

文章编号:1006-9941(2021)11-1125-07

肼类燃料与NO₂气相抽氢的反应动力学模拟

赵建铄,黄智勇,金国锋,高敏娜,祝慧鑫

(火箭军工程大学导弹工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要: 为了分析肼类燃料与NO₂气相反应过程中着火延迟期的影响因素,采用密度泛函理论对反应过程进行了模拟,主要对肼(N₂H₄)、甲基肼(MMH)与偏二甲肼(UDMH)3种肼类燃料的反应活性、活性位点以及抽氢反应过程的势能面与反应速率常数进行了计算。结果表明,3种肼类燃料中UDMH的最高占有轨道与最低空轨道能量差最小,为0.20522 eV,表明UDMH的活性最大,因此与NO₂反应的最快,符合其着火延迟期最短的特性;确定了3种肼类燃料的活性位点,N₂H₄活性位点为N(1)或N(4),MMH活性位点为N(1),UDMH活性位点为N(1);对3种肼类燃料的反应活性位点进行抽氢反应的计算,UDMH的反应势垒最小,为3.589 kJ·mol⁻¹,反应速率常数最大,为9.81×10⁵ L·s⁻¹·mol⁻¹,符合其着火延迟期最短的特性,得出在肼类燃料中,与NO₂反应的抽氢反应势垒越小,反应速率常数越大,着火延迟期越短。

关键词: 密度泛函理论;自燃双组元推进剂;反应动力学;抽氢反应;着火延迟期;肼类燃料

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021031

1 引言

肼类燃料是目前广泛应用的液体推进剂,包括肼(N₂H₄)、甲基肼(MMH)与偏二甲肼(UDMH),它与四氧化二氮(N₂O₄)组成常用的双组元自燃推进剂,广泛应用于航天发射中^[1],在世界航天建设发展中发挥着重要作用。双组元自燃推进剂是通过燃料与氧化剂接触自发引燃的推进剂^[2-3],其自燃性不仅使推进系统结构相对简单,而且可提高再着火的可靠性^[4],其中影响双组元自燃推进剂研发和选择的重要参数之一是着火延迟期。着火延迟期定义为氧化剂与燃料从相互接触到开始出现火焰的时间间隔,受多种因素的影响^[5],如果着火延迟期太长,则推进剂在燃烧室中发生积累,着火时会引起一个大的压力尖峰,导致发动机结构的损坏甚至被摧毁。

近年来研究较热的绿色推进剂,如:N,N,N',N'-四甲基乙二胺^[6](TMEDA)、硝酸羟胺^[7](HAN)与

N,N-二甲基叠氮乙基胺^[8](DMAZ),受制于较长的着火延迟期未能大范围的应用。由于实验只能测定着火延迟期,目前在降低着火延迟期的研究鲜有实质的进展,而密度泛函理论由于可以模拟分子反应,对反应的机理进行分析,为优化反应过程提供指导,近年来在分子反应机理领域迅速发展并被广泛应用。

2011年,Liu Wei-Guang^[9]等用密度泛函理论确定了纯硝酸(NA)与TMEDA反应的机理,提出影响着火延迟期的因素之一是NA分解产生的NO₂与TMEDA的抽氢反应;2013年,Liu Wei-Guang^[10]又采用镀金室反应器,在298.15 K、1.01×10⁵ Pa N₂条件下,进行MMH与氧化剂NO₂/N₂O₄的反应,提出在N₂环境下MMH的氧化机理之一是NO₂连续提取H原子并形成HONO;2014年,Chen C C^[11]等根据量子化学模型和过渡态理论的结果,同样分析表明,着火延迟的差异是由于NO₂从燃料中提取H原子的反应速率不同。在肼类燃料与N₂O₄的反应过程中,简略分为液相与气相两个部分,首先是与N₂O₄液相的放热反应,放热使得N₂O₄分解产生NO₂,其次是与NO₂气相的反应。目前对于NO₂气相抽氢反应的势垒、反应速率与着火延迟期的关系的研究,缺乏详细的阐述,因此对抽氢反应进行研究来分析着火延迟期有着重要作用。

本研究基于密度泛函理论,对N₂H₄、MMH与

收稿日期:2021-02-04;修回日期:2021-05-28

网络出版日期:2021-08-18

作者简介:赵建铄(1996),男,硕士研究生,主要从事特种能源理论与技术研究。e-mail:jszz1029@163.com

通信联系人:金国锋(1984),男,讲师,主要从事特种能源技术与工程研究。e-mail:douhao616@126.com

引用本文:赵建铄,黄智勇,金国锋,等.肼类燃料与NO₂气相抽氢的反应动力学模拟[J].含能材料,2021,29(11):1125-1131.

