О роли реакций с участием радикала NH_2 в кинетике воспламенения аммиак-эфирных смесей

А. В. Дракон, А. В. Ерёмин, Р. Н. Колотушкин, М. Р. Коршунова, Е. Ю. Михеева и Е. С. Ходыко

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва 125412, Россия

E-mail: drakon@jiht.ru

Статья поступила в редакцию 23 июля 2025 г.

Аннотация. Работа посвящена анализу применимости современных кинетических механизмов для описания воспламенения аммиак-эфирных смесей в условиях ударной трубы. Получены экспериментальные значения времен задержек воспламенения разбавленных аргоном смесей аммиака с диметил- и диэтиловым эфирами за отраженными ударными волнами при температурах 1150–1750 K и давлениях 6.4–8.3 бар. Проведено кинетическое моделирование, получены температурные зависимости времени задержки воспламенения и значения его чувствительности к константам скоростей отдельных реакций. Продемонстрирована высокая значимость реакций $NH_3 + OH \leftrightarrow NH_2 + H_2O$ и $NH_2 + HO_2 \leftrightarrow NH_3 + O_2$ для корректного описания кинетики воспламенения аммиак-эфирных смесей. Показано, что, несмотря на удовлетворительное согласование предсказываемых задержек воспламенения, кинетические механизмы значительно расходятся в оценке роли и констант скоростей различных каналов реакции $NH_2 + HO_2$, что указывает на неполноту современного понимания кинетики окисления аммиака.

1. ВВЕДЕНИЕ

Введение в аммиак NH_3 добавок с высокой реакционной способностью широко рассматривается в качестве методики улучшения его свойств как перспективного горючего и носителя водорода, способного стать основой углерод-нейтральной энергетики [1]. Среди таких добавок особое внимание привлекают оксигенаты, в частности — эфиры, так как существующие способы их синтеза из разнообразных биомасс позволяют рассматривать их как перспективные биотоплива [2]. Диметиловый эфир (ДМЭ) CH_3OCH_3 достаточно близок по свойствам как к дизельному топливу, так и к пропан-бутановым смесям, рассматривается и как самостоятельное топливо, и как компонент горючих смесей, и соответствующие двигатели и промышленные установки требуют лишь сравнительно небольших доработок для перехода на него [3–5]. Диэтиловый эфир (ДЭЭ) $C_2H_5OC_2H_5$ также рассматривается в качестве перспективной альтернативы дизельному топливу благодаря своему высокому цетановому числу и высокой теплотворной способности [6, 7]. Развитие соответствующих технологий требует создания и верификации кинетических моделей, описывающих воспламенение и горение аммиачно-эфирных смесей.

С точки зрения химии горения ДМЭ представляет интерес как простое соединение, демонстрирующее выраженное двустадийное воспламенение с обратной температурной зависимостью времени задержки воспламенения [8]. Аналогичной особенностью обладает и ДЭЭ [6]. Получение экспериментальных данных по воспламенению смесей аммиака с ДЭЭ представляет особый интерес, так как кинетика окисления диэтилового эфира как такового все еще остается недостаточно изученной, и к настоящему моменту доступны лишь единичные кинетические механизмы, пригодные для описания воспламенения смесей NH_3/ДЭЭ [9, 10]. Кроме того, как отмечалось в классической публикации [11] и многих последующих работах, даже задача описания воспламенения чистого аммиака все еще сталкивается со значительными трудностями из-за неопределенности значений констант скоростей ряда ключевых реакций, практически недоступных прямому экспериментальному измерению. К таковым относятся прежде всего радикальные реакции с участием компонентов HO_2, NH_2 и N_2H_x. Таким образом, развитие кинетики горения аммиак-оксигенатных топлив по-прежнему является актуальной задачей, а экспериментальные данные по воспламенению аммиак-оксигенат-кислородных смесей в широком диапазоне параметров — чрезвычайно востребованными.

Целью настоящей работы являлось получение экспериментальных значений времен задержки воспламенения смесей NH_3/ДМЭ и NH_3/ДЭЭ, анализ применимости современных кинетических механизмов для их описания и систематизация литературных данных по константам скоростей отдельных ключевых реакций.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Воспламенение аммиачных горючих смесей с добавками эфиров наблюдалось за отраженными ударными волнами в диафрагменной ударной трубе (УТ) стандартной конструкции. Камера высокого давления (КВД) УТ имела длину 2.2 м и круглое сечение диаметром 32 мм, камера низкого давления (КНД) — длину 2.6 м и квадратное сечение со стороной 27 мм. Камеры разделялись диафрагмой из алюминиевой фольги, спонтанно разрывавшейся при нагнетании толкающего газа (гелия) в КВД. Труба изготовлена из нержавеющей стали и оборудована калиброванными пьезоэлектрическим датчиками давления *PCB113B26*, располагавшимися на расстояниях 23 мм, 67 мм и 379 мм от ее торца и позволявшими регистрировать распространение фронта ударной волны и измерять его скорость. Исследуемое сечение располагалось в 23 мм от торцевой плоскости КНД и было оснащено оптическими окнами для спектроскопической диагностики ударно-нагретых потоков.

Параметры ударно-нагретого газа за фронтом отраженной ударной волны (ОУВ) вычислялись по измеренной скорости падающей ударной волны (ПУВ)

в рамках общепринятой теории идеальной ударной трубы [12], основанной на законах сохранения для газовой среды с известной зависимостью теплоемкости от температуры. Для расчетов использовался программный пакет *SDToolBox* [13] и база термодинамических свойств реальных газов [14]. Погрешность определения температуры ударно-нагретого потока определялась преимущественно точностью измерения скорости ПУВ, ограниченной размером датчиков давления, и составляла около 40 К.

