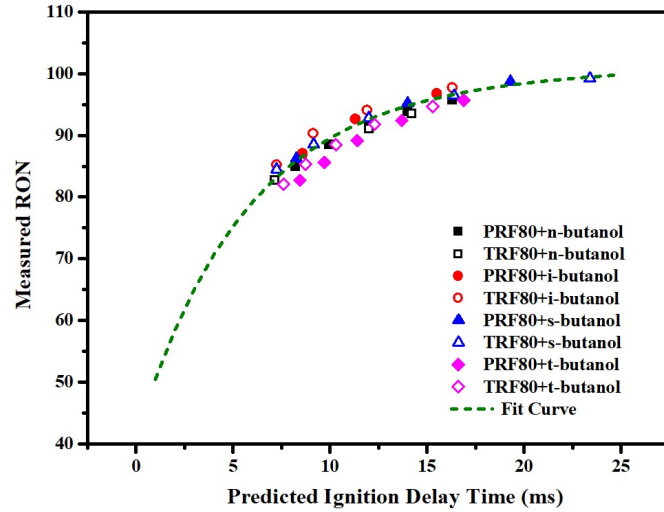


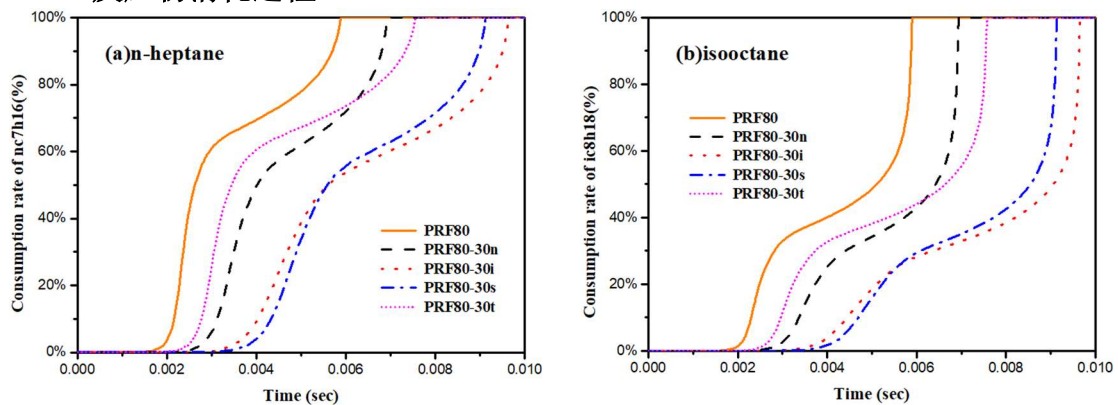
图2 混合燃料 RON 实测值与着火延迟时间 τ 预测值对应关系

通过计算初始温度为 613 ~ 979 K、初始压力为 1.5MPa ~ 5MPa 下燃料的着火延迟时间，并与 CFR 发动机测定的燃料 RON 值进行拟合，拟合度见表 2，发现温度为 770 K，压力为 2MPa 时，RON 与着火延迟的线性拟合度最好。混合燃料 RON 实测值与预测的着火延迟时间对数值之间存在的指数关系如下：

$$RON = 95.08e^{0.003114\tau} - 60.25e^{-0.2417\tau} \quad (4)$$

上式中， τ 为计算的着火延迟时间。如图 2 描绘了混合燃料 RON 实测值与着火延迟时间 τ 预测值对应关系，发现大部分试验点均落在拟合曲线上，拟合度为 0.909，较高的拟合度可确保下文分析混合燃料的氧化燃烧过程的可靠性。

