

DOI:10.16356/j.1005-2615.2024.04.007

## 硝酸乙基铵推进剂燃烧骨架机理的构建和验证

邓梓健, 彭惠生, 杨天杭

(中山大学航空航天学院, 深圳 518107)

**摘要:** 为得到适用于硝酸乙基铵(Ethylammonium nitrate, EAN)推力器燃烧数值模拟的燃烧机理, 以包含 EAN 蒸发产物硝酸和乙胺的详细化学反应机理为基础, 构建了 EAN 详细燃烧机理, 采用生产速率(Rate of production, ROP)分析以及敏感性分析相结合的方法对详细机理进行简化, 得到了包含 82 组分 291 反应的 EAN 燃烧骨架机理。分别使用两种机理对乙胺着火延迟时间、层流预混火焰中组分分布以及在激波管内反应过程中组分分布, 硝酸在激波管内反应过程中组分分布进行了数值模拟, 通过比较实验数据和模拟结果, 对详细机理和骨架机理进行验证。验证结果表明: 骨架机理的模拟结果与实验数据以及详细机理的模拟结果一致, 表明了 EAN 燃烧骨架机理的准确性。得到的骨架机理为 EAN 推力器燃烧数值模拟提供了反应机理模型。

**关键词:** 硝酸乙基铵; 燃烧机理; 骨架机理; 生产速率分析; 敏感性分析

中图分类号: O643.12

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2024)04-0650-08

## Construction and Validation of Skeletal Combustion Mechanism for Ethylammonium Nitrate Propellant

DENG Zijian, PENG Huisheng, YANG Tianhang

(School of Aeronautics and Astronautics, Sun Yat-Sen University, Shenzhen 518107, China)

**Abstract:** In order to obtain a mechanism which is suitable for numerical simulation of combustion process in EAN thruster, a detailed combustion mechanism for EAN is presented based on the existing mechanism containing EAN evaporation products nitric acid and ethylamine, and a skeletal mechanism for EAN combustion consisting 82 species and 291 reactions is obtained by simplifying the detailed mechanism through an integrated reduction method that contains rate of production (ROP) analysis and sensitivity analysis. The ignition delay time, species profiles in premixed laminar flames and shock tubes for ethylamine reaction and species profiles in shock tubes for nitric acid reaction are simulated by using detailed mechanism and skeletal mechanism. Validations for two mechanisms are presented by comparing their simulation results and experimental datas. The validations show that simulation results of skeletal mechanism are in agreement with experimental datas and predictions of detailed mechanism, which proves that the skeletal mechanism is credible. The obtained skeletal mechanism provides a reaction mechanism model for numerical simulation of combustion process in EAN thruster.

**Key words:** ethylammonium nitrate (EAN); combustion mechanism; skeletal mechanism; rate of production (ROP) analysis; sensitivity analysis

航空航天技术是探索、开发和利用外层空间的  
综合性高新技术, 卫星技术作为航空航天技术的中

流砥柱, 在军事应用、科技进步和经济发展诸方面  
都具有重要地位<sup>[1]</sup>。卫星推进系统是卫星的重要

**基金项目:** 国家重点研发计划(2020YFC2201101); 广东省自然科学基金(2022A1515010149)。

**收稿日期:** 2023-11-24; **修订日期:** 2024-01-19

**通信作者:** 彭惠生, 男, 副教授, E-mail: penghsh3@mail.sysu.edu.cn。

**引用格式:** 邓梓健, 彭惠生, 杨天杭. 硝酸乙基铵推进剂燃烧骨架机理的构建和验证[J]. 南京航空航天大学学报, 2024, 56(4): 650-657. DENG Zijian, PENG Huisheng, YANG Tianhang. Construction and validation of skeletal combustion mechanism for ethylammonium nitrate propellant[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2024, 56(4): 650-657.

组成部分,主要分为电推进系统和化学推进系统。化学推进系统推力大,适合用于航天器快速轨道机动等任务。电推进系统比冲高,适合用于航天器长时间姿态控制、轨道维持等任务。两种推进系统具有不同的特点和适用范围,在单独执行航天任务时存在局限性<sup>[2]</sup>。同时,随着空间活动的增加以及人们环保意识的提升,无毒、无污染、环境友好的绿色液体推进剂的应用已成为当前的研究方向。离子液体双模式推进系统包含化学推力器和电推力器,能同时满足航天器对两种推进系统的使用需求,使航天器避免单独使用一种推进系统的局限性。此外,离子液体推进剂无毒,蒸汽压低,具有安全性高、对环境友好及容易储存等优点,符合推进剂的发展方向。离子液体双模式推进系统的可行性已经由 Sharma 等<sup>[3-4]</sup>通过电推力器和化学推力器试车进行了验证。双模式推进系统中化学推力器内燃烧情况准确的数值模拟在推力器的设计优化和性能提升工作中起到重要作用。离子液体推进剂燃烧机理是进行推力器燃烧数值模拟的基础,燃烧机理的精度对燃烧数值模拟的精度有重要影响。在保证模拟精度的条件下节约计算资源是数值模拟工作追求的目标之一<sup>[5]</sup>,为节省进行推力器数值模拟时耗费的计算资源,需要控制离子液体燃烧机理的规模。