ZHAO Jian-shuo, HUANG Zhi-yong, JIN Guo-feng, et al. Kinetics of Gas Phase Hydrogen Extraction from Hydrazine Fuels with NO₂[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1125-1131.

UDMH 三种肼类燃料与 NO_2 的反应过程进行模拟, 分别在反应活性、反应位点以及抽氢反应的势能面与反应速率常数进行探讨, 进而研究肼类燃料与 NO_2 的反应机理, 通过分析影响着火延迟期的因素, 为设计研发具有较低着火延迟期的新型推进剂提供参考。

2 计算方法

首先在 B3LYP/6-31+G(d,p)^[12] 理论水平下, 优化肼类燃料的几何构象, 产生带有波函数信息的文件, 然后以波函数分析为基础^[13-14], 通过简缩福井函数(Condensed Fukui function)与平均局部离子化能(Average local ionization energy, ALIE)来预测反应活性位点^[15]。

接下来在 B3LYP/6-31+G(d)理论水平下, 优化 N_2H_4 、MMH、UDMH 与 NO_2 反应路径中的反应物、产物、过渡态及中间体的几何构象, 然后在 B2PLYP/def2tzvp 水平上对其进行单点能计算。通过对优化构象的频率分析, 确认所得的反应物、产物及中间体频率都为正值, 过渡态有且仅有一个虚频。此外, 运用内禀反应坐标(IRC)对所有的过渡态进行确认, 计算借助 multiwfn^[16] 程序包与 Gaussian 09 程序包^[17] 完成。

最后采用传统过渡态理论(TST)^[18-19] 计算反应速率常数, 其计算公式为:

$$K(T) = \kappa(T) \sigma \frac{k_B}{h} \left(\frac{RT}{P^\theta} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (1)$$

式中, $K(T)$ 为反应速率常数, $\text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $k(T)$ 为隧道效应校正因子, 无量纲; σ 为分子对称数, 无量纲; k_B 为玻尔兹曼常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $\text{J} \cdot \text{s}$; R 为理想气体状态常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K ; P^θ 为标准大气压, Pa ; ΔG 为反应吉布斯自由能垒, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 根据过渡态虚频的绝对值 ν^\ddagger , cm^{-1} ; 利用 Wigner 方法^[20] 计算隧道效应校正因子, 公式为:

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \right)^2 \quad (2)$$

3 结果与讨论

3.1 反应活性

20 世纪 50 年代, 福井谦一提出前线轨道理论^[21], 其中指出在分子中, 最高占有轨道(HOMO)上的电子

能量最高, 所受束缚最小, 最容易发生还原反应; 而分子的最低空轨道(LUMO)在所有的未占轨道中能量最低, 最容易接受电子, 给电子能力最强, 最容易发生氧化反应。HOMO 与 LUMO 二者的能量之差 $\Delta E(\text{gap})$, 反映的是分子与自由基反应的活性大小^[22]。基于 B3LYP/6-31+G(d,p) 对 N_2H_4 、MMH 与 UDMH 进行几何优化, 其分子结构如图 1 所示。