Все исследуемые горючие смеси были стехиометрическими и содержали 7% мольной доли кислорода O_2. Частичное замещение аммиака исследуемыми добавками проводилось таким образом, что на окисление добавки в предположении стехиометричности реакции расходовалось 10% или 30% кислорода. Исследуемые смеси составлялись манометрическим образом и выдерживались в смесевом баллоне не менее 12 ч перед проведением экспериментов. Эксперименты проводились в диапазоне давлений за ОУВ 6.4–8.8 бар. Состав смесей и параметры проведенных экспериментов приведены в таблице 1.

Ввиду технологических ограничений ударной трубы давление за отраженной ударной волной испытывает как некоторые вариации от эксперимента к эксперименту в течение экспериментальной серии, так и систематический сдвиг в сторону более низких значений при повышении температуры (т.е. снижении начального давления перед ударной волной для увеличения ее скорости при той же толщине диафрагмы). При последующем кинетическом моделировании использовалось медианное значение давления в каждой экспериментальной серии $P_{\text{мед}}$, указанное в таблице 1.

Измерение времени задержки воспламенения проводилось широко применяемым методом наблюдения сигнала излучения возбужденного радикала OH*, соответствующего переходу $A^2\Sigma^+ \to X^2\Pi$; данный радикал является характеристическим для процессов горения как разнообразных углеводородных и оксигенатных соединений, так и аммиака [15]. Регистрация излучения осуществлялась с помощью ФЭУ *Hamamatsu H6780–04*, оснащенного интерференционным фильтром *Andover* 313 нм с полушириной 25 нм. Щелевые диафрагмы обеспечивали пространственное разрешение 2 мм, что при характерных скоростях движения ОУВ соответствует временному разрешению около 5 мкс. Одновременно с ростом интенсивности эмиссии OH* регистрировалось увеличение давления в исследуемом сечении ударной трубы. Примеры полученных экспериментальных профилей представлены на рисунке 1.

В условиях ударно-трубного эксперимента аммиак демонстрирует склонность к медленному, затяжному развитию воспламенения после окончания периода индукции (так называемому режиму "*mild ignition*" [16, 17]). В таком режиме как профиль давления, так и профиль излучения OH* утрачивают четко выделенный пик с резким нарастанием сигнала, что делает определение времени задержки воспламенения в некоторой степени дискуссионным и увеличивает случайный разброс ее значений. При выполнении экспериментов особое внимание уделялось постоянству и единообразности методики измерения. За момент воспламенения принималась точка пересечения касательной в точке максимальной крутизны сигнала излучения OH* с его опорным уровнем (см. пунктирные линии на рисунке 1). Погрешность измерения времени задержки в отдельно взятом эксперименте определялась отношением сигнал/шум и не превышала 15 мкс.

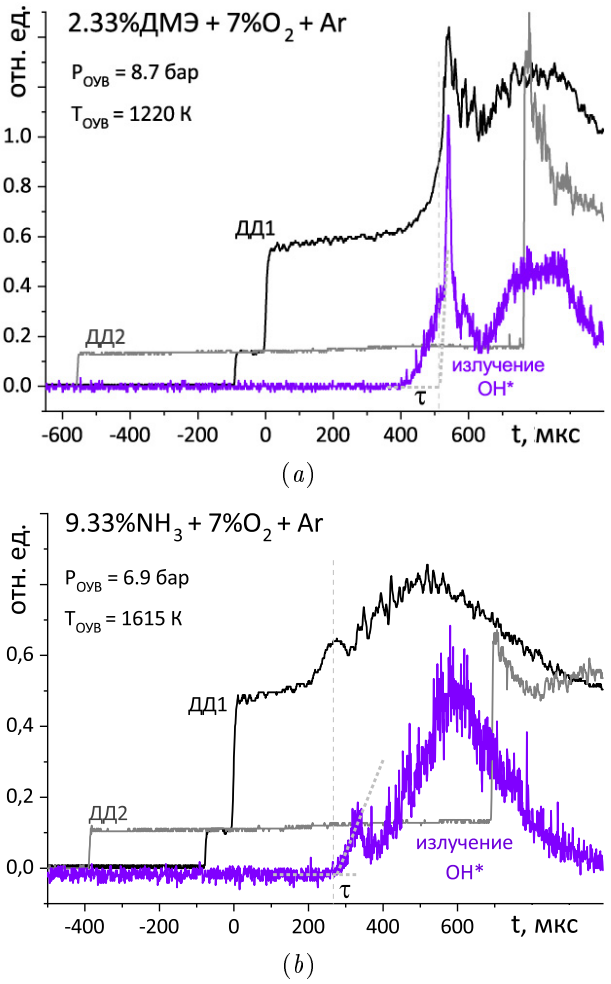


Рисунок 1. Типичные профили давления и излучения радикала OH*, полученные в экспериментах в диметилэфир-кислородной (a) и аммиак-кислородной (b) смесях.

3. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Моделирование воспламенения разбавленных аргоном аммиачно-оксигенато-кислородных горючих смесей за отраженными ударными волнами проводилось в нульмерном приближении реактора постоянного объема, хорошо зарекомендовавшего себя для описания сопровождающихся значительным энерговыделением реакций за отраженной ударной волной в ударной трубе [17]. Моделирование проводилось с использованием свободно распространяемого программного пакета *Cantera* [18], реализованного в виде библиотеки языка программирования *Python*. Характеристики рассмотренных в работе механизмов, публично доступных на веб-ресурсах соответствующих научных групп и/или как дополнительные материалы к опубликованным статьям, приведены в таблице 2. Среди чрезвычайно большого разнообразия механизмов, представленных в литературе, были выбраны те, которые без