4.2 反应物消耗过程



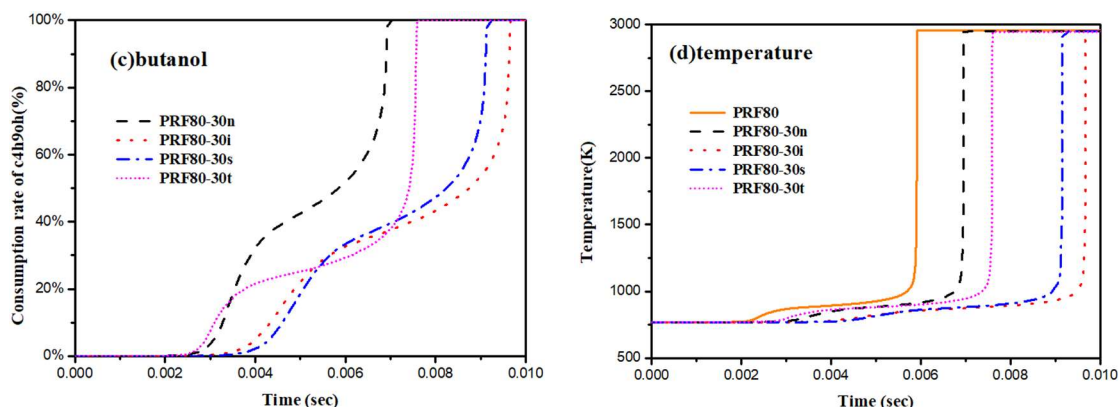


图 3 添加 30%摩尔的丁醇对 PRF 燃料中各反应物消耗过程及温度的影响

图 3 描述了含有 0%和 30%体积的丁醇异构体的 PRF 燃料在着火过程中正庚烷、异辛烷和丁醇浓度及温度变化。无论是 PRF 燃料还是丁醇与 PRF 的混合燃料，它们的着火过程均呈现显著的两阶段放热的变化趋势，该现象与纯的正庚烷燃料或丁醇-正庚烷混合燃料的着火过程很相似，且主要是由正庚烷两阶段氧化过程造成的^[21, 22]。观察正庚烷和异辛烷的浓度变化历程，可发现丁醇的添加都会抑制它们的着火，主要表现为初始消耗的时刻显著滞后，同时消耗速率变缓。这是由于丁醇的辛烷值高于 PRF80 燃料，添加后会导致混合燃料自着火的倾向变弱，着火延迟时间延长。Yang 等人在研究正丁醇与正庚烷混合燃料的着火特性的过程中，也同样发现添加丁醇会使混合燃料的着火延迟期变长^[22]。不同的丁醇异构体，对于混合燃料着火延迟的抑制程度各不相同，叔丁醇的抑制作用最弱，正丁醇的抑制作用较微弱，而异丁醇和仲丁醇的抑制效果相当且较为明显。造成该差异的原因可能是丁醇分子结构和化学性质的不同。如前文中所述，正丁醇的 RON 低于异丁醇和仲丁醇的，因此当把它们等体积添加至 PRF 燃料中，它们对于着火的抑制作用相应地也会发生变化。该现象也能解释 PRF80-xn 混合燃料的 RON 测试值低于 PRF80-xi 和 PRF80-xs 的原因。叔丁醇的 RON 虽很高，但在初始条件在 770K 和 20MPa 时其对着火延迟的抑制作用却最弱，这是因为在中低温和高压条件下，叔丁醇会有预着火放热表现^[23]，如图 3 (c) 叔丁醇的两阶段放热时刻相比其他异构体均提前，因此 PRF80-xt 混合燃料的 RON 测试值最低。图 3 (d) 绘制了着火过程中均质定容燃烧弹内的温度变化曲线，与各反应物消耗过程相对应，温度随着时间呈两阶段上升的变化趋势，反应物完全氧化对应的温度基本相同，而与是否丁醇添加及其结构变化没有显著的关系。