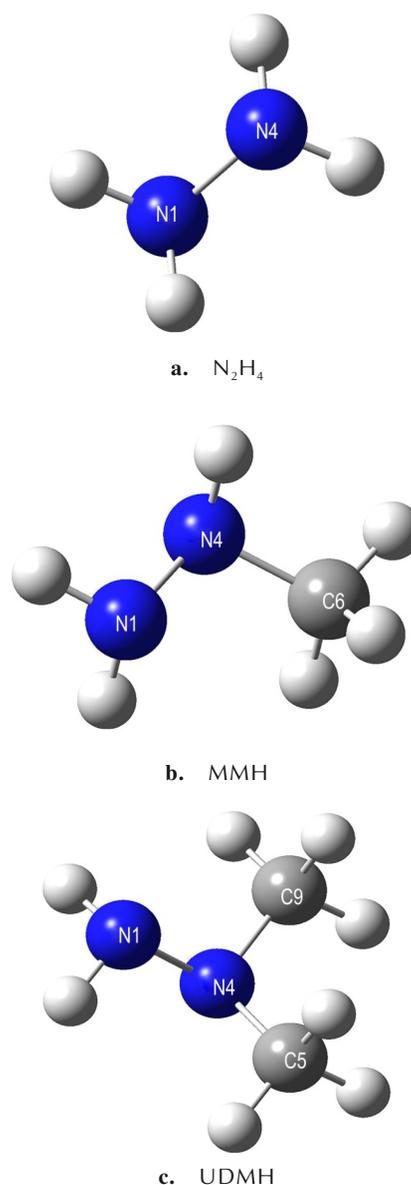


图 1 N_2H_4 、MMH 与 UDMH 的几何构型

Fig.1 Geometric configurations of N_2H_4 , MMH and UDMH

计算得到其最高占有轨道能量与最低空轨道能量, 结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出轨道能量之差 $\text{N}_2\text{H}_4 > \text{MMH} > \text{UDMH}$, 表明 UDMH 的反应活性较大, 可以推测出在 3 种

肼类燃料中,UDMH 与 NO₂ 自由基的反应更快。分析其原因为分子结构,因此对肼类燃料进行了 N(1)—H 键的测定,如表 2 所示,MMH 的一个甲基与 UDMH 的两个甲基分别从分子 N(1)—H 键中提取电子密度,这使得 MMH 与 UDMH 的 N(1)—H 键长更长,键解离能更小,从而更快的引发着火反应。2003 年,Hampton C 等^[5]测定了 3 种肼类燃料与红烟硝酸的着火延迟期,结果表明 UDMH 比 N₂H₄ 的着火延迟期快 73%,结果与理论计算一致,表明使用反应活性大小来判断着火延迟期长短是可行的。

表 1 N₂H₄、MMH 与 UDMH 的最高占有轨道能量、最低空轨道能量及能量差

Table 1 The highest occupied orbital energy, the lowest vacant orbital energy and the energy difference of N₂H₄, MMH and UDMH eV

Molecular	LUMO	HOMO	ΔE(gap)
N ₂ H ₄	0.02276	-0.21431	0.23707
MMH	0.00575	-0.20666	0.21241
UDMH	0.00425	-0.20097	0.20522

Note: LUMO is abbreviated from the lowest unoccupied molecular orbital. HOMO is abbreviated from the highest occupied molecular orbital. ΔE(gap) is that the LUMO subtracts the HOMO.

表 2 N₂H₄、MMH 与 UDMH 的 N(1)—H 键长

Table 2 N(1)—H bond length of N₂H₄, MMH and UDMH Å

molecular	N(1)—H(1)	N(1)—H(2)	AVG
N ₂ H ₄	1.02061	1.01623	1.01842
MMH	1.02591	1.01749	1.0217
UDMH	1.02297	1.02297	1.02297

Note: AVG is the average bond length of N(1)—H(1) and N(1)—H(2).

3.2 反应位点

3.2.1 简缩福井函数

福井函数^[15]可表示空间中某一点的电子密度对电子数的偏微分结果,作为实空间函数常用来预测反应活性位点,共为 3 类,分别用于预测亲核、亲电、自由基反应区域。为了定量考察每个原子上福井函数的分布量来预测自由基的反应位点,可计算其原子的简缩福井函数,数值越大,则说明自由基反应越容易发生在该原子上。通过简缩福井函数的计算,确定肼类燃料与 NO₂ 自由基反应时的活性位点。通过 Hirshfeld 电荷求差来计算肼类燃料的简缩福井函数 f_0 ,结果如表 3 所示。

由于肼分子属于对称性结构,N(1)与 N(4)的反

应活性是相同的,同时由表 3 可知,测定的简缩福井函数 f_0 值都为 0.2225,可以看出计算值与实际结构符合。从 MMH 和 UDMH 的简缩福井函数可以看出,MMH 中 N(1) 的值较 N(4) 值大 0.0113,表明 N(1) 可能为活性位点;UDMH 中 N(1) 的值较 N(4) 值大 0.0161,表明 N(1) 可能为活性位点,两个 C 原子的简缩福井函数相差 0.0001,结果符合 UDMH 的对称性结构性质。

表 3 N₂H₄、MMH 与 UDMH 中重原子的 Hirshfeld 电荷与简缩福井函数值

Table 3 Hirshfeld charges and reduced fukui function values of heavy atoms in N₂H₄, MMH and UDMH e