学者们对离子液体的反应机理进行了研究,这些研究有助于离子液体燃烧机理的构建工作。不少学者通过热分解动力学分析,得到了不同离子液体反应的指前因子和活化能<sup>[6-11]</sup>。由于缺乏对离子液体反应产物种类和浓度的研究,这些学者没有形成可用于燃烧机理构建工作的离子液体反应机理。Berg 等<sup>[12-13]</sup>通过热分解动力学分析和平衡产物计算,得到了 HAN/[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] 离子液体推进剂反应的指前因子、活化能以及产物种类和浓度,形成了该离子液体推进剂的一步总包反应机理。与离子液体详细反应机理相比,总包反应机理忽略了反应过程中的中间组分和中间反应,存在适用范围小以及准确性低的缺点。不少学者对离子液体的反应路径进行研究以识别反应过程中涉及的中间组分和中间反应,这些学者的研究有助于离子液体详细反应机理的构建工作。他们采用量子化学计算以及利用傅里叶红外光谱测试和质谱测试分析反应过程中气体产物种类变化的方法,揭示了不同离子液体反应过程中涉及的中间组分与中间反应<sup>[14-19]</sup>。由于识别出的中间反应和中间组分不完整,且缺乏对中间反应指前因子和活化能的研究,这些学者没有形成可用于燃烧机理构建工作的离子液体详细反应机理。Catoire 等<sup>[20]</sup>为研究

[BMIM][DCA] 离子液体推进剂和硝酸接触后的反应过程,形成了包含 [DCA]<sup>-</sup> 阴离子和硝酸反应气化产物 (HNCO、N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等) 的详细反应机理,该机理包含上述离子液体的阴离子反应过程中涉及的中间组分、中间反应以及中间反应的指前因子和活化能。由于缺乏与阳离子相关的反应与组分,该离子液体详细反应机理不完整。此外,不同离子液体推进剂燃烧机理的构建工作需要用到不同的详细反应机理。和其他离子液体相比,EAN 离子液体具有熔点低、密度大、黏度小以及热稳定性好的优点,适合用作离子液体双模式推进系统的推进剂。

综上所述,目前缺乏完整的离子液体详细反应机理以及对详细机理进行简化的研究,缺乏精度和规模均适用于燃烧机理构建工作的离子液体反应机理。由于缺乏适用于数值计算的 EAN 离子液体燃烧机理,EAN 离子液体双模式推进系统中化学推力器的燃烧数值模拟工作难以推进。

本文在 Lucassen 等<sup>[21]</sup>提出的含有硝酸乙基铵 (Ethylammonium nitrate, EAN) 离子液体蒸发产物硝酸和乙胺的反应机理的基础上形成 EAN 详细燃烧机理,对机理进行简化得到 EAN 燃烧骨架机理。采用骨架机理对 EAN 蒸发产物乙胺反应过程和硝酸反应过程分别进行数值模拟,结合实验结果及详细机理模拟结果对骨架机理进行验证。

## 1 EAN 详细燃烧机理的选取

Emel'Yanenko 等<sup>[22]</sup>的研究表明,EAN 在推力器燃烧室温度范围内 (大于 513 K) 热分解的过程中,首先从液相转化为气相产物硝酸和乙胺 (图 1)。Lucassen 等<sup>[21]</sup>提出了包含 EAN 蒸发产物硝酸和乙胺的详细化学反应机理,并验证了该机理预测乙胺层流预混火焰中组分分布的准确性。Li 等<sup>[23]</sup>对 Lucassen 等提出的机理预测乙胺热分解过程中 NH<sub>2</sub> 摩尔分数变化的精度进行了研究,模拟结果与实验结果的最大误差达 177% (图 2(a))。图 2(b) 为 Lucassen 等提出的机理对 HNO<sub>3</sub>/CO 混合气反应过程中 OH 摩尔分数变化曲线的模拟结果与实验结果的对比,模拟结果与实验结果的最大误差达 94%。为得到能同时准确预测 EAN 蒸发产物硝酸反应过程和乙胺反应过程的 EAN 详细燃烧机理,本文按 Li 等<sup>[23]</sup>提出的方法对 Lucassen 等提出的机

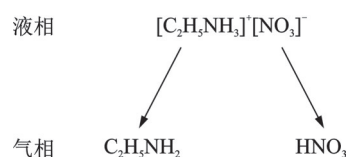


图1 EAN热分解第一步反应<sup>[22]</sup>

Fig.1 The first step of EAN pyrolysis<sup>[22]</sup>

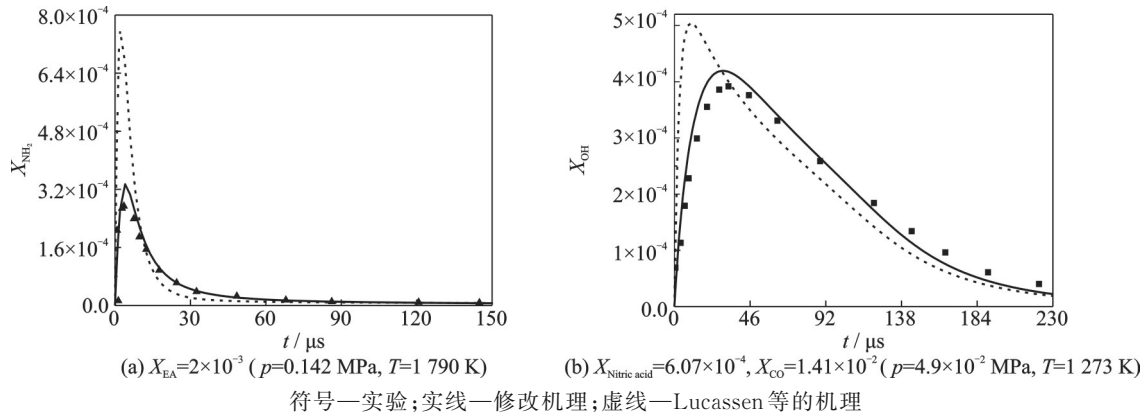


图 2 修改机理与 Lucassen 等的机理对乙胺热分解过程中  $\text{NH}_2$  摩尔分数变化和  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  混合气反应  $\text{OH}$  摩尔分数变化的预测结果与实验结果<sup>[23-24]</sup>对比

