

富氧燃烧中 H_2O 对焦炭还原 NO 影响的量子化学研究

王传浩 李诗媛

(北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100080)

摘要 为明确富氧燃烧氛围中 H_2O 对焦炭异相还原 NO 的影响, 基于密度泛函理论和过渡态理论, 选取 Zigzag 型焦炭模型, 对 H_2O 存在下焦炭异相还原 NO 反应的路径和机理进行了探索。结构优化采用 B3LYP-D3/6-31G(d) 方法, 单点能计算采用 B3LYP-D3/def2-TZVP 方法。研究表明, 从反应路径上, 反应气氛中羟基的存在改变了焦炭结构和焦炭表面上原有活性点位的分布, 缩短了 N_2 生成的反应过程。从热力学角度来看, 无羟基的焦炭还原 NO 反应决速步的能垒为 192.66 kJ/mol; 引入羟基之后, 决速步的能垒降低至 102.46 kJ/mol。动力学分析结果也表明, 在 600~1800 K 的温度区间里, 引入羟基后的焦炭还原 NO 反应速率常数更大而活化能更小, 焦炭结构中羟基的存在促进了 NO 的异相还原, 进而说明 H_2O 对焦炭异相还原 NO 存在促进作用。

关键词 高浓度 $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 燃烧; H_2O ; 羟基; NO 异相还原; 密度泛函理论
中图分类号 TQ534.9 **文献标识码** A **文章编号** 0253-231X(2022)11-3083-10

Quantum Chemical Study on the Influential Mechanism of H_2O on NO Heterogeneous Reduction Under Oxy-fuel Combustion

WANG Chuanhao¹ LI Shiyuan²

(University of Science and Technology Beijing, School of Energy and Environmental Engineering, Beijing 100080, Chin)

Abstract In order to obtain the effect of H_2O on NO heterogeneous reduction by biochar during oxy-fuel combustion, based on density functional theory (DFT) and transition state theory (TST), a Zigzag char model was selected to explore the mechanism of NO heterogeneous reduction. Geometric optimizations were carried out at the B3LYP-D3/6-31G(d) level. Energies of optimized geometries were calculated at the B3LYP-D3/def2-TZVP level. The results show that from the reaction path, the presence of hydroxyl will change the original char structure and the distribution of the active sites, thereby shortens the reaction process of N_2 generation. From a thermodynamic point of view, the presence of hydroxyl group reduces the energies barrier of rate-determining steps of NO heterogeneous reaction from 192.66 kJ/mol to 102.446 kJ/mol. Based on the conventional transition state theory, the reaction rate constants of the rate-determining steps of each path in the temperature range of 600~1800 K are calculated. The kinetics study shows that the reaction rate constant of NO heterogeneous reaction after the introduction of hydroxyl group is larger and the activation energy is lower, which proves that the hydroxyl group promotes the reaction of NO heterogeneous reduction, which also shows that H_2O has a certain promotion effect on NO heterogeneous reduction.

Key words oxy-fuel combustion; H_2O ; hydroxyl group; NO heterogeneous reduction; density functional theory

0 引言

碳捕集、利用和封存技术 (CCUS) 被认为是能源领域实现“双碳”目标的重要手段。富氧燃烧技术被认为是最具商业潜力的二氧化碳捕集技术之一^[1,2]。富氧燃烧技术, 也称 O_2/CO_2 燃烧技术, 是

将传统燃烧中的氧化剂空气改为氧气与再循环烟气的混合气, 实现在燃烧过程中捕集 CO_2 的一项技术, 原则上可应用于所有燃烧设备和燃料, 既适用于新建设备也可应用于现有设备的改造。

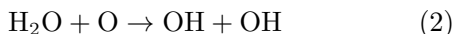
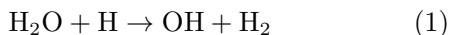
收稿日期: 2022-04-06; 修订日期: 2022-10-24

基金项目: 中央高校基本科研项目 (No.06500168)

作者简介: 王传浩 (1999-), 男, 硕士研究生, 主要从事清洁高效燃烧研究。通信作者: 李诗媛, 教授, lishiyuan@ustb.edu.cn。

与传统空气燃烧相比,富氧燃烧气氛中 CO_2 和 H_2O 的浓度较高,主要来自于再循环烟气,如果使用生物质等高含水量的燃料,还将会进一步提高燃烧烟气中 H_2O 的分压。Li 和 Qing 等^[3,4] 研究表明 H_2O 会使热解后的焦炭上形成更多与芳香结构相连的含氧物质。一些学者通过红外光谱 (FTIR) 分析证明了在含 H_2O 气氛下热解获得的焦炭在 C-OH 特征区波段出现了更强吸收^[5,6]。

此外, H_2O 在高温下热解会生成大量的-H 和-OH 自由基^[7]。He 等^[8] 研究发现,气氛中的 H_2O 能够通过反应 (1)、(2) 消耗大量的-H 和-O 自由基,生成更多的-OH 自由基。Hong^[9] 通过反应分子动力学方法检测发现含 H_2O 气氛中的-OH 含量和 O_2 消耗速率都显著超过了无 H_2O 气氛。可见,富氧燃烧气氛下 H_2O 的存在显著提高了反应气氛中-OH 自由基的含量,这也会增加-OH 自由基吸附在焦炭表面活性点位上形成羟基的概率。



上述研究均表明反应气氛中 H_2O 的存在会导致热解焦炭表面羟基含量的明显提高, Yue 等^[10] 的研究表明,羟基附着在焦炭表面的活性点位上生成的 C(O) 络合物会促使焦炭中芳香结构的断裂,增强焦炭的反应性。Wang 等^[11] 的研究认为 C(O) 分解产生 CO 的同时,焦炭表面会释放出新的活性点位,也促进了 NO 的吸附和还原^[10,12]。因此,对于富氧 (O_2/CO_2) 燃烧,羟基的大量存在势必会影响焦炭异相还原 NO 的反应过程。