Molecular	atom	q(N)	q(N+1)	q(N-1)	f ₀
N ₂ H ₄	1(N)	-0.2006	-0.3443	0.1007	0.2225
	4(N)	-0.2006	-0.3443	0.1007	0.2225
MMH	1(N)	0.1931	0.3099	0.0509	0.1804
	4(N)	0.1446	0.2176	0.1206	0.1691
	6(C)	0.0484	0.1407	0.0090	0.0749
UDMH	1(N)	-0.1816	-0.2732	0.0189	0.1460
	4(N)	-0.0917	-0.1144	0.1454	0.1299
	5(C)	-0.0481	-0.1159	0.0021	0.0590
	9(C)	-0.0481	-0.1158	0.0021	0.0589

Note: q(N) is the number of molecular charges in the original state. q(N+1) is the number of charges in the cation state with a positive charge. q(N-1) is the number of charges in the anion state with a negative charge. f₀ is equal to the half that q(N-1) subtracts q(N+1).

对比同一分子的 N 原子与 C 原子的简缩福井函数,可以看出,N 原子的反应活性大于 C 原子,原因在于 N 原子存在孤对电子,孤对电子存在不稳定性,同时 N—H 键的键能小于 C—H 键的键能,N 原子更容易进行化学反应。

3.2.2 ALIE

从分子构成的系统空间的某点移去一个电子所需要的能量被称为“ALIE”^[23],其最小值显示了最不稳定的电子的位置,在分子表面上,ALIE 越小处,由于电子束缚得越弱,其电子活性越强,就越容易发生自由基反应。基于产生的波函数文件,计算可得电子密度为 0.0005 a.u. 的等值面,如图 2 所示,红色区域为分子的 ALIE 数值较大区域,蓝色区域为分子的 ALIE 数值较小区域,青色小圆球则代表区域内的极小值点。

从图 2 可以看出,N₂H₄ 的 N(1) 与 N(4) 附近分布相同,其最小值为 0.255 a.u.;MMH 的 N(1) 附近分布

区域较N(4)大,其最小值为0.246 a.u.;UDMH的N(1)附近分布区域较N(4)大,其最小值为0.240 a.u.。

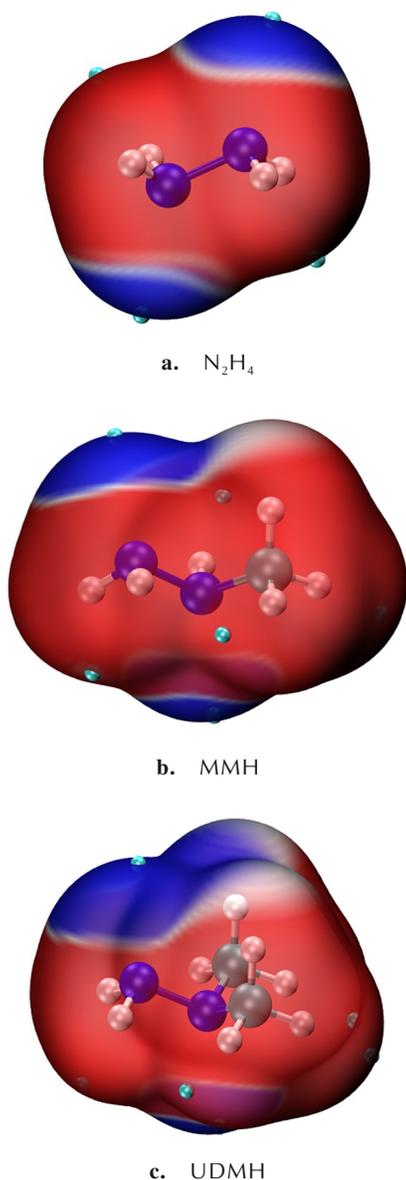


图2 N_2H_4 、MMH与UDMH的ALIE等值面

Fig.2 ALIE isosurfaces of N_2H_4 , MMH and UDMH

对比3种肼类燃料,可以看出UDMH的最小值0.240 a.u.为最小的,同时蓝色区域为最大的,也反映出UDMH的反应活性最大。

简缩福井函数与ALIE方法的计算结果一致,可以得出:在3种肼类燃料中, N_2H_4 活性位点为N(1)或N(4),MMH活性位点为N(1),UDMH活性位点为N(1),分析肼类燃料的活性位点,对构建反应过程势能面有着重要的作用,为 NO_2 的抽氢反应提供理论计算基础。