Fig.2 Comparison of  $\text{NH}_2$  profiles for ethylamine pyrolysis and  $\text{OH}$  profiles for  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  reaction between the modified mechanism and mechanism of Lucassen et al. with experimental data<sup>[23-24]</sup>

理进行修改,以提高机理预测乙胺反应过程的精度,按 Wooldridge 等<sup>[25]</sup>提出的方法对机理进行修改,以提高机理预测硝酸反应过程的精度,通过 Li 等<sup>[21, 23]</sup>的实验数据验证机理预测乙胺反应过程的准确性,通过 Wooldridge 等<sup>[24-25]</sup>的实验数据验证机理预测硝酸反应过程的准确性。

修改后机理预测的  $\text{NH}_2$  摩尔分数与实验值的

最大误差为 20%,预测的  $\text{OH}$  摩尔分数与实验值的最大误差 22%,表明修改后的机理预测乙胺反应过程和硝酸反应过程的精度得到提升。表 1 列出所有对 Lucassen 等提出的机理的修改,其中  $A$  为指前因子,  $E$  为基元反应活化能。修改后获得包含 110 组分 934 反应的 EAN 详细燃烧机理,该机理能同时准确地预测乙胺和硝酸的反应过程。

表 1 修正的反应动力学因子<sup>[23-24]</sup>

Table 1 Updated reaction rate constants<sup>[23-24]</sup>

序号	反应式	动力学因子			
		$A(1\text{级})/\text{s}^{-1}$	$A(2\text{级})/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$n$	$E/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})$
55	$\text{EA}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{NH}_2$	4.49E+12		0	63 158
56	$\text{EA}=\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{CH}_3$	5.58E+12		0	61 826
65	$\text{EA}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_2\text{O}$		7.94E+02	2.97	-104
66	$\text{EA}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{CHNH}_2+\text{H}_2\text{O}$		3.28E+02	2.24	-3 042
67	$\text{EA}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}+\text{H}_2\text{O}$		1.12E+05	2.36	-2 859
607	$\text{NO}_2+\text{OH}=\text{HNO}_3$		1.01E+16	0	34 335

2 EAN 燃烧骨架机理的构建

EAN 燃烧骨架机理的构建过程如图 3 所示。采用 EAN 详细燃烧机理分别对乙胺着火过程以及  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  混合气燃烧过程进行数值模拟,根据模拟结果对详细机理进行简化,得到乙胺反应骨架机

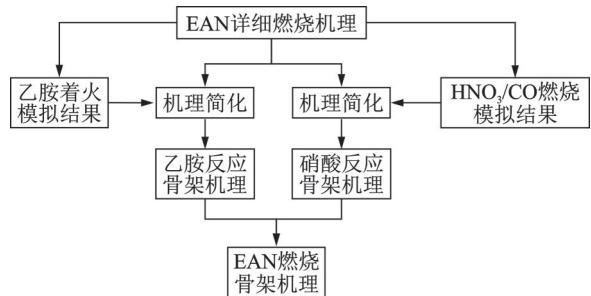


图 3 EAN 燃烧骨架机理的构建过程

Fig.3 Overview of the EAN skeletal combustion mechanism construction process

理和硝酸反应骨架机理。将上述反应骨架机理合并后得到能同时准确预测 EAN 蒸发产物硝酸反应过程和乙胺反应过程的 EAN 燃烧骨架机理。

上述数值模拟中均使用不考虑物质流入与流出的充分搅拌反应器 (Perfectly stirred reactor, PSR) 模型,该模型的组分守恒方程如下

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = \sum_{j=1}^{J_g} \dot{\omega}_{ij} W_i \quad (1)$$

模型的能量守恒方程如下

$$\rho \sum_{i=1}^{I_g} Y_i c_{pi} \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{I_g} h_i \sum_{j=1}^{J_g} \dot{\omega}_{ij} W_i - \frac{dp}{dt} \quad (2)$$

在上述方程中,  $\rho$  为混合气密度,  $T$  代表温度,  $p$  代表压力,  $t$  代表时间,  $i$  代表机理中一种组分,  $j$  代表机理中一步基元反应,  $Y_i$  为组分质量分数,  $c_{pi}$  代表组分的定压比热容,  $h_i$  为组分的生成焓,  $J_g$  为机



理中涉及组分*i*的基元反应总数, $I_g$ 为机理中涉及组分数, $W_i$ 为组分摩尔质量。

方程中 $\dot{\omega}_i$ 为基元反应中组分的生产速率(Rate of production, ROP),是通过ROP分析简化机理时需要关注的重要参数。不同基元反应对不同组分的ROP不同。

计算温度敏感性系数的公式如下

$$\tilde{T} = \frac{k}{T} \frac{\partial T}{\partial k} \quad (3)$$

式中: $\tilde{T}$ 为温度敏感性系数, $k$ 为基元反应速率常数, $T$ 为温度; $k$ 和 $T$ 均可通过数值模拟得到。

生产速率与敏感性系数的绝对值能衡量基元反应对反应过程的影响程度,绝对值越大,对反应的影响越大。

## 2.1 乙胺反应骨架机理的构建

乙胺反应骨架机理的构建过程如图4所示。首先通过温度敏感性分析从详细燃烧机理中选出乙胺反应过程中的重要基元反应和重要组分。随后根据选出的重要组分进行ROP分析,进一步选出重要基元反应补充到乙胺反应骨架机理之中,乙胺反应骨架机理由通过温度敏感性分析及ROP分析从详细燃烧机理中选出的基元反应及组分组成。在上述机理简化过程中依据初始压力0.137 MPa、初始温度1 309 K、化学当量比为1的情况下乙胺着火过程的数值计算结果进行敏感性分析及ROP分析。