随着量子化学在燃烧学中的应用,密度泛函理论成为分析燃烧过程中反应机理的强大工具。Sendt 等^[13] 使用密度泛函理论研究了 O_2 与焦炭的反应机理,张秀霞等^[14,15] 使用密度泛函理论研究了焦炭氮的转化和 NO 的异相还原机理,较好的解释了实验现象。随着近年来富氧燃烧技术的发展,众多学者也利用密度泛函理论研究了反应气氛对焦炭还原 NO 反应的影响。Zhang^[12] 和 Chen^[16] 等研究认为气氛中适量 O_2 的存在可以增加焦炭表面含氧官能团的含量,进而促进 NO 的异相还原。周赛等^[17] 研究认为,气氛中的 CO_2 可以促进 NO 的异相还原,Chen^[18] 研究发现 H_2O 气化产生的还原性气体也能够显著促进 NO 的还原。

由于实验研究难以定量控制单一官能团的数量,且气固反应本身影响因素较复杂,所以针对官能团影响的研究仍比较少见。目前针对 H_2O 在焦炭异相还原 NO 反应过程中作用的研究主要集中

在 H_2O 对反应温度的影响^[19] 和 H_2O 气化产物与 NO 的均相还原等方面^[20],焦炭在 NO 脱除中表现出的优越性能也多被归结为其较大的比表面积和丰富的孔隙结构^[21,22]。

因此,本文基于密度泛函理论和经典过渡态理论,在分子层面上揭示羟基影响焦炭异相还原 NO 反应的机理,进而明确 H_2O 在焦炭异相还原 NO 反应中的影响,为富氧燃烧 NO_x 生成控制技术的研究提供理论支撑。

1 模型选择与理论方法

1.1 焦炭模型

^{13}C 核磁共振光谱 (^{13}C -NMR)、Raman 等表征研究表明焦炭的骨架结构主要由芳香结构联结而成。热解过程中,煤炭等含固体燃料的脂肪烃结构被消除,芳香结构的占比显著上升,最终芳香碳在总碳中的占比可高达 97%^[23,24]。Chen^[25] 使用了不同的焦炭模型进行计算对比,发现七个苯环联结形成的 Zigzag 型焦炭模型 (如图 1 所示),上部边缘的碳原子去氢用于模拟反应过程中的活性点位,其余碳原子加氢饱和,其计算结果与实验数据吻合较好。因此,本研究拟采用图 1 所示的焦炭模型,探究含 H_2O 气氛下焦炭异相还原 NO 的机理。

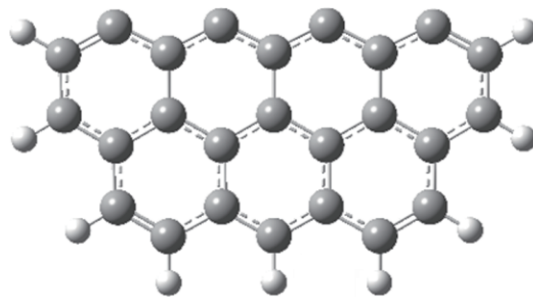


图 1 焦炭模型

Fig. 1 Char model

1.2 理论方法

本研究的量子化学计算均通过 Gaussian09 软件完成^[26]。计算方法与基组的选择决定着计算精度和耗时。研究表明使用 B3LYP/6-31G(d) 方法^[27] 进行焦炭反应的研究可以兼顾计算精度和计算成本,且自旋污染较小^[17,28,29]。考虑到 B3LYP 在描述弱相互作用上的不足,引入了 DFT-D3 的色散校正^[30],采用 B3LYP-D3/6-31G(d) 水平对反应势能面上的各坐标进行结构优化和频率分析,采用精度更高的 B3LYP-D3/def2-TZVP 水平进行单点能的计算。通过计算不同自旋多重度下的结构能量确定电子基态。对每个过渡态结构进行频率分析保证有

且仅有一个虚频, 并通过 IRC(内禀反应坐标) 分析^[31] 保证反应路径的正确性。

利用经典过渡态理论 (TST) 进行反应动力学分析, 反应速率常数计算公式^[32] 为:

$$k^{\text{TST}} = \Gamma \frac{k_{\text{B}} T}{h} \frac{Q_{\text{TS}}}{Q_{\text{A}} Q_{\text{B}}} \exp\left(\frac{-E_{\text{a}}}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, Γ 为量子隧道修正系数; k_{B} 为玻尔兹曼常数, J/K; h 为普朗克常数, J·s; Q_{TS} , Q_{A} , Q_{B} 依次为过渡态 TS 和反应物 A 和反应物 B 的配分函数。

$$\Gamma = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_{\text{m}} c}{k_{\text{B}} T} \right)^2 \quad (4)$$

式中, ν_{m} 为反应路径振动的虚频值, cm^{-1} ; c 为光速, m/s。

2 结果与讨论

计算过程中反应路径上的反应物 (R)、中间体 (IM)、生成物 (P) 及过渡态 (TS) 均经过结构优化和频率分析, 保证所有的反应物、中间体、生成物均不存在虚频, 而所有的过渡态结构均有且只有一个虚频, 并经 IRC 验证了反应路径的正确性。热力学数据使用 Shermo^[33] 软件计算, 所有热力学量均经过了零点能校正 (0.9813)。

2.1 原始焦炭还原 NO 反应的路径

采用图 1 所示焦炭模型研究焦炭异相还原 NO 的可能路径, 路径记为 Path I。图 2 给出了原始焦炭结构还原 NO 反应路径上的各个反应坐标, 并标出了各个反应坐标相关原子间的键长、键角或二面角。图 3 为反应的路径势能面及能量变化, 为了便

于描述, 对图 2 中的相关原子按照元素 + 位置数字的原则进行了标号。

如图 2 所示, NO 在 zigzag 七元环焦炭模型上的吸附存在多种不同的途径。在吸附过程中, 整个反应体系的总能量会发生改变, 释放或吸收的能量为吸附能 ($E_{\text{ads}} = E_{(\text{Adsorbate/substrate})} - [E_{(\text{Adsorbate})} + E_{(\text{substrate})}]$), 吸附能为负值表示吸附放热, 吸附能的绝对值越大, 吸附越稳定。已有的研究表明相对于其他吸附方式而言, NO 更容易以平行吸附的方式吸附在焦炭边缘的 3、5 活性点位上, 形成 IM1 的稳定结构^[12,34], 并释放出 384.40 kJ/mol 的热量。