3.3 抽氢反应

3.3.1 势能面

根据简缩福井函数与ALIE方法判断肼类燃料对 NO_2 自由基反应的活性位点,接下来针对 N_2H_4 的N(1)或N(4)原子、MMH的N(1)与UDMH的N(1)与 NO_2 自由基发生的反应过程,构建了抽氢反应路径。按照 NO_2 的抽氢产物的不同构型分别为顺式(*cis*-HONO)、 HNO_2 与反式(*trans*-HONO),如图3所示。

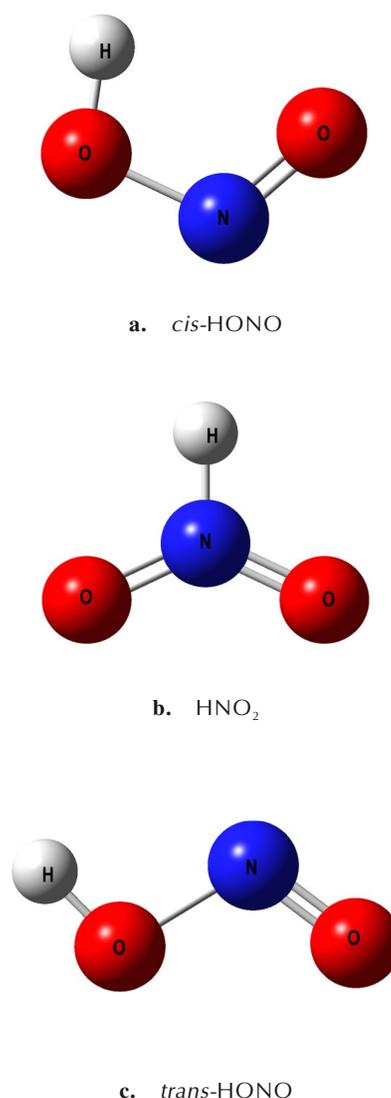


图3 *cis*-HONO、 HNO_2 与*trans*-HONO的几何构象

Fig.3 Geometric conformation of *cis*-HONO, HNO_2 and *trans*-HONO

在B3LYP/6-31+G(d)理论水平下,计算 N_2H_4 、MMH、UDMH与 NO_2 的抽氢反应路径,如表4所示。

从表4可以看出,在 N_2H_4 与 NO_2 抽氢反应中,生

成 *cis*-HONO 的势垒为 23.544 kJ·mol⁻¹, 为 3 条路径中势垒最小的, HNO₂ 的势垒为 38.505 kJ·mol⁻¹, 为 3 条路径中势垒最大的, *trans*-HONO 的势垒为 34.982 kJ·mol⁻¹ 左右, 介于中间值。 *cis*-HONO 型产物的势垒较低, 因此在进行抽氢反应时, 首先越过 *cis*-HONO 这个低势垒反应, 在室温下反应 *cis*-HONO 比 HNO₂ 和 *trans*-HONO 容易发生, 结果为反应产物主要集中在 *cis*-HONO, 分析为其能量较 *trans*-HONO 与 HNO₂ 低, *cis*-HONO 物质较稳定, 因此反应路径更容易发生。 同样, 在 MMH、UDMH 与 NO₂ 抽氢反应中, 生成的反应产物主要为 *cis*-HONO。

在胍类燃料与 NO₂ 的反应过程中抽氢反应是一个引发反应, 势垒较低的 *cis*-HONO 发挥着决定性作用, 生成 *cis*-HONO 的快慢决定了着火延迟期的大小, 接下来对比分析 N₂H₄、MMH、UDMH 与 NO₂ 生成 *cis*-HONO 的抽氢反应势能面, 如图 4 所示。

表 4 在 298.15 K 下 N₂H₄、MMH、UDMH 与 NO₂ 抽氢反应的物质相对焓值

Table 4 Relative enthalpy values of N₂H₄, MMH, UDMH and NO₂ hydrogen extraction reaction at 298.15 K kJ·mol⁻¹

molecular	conformations	R ¹⁾	TS ²⁾	IM ³⁾	P ⁴⁾
N ₂ H ₄	<i>cis</i> -HONO	0	23.544	-8.229	27.659
	HNO ₂	0	38.505	3.103	51.818
	<i>trans</i> -HONO	0	34.982	-18.634	26.761
MMH	<i>cis</i> -HONO	0	15.954	-13.110	25.442
	HNO ₂	0	18.545	-2.768	49.583
	<i>trans</i> -HONO	0	51.476	-24.226	24.521
UDMH	<i>cis</i> -HONO ⁵⁾	0	3.589	-29.810	13.751
	HNO ₂	0	17.742	-14.682	35.122
	<i>trans</i> -HONO	0	22.904	-34.971	10.024