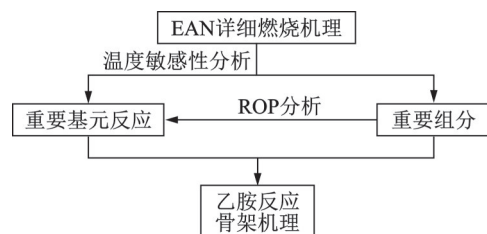


图4 乙胺反应骨架机理的构建过程

Fig.4 Overview of the ethylamine skeletal reaction mechanism construction process

图5是通过敏感性分析得到的对乙胺着火过程影响最大的四步基元反应温度敏感性系数随时间变化结果。从图中可以看出,随着反应的进行,基元反应温度敏感性系数的绝对值经历了先增加后减小的变化过程。基元反应 $H+O_2=O+OH$ 、 $EA=CH_2NH_2+CH_3$ 和 $EA=C_2H_5+NH_2$ 的温度敏感性系数为正,表明这些反应对乙胺着火起促进作用。基元反应 $EA+OH=CH_3CH_2NH+H_2O$ 的温度敏感性系数为负,表明该反应对乙胺着火起抑制作用。与这些基元反应相关的组分 $H$ 、 $O_2$ 、 $O$ 、 $OH$ 、 $EA$ 、 $CH_2NH_2$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 及 $NH_2$ 是乙胺反应过程中

的重要组分。在上述反应中,基元反应 $H+O_2=O+OH$ 温度敏感性系数绝对值能达到的数值最大,为2.7,基元反应 $EA=C_2H_5+NH_2$ 温度敏感性系数绝对值能达到的数值最小,为0.41。在机理简化过程中,根据在着火过程中温度敏感性系数绝对值能达到的最大值对详细机理中所有基元反应进行排序,选出包括图5所有反应在内的排名前100的基元反应构建乙胺反应骨架机理。

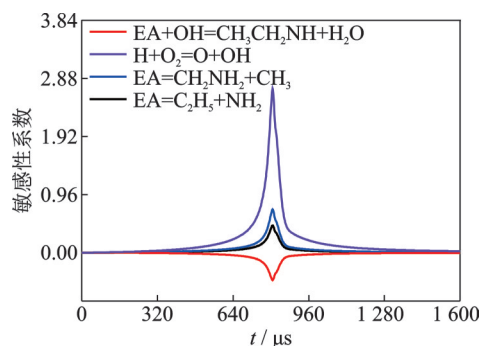


图5 温度敏感性分析

Fig.5 Temperature sensitivity analysis

图6是对通过温度敏感性分析选出的其中一种重要组分OH的ROP分析结果。从图中可以看出,基元反应对OH的ROP绝对值经历了先增加后减小的过程。在乙胺着火过程中,基元反应 $H+O_2=O+OH$ 对OH的ROP的绝对值能达到的数值最大,为 $4.8 \times 10^{-3}$ ,取该数值的一半作为阈值,将包括图6所示反应 $H+O_2=O+OH$ 和 $OH+H_2=H+H_2O$ 在内的所有对OH的ROP绝对值能达到阈值的基元反应补充到乙胺反应骨架机理中。在机理简化过程中,按照上述方法对所有通过温度敏感性分析得到的重要组分进行ROP分析,选出补充到乙胺反应骨架机理中的基元反应及组分。

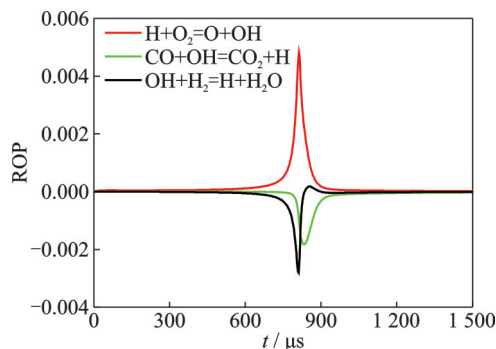


图6 OH的ROP分析

Fig.6 ROP analysis of OH

## 2.2 硝酸反应骨架机理的构建

硝酸反应骨架机理的构建过程如图7所示,通过ROP分析找出 $HNO_3/CO$ 混合气反应的主要路径,得到与主要反应路径相关的主要基元反

应。硝酸反应骨架机理得到的主要基元反应及其涉及的组分组成。简化机理时依据初始条件为  $p=4.9 \times 10^{-2}$  MPa,  $T=1\ 273$  K, 由氩气稀释的  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  混合气反应过程的数值计算结果进行 ROP 分析。

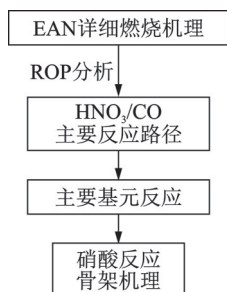


图7 硝酸反应骨架机理的构建过程

Fig.7 Overview of the nitric acid skeletal reaction mechanism construction process