目前, NO 连续吸附时, 第二个 NO 分子的吸附方式并没有统一的结论。平均局部离子化能 (ALIE) 分析在预测反应点位上有着重要应用, 在分子表面上, ALIE 越小, 说明该处电子束缚越弱, 电子活性越强, 越容易发生亲电及自由基反应^[35,36]。图 4 是 I-IM1 的 ALIE 分析, 蓝色区域表示 ALIE 较小的区域, 青色圆球是 ALIE 的局部极小值。如图 4 所示, 第一个 NO 分子的吸附显著改变了焦炭边缘的电子结构, 靠近 N 原子的活性点位处 ALIE 值最小, 为 8.26 eV, 说明靠近 N 原子的活性点位 C7 是最容易发生第二次 NO 分子吸附的位置。图 5 为 NO 分子吸附所有可能存在的构型及能量对比, 对比吸附过程的放热量, 发现第二个 NO 分子以 N-down 方式吸附时放出的热量远高于 O-down 吸附方式, 并且 N-down 吸附方式下的 Z4 吸附放出热量最大, 是最稳定的吸附方式。综上所述, 在 NO 连续吸附的过程中, 第二个 NO 分子更加倾向以 N-down 的方式吸附在第一次 NO 吸附后形成的 C(N) 络合物近端。