Note: 1) R is abbreviated from the reactant. 2) TS is abbreviated from the transition state. 3) IM is abbreviated from the intermediate. 4) P is abbreviated from the product. 5) The reaction of UDMH to generate *cis*-HONO product did not get the correct product at the B3LYP/6-31+G(d) level, so the calculation was carried out at the B3LYP/6-31G(d) level.

从图 4 中看出相对于 MMH 的 25.442 kJ·mol⁻¹ 与 N₂H₄ 的 27.659 kJ·mol⁻¹ 的反应焓, UDMH 的反应焓为 13.751 kJ·mol⁻¹, 意味着反应过程吸热少, 更有利于在低温条件下反应的进行。 与此同时, UDMH 的抽氢势垒最小, 为 3.589 kJ·mol⁻¹, MMH 次之, 为 15.954 kJ·mol⁻¹, N₂H₄ 最大, 为 23.544 kJ·mol⁻¹。 针对火箭发动机运作处于常温或低温的外部环境, 在 3 种胍类燃料中, UDMH 与 NO₂ 在发生反应时, 需要越

过的能垒低, 能够与 NO₂ 更快的进行反应, 较好的对应了其最短的着火延迟期。

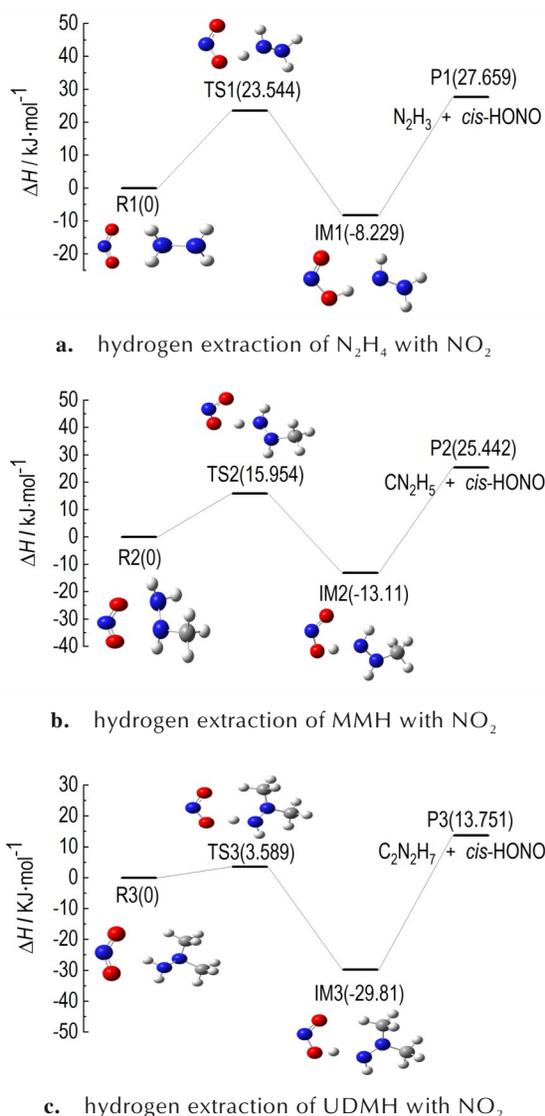


图 4 N₂H₄、MMH、UDMH 和 NO₂ 生成 *cis*-HONO 的抽氢反应势能面

Fig. 4 Potential energy surface of hydrogen extraction reaction for the formation of *cis*-HONO from N₂H₄, MMH, UDMH and NO₂

3.3.2 反应速率

采用 TST 理论, 计算得抽氢反应的反应速率常数, 如表 5 所示。

从表 5 看出, 在 N₂H₄ 与 NO₂ 的反应中, 对于 3 种不同的产物路径, *cis*-HONO 的反应速率常数为 4.19×10² L·s⁻¹·mol⁻¹, 远大于 *trans*-HONO 与 HNO₂ 的反应速率常数, 表明 N₂H₄ 与 NO₂ 的抽氢反应过程中, 生成 *cis*-HONO 的速率更快, 主要产物为