图8与图9分别为对反应物  $\text{HNO}_3$  与  $\text{CO}$  的 ROP 最小的两步基元反应的分析结果。从图中可以看出,反应物硝酸主要通过基元反应  $\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{HNO}_3$  分解生成  $\text{NO}_2$  和  $\text{OH}$  自由基。反应物  $\text{CO}$  主要通过基元反应  $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$  与  $\text{OH}$  自由基反应生成最终产物  $\text{CO}_2$ 。图10为对硝酸主要分解产物  $\text{NO}_2$  的 ROP 最小的两步基元反应的分析结果。从图中可以看出,硝酸分解产生的  $\text{NO}_2$  主要通过基元反应  $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$  转化为  $\text{NO}$ 。图11为  $\text{NO}_2$  反应产物  $\text{NO}$  的 ROP 分析,图中两步基元反应对  $\text{NO}$  的 ROP 绝对值的最大值最大,分别为  $3.37 \times 10^{-5}$  和  $2.43 \times 10^{-6}$ 。基元反应  $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$  对  $\text{NO}$  的 ROP 为正且其绝对值大于其他基元反应对  $\text{NO}$  的 ROP 绝对值,表明  $\text{NO}$  是  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  混合气反应的最终产物。混合气反应过程中硝酸主要反应路径为  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ ,  $\text{CO}$  主要通过一步基元反应转化为  $\text{CO}_2$ 。硝酸反应骨架机理由上述主要反应路径中涉及的基元反应  $\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$  和  $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$  及它们涉及组分组成。

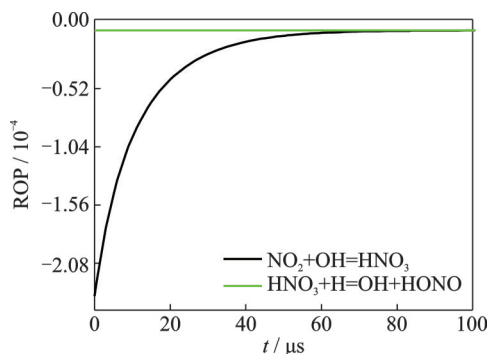


图8  $\text{HNO}_3$  的 ROP 分析

Fig.8 ROP analysis of  $\text{HNO}_3$

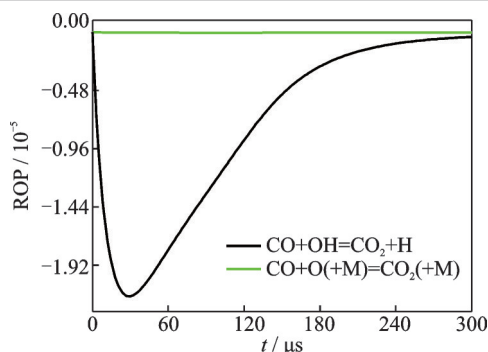


图9  $\text{CO}$  的 ROP 分析

Fig.9 ROP analysis of  $\text{CO}$

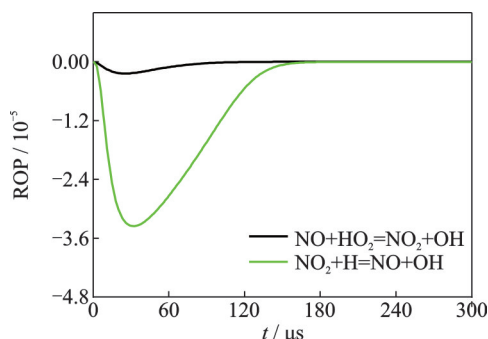


图10  $\text{NO}_2$  的 ROP 分析

Fig.10 ROP analysis of  $\text{NO}_2$

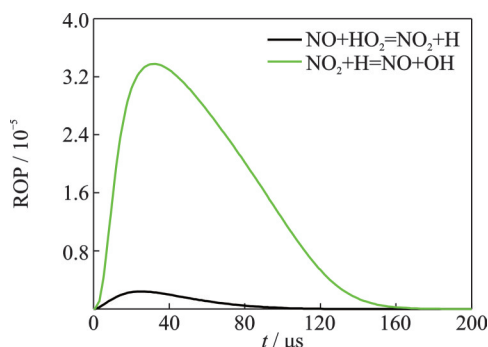


图11  $\text{NO}$  的 ROP 分析

Fig.11 ROP analysis of  $\text{NO}$

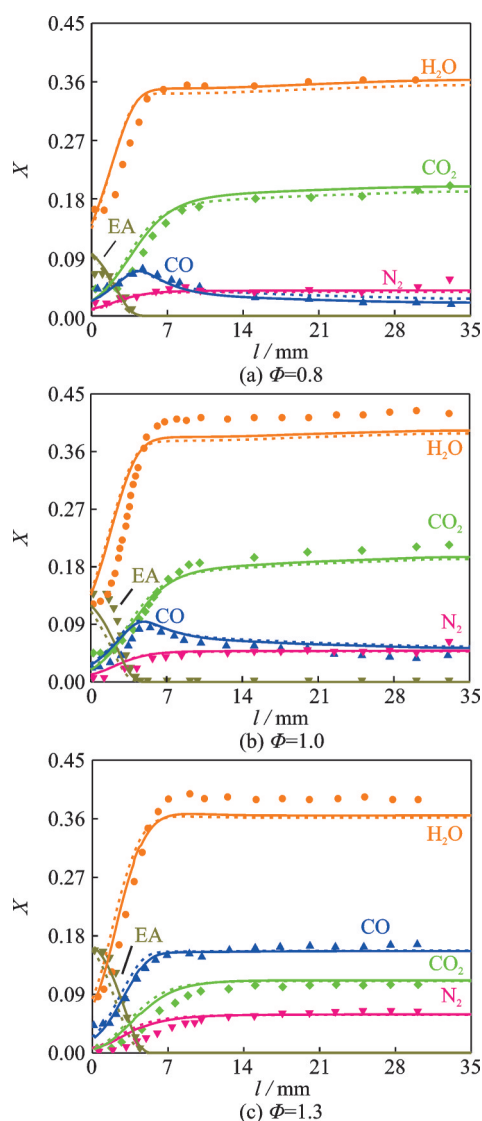
### 3 骨架机理验证

利用上述简化方法得到的 EAN 燃烧骨架机理组分数由 110 减少为 82, 反应数由 934 减少为 291。为验证骨架机理的准确性,采用该机理分别对 EAN 热分解第一步的气相产物乙胺和硝酸各自的反应过程进行数值模拟,并将模拟结果与详细机理模拟结果及实验结果进行对比。