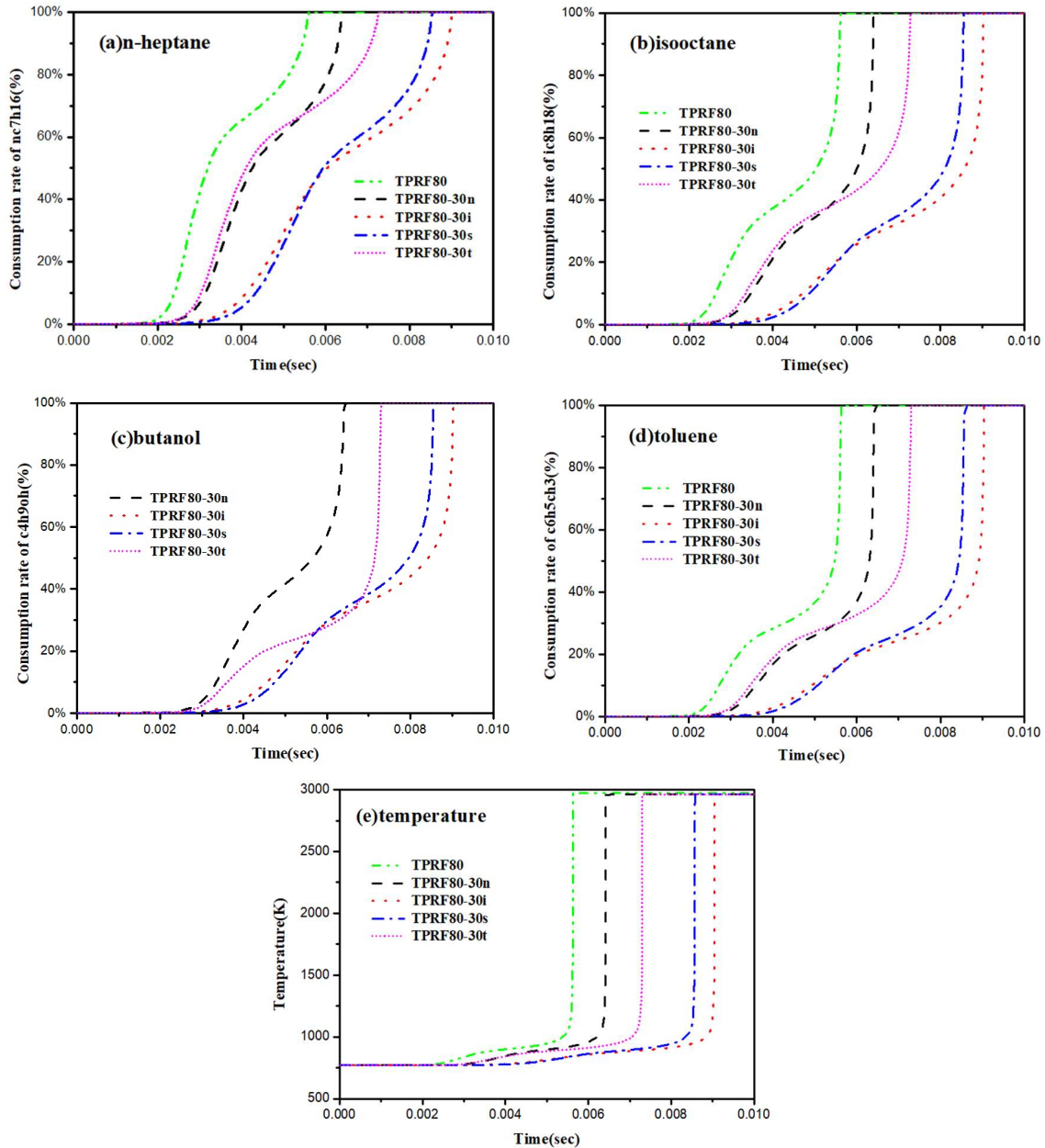


图 4 添加 30%体积的丁醇对 TRF 燃料中各反应物浓度变化的影响

图 4 所示为添加了 0%和 30%体积的丁醇对 TRF 燃料中正庚烷、异辛烷和甲苯等反应物随时间的消耗历程。由于温度变化趋势与各反应物浓度变化相对应，且最高反应温度间的差异较小，因此图 4 中并未将温度曲线列出。观察图 4 (a) 和 (b)，并与图 3 (a) 和 (b) 作对比，可以发现：相较于 PRF 燃料，TRF 燃料中正庚烷和异辛烷的开始氧化的时刻略微提前，而且氧化速率明显更快，与此同时两阶段氧化的趋势变弱，说明 TRF 燃料的自着火倾向更显著，可能与燃料中正庚烷比例增加以及添加甲苯有关。在 TRF 燃

料中添加不同丁醇同分异构体对各反应物浓度变化历程的影响基本与 PRF 燃料中的影响保持一致，即叔丁醇的抑制作用与正丁醇相当，而异丁醇和仲丁醇的影响相当且较为显著；同时，对比 PRF 燃料和 TRF 燃料中丁醇浓度的变化可发现，TRF 燃料中丁醇开始氧化的时刻提前，氧化速率加快，表明丁醇的氧化过程受到混合燃料中各成分的影响，可能是 TRF 燃料中存在甲苯燃料或增加的正庚烷比例导致的。丁醇与 TRF 混合燃料的着火延迟较短，说明其自着火倾向更强，根据 Naser 等人^[24]的研究结果易知，自着火倾向强的燃料对应的 RON 值低，因此 TRF 与丁醇混合燃料的 RON 始终低于 PRF 与丁醇混合燃料的；此外，由于正丁醇的抑制着火的作用较弱，所以当它添加至 PRF 或 TRF 燃料中时，混合燃料的 RON 会低于添加仲丁醇和异丁醇的混合燃料。