表5 在298.15 K下 N_2H_4 、MMH、UDMH和 NO_2 抽氢反应生成3种构型的反应速率常数

Table 5 Reaction rate constants of three configurations generated by the hydrogen extraction reaction of N_2H_4 , MMH, UDMH and NO_2 at 298.15 K $L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$

molecular	<i>cis</i> -HONO	HNO_2	<i>trans</i> -HONO
N_2H_4	4.19×10^2	1.55×10^1	8.95×10^{-1}
MMH	1.59×10^4	5.31×10^3	4.21×10^{-2}
UDMH	9.81×10^5	1.30×10^4	3.23×10^2

cis-HONO。同样,在MMH、UDMH与 NO_2 抽氢反应中,生成*cis*-HONO的速率最快。

为了分析3种肼类燃料与 NO_2 的着火延迟期与抽氢反应速率的关系,分析了3种肼类燃料生成*cis*-HONO的反应速率常数,在3种肼类燃料与 NO_2 的反应中,UDMH的反应速率常数为 $9.81 \times 10^5 L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$,远大于MMH与 N_2H_4 ,表明在298.15 K下3种肼类燃料中,UDMH与 NO_2 生成*cis*-HONO的反应更快,与UDMH与 NO_2 的着火延迟期相对较短的事实相符合。

4 结论

采用密度泛函理论方法对 N_2H_4 、MMH、UDMH的结构进行理论计算,从反应活性、活性位点、以及抽氢反应的势能面和反应速率常数进行了探究,得到主要结论如下:

(1)用肼类燃料反应活性的大小来预测着火延迟时间的长短具有可行性。在3种肼类燃料中,UDMH的反应活性最高,表明UDMH与 NO_2 自由基反应更快。

(2)肼类燃料与 NO_2 的抽氢反应中,*cis*-HONO为主要产物,用反应的势垒与反应速率常数来预测着火延迟时间具有可行性。在3种肼类燃料与 NO_2 生成*cis*-HONO的反应中,UDMH的势垒最小,为 $3.589 kJ \cdot mol^{-1}$,UDMH的反应速率常数最大,为 $9.81 \times 10^5 L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

(3)目前,可以通过复配的方法来降低新型推进剂的着火延迟期,但通过实验筛选存在工作量大且危险的问题,因此通过理论计算抽氢反应的势垒与反应速率常数,来达到初步筛选的目的,这对推进剂的设计与研发具有重要意义。

参考文献:

[1] Pradhan S K, Kedia V, Kour P. Review on different materials

and their characterization as rocket propellant [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33(8):5269-5272.

[2] Edwards T. Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion: 1903-2003 [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(6): 1089-1107.

[3] ZHANG Yan-qiang, GAO Hai-xiang, Joo Y H, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(41): 9554-9562.

[4] Kang H, Park S, Park Y, et al. Ignition-delay measurement for drop test with hypergolic propellants: reactive fuels and hydrogen peroxide [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 217: 306-313.

[5] Hampton C, Ramesh K, Smith J. Importance of chemical delay time in understanding hypergolic ignition behaviors [R]. 41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, AIAA 2003-1359, 2003.

[6] Dambach E M, Cho K Y, Pourpoint T L, et al. Ignition of advanced hypergolic propellants [R]. 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA 2010-6984, 2010.

[7] 鲍立荣, 汪辉, 陈永义, 等. 硝酸羟胺基绿色推进剂研究进展 [J]. 含能材料, 2020, 28(12): 1200-1210.

BAO Li-rong, WANG Hui, CHEN Yong-yi, et al. Research progress of green propellant based on hydroxyamine nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12): 1200-1210.

[8] HUANG Jie, WANG Xuan-jun, LI Ying, et al. A green high-energy liquid fuel: DMAZ [J]. *DEStech Transactions on Engineering and Technology Research*, 2016, 1:259-263.

[9] LIU Wei-guang, Dasgupta S, Zybin S V, et al. First principles study of the ignition mechanism for hypergolic bipropellants: N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) and N, N, N', N'-tetramethylmethylenediamine (TMMDA) with nitric acid [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115 (20): 5221-5229.

[10] LIU Wei-guang, WANG Shi-qing, Dasgupta S, et al. Experimental and quantum mechanics investigations of early reactions of monomethylhydrazine with mixtures of NO_2 and N_2O_4 [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(5): 970-981.