#### 3.1 乙胺反应过程的验证

图12给出了采用一维层流预混火焰模型计算得到的不同燃烧器入口距离  $l$  下乙胺火焰中组分分布与 Lucassen 等<sup>[21]</sup>提供的实验数据的比较。在计算中流入燃烧器的燃料混合气初始温度 313 K, 初始压力 0.004 MPa, 化学当量比  $\Phi$  为 0.8~1.3。

从图中可以看出,骨架机理的模拟结果和详细机理的模拟结果及实验结果的变化趋势一致,从不同距离下组分分布来看, $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的摩尔分数随距离的增加先增加后达到稳定,乙胺的摩尔分数随距离的增加而减小。从当量比对组分分布的影响上看,当量比的变化对反应达到平衡时 $\text{N}_2$ 的摩尔分数没有明显影响,反应平衡时 $\text{CO}$ 摩尔分数随着当量比的增加而提高。骨架机理模拟得到的化学当量比为1时的乙胺分布与实验值的平均误差为57%,当量比为1.3时的 $\text{N}_2$ 分布与实验值的平均误差为45%,其余工况及组分与实验值的平均误差小于36%,总体上误差在可接受范围内。



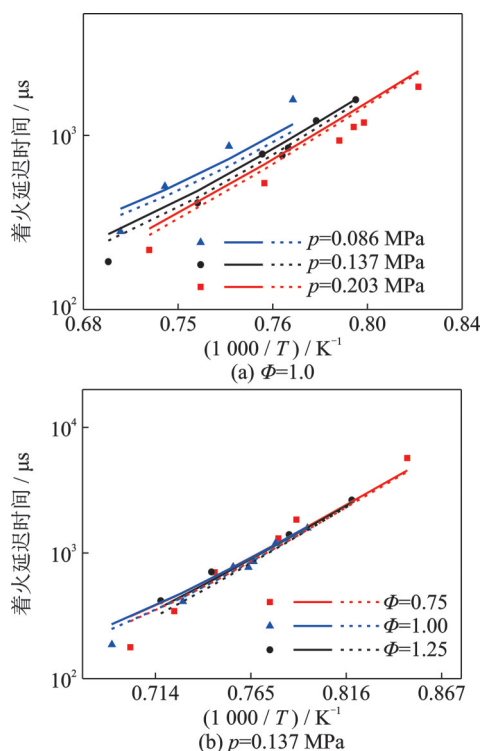
符号—实验<sup>[21]</sup>;实线—详细机理;虚线—骨架机理

图12 在0.004 MPa、313 K下乙胺火焰中组分对比

Fig.12 Comparison of species profiles in the ethylamine flame at  $p=0.004$  MPa and  $T=313$  K

图13给出了采用充分搅拌反应器(Perfectly stirred reactor, PSR)模型计算得到的乙胺着火延迟时间与Li等<sup>[23]</sup>在激波管上测得数据的比较。计算的初始温度1 200~1 448 K,初始压力0.086~

0.203 MPa,初始化学当量比0.75~1.25。骨架机理的模拟结果复现了详细机理模拟结果及实验结果中着火延迟时间随初始温度升高和初始压力增大而减小、当量比变化对着火延迟时间影响不大的现象。骨架机理预测的乙胺着火延迟时间与实验结果的平均误差小于27%,仅在初始压力0.137 MPa、初始温度1 427 K、当量比0.75的工况下出现较大误差,达60%,总体上误差在可接受范围内。

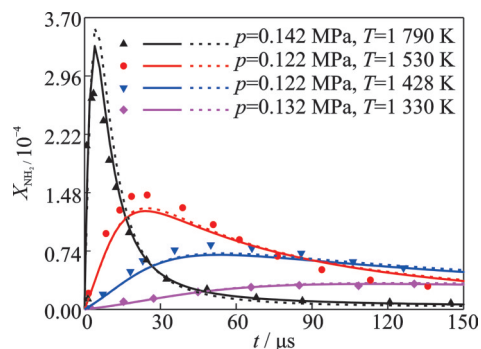


符号—实验<sup>[23]</sup>;实线—详细机理;虚线—骨架机理

图13 乙胺氧化着火延迟时间的对比

Fig.13 Comparison of ignition delay time for ethylamine oxidation

图14给出了采用PSR反应器模型计算得到的乙胺热分解过程中 $\text{NH}_2$ 摩尔分数变化曲线与Li等<sup>[23]</sup>在激波管上测得数据的比较。计算的初始压



符号—实验<sup>[23]</sup>;实线—详细机理;虚线—骨架机理

图14 摩尔分数为 $2 \times 10^{-3}$ 的乙胺热分解过程中 $\text{NH}_2$ 摩尔分数变化

Fig.14 Comparison of  $\text{NH}_2$  profiles for ethylamine pyrolysis with  $X_{\text{EA}}=2 \times 10^{-3}$