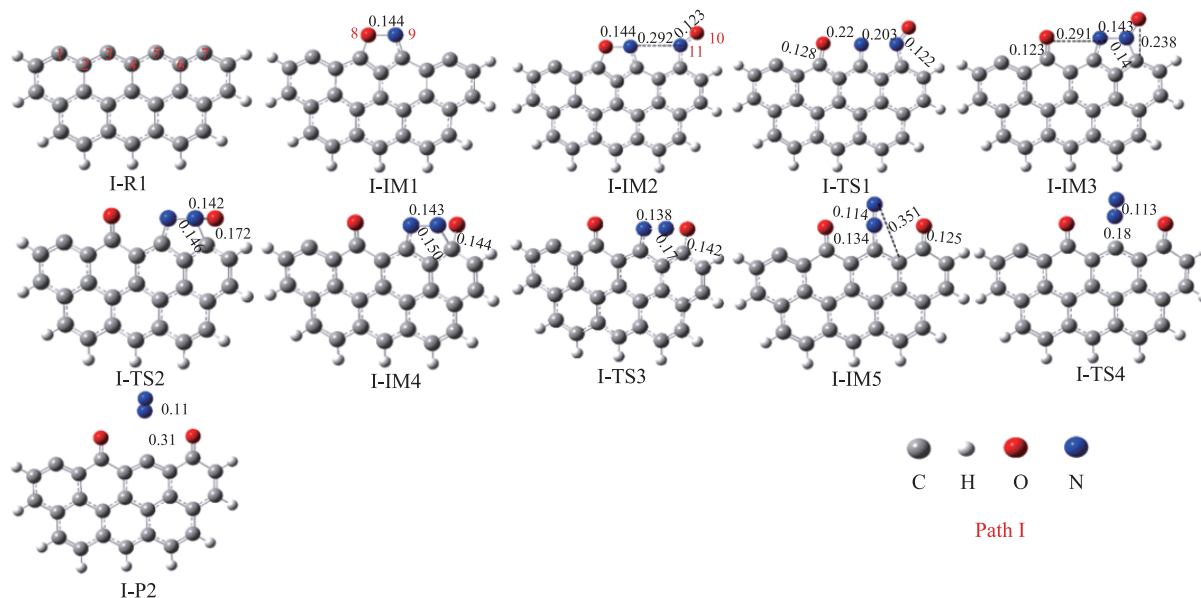


图 2 Path I 反应路径上各坐标结构

Fig. 2 Structures of stagnation points of Path I

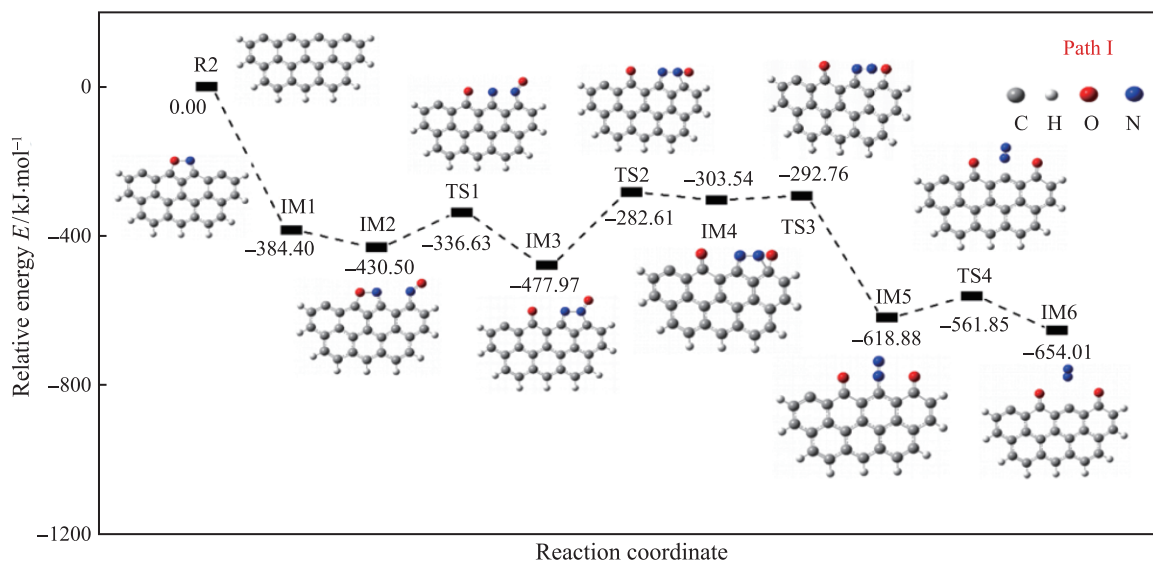


图 3 Path I 反应路径势能面及能量变化

Fig. 3 Reaction potential energy surface of Path I

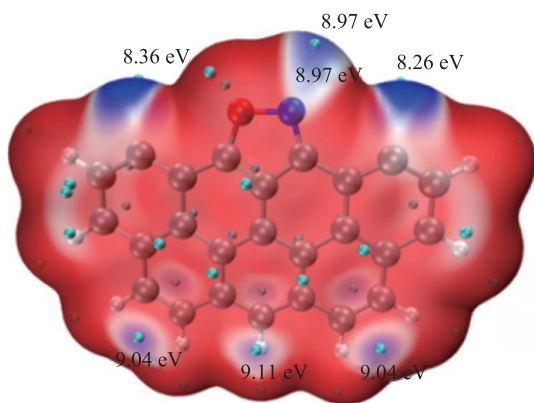


图 4 I-IM1 的 ALIE 分析

Fig. 4 Distribution of ALIE of I-IM1

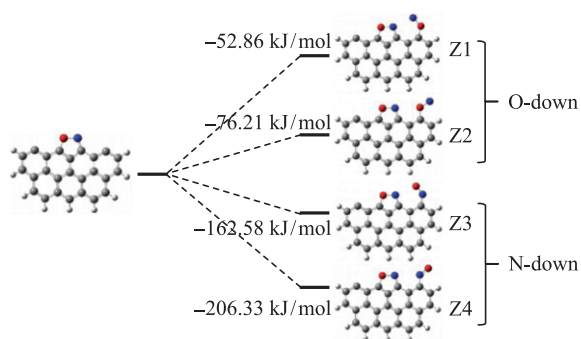


图 5 NO 分子吸附构型及能量对比

Fig. 5 Adsorption configuration and energy of NO on the surface of char

从图 2 可见, N9-O8 键长逐渐增长至断裂 (0.144 nm→0.22 nm→0.291 nm), 而 N9-N11 逐渐靠近 (0.292 nm→0.203 nm→0.143 nm), 形成 N9-N11 共价键, 形成 IM3 稳定结构, 这与 Andrea 的

研究^[37]中提到的稳定结构一致, 这个过程需要克服 93.87 kJ/mol 的能垒, 同时放出 47.47 kJ/mol 的热量。接下来 IM3 向 IM4 的转变是氧原子的迁移过程与 N11-C7 键的削弱过程, O10 逐渐向 C7 靠近 (0.238 nm→0.172 nm→0.144 nm), 形成 C7-O10 共价键, 而 N11 逐渐远离 C7 (0.14 nm→0.146 nm→0.15 nm), 也表明 N11-C7 键存在断裂的趋势, 整个过程需要克服 195.36 kJ/mol 的能垒, 并吸收 174.43 kJ/mol 的热量。IM4 到 IM5 的过程是 N11-C7 键断裂与 N9-N11 进一步聚结形成 N₂ 的过程, 该过程中 N11 与 C7 间的共价键进一步被削弱至断裂 (0.15 nm→0.17 nm→0.351 nm), 而 N9-N10 间的共价键进一步的被加强 (0.143 nm→0.138 nm→0.114 nm), 该过程需要克服 10.78 kJ/mol 的能垒, 同时放出 315.34 kJ/mol 的热量。最后 C5-N9 共价键断裂, N9-N11 进一步聚结, N₂ 克服 57.03 kJ/mol 的能垒, 在焦炭表面上的解吸形成产物 P1, 该过程需要同时放出 35.13 kJ/mol 的热量。

综上所述, Path1 所对应的总反应可写为 R1+2NO→P1+N₂。整个反应为放热反应, 共放出 654.01 kJ/mol 的热量, 反应路径的最高能垒为 195.36 kJ/mol, 对应的决速步为 IM3→TS2→IM4。

2.2 含 H₂O 气氛下焦炭还原 NO 反应的路径

含 H₂O 气氛下-OH 自由基的含量远超过传统燃烧, 进而影响了焦炭表面羟基的分布。此外, 气氛中的-OH 附着在焦炭表面活性点位上生成的 C(O) 络合物, 会促使焦炭中芳香结构的断裂, 并且 C(O) 分解产生 CO 的同时还会释放出新的活性点位^[10,12]。因此, 本节将对-OH 改变焦炭芳香结构

的机理以及焦炭吸附气氛中-OH 自由基后异相还原 NO 的路径进行研究。

2.2.1 -OH 对原始焦炭结构的影响

本小节对-OH 改变焦炭芳香结构的机理进行研究, 路径记为 Path II。图 6 给出了含-OH 焦炭反应势能面上各个坐标的结构及键长数据, 图 7 为 Path II 反应路径势能面及能量变化。

图 8 为-OH 自由基吸附在焦炭表面上所有可

能存在的构型及能量对比, 其中 Z4 吸附方式放出 337.95 kJ 的热量, 形成最稳定的结构 IM1, 可以为后续的反应提供热量。-OH 吸附在焦炭表面之后, 二面角 $\angle \text{H10-O9-C7-C6}$ 逐渐增大, 经过 TS1 形成稳定的中间体 IM2, 该过程跨越 26.85 kJ 的能垒, 并吸收 10.13 kJ 的热量。IM2 $\rightarrow$ IM3 是 H10 原子的迁移过程, 在这个过程中 H10 逐渐离开 O9(0.097 nm $\rightarrow$ 0.139 nm $\rightarrow$ 0.265 nm) 靠近 C8