[11] Chen C C, Michael M J. A thermochemical kinetic-based study of ignition delays for 2-azidoethanamine-red fuming nitric acid systems: 2-azido-n-methylethanamine (MMAZ) vs. 2-azido-n,n-dimethylethanamine (DMAZ) [R]. ARL-TR-6787, 2014.

[12] Vuckovic S, Burke K. Quantifying and understanding errors in molecular geometries [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(22): 9957-9964.

[13] CAO Jing-si, REN Qing, CHEN Fei-wu, et al. Comparative study on the methods for predicting the reactive site of nucleophilic reaction [J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58: 1845-1852.

[14] 付蓉, 卢天, 陈飞武. 亲电取代反应中活性位点预测方法的比较 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(4): 628-639.

FU Rong, LU Tian, CHEN Fei-wu. Comparison of methods for predicting active sites in electrophilic substitution reaction [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(4): 628-639.

[15] WANG Bin, Rong Chun-ying, Pratim K, et al. A comparative study to predict regioselectivity, electrophilicity and nucleophilicity with Fukui function and Hirshfeld charge [J]. *Theoretic-*

- cal Chemistry Accounts*, 2019, 138(124): 1–9.
- [16] LU Tian, CHEN Fei-wu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP], Gaussian Inc, Wallingford, C T, 2009.
- [18] SUN Xiao-hui, YAO Qian, LI Ze-rong, et al. Calculation of the rate constants for concerted elimination reaction class of hydroperoxyl-alkyl-peroxyl radicals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2017, 136(64): 1–12.
- [19] Canneaux S, Bohr F, Henon E. KiSThelP: a program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2014, 35(1): 82–93.
- [20] Tishchenko O, Ilieva S, Truhlar D G. Communication: energetics of reaction pathways for reactions of ethenol with the hydroxyl radical: The importance of internal hydrogen bonding at the transition state [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(2): 1–12.
- [21] 陈尔廷, 唐立中. 八一年诺贝尔化学奖获得者福井谦一及其理论 [J]. *化学通报*, 1982(5): 36–42.
- CHEN Er-ting, TANG Li-zhong. 1981 Nobel prize in chemistry winner kenichi fukui and his theory [J]. *Chemistry*, 1982(5): 36–42.
- [22] 戴勇. 用从头算方法研究部分芳香族化合物的结构与抑制性关系 [D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
- DAI Yong. Ab initio method to study the relationship between structure and inhibition of some aromatic compounds [D]. Nanjing: Nanjing Tech University, 2005.
- [23] Politzer P, Murray J S, Bulat F A. Average local ionization energy: a review [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16(11): 1731–1742.

Kinetics of Gas Phase Hydrogen Extraction from Hydrazine Fuels with NO₂

ZHAO Jian-shuo, HUANG Zhi-yong, JIN Guo-feng, GAO Min-na, ZHU Hui-xin

(Institute of Missile Engineering, Rocket Force Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: In order to analyze the factors affecting the ignition delay time in the gas phase reaction process between hydrazine fuel and NO₂, the reaction process was simulated by using density functional theory. The reaction activities, active sites, potential energy surfaces and reaction rate constants in hydrogen extraction reaction process of hydrazine (N₂H₄), methyl hydrazine (MMH) and unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) were calculated. The results showed that the energy difference between the highest occupied orbital and the lowest vacant orbital of UDMH was the smallest among the three hydrazine fuels, which was 0.20522 eV, indicating that UDMH had the highest activity, so it has the fastest reaction rate with NO₂, which in line with the characteristic of the shortest ignition delay time. The active sites of three hydrazine fuels were identified, N(1) or N(4) for N₂H₄, N(1) for MMH and N(1) for UDMH. The active sites of hydrogen extraction reaction of three hydrazine fuels were calculated, it was found that the reaction barrier of UDMH is the smallest, which is 3.589 kJ·mol⁻¹, and the reaction rate constant is the largest, which is 9.81×10⁵ L·s⁻¹·mol⁻¹, which is consistent with the shortest ignition delay time, it is concluded that in hydrazine fuel, the smaller the hydrogen extraction reaction barrier with NO₂, the larger the reaction rate constant, and the shorter the ignition delay time.

Key words: density functional theory; spontaneous combustion bipartite propellant; reaction kinetics; hydrogen extraction reaction; ignition delay time; hydrazine fuels

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021031

(责编: 姜梅)