力 0.122~0.142 MPa, 初始温度 1 330~1 790 K。乙胺采用氩气稀释, 初始摩尔分数是  $2 \times 10^{-3}$ 。骨架机理模拟的  $\text{NH}_2$  摩尔分数变化趋势与详细机理模拟结果及实验结果一致, 均展现了  $\text{NH}_2$  摩尔分数峰值随着初始温度升高而增大, 峰值出现时刻随着初始温度升高而提前的趋势特征。骨架机理预测的  $\text{NH}_2$  摩尔分数与实验结果的最大误差为 30%, 出现在初始压力 0.142 MPa、初始温度 1 790 K 工况下, 误差在可接受范围内。

骨架机理对乙胺层流火焰中组分分布、着火延迟时间以及热分解过程中  $\text{NH}_2$  摩尔分数的模拟结果与详细机理模拟结果及实验结果吻合, 表明骨架机理能准确地预测乙胺的反应过程。

### 3.2 硝酸反应过程的验证

图 15 给出了采用 PSR 反应器模型计算得到的硝酸分解以及  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  混合气燃烧过程中 OH 摩尔分数变化曲线与 Wooldridge 等<sup>[24-25]</sup> 提供的实验数据的比较。在硝酸热分解过程的模拟中初始条件为  $p=4.3 \times 10^{-2}$  MPa,  $T=1\ 198$  K, 由氩气稀释的硝酸初始摩尔分数为  $2.83 \times 10^{-4}$ 。在  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  混合气燃烧过程的模拟中初始条件为  $p=4.9 \times 10^{-2}$  MPa,  $T=1\ 273$  K, 在使用氩气稀释的混合气中  $\text{HNO}_3$  的初始摩尔分数  $6.07 \times 10^{-4}$ , CO 的初始摩尔分数  $1.41 \times 10^{-2}$ 。骨架机理预测的硝酸分解过程中 OH 摩尔分数变化与实验值的最大误差为 31%, 在  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  混合气燃烧过程中最大误差为

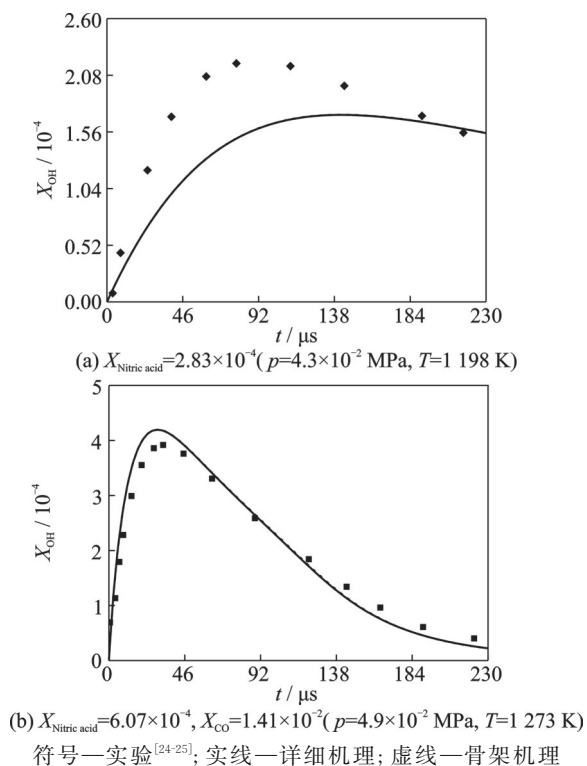


图 15 硝酸反应过程中 OH 摩尔分数对比

Fig.15 Comparison of OH profiles for nitric acid reaction

22%, 误差均在可接受范围内, 表明骨架机理能准确地预测硝酸的反应过程。

EAN 燃烧骨架机理能准确地描述 EAN 热分解过程中首先产生的气相产物硝酸和乙胺的反应过程, 证明了该骨架机理的准确性。

## 4 结 论

本文以包含 EAN 蒸发产物硝酸和乙胺的反应机理为基础, 构建了包含 110 组分 934 反应的 EAN 详细燃烧机理。使用 ROP 分析及敏感性分析相结合的方法对详细机理进行简化, 得到了包含 82 组分 291 反应的 EAN 燃烧骨架机理。在 Chemkin-Pro 中采用骨架机理对乙胺反应过程及硝酸反应过程进行了数值模拟, 并将模拟结果与详细机理模拟结果及实验结果进行比较。比较结果表明:

(1) 在初始压力 0.004~0.203 MPa、初始温度 313~1 790 K 范围内, 采用本文构建的骨架机理进行模拟得到的乙胺热分解过程中  $\text{NH}_2$  摩尔分数、着火延迟时间、层流预混火焰中组分分布与详细机理模拟结果及实验结果变化趋势一致, 且骨架机理模拟结果与实验结果之间的误差总体上在可接受范围内, 说明骨架机理能准确地预测乙胺的反应过程。

(2) 在初始压力  $4.3 \times 10^{-2} \sim 4.9 \times 10^{-2}$  MPa、初始温度 1 198~1 273 K 范围内, 本文骨架机理预测的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HNO}_3/\text{CO}$  两种包含硝酸的混合气反应过程中 OH 摩尔分数与激波管实验数据的误差在可接受范围内, 说明骨架机理能准确地预测硝酸的反应过程。

上述比较结果表明, 本文构建的 EAN 燃烧骨架机理能准确地模拟 EAN 蒸发产物硝酸和乙胺各自的反应过程, 说明了该机理的准确性。本文得到的骨架机理为 EAN 离子液体双模式推进系统中化学推力器燃烧数值模拟提供了反应机理模型。

### 参考文献:

- [1] 曹雪蕊, 张学艺, 彭开香, 等. 基于数字孪生的小卫星健康预测技术[J]. 南京航空航天大学学报, 2022, 54(S): 35-42.  
CAO Xuerui, ZHANG Xueyi, PENG Kaixiang, et al. Small satellite health prediction based on digital twin[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2022, 54(S): 35-42.
- [2] 吴勤勤, 刘欣宇, 邓涵文, 等. 化学-电喷双模推进系统的研究现状及展望[J]. 中国空间科学技术, 2021, 41(1): 1-12.  
WU Qinqin, LIU Xinyu, DENG Hanwen, et al. Research status and prospect of chemical-electrospray du-