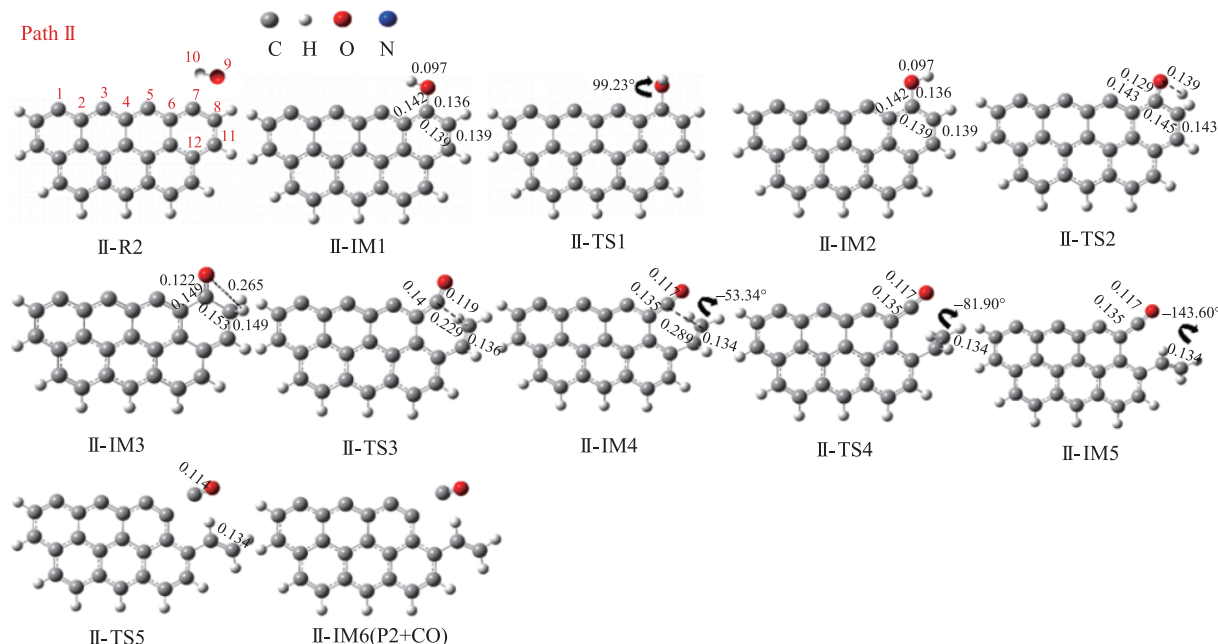


图 6 Path II 反应路径上各坐标结构

Fig. 6 Structures of stagnation points of Path II

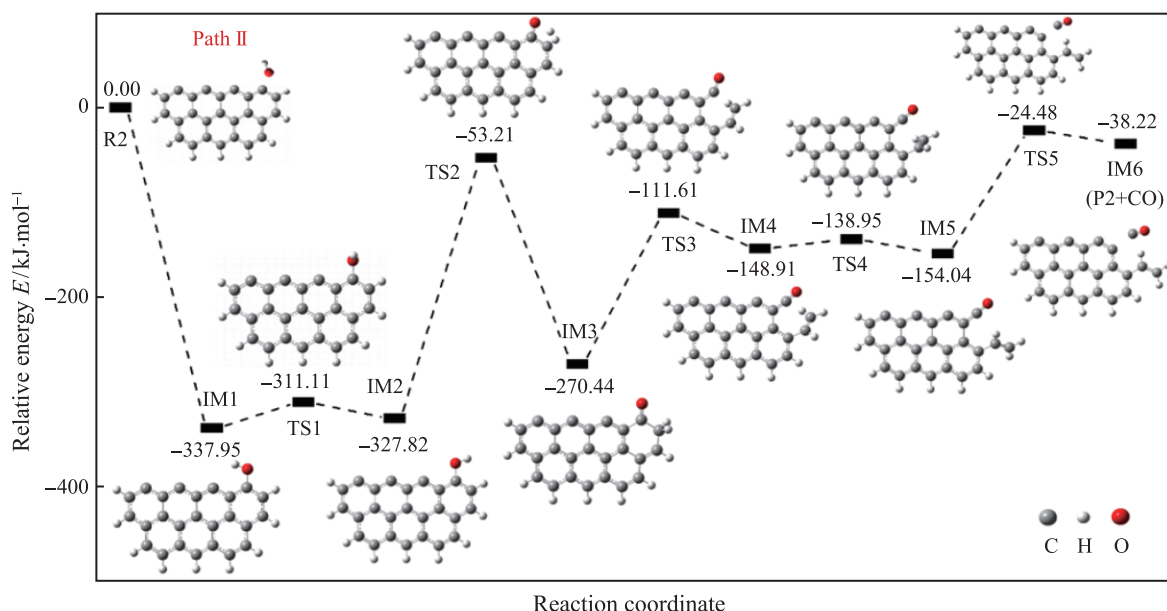


图 7 Path II 反应路径势能面及能量变化

Fig. 7 Reaction potential energy surface of Path II

形成 C8-H10 共价键, C7-O9 键的距离逐渐减小 (0.136 nm→0.129 nm→0.122 nm) 形成羰基, 这个过程需要克服 274.61 kJ/mol 的能垒, 同时吸收 57.38 kJ/mol 的热量, 此外, 该过程还伴随着 C7-C8 键的逐渐削弱 (0.139 nm→0.145 nm→1.53 nm), 说明 C7-C8 键存在断裂的趋势。随后的 IM3→IM4 的过程是碳环的开环过程, 该过程中 C7-C8 键被进一步的削弱 (0.153 nm→0.229 nm→0.289 nm), 直到断裂, C8-C11 键则被加强 (0.149 nm→0.136 nm→0.134 nm), 由单键变为双键, 形成乙烯基结构, 该过程需要克服 158.83 kJ/mol 的能垒, 同时吸收 121.53 kJ/mol 的热量。IM4→IM5 是乙烯基结构的转动, C7、C8、C11 和 C12 构成的二面角发生转动 ($-53.34^\circ \rightarrow -81.90^\circ \rightarrow -143.60^\circ$), 导致乙烯基结构进一步转向纸面内, 该过程并没有涉及到断键和成键的过程, 故仅需要克服 9.96 kJ/mol 的能垒, 并释放出 5.13 kJ/mol 的热量。最后是 CO 的脱附过程, C6-C7 共价键逐渐被削弱至断裂, C7-O9 共价键被进一步增强, IM5 克服 129.56 kJ/mol 的能垒, 释放出 CO, 形成 P2 平面结构, 该过程需要吸收 115.82 kJ/mol 的热量。

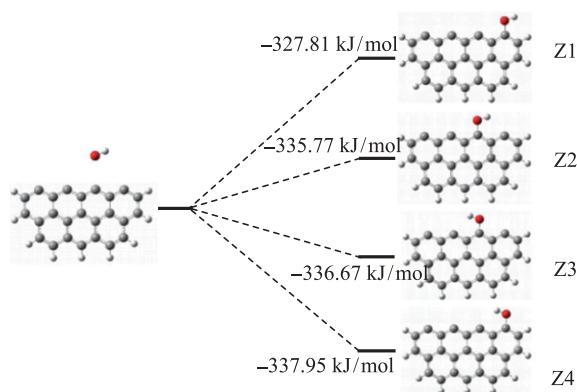


图 8 -OH 自由基吸附构型及能量对比

Fig. 8 Adsorption configuration and energy of -OH on the surface of char

综上, 羟基引入后, 会诱使焦炭发生开环反应, 结构变化使焦炭释放出 CO 并改变了焦炭表面活性点位的分布, 进而影响后续的 NO 吸附。Path II 过程的总包反应式为 $R2 + -OH \rightarrow CO + P2$, 整个过程为放热反应, 放出 38.22 kJ/mol 的热量, 对应的决速步为 H 原子的迁移过程 $IM2 \rightarrow TS2 \rightarrow IM3$, 能垒为 274.61 kJ/mol。