Таблица 1. Использованные в эксперименте и моделировании смеси аммиака с эфирами

Смесь	Мольные доли					P, бар	$P_{\text{мед}}$, бар	T, K
	NH_3	ДМЭ	ДЭЭ	O_2	Ar			
АММ	9.33	0	0	7	83.67	6.1–6.9	6.4	1450–1750
ДМЭ100	0	2.33	0	7	90.67	7.1–8.8	8.2	1190–1400
ДЭЭ100	0	0	1.17	7	91.83	7.7–8.8	8.3	1160–1360
ДМЭ30	6.53	0.7	0	7	85.77	7.0–8.0	7.5	1300–1500
ДЭЭ30	6.53	0	0.35	7	86.12	6.9–8.0	7.4	1280–1490
ДМЭ10	8.40	0.233	0	7	84.367	6.1–7.4	7.0	1400–1570
ДЭЭ10	8.40	0	0.117	7	84.483	6.6–7.2	6.9	1390–1580

дополнительных модификаций позволяют описать воспламенение не только аммиака, но и его смесей с C_1–C_3 углеводородами и рядом оксигенатных соединений — в частности, эфирами. Также был рассмотрен механизм *Glarborg et al.* [11], являющийся в настоящее время классическим и многократно использовавшийся в качестве основы для развития кинетических моделей различных аммиачно-углеводородных систем, механизм *CRECK Modeling Group* [19], развитый на основе конкурирующей модели [20], и механизм *KAUST* [21], показавший лучшие результаты в описании горения чистого аммиака в условиях ударно-трубного эксперимента.

Входными параметрами являлись исходный состав смеси, ее давление и температура, соответствующие условиям за отраженной ударной волной, результатом расчета — временные профили макропараметров газовой среды и концентраций ее компонентов. Модели *Shrestha et al.* [9] и *Dai et al.* [10] включают блоки реакций, описывающих образование и тушение возбужденного состояния радикала OH*, излучение которого регистрировалось в экспериментах, однако большинство неспециализированных механизмов воспламенения горючих смесей его не описывают. Кроме того, сама кинетика образования OH* при горении топлив, особенно аммиака, остается несколько дискуссионной [15]. В связи с этим расчет ограничивался получением временных профилей концентрации основного состояния OH. Для определения времени задержки воспламенения применялся подход, близкий к традиционно используемому при проведении экспериментов: за время задержки воспламенения принималось резкое возрастание концентрации радикала OH. Анализ чувствительности расчетных времен задержки воспламенения к константам скоростей отдельных реакций проводился при температуре 1400 K и давлении 7 бар, при которых эти времена для рассматриваемых смесей были близки к характерным для ударно-трубного эксперимента. Исходные значения констант скоростей реакций k_i изменялись на величину $dk = 0.5k_i$ (изменение затрагивало также и константу скорости обратной реакции, т.к. все реакции в рассмотренных механизмах записаны как обратимые), значение чувствительности S_τ определялось как

$$S_\tau = \ln(\tau/\tau_0)/\ln([k_i + dk]/k_i). \qquad (1)$$

Положительные значения S_τ, таким образом, соответствовали увеличению времени задержки воспламенения при ускорении протекания реакции, отрицательные — ее сокращению.

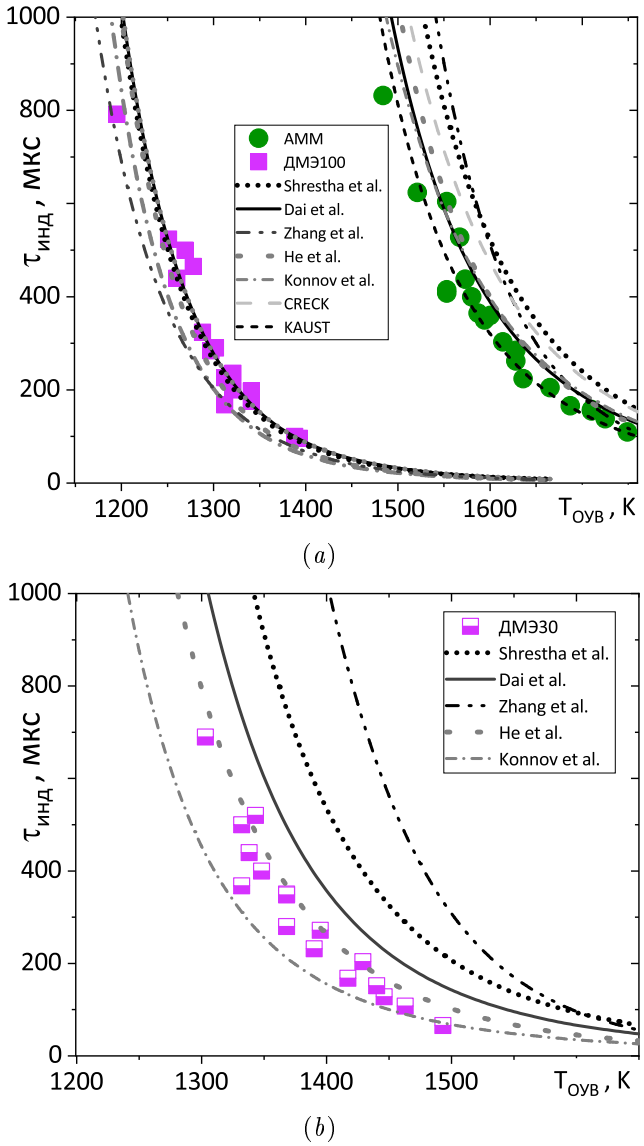


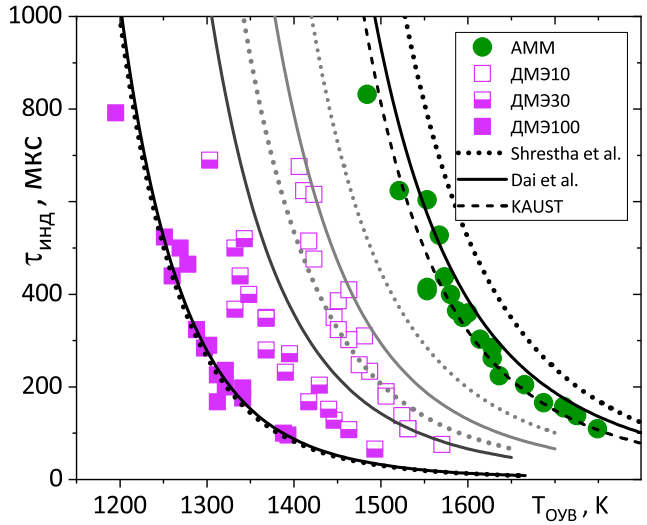
Рисунок 2. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) времена задержки воспламенения в аммиак-кислородной и диметилэфир-кислородной смесях (*a*) и смеси $6.53\%NH_3 + 0.7\%$ДМЭ $+ 7\%O_2 +$ Ar (ДМЭ30) (*b*).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