- al-mode propulsion system[J]. Chinese Space Science and Technology, 2021, 41(1): 1-12.
- [3] SHARMA A, ADDUCI A C, ROVEY J L, et al. Green ionic liquid multimode monopropellant micro-thruster: AIAA—2022-1733[R]. [S.l.]: AIAA, 2022.
- [4] LYNE C T, ROVEY J L, BERG S P. Monopropellant-electrospray multimode thruster testing results: Electrospray mode: AIAA—2021-3439[R]. [S.l.]: AIAA, 2021.
- [5] 苟小龙, 施万玲, 桂莹. 基于敏感性分析的反应动力学自适应建模方法[J]. 推进技术, 2011, 32(4): 534-538. GOU Xiaolong, SHI Wanling, GUI Ying. A reaction dynamic adaptive chemistry modeling method based on sensitivity analysis[J]. Journal of Propulsion Technology, 2011, 32(4): 534-538.
- [6] 梁蕊, 杨美荣, 周庆祥. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的热分解动力学研究[J]. 化学世界, 2010, 51(10): 594-597. LIANG Rui, YANG Meirong, ZHOU Qingxiang. Thermal decomposition kinetics of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. Chemical World, 2010, 51(10): 594-597.
- [7] FENG Wenquan, LU Yiheng, CHEN Ying, et al. Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids investigated by TG and FTIR techniques [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125(1): 143-154.
- [8] HUANG Zhen, WANG Xiaojie, LU Tao, et al. Iso-conversional kinetic analysis of thermal decomposition of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate under inert nitrogen and oxidative air atmospheres[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 140(2): 695-712.
- [9] VOLLI V, LIN W C, KRISHNA G V S, et al. Oxidative stability, thermal hazard analysis, and decomposition kinetics of 1-methylimidazolium nitrate via DSC, TGA, and GC/MS[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138(5): 3403-3413.
- [10] LIU Shanghao, ZHANG Bin, CAO Chenrui. Assessing the thermal properties of [Bmim][NO<sub>3</sub>] through thermokinetic calculations and the energy equilibrium method[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 134: 270-276.
- [11] WILLIAMS M L, DICKMANN J S, MCCORKILL M E, et al. The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal conditions[J]. Thermochimica Acta, 2020, 685: 178509-178525.
- [12] BERG S P, ROVEY J L. Decomposition of a double salt ionic liquid monopropellant on heated metallic surfaces: AIAA—2016-4578[R]. [S.l.]: AIAA, 2016.
- [13] BERG S P, ROVEY J L. Ignition evaluation of monopropellant blends of HAN and imidazole-based ionic liquid fuels: AIAA—2012-0974[R]. [S.l.]: AIAA, 2012.
- [14] ZHANG Han, JIANG Juncheng, NI Lei, et al. Pyrolysis mechanism and thermal hazard essence investigation using thermal analysis coupled with quantum-chemical DFT simulation for 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium nitrate[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 363: 119850-119864.
- [15] HAO Yan, PENG Jing, HU Shaowen, et al. Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA-MS analysis and DFT calculations [J]. Thermochimica Acta, 2010, 501(1/2): 78-83.
- [16] LIU Shuangyue, CHEN Yu, SHI Yang, et al. Investigations on the thermal stability and decomposition mechanism of an amine-functionalized ionic liquid by TGA, NMR, TG-MS experiments and DFT calculations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 206: 95-102.
- [17] CHOWDHURY A, THYNELL S T. Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids[J]. Thermochimica Acta, 2006, 443(2): 159-172.
- [18] CHOWDHURY A, THYNELL S T. Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of methyl-amino-triazolium-based energetic ionic liquids[J]. Thermochimica Acta, 2010, 505(1/2): 33-40.
- [19] CHOWDHURY A, THYNELL S T, LIN Ping. Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of tetrazolium-based energetic ionic liquids[J]. Thermochimica Acta, 2008, 485(1/2): 1-13.
- [20] CATOIRE L, CHAMBREAU S D, VAGHJANI G L. Chemical kinetics interpretation of hypergolicity of dicyanamide ionic liquid-based systems[J]. Combustion and Flame, 2012, 159(4): 1759-1768.
- [21] LUCASSEN A, ZHANG Kuiwen, WARKENTIN J, et al. Fuel-nitrogen conversion in the combustion of small amines using dimethylamine and ethylamine as biomass-related model fuels[J]. Combustion and Flame, 2012, 159(7): 2254-2279.
- [22] EMEL'YANENKO V N, BOECK G, VEREVKIN S P, et al. Volatile times for the very first ionic liquid: understanding the vapor pressures and enthalpies of vaporization of ethylammonium nitrate[J]. Chemistry—A European Journal, 2014, 20(37): 11640-11645.
- [23] LI Sijie, DAVIDSON D F, HANSON R K. Shock tube study of ethylamine pyrolysis and oxidation[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(10): 2512-2518.
- [24] WOOLDRIDGE M S, HANSON R K, BOWMAN C T. A shock tube study of the CO+OH→CO<sub>2</sub>+H reaction[J]. Symposium (International) on Combustion, 1994, 25(1): 741-748.
- [25] WOOLDRIDGE M S, HANSON R K, BOWMAN C T. A shock tube study of the OH + OH → H<sub>2</sub>O + O reaction[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1994, 26(4): 389-401.