4.3 敏感性分析

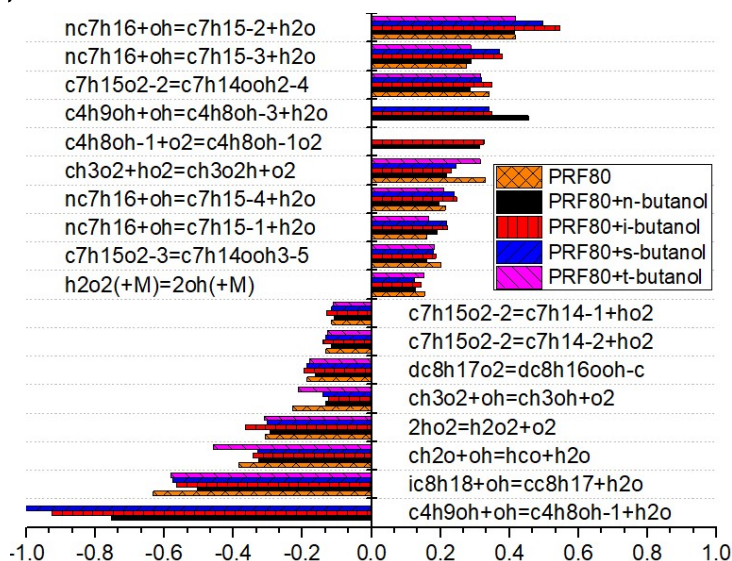


图 5 PRF 燃料与丁醇异构体混合燃料的敏感性分析

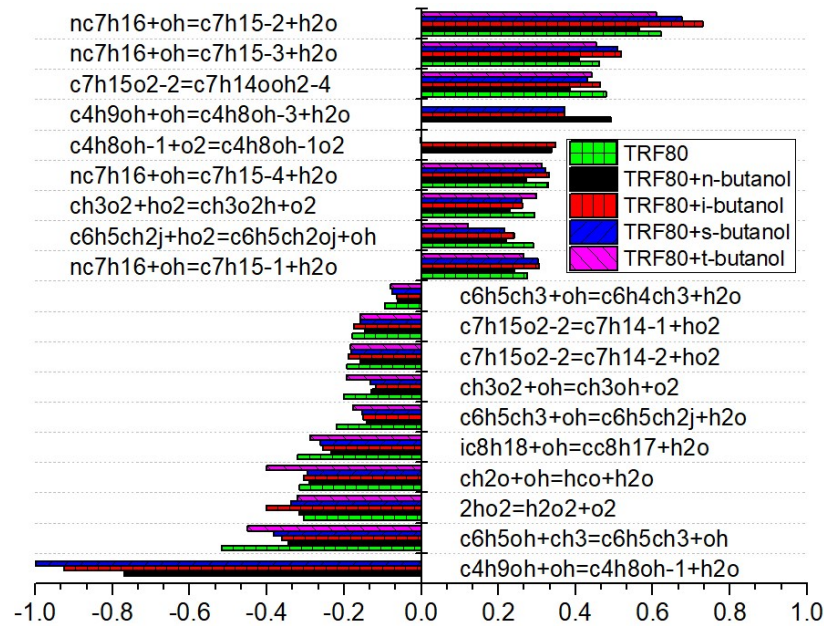


图 6 TRF 燃料与丁醇异构体混合燃料的敏感性分析

为了进一步分析醇类-PRF/TRF 混合燃料的相互影响机制,本文针对着火延迟时间进行了敏感性分析,寻求对着火延时最敏感的一些基元反应。

敏感性系数^[25]可利用下面公式进行计算:

$$k_i = \left(-\frac{A_i}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial A_i} \right) / \left| \frac{A_i}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial A_i} \right|_{max} \quad (5)$$

上式中, k_i 是归一化的敏感性系数, A_i 是第 i 个反应的指前因子, τ 是着火延迟时间。当 k_i 大于 0 时, 表示第 i 个反应对着火过程起着促进作用, 反之则是抑制作用。