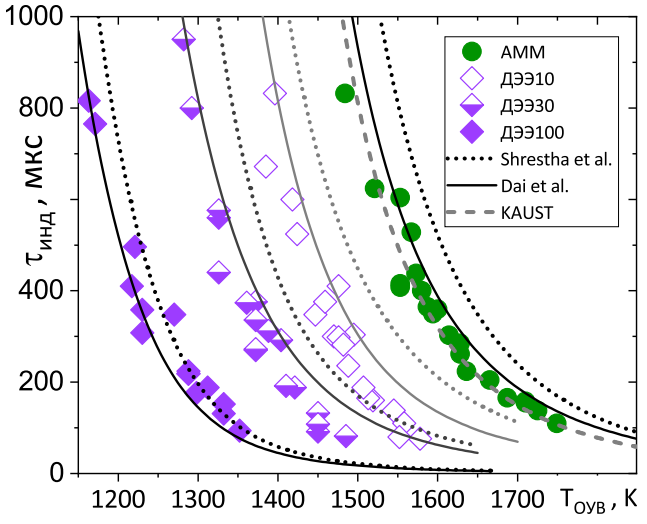
На рисунках 2 и 3 представлены экспериментально полученные и расчетные времена задержки воспламенения в аммиачно-кислородных смесях с 10% и 30%-ным замещением аммиака исследуемыми оксигенатами:

Таблица 2. Использованные для моделирования и анализа кинетические механизмы

Обозначение	Год публикации	Соединений	Реакций	Включает ДМЭ	Включает ДЭЭ	Ссылка
Glarborg et al.	2018	151	1396	нет	нет	[11]
CRECK	2023	159	2459	нет	нет	[19]
KAUST	2023	152	1388	нет	нет	[21]
Konnov et al.	2019	128	957	да	нет	[22]
He et al.	2023	187	1446	да	нет	[23, 24]
Shrestha et al.	2022	280	2232	да	да	[9]
Zhang et al.	2023	108	616	да	нет	[25]
Dai et al.	2024	281	2255	да	да	[10]



(*a*)



(*b*)

Рисунок 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) времена задержки воспламенения в смесях NH_3/ДМЭ (*a*) и NH_3/ДЭЭ (*b*).

диметиловым эфиром CH_3OCH_3 и диэтиловым эфиром $C_2H_5OC_2H_5$. Рисунок 2 представляет результаты расчета с использованием пяти рассмотренных моделей, позволяющих описать воспламенение смесей NH_3/ДМЭ, рисунок 3 — двух моделей *Shrestha et al.* [9] и *Dai et al.* [10], включающих кинетику ДЭЭ. Можно видеть, что все рассмотренные механизмы обеспечивают весьма хорошее описание времен задержек воспламенения при воспламенении смесей АММ, ДМЭ100 и ДЭЭ100, т.е. чистого аммиака и эфиров. Наилучшее согласие с экспериментальными данными для аммиака демонстрирует механизм *KAUST* [21], однако в целом расхождение между механизмами невелико и лишь незначительно превосходит экспериментальную погрешность. Воспламенение же смесей NH_3/ДМЭ и NH_3/ДЭЭ описывается хуже: во-первых, предсказания моделей значительно сильнее различаются между собой (см. рисунок 2(*б*)), во-вторых, все модели, за исключением *Konnov et al.* [22], в той или иной степени проявляют тенденцию к завышению времен задержки воспламенения.

В рамках поиска возможных причин расхождения моделей с экспериментальными данными и между собой и определения возможных направлений их дальнейшего совершенствования был проведен анализ чувствительности расчетного времени задержки воспламенения к константам скоростей отдельных реакций. Анализ результатов расчета был сосредоточен на поиске реакций, для которых значения чувствительности для аммиак-эфирных смесей заметно превышали бы соответствующие значения для воспламенения чистых эфиров и аммиака, и при этом имели бы достаточно большие абсолютные значения. Сравнительно небольшая корректировка значений констант скоростей таких реакций могла бы позволить улучшить описание воспламенения смесей аммиак/эфиры без потери качества описания воспламенения чистого аммиака. Чувствительность к константам скоростей большинства реакций с участием азотсодержащих соединений и радикалов монотонно падает с увеличением степени замещения аммиака эфирами, так как наполнение пула радикалов начинает в большей степени определяться кинетикой значительно более реакционноспособного эфира. Существуют, однако, реакции, демонстрирующие искомые свойства, среди которых можно выделить прежде всего $NH_3 + OH \leftrightarrow NH_2 + H_2O$ и $NH_2 + HO_2 \leftrightarrow NH_3 + O_2$.