2.2.2 开环后的焦炭还原 NO 的路径

由 Path II 可知, 焦炭在被羟基修饰以后会发生一系列的结构变化, 本节将利用结构改变后的焦炭进行 NO 异相还原的机理研究, 根据反应产物的

不同将路径分为 Path III 和 Path IV。图 9 为 Path III、Path IV 反应路径上各坐标结构, 图 10 为 Path III、Path IV 反应路径势能面及能量变化。

由图 9 可见, NO 首先以平行吸附的方式吸附到 P2 边缘上, 形成 IM1 结构, 此过程无需跨越能垒, 并释放出 173.87 kJ/mol 的热量, 可以为后续反应提供所需的能量。由于 -OH 改变了焦炭表面结构, 导致焦炭表面上活性点位的分布发生了变化, 所以第二个 NO 分子的吸附过程与不含 -OH 自由基时的吸附略有不同。在第二个 NO 分子吸附的过程中, N9-O10 键被削弱 (0.115 nm→0.155 nm) 直至断裂, 同时, 第一个 NO 分子的键长 N8-O7 也开始增加 (0.144 nm→0.191 nm→0.285 nm), N8 与 N9 的距离缩短 (0.204 nm→0.123 nm), 逐渐成键, 形成 N-N 聚合物, 有形成 N₂ 分子的趋势, O10 吸附在 C6 上, 形成羰基结构。相比于 Path1 中第二个 NO 分子先吸附, 随后 N 原子再聚合, Path3/4 中第二个 NO 分子吸附和 N 原子的聚合同时发生, 从而缩短了 N₂ 形成的路径。同时, 该过程需要克服 91.77 kJ/mol 的能垒, 并放出 397.66 kJ/mol 的热量。反应路径从中间体 IM2 之后分为两支, 分别对应不同的反应产物。

N₂O 的脱附对应反应势能面中的蓝色路径 Path IV。N₂O 只需要一步基元反应 $IM2 \rightarrow TS4 \rightarrow P4$ 即可完成脱附过程, IM2 中的 N8-C5 键与 O10-C6 键均被逐渐削弱 (0.139 nm→0.224 nm→0.326 nm; 0.132 nm→0.237 nm→0.309 nm) 至断裂, N8-N9 和 N9-O10 键被加强 (0.123 nm→0.115 nm→0.113 nm; 0.155 nm→0.121 nm→0.119 nm) 形成独立的 N₂O 从焦炭边缘上脱落, 该基元反应需要克服 327.15 kJ/mol 的能垒, 并吸收 321.57 kJ/mol 的热量。

Path III 和 Path IV 的总反应分别可写为 $P2 + 2NO \rightarrow N_2 + P3$ 和 $P2 + 2NO \rightarrow N_2O + P4$, 两个过程均为放热反应, 分别放出 608.23 kJ/mol 和 249.96 kJ/mol 的热量。Path III 路径中最高能垒为 N₂ 在焦炭表面脱附过程的基元反应 $IM3 \rightarrow TS3 \rightarrow P3$, 需要克服的能垒为 100.59 kJ/mol, 此外, 第二个 NO 分子在焦炭边缘吸附的基元反应 $IM1 \rightarrow TS1 \rightarrow IM2$ 的能垒也较高, 为 91.77 kJ/mol, 在计算热力学和动力学参数时也应该一并考虑。Path IV 路径中最高能垒为 N₂O 从焦炭边缘解吸的基元反应 $IM2 \rightarrow TS4 \rightarrow P4$, 需要克服的能垒为 327.15 kJ/mol。通过产物能量可以看出, 产物 P3 的能量相对于 P4 更低, 说明 Path III 的产物更加稳定, 另外, 反应的能垒也显示, 反应 Path III 需要克服的能垒更低, 即相对于 Path IV, Path III 更加容易发生。