图 5、图 6 分别是在 PRF 燃料和 TRF 燃料中添加摩尔为 30 % 的正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇的混合燃料的敏感性分析。从图 5 中可发现正庚烷与 OH 活性基的反应对着火延迟有重要的促进作用, 且在添加了异丁醇和仲丁醇后这些反应的促进作用变得更强。异辛烷的 3 位脱氢反应 $iC_8H_{18}+OH=cC_8H_{17}+H_2O$ 抑制了点火过程, 由于异辛烷的浓度在加入丁醇后略有降低, 丁醇的加入抑制了反应活性。因此它的作用减小。不管是 PRF/丁醇燃料还是 TRF/丁醇燃料中, 最敏感的负敏感系数的反应均是异丁醇、正丁醇和仲丁醇 α 位的脱氢反应, 这表明丁醇的加入会大大抑制反应的活性, 因为后续的加氧分支反应在脱氢形成醛的反应竞争被抑制。3 种丁醇的 α 位脱氢反应的负敏感系数的大小不同表明异丁醇和仲丁醇对着火延迟的抑制作用高于正丁醇。而由于叔丁醇没有 α 位的氢, 因此不能进行 α 位的脱氢反应。但叔丁醇的两个反应 $tC_4H_9O_2=iC_4H_8+O_2$ 和 $tC_4H_9OH+OH=tC_4H_9O+H_2O$ 也具有负敏感性系数, 因数值较小, 没有列在途中。可见叔丁醇对着火延迟也有一定的抑制作用且在四种丁醇中抑制作用最弱, 这与试验中叔丁醇对 RON 的提升作用最弱是一致的。从图 6 中可发现甲苯与 OH 活性因子的反应能减

低整个反应的反应速率，这是因为甲苯的 RON 值高于异辛烷和正庚烷。然而，相比 PRF 和 PRF/丁醇燃料可发现，其他具有负敏感性系数的反应抑制作用均降低了。而在加入甲苯后 $nC_7H_{16}+OH=C_7H_{15}-2+H_2O$, $nC_7H_{16}+OH=C_7H_{15}-3+H_2O$ and $C_7H_{15}O_2=C_7H_{14}OOH2-4$ 这三个高正敏感系数的反应更加敏感了，并促进反应进行，进而使燃料自着火倾向增强，这也是试验中丁醇-TRF 混合燃料的 RON 低于丁醇-PRF 混合燃料的原因。

4 结论

利用 CFR 发动机对丁醇与 PRF、TRF 混合燃料的 RON 值进行测定，研究了体积分数和丁醇分子结构的影响；并在 Chemkin 软件中对混合燃料的着火延迟进行预测，选出着火延迟时间与测试的 RON 值拟合度最佳的工况，并在该工况下对混合燃料的消耗过程、化学反应路径分支及敏感性反应进行详细分析。主要结论如下：

1、向 PRF80 和 TRF80 中添加丁醇均能提升混合燃料的 RON，且添加比例越大，提升效果越强，混合燃料的 RON 与丁醇摩尔添加比基本呈线性关系；丁醇结构对混合燃料 RON 提升程度不同，异丁醇的作用最强，仲丁醇次之，正丁醇和叔丁醇最弱；丁醇与 PRF 混合燃料的 RON 高于与 TRF 混合燃料的 RON。

2、在初始温度和压力为 770 K 和 2MPa 时，经计算着火延迟时间与 RON 的拟合度最好；丁醇异构体的加入会抑制反应物的消耗，其中叔丁醇的抑制作用最弱，正丁醇次之，异丁醇和仲丁醇基本相当；敏感性分析结果表明四种丁醇异构体的脱氢反应均具有负敏感系数，有抑制着火的作用，因此添加丁醇会抑制着火，提升燃料抗爆性。负敏感系数的大小决定了它们的抑制作用的强弱，其中，异丁醇和仲丁醇最强，随后正丁醇，叔丁醇最弱。

此外，在丁醇-TRF 燃料中，甲苯的加入使得正庚烷的促进着火反应更加敏感，，因而丁醇-TRF80 混合燃料中甲苯的添加降低了混合燃料的抗爆性，RON 值变小。

5. 参考文献

- [1] Harvey B G, Meylemans H A. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015, 86(1): 2-9.
- [2] Peter H. Pfromm, Vincent Amanor-Boadu, et al. Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switch grass fermented by yeast or Clostridium acetobutylicum [J]. Biomass and Bioenergy, 2010, 34(4): 515-524.
- [3] Kolek J, Patakova P. Use of Genetic Engineering for Improvement of the Fermentative Production of Butanol [J]. Chemické Listy, 2015, 109(11): 830-835.
- [4] Jin C, Yao MF, Liu HF, et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011, 15:

4080–4106.