На рисунке 4 приведены значения чувствительности времени задержки воспламенения в смесях АММ и ДМЭ30 для этих реакций, а также для конкурирующего канала $NH_2 + HO_2 \leftrightarrow H_2NO + OH$. Можно отметить, что по данному параметру механизмы различаются между собой значительно сильнее, чем по предсказываемому интегральному параметру времени задержки воспламенения. Даже для чистого аммиака

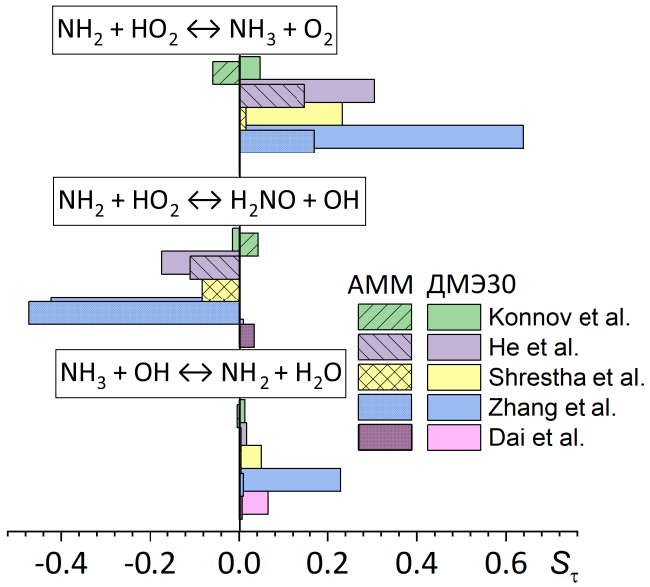


Рисунок 4. Значения чувствительности времени задержки воспламенения при $T = 1400$ К, $P = 7$ бар в смесях АММ (штриховка) и ДМЭ30 (чистые цвета) к константам скоростей отдельных реакций согласно предсказаниям различных кинетических механизмов.

значения чувствительности в различных механизмах отличаются в несколько раз и могут даже иметь различный знак. Особенно примечательно расхождение между описывающими воспламенение смесей NH_3/ДЭЭ механизмами *Shrestha et al.* и *Dai et al.* — первый проявляет большую чувствительность к константе скорости реакции $NH_2 + HO_2 \leftrightarrow NH_3 + O_2$ (она входит в число трех реакций с максимальной чувствительностью, наряду с ключевой реакцией ветвления цепи $H + O_2 \leftrightarrow O + OH$ и реакцией разложения эфира $CH_3OCH_3(+M) \leftrightarrow CH_3 + CH_3O(+M)$), в то время как для второго чувствительность практически отсутствует (получены значения порядка 10^{-4}, невидимые в масштабе рисунка 4). Это указывает на то, что, несмотря на сравнительно хорошее согласование предсказываемых параметров воспламенения и горения, единообразное понимание кинетики горения аммиака и его смесей с оксигенатами не достигнуто.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика воспламенения аммиака в значительной степени определяется формированием и расходованием радикала NH_2. При повышенных давлениях и температурах, характерных для ударно-трубного эксперимента и двигателей внутреннего сгорания, развитие цепного механизма горения связано в основном с радикалом HO_2, и его реакция с NH_2

$$NH_2 + HO_2 \longleftrightarrow \textit{продукты} \qquad \text{(R1)}$$

является одной из ключевых [26]. По современным представлениям, реакция протекает через переходный комплекс NH_2OOH и имеет несколько возможных каналов:

Таблица 3. Значения константы скорости реакции $NH_2+HO_2 \longleftrightarrow NH_3+O_2$.

Источник	Константа			Схемы
	A, $см^3моль^{-1}с^{-1}$	b	E_a, кал/моль	
$NH_2+HO_2 \longleftrightarrow NH_3+O_2$				
Skreiberg, 2004 [30]	9.2×10^5	1.94	−1152	[22], [19]
(Dean, 2000 [29])				
Sarathy, 2022 [27]	2.18×10^6	1.68	−4760	[21]
Sarkisov, 1984 [31]	4.5×10^{13}	0	0	[25]
Sumathi, 1996 [28]	1.65×10^4	1.55	2027	[10], [11]
$NH_3+O_2 \longleftrightarrow NH_2+HO_2$				
Stagni, 2020 [20]	1.415×10^{10}	1.285	55224	[9], [23]

$$NH_2 + HO_2 \leftrightarrow NH_3 + O_2, \quad \Delta H = -58.1\frac{ккал}{моль}, \qquad \text{(R1a)}$$

$$NH_2 + HO_2 \leftrightarrow H_2NO + OH_2, \quad \Delta H = -23.3\frac{ккал}{моль}, \qquad \text{(R1b)}$$

$$NH_2 + HO_2 \leftrightarrow HNO + H_2O, \quad \Delta H = -79.8\frac{ккал}{моль}. \qquad \text{(R1c)}$$

Каналы R1a и R1b являются доминирующими, первый является реакцией обрыва цепи и, таким образом, ингибирует развитие воспламенения, второй же его промотирует. Отношение этих каналов, как и общая скорость реакции R1, соответственно, оказывает сильное влияние на развитие воспламенения аммиака. Сколь-либо прямое экспериментальное исследование этой реакции с участием двух активных радикалов, однако, практически невозможно, а результаты теоретических работ не позволяют прийти к однозначным заключениям.

В таблицах 3–5 приведены значения констант скоростей реакций R1a, R1b и R1c, используемые в рассмотренных в настоящей работе механизмах, а на рисунке 5 представлены соответствующие температурные зависимости скорости реакций R1a и R1b. В практически значимом диапазоне 1000–3000 К значения из работ *Stagni, 2020* [20] и *Sarathy, 2022* [27] близки к константному значению, предложенному в модели *Zhang et al.* [25], однако данные *Sumathi, 1996* [28] и *Dean, 2000* [29] сильно различаются. Можно видеть, что две рассматриваемые существующие модели воспламенения смесей NH_3/ДЭЭ — *Shrestha et al.* и *Dai et al.* — используют значения константы скорости реакции R1a, различающиеся более чем на четыре порядка. Этот факт, как и непосредственно вытекающая из него околонулевая чувствительность механизма *Dai et al.* к константе скорости этой реакции, отмечен в статье [10], однако каких-либо комментариев относительно причин выбора такого значения не приводится. Работа *Sumathi, 1996* [28], в которой было получено это значение, является сильно устаревшей по стандартам вычислительной квантовой химии, и ее методология критиковалась авторами [26], указавшими, что получение количественно достоверных значений константы скорости в рамках этого подхода маловероятно.