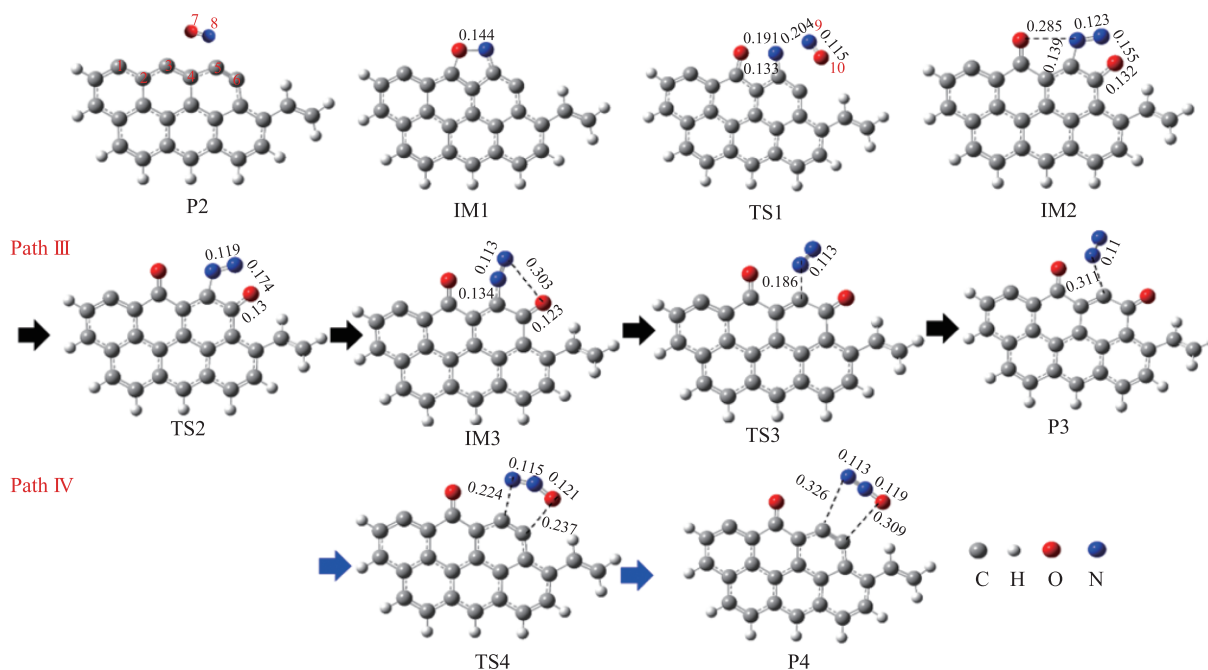


图 9 Path III、IV 反应路径上各坐标结构
Fig. 9 Structures of stagnation points of Path III、IV

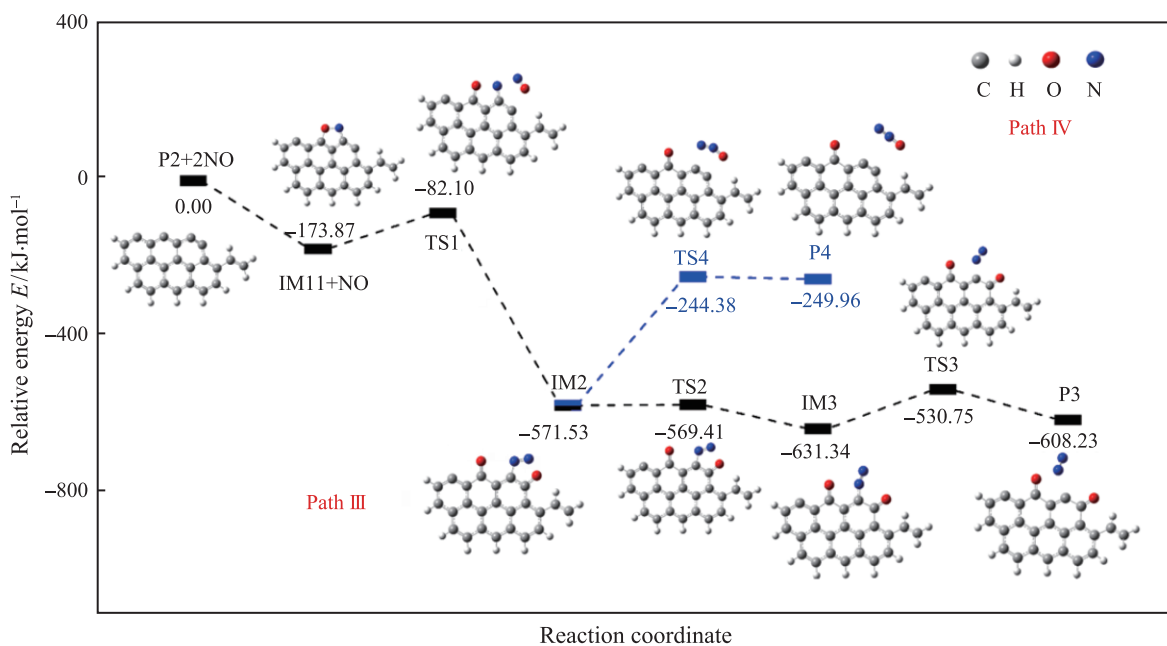


图 10 Path III、IV 反应路径势能面及能量变化
Fig. 10 Reaction potential energy surface of Path III、IV

3 反应动力学分析

为了进一步理解反应机理及反应发生的难易程度, 使用了经典过渡态理论对上述四个路径上的决速步及重要的基元反应在 600~1800 K 温度区间下的反应速率常数进行计算, 拟合得到的反应动力学参数见表 2 所示。图 11 为经典过渡态理论得到的

反应速率常数。

根据图 11 可以看出, 所有反应的反应速率常数均随着温度的升高而增大, 表明所有的反应均随着温度的升高被促进。值得注意的是, Path III 中分别对应第二个 NO 分子的吸附和 N_2 的脱附的两基元反应 $\text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{IM2}$ 和 $\text{IM3} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{P3}$ 受温度影响的敏感程度不同, N_2 脱附所对应的基元

反应 $\text{IM3} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{P3}$ 对温度更加敏感, 随着温度的升高, 其反应速率增大的更加显著, 导致两基元反应的反应速率曲线在 1200°C 左右时出现交汇, 意味着此时 Path III 的决速步将出现变化, 随着温度超过 1200°C , Path III 的决速步将由 N_2 脱附过程转变为第二个 NO 分子吸附过程。但是, 无论 Path III 的决速步是哪一个基元反应, 其反应速率常数均大于不含羟基的焦炭还原 NO 的反应路径 Path I, 根据表 2 中的活化能数据来看, Path III 中两个基元反应的活化能也均小于 Path I, 上述分析均证明了当反应气氛中存在 H_2O 而使焦炭带上羟基使焦炭结构发生变化以后, NO 的异相还原反应被大大促进。Zhou^[38] 和 Chen^[18] 等的实验结论也表明, H_2O 的加入可以改变气氛中的自由基分布和焦炭结构, 增强焦炭表面对 NO 的吸附能力, 从而促进焦炭和 NO 的异相还原, 计算结果与实验结论吻合良好。

表 1 拟合得到的动力学参数

Table 1 Fitted kinetic parameters of Arrhenius expressions

Path	Reaction	A/s^{-1}	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
I	$\text{IM3} \rightarrow \text{TS2} \rightarrow \text{IM4}$	2.34×10^{13}	197.21
II	$\text{IM2} \rightarrow \text{TS2} \rightarrow \text{IM3}$	1.77×10^{13}	271.42
III	$\text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{IM2}$	1.23×10^{13}	89.21
	$\text{IM3} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{P3}$	6.13×10^{13}	109.12
IV	$\text{IM2} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{P4}$	2.48×10^{14}	345.09

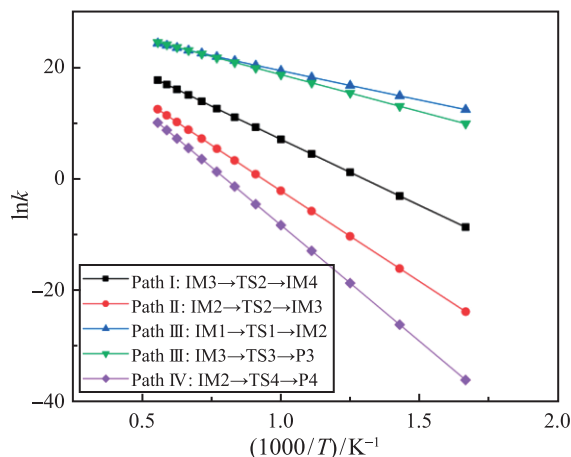


图 11 经典过渡态理论得到的反应速率常数

Fig. 11 Rate constant k calculated from cTST

此外, 与 Path IV 相比, 整个温度区间 Path III 决速步的反应速率常数更大, 活化能更小, 说明当含羟基的焦炭异相还原 NO 时, 更加倾向于通过 Path III 释放出 N_2 而不是通过 Path IV 释放出 N_2O 。