[5] Hotwichien A, Luengnaruemitchai A, Jai-In S. Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol – diesel and butanol – diesel blends [J]. Fuel, 2009, 88(9):1618–1624.

[6] Christensen E, Yanowitz J, Ratcliff M, et al. Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(10):4723–4733.

[7] Popuri S and Bata RM. A Performance Study of Iso-Butanol-, Methanol-, and Ethanol-Gasoline Blends Using a Single Cylinder Engine [J]. SAE Technical Paper, 932953, 1993.

[8] Gu X, Huang Z, Cai J, et al. Emission characteristics of a spark-ignition engine fueled with gasoline-n-butanol blends in combination with EGR [J]. Fuel, 2012, 93: 611 –617.

[9] Zhang Z, Wang T, Jia M, et al. Combustion and particle number emissions of a direct injection spark ignition engine operating on ethanol/gasoline and n-butanol/gasoline blends with exhaust gas recirculation [J]. Fuel, 2014, 130(6): 177–188.

[10] Zhen X, Wang Y, Xu S, Zhu Y, et al. The engine knock analysis—an overview. Applied Energy 2012; 92: 628–636.

[11] Li H, Liang Y, Lu X, et al. Autoignition of ternary blends for gasoline surrogate at wide temperature ranges and at elevated pressure: Shock tube measurements and detailed kinetic modeling [J]. Fuel, 2016, 181: 916–925.

[12] Agbro E, Tomlin A S, Lawes M, et al. The Influence of n-Butanol Blending on the Ignition Delay Times of Gasoline and Its Surrogate at High Pressures[J]. Fuel, 2017, 187: 211–219.

[13] Abdullah S. AlRamadan, JihadBadra, TamourJaved, et al. Mixed butanols addition to gasoline surrogates: Shock tube ignition delay time measurements and chemical kinetic modeling [J]. Combustion and Flame, 2015, 162: 3971–3979.

[14] ASTM International, Standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel. ASTM D2699–11; 2011.

[15] Chaos M, Zhao Z, Kazakov A, Gokulakrishnan P, Angioletti M, Dryer FL. A PRF+toluene surrogate model for simulating gasoline kinetics. In: Proceedings of the 5th US combustion meeting, San Diego, CA, March 25 – 28; 2007.

[16] Pera C, Knop V. Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto-ignition in engines. Fuel, 2012, 96(0): 59 – 69.

[17] Morgan N, Smallbone A, Bhawe A, Kraft M, Cracknell R, Kalghatgi G. Mapping

- surrogate gasoline compositions into RON/MON space. *Combustion and Flame*, 2010, 157(6): 22–31.
- [18] Kumar K, Zhang Y, Sung C J, et al. Autoignition response of n-butanol and its blends with primary reference fuel constituents of gasoline[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(6):2466–2479.
- [19] Foong T M, Kai J M, Brear M J, et al. The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates[J]. *Fuel*, 2014, 115(1): 727–739.
- [20] Earl C, Janet Y, Matthew R, et al. Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25: 4723–4733.
- [21] Yang Z, Wang Y, Yang X, et al. Autoignition of butanol isomers/n-heptane blend fuels on a rapid compression machine in N₂/O₂/Ar mixtures [J]. *SCIENCE CHINA Technological Sciences*, 2014, 57: 461–470.
- [22] Yang Z, Wang Y, Yang X, et al. Autoignition of n-Butanol/n-Heptane Blend Fuels in a Rapid Compression Machine under Low-to-Medium Temperature Ranges [J]. *Energy & Fuels* 2013, 27: 7800–7808.
- [23] Weber B W, Sung C J. Comparative Autoignition Trends in Butanol Isomers at Elevated Pressure[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(3):1688–1698.
- [24] Nimal N, Seung Y, Gautam K, et al. Relating the octane numbers of fuels to ignition delay times measured in an ignition quality tester (IQT) [J]. *Fuel*, 2017, 187: 117 – 127
- [25] Zhang J., Huang Z., Min K., et al. Dilution, Thermal, and Chemical Effects of Carbon Dioxide on the Exergy Destruction in n-Heptane and iso-octane Autoignition Processes: A Numerical Study [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 5559–5570.