Таблица 4. Значения константы скорости реакции $NH_2+HO_2 \longleftrightarrow H_2NO+OH$.

Источник	Константа			Схемы
	A, $см^3моль^{-1}с^{-1}$	b	E_a, кал/моль	
Sumathi, 1996 [28]	2.5×10^{17}	−1.28	1166	[25], [11]
Skreiberg, 2004 [30] (Glarborg, 1998 [32])	5×10^{13}	0	0	[9], [21] [22]
CRECK, 2023 [19]	2.5×10^{13}	0	0	[19]
Baulch, 2005 [33]	1.56×10^{13}	0	0	[23]
Li, 2023 [34]	2.8024×10^{15}	−1.045	795	[10]

Таблица 5. Значения константы скорости реакции $NH_2+HO_2 \longleftrightarrow HNO+H_2O$.

Источник	Константа			Схемы
	A, $см^3моль^{-1}с^{-1}$	b	E_a, кал/моль	
Sumathi, 1996 [28] (2 канала)	1.6×10^{7}	0.55	525	[10]
	5.7×10^{15}	−1.128	707	
Shrestha, 2022 [9]	2.55×10^{12}	0	0	[9]

Расхождение значений констант скорости канала R1b в различных источниках меньше, но, тем не менее, достигает нескольких раз. Канал R1c малозначим, соответствующая реакция включена только в механизмы *Shrestha et al.* и *Dai et al.*, и чувствительность времени задержки воспламенения к ее константе скорости не превосходит 10^{-2}.

Отдельно следует отметить, что для ряда механизмов наблюдается несогласованность в выборе значений констант скоростей реакций отдельных каналов реакции R1. Так, механизм *Dai et al.* использует источник *Sumathi, 1996* [28] для R1a и, вместе с тем — *Li, 2023* [34] для R1b. Механизм *CRECK* использует значение *Skreiberg, 2004* для R1a, при этом для R1b применяется значение $k_{R1b} = 2.5 \times 10^{13}$ $см^3моль^{-1}с^{-1}$ без каких-либо комментариев (по-видимому, это оценка из работы *Glarborg, 1994* [35]), хотя рекомендуемые авторами цитирования [36] и [20] включают значения *Sumathi, 1996* и *Baulch, 2005* соответственно. Аналогичным образом отсутствует информация о происхождении значения $k_{R1c} = 2.5 \times 10^{12}$ $см^3моль^{-1}с^{-1}$ в механизме *Shrestha et al.* Практика произвольного варьирования константы скорости лишь одного из каналов с сохранением значения для другого представляется сомнительной.

Как было отмечено выше, другой реакцией, обладающей свойством возрастания чувствительности времени задержки воспламенения к ее константе при частичном замещении аммиака эфирами, является реакция наработки NH_2 при взаимодействии аммиака с радикалом OH:

$$NH_3 + OH \longleftrightarrow NH_2 + H_2O. \qquad (R2)$$

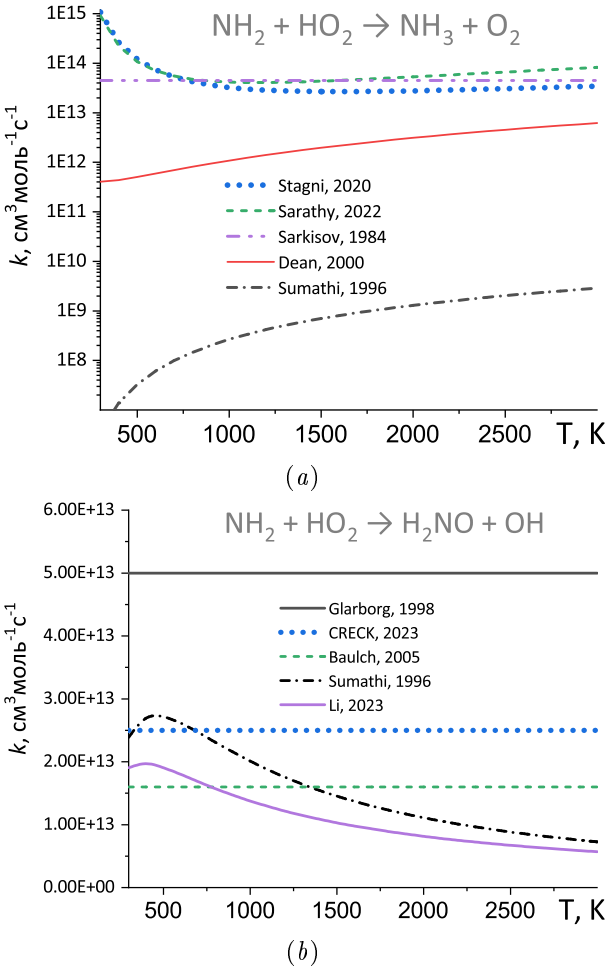


Рисунок 5. Температурные зависимости констант скоростей реакций $NH_3 + OH \leftrightarrow NH_2 + H_2O$ (*a*) и $NH_2 + HO_2 \leftrightarrow H_2NO + OH$ (*b*) по различным источникам (см. таблицы 3, 4).

Наиболее популярное значение ее константы скорости $k_{R2} = 2.04 \times 10^6 \times T^{2.04} \times exp(-566/RT)$ $см^3моль^{-1}с^{-1}$ (здесь и далее энергия активации указывается в кал/моль) используется, в частности, в механизмах *Glarborg et al.*, *Konnov et al.*, *Shrestha et al.* и *Dai et al.* Практика многократного переиспользования отдельных блоков реакций в различных механизмах приводит к тому, что в качестве его источника указываются самые разнообразные публикации различных лет, в том числе крайне труднодоступная работа *Klaus, 1997* [37] (как, например, в [9]). Впервые же оно получено в работе *Salimian, 1984* [38] как приближение, наилучшим образом описывающее экспериментальные данные того времени. Авторы оценивали погрешность этого значения как ±40% для температурного диапазона 230–600 K и ±70% для 600–2100 K. В новейшем исследовании *Hanson, 2025* [39], использовавшем современные методы диагностики самого высокого уровня, были получены данные, находящиеся в превосходном согласии с данными *Salimian, 1984*, и было рекомендовано применение данного значения в диапазоне $230 < T < 2474$ K. Существуют и используются, однако, и альтернативные значения константы скорости реакции R2, приведенные в таблице 6; соответствующие температурные зависимости представлены на рисунке 6.

Таблица 6. Значения константы скорости реакции $NH_3 + OH \leftrightarrow NH_2 + H_2O$.

Источник	Константа			Схемы
	A, $см^3моль^{-1}с^{-1}$	b	E_a, кал/моль	
Salimian, 1984 [28] (рекомендовано Hanson, 2025 [39])	2.04×10^6	2.04	566	[11], [22] [9], [10]
Corchado, 1995 [40]	3683	2.86	−197	[19]
Stagni, 2020 [20]	1.559×10^5	2.372	118.9	[21]
Zhang,2023 [40] (указан источник Nakamura,2017 [41])	3.25×10^{12}	0	2120	[25]
Dagaut,2008 [40]	2.0×10^6	2.0	566	[41]

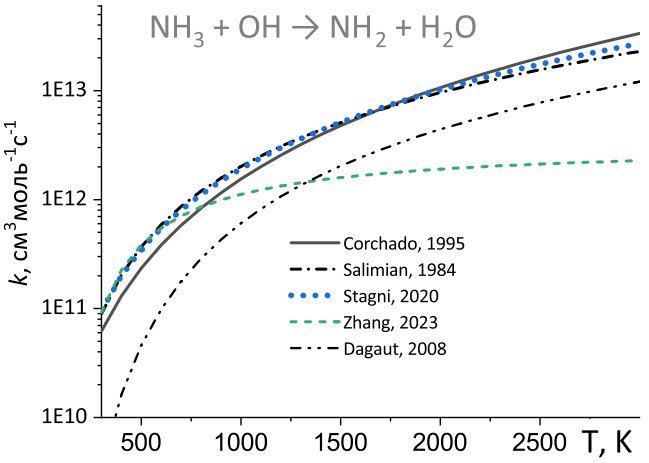


Рисунок 6. Температурные зависимости скорости реакции $NH_3 + H \rightarrow NH_2 + H_2O$ по различным источникам (см. таблицу 6).

Можно видеть, что все использованные в рассматриваемых механизмах значения константы реакции R2, различаясь значениями коэффициентов, дают весьма близкие абсолютные значения константы скорости, за исключением механизма *Zhang et al.*. Происхождение используемого в нем значения $k_{R2} = 3.25 \times 10^{12} \times exp(-2120/RT)$ $см^3моль^{-1}с^{-1}$ остается неясным, т.к. в представляющей его статье [25] в качестве источника этого значения указана работа *Nakamura, 2017* [41]. Ее авторы указывают, что усовершенствовали механизм [42] (использующий для k_{R2} значение *Salimian, 1984*) с использованием данных по кинетике $H_2/NH_x/N_2O/NO_2/NNH$ из [43], которые в свою очередь, модифицировали механизм *Dagaut, 2008* [44], в котором используется $k_{R2} = 2.0 \times 10^6 \times T^{2.0} \times exp(-566/RT)$ $см^3моль^{-1}с^{-1}$, т.е. опять-таки округленное значение *Salimian, 1984*. В работах [41, 43] R2 не встречается в списках модифицируемых реакций. Как видно из рисунка 6, приведенное в *Zhang, 2023* значение константы ее скорости согласуется с другими источниками при $T < 700$ K, однако существенно отличается при более высоких температурах, что в совокупности с неяностью его происхождения заставляет подозревать техническую ошибку.

Можно заключить, что неопределенность значения константы R2 в настоящее время минимальна, и приоритетной точкой коррекции механизмов с целью обеспечить лучшее описание экспериментальных данных следует считать реакции R1a/R1b. Как отмечено выше, разброс значений константы скорости R1a между различными источниками чрезвычайно велик, и при этом, как следует из полученных значений чувствительности времени задержки воспламенения, уменьшение ее значения в большинстве механизмов приведет к сокращению времен задержек воспламенения, причем для смесей NH_3/эфиры оно будет более выраженным. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что в настоящей работе рассмотрение ограничивалось лишь реакциями, обладающими свойством повышения чувствительности времени задержки воспламенения к их константам при замещении аммиака эфирами. В число же важных для описания воспламенения аммиака входит также множество реакций с участием N_2H_x-соединений, экспериментальное исследование которых также чрезвычайно затруднено, и неопределенность значений их констант может быть сопоставима с реакцией R1. Дальнейшее развитие кинетических механизмов, претендующих на самосогласованное описание окисления аммиака, требует тщательного отслеживания первоисточников имеющихся в литературе значений констант скорости реакций и оценки их надежности.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов продемонстрировало, что современные кинетические механизмы, хорошо описывая воспламенение аммиак-кислородных и эфир-кислородных смесей, значительно хуже предсказывают времена задержки воспламенения в смесях NH_3/ДМЭ и NH_3/ДЭЭ с частичным замещением аммиака эфиром. Полученные значения чувствительности времени задержки воспламенения к константам скоростей отдельных реакций указывают на высокую значимость реакций $NH_3 + OH \leftrightarrow NH_2 + H_2O$ и $NH_2 + HO_2 \leftrightarrow NH_3 + O_2$. Проведенный анализ показал, что, несмотря на сравнительную близость предсказаний параметра времени задержки воспламенения современными кинетическими механизмами, наблюдается значительная несогласованность выбора ключевых констант.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075–00269–25–00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elbaz A, Wang S, Guiberti T and Roberts W 2022 *Fuel Commun.* **10** 100053
2. Kohse-Höinghaus K, Oßwald P, Cool T A, Kasper T, Hansen N, Qi F, Westbrook C and Westmoreland P R 2010 *Angewandte Chemie Int. Ed.* **49** 3572–97
3. Putrasari Y and Lim O 2022 *ACS Omega* **7** 32–7
4. Stepanenko D and Kneba Z 2019 *Combustion Engines* **177** 172–9
5. Soltic P, Hilfiker T, Yu W, Hardy G, Fröhlich B and Klein D 2024 *Fuel* **355** 129357

6. Serinyel Z, Lailliau M, Thion S, Dayma G and Dagaut P 2018 *Comb. Flame* **193** 453–62
7. Issayev G, Sarathy S and Farooq A 2020 *Fuel* **279** 118553
8. Deng S, Zhao P, Zhu D and Law C 2014 *Comb. Flame* **161** 1993–7
9. Shrestha K, Giri B, Elbaz A, Issayev G, Roberts W, Seidel L, Mauss F and Farooq A 2022 *Fuel Comm.* **10** 100051
10. Dai L, Liu J, Zou C, Lin Q, Jiang T and Peng C 2024 *Comb. Flame* **265** 113482
11. Glarborg P, Miller J, Ruscic B and Klippenstein S 2018 *Prog. Energy Combust. Sci.* **67** 31–68
12. Гейдон А Г и Герл И Р 1966 *Ударная труба в химической физике высоких температур* (Москва: Мир)
13. Browne S, Ziegler J, Bitter N, Schmidt B, Lawson J and Shepherd J SDToolbox––Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling. Explosion Dynamics Laboratory GALCIT Technical Report FM2018.001 URL https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/doc/ShockDetonation/ShockDetonation.pdf
14. Burcat A and Ruscic B 2005 Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables *Report* ANL-05/20 (Argonne, Illinois: Chemistry Division, Argonne National Laboratory)
15. Loukhovitski B and Sharipov A 2025 *Comb. Flame* **272** 113865
16. Meyer J and Oppenheim A 1971 *Symp. (Int.) on Comb.* **13** 1153
17. Chaos M and Dryer F 2010 *Int. J. Chem. Kinet.* **42** 143–50
18. Goodwin D G, Moffat H K, Schoegl I, Speth R L and Weber B W 2025 Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes https://www.cantera.org version 3.2.0
19. CRECK Kinetic mechanism with 159 species and 2459 reactions for c1-c3 high-temperature (ht) and nox. URL https://github.com/CRECKMODELING/Kinetic-Mechanisms/tree/main/Gas-Phase/CoreMechanism_CO-C4/Soot-NOx/C1_C3_HT_NOX_159_2459
20. Stagni A, Cavallotti C, Arunthanayothin S, Song Y, Herbinet O, Battin-Leclerc F and Faravelli T 2020 *React. Chem. Eng.* **5** 696
21. Zhang X, Yalamanchi K and Sarathy S 2023 *Fuel* **341** 127676
22. Li R, Konnov A, He G, Qin F and Zhang D 2019 *Fuel* **257** 116059
23. Li M, Zhu D, He X, Moshammer K, Fernandes R and Shu B 2023 *Proc. Combust. Inst.* **39** 511–19
24. He X, Moshammer K, Fernandes R and Shu B 2023 *J. Phys. Chem. A.* **127** 1923–40
25. Zhang Y, Wang Q, Dai L, Zhang M and Yu C 2023 *Energies* **16** 6929
26. Klippenstein S and Glarborg P 2022 *Comb. Flame* **236** 111787
27. Chavarrio Cañas J, Monge-Palacios M, Zhang X and Sarathy S 2022 *Comb. Flame* **235** 111708
28. Sumathi R and Peyerimhoff S 1996 *Chem. Phys. Lett.* **263** 742–8
29. Dean A and Bozzelli J 2000 *Gas Phase Combustion Chemistry* (New York: Springer-Verlag) chapter 2 pp 125–341
30. Skreiberg O, Kilpinen P and Glarborg P 2004 *Comb. Flame* **136** 501–18
31. Sarkisov O, Cheskis S, Nadtochenko V, Sviridenkov E and Vedeneev V 1984 *Arch. Combust.* **4** 111–20
32. Glarborg P, Alzueta M, Dam-Johansen K and Miller J 1998 *Comb. Flame* **115** 1–27
33. Baulch D, Bowman C, Cobos C, Cox R, Just T, Kerr J, Pilling M, Stocker D, Troe J and Tsang W 2005 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** 757–1397
34. Li W, Zou C and Yao H 2023 *React. Chem. Eng.* **8** 2071–85
35. Glarborg P, Dam-Johansen K, Miller J, Kee R and Coltrin M 1994 *Int. J. Chem. Kin* **26** 421–36
36. Song Y, Marrodán L, Vin N, Herbinet O, Assaf E, Fittschen C, Stagni A, Faravelli T, Alzueta M and Battin-Leclerc F 2019 *Proc. Comb. Inst.* **37** 667–75
37. Klaus P 1997 Entwicklung eines detaillierten reaktionsmechanismus zur modellierung der bildung von stickoxiden in flammenfronten *PhD thesis* (Ruprecht-Karls- Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany)
38. Salimian S, Hanson R and Kruger C 1984 *Int. J. Chem. Kinet.* **16** 725–39
39. Zaczek L, Clees S and Hanson R 2025 *Comb. Flame* **277** 114174
40. Corchado J, Espinosa-Garcia J, Hu W P, Rossi I and Truhlar D 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 687–94
41. Nakamura H, Hasegawa S and Tezuka T 2017 *Comb. Flame* **185** 16–27
42. Miller J and Bowman C 1989 *Prog. Energy Combust. Sci* **15** 2287–338
43. Mathieu O and Petersen E 2015 *Comb. Flame* **162** 554–70
44. Dagaut P, Glarborg P and Alzueta M 2008 *Prog. Energy Comb. Sci.* **34** 1–46