4 结 论

富氧燃烧气氛中的高浓度 H_2O 会显著影响燃烧气氛中的 $-\text{OH}$ 自由基分布, 进而影响焦炭结构及表面含氧官能团的分布, 本文利用量子化学手段对比研究了 $-\text{OH}$ 对焦炭结构的改变以及后续焦炭异相还原 NO 反应的机理。通过分析, 得到以下结论:

1) 原始焦炭模型连续吸附 NO 时, 第一个 NO 分子以平行吸附的方式吸附在焦炭边缘, 而第二个 NO 分子存在不同的吸附可能性, 综合 ALIE 分析及吸附能的计算结果, 第二个 NO 分子更加倾向于吸附在第一个 NO 分子吸附后形成的 $\text{C}(\text{N})$ 络合物近端, 此时放热最大, 形成的结构稳定性最强。

2) Path II 证明, 羟基会诱使焦炭结构发生开环反应。 $-\text{OH}$ 吸附在焦炭表面上形成的 $\text{C}(\text{O})$ 络合物分解释放出 CO , 破坏了焦炭的芳香结构, 改变了活性点位的分布, 缩短了后续 N_2 的生成路径。

3) 在 $-\text{OH}$ 的诱使下, 焦炭的结构发生变化, 后续 NO 的异相还原过程可能存在 Path III、IV 两条不同的路径, 分别对应不同的产物, 从反应发生需要克服的能垒及产物的稳定性上来看, Path III 更加容易发生, 也即反应更加倾向于释放出 N_2 而非 N_2O 。

4) 反应动力学分析表明, 当焦炭吸附羟基发生了开环结构变化后, 其异相还原 NO 的反应决速步能垒会显著下降, 反应速率显著提高, 说明羟基的存在促进了焦炭异相还原 NO 反应, 由于 H_2O 可以显著提高焦炭表面羟基的含量, 所以上述研究可以说明, 富氧燃烧气氛中的高浓度 H_2O 的存在, 在一定程度上促进了焦炭对于 NO 的异相还原反应。

参 考 文 献

- [1] Toftgaard M B, Brix J, Jensen P A, et al. Oxy-fuel Combustion of Solid Fuels. Prog Energy Combust Sci [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(5): 581–625
- [2] 张卫东, 张栋, 田克忠. 碳捕集与封存技术的现状与未来 [J]. 中外能源, 2009, 14(11): 7–14
ZHANG Weidong, ZHANG Dong, TIAN Kezhong. Carbon Capture and Sequestration Technology [J]. Sino-Global Energy, 2009, 14(11): 7–14
- [3] LI Tingting, ZHANG Lei, DONG Li, et al. Effects of Gasification Atmosphere and Temperature on Char Structural Evolution During the Gasification of Collie Sub-bituminous Coal [J]. Fuel Guildford, 2014, 117(part B): 1190–1195
- [4] QING Mengxia, SU Sheng, GAO Jian, et al. Effects of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ on the Characteristics of Chars Prepared in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ Atmospheres [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 173: 262–269
- [5] YUE Shuang, WANG Chunbo, HUANG Yulin, et al. The

- Role of H_2O in Structural Nitrogen Migration During Coal Devolatilization under Oxy-steam Combustion Conditions [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 225: 107040
- [6] Xu Jun, Su Sheng, Sun Zhijun, et al. Effects of team and CO_2 on the Characteristics of Chars During Devolatilization in Oxy-steam Combustion Process [J]. *Applied Energy*, 2016, 182: 20–28
- [7] WANG Zhuozhi, ZHAO Yaying, SUN Rui, et al. Effect of Reaction Conditions on the Evolution of Surface Functional Groups in $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Combustion Process of Demineralized Coal Char [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 195: 106144
- [8] HE Yizhuo, Zou Chun, Song Yu, et al. Experimental and Numerical Study of the Effect of High Steam Concentration on the Oxidation of Methane and Ammonia During Oxy-Steam Combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6799–6807
- [9] HONG Dikun, LI Zehua, SI Ting, et al. A study of the Effect of H_2O on Char Oxidation During $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Combustion using Reactive Dynamic Simulation [J]. *Fuel*, 2020, 280: 118713
- [10] YUE Shuang, WANG Chunbo, XU Ziyang, et al. The Role of H_2O in NO Formation and Reduction During Oxy-steam Combustion of Bituminous Coal Char [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 237: 111883
- [11] WANG Zhuozhi, ZHAO Yaying, SUN Rui, et al. Effect of Reaction Conditions on the Evolution of Surface Functional Groups in $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Combustion Process of Demineralized Coal Char [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 195: 106144
- [12] ZHANG Hai, JIANG Xiumin, LIU Jiaxun, et al. Application of Density Functional Theory to the Nitric Oxide Heterogeneous Reduction Mechanism in the Presence of Hydroxyl and Carbonyl Groups [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 83: 167–176
- [13] Sendt K, Haynes B S. Density Functional Study of the Reaction of O_2 with a Single Site on the Zigzag Edge of Graphene [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 1851–1858
- [14] 张秀霞. 焦炭燃烧过程中氮转化机理与低 NO_x 燃烧技术的开发 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012
ZHANG Xiuxia. Nitrogen Conversion Mechanism during Char Combustion and Development of Low NO_x Technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012
- [15] 朱恒毅. 煤燃烧过程中氮转化机理的量子化学研究 [D]. 北京: 华北电力大学 (北京), 2016
ZHU Hengyi. Quantum Chemistry Research on Nitrogen Conversion Mechanism During the Combustion Process of Coal [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016
- [16] CHEN Ping, GU Mingyan, WANG Dongfang, et al. Experimental and Density Functional Theory Study of the Influence Mechanism of Oxygen on NO Heterogeneous Reduction in Deep Air-staged Combustion [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 223: 127–141
- [17] 周赛, 刘虎, 于鹏飞, 等. 基于密度泛函理论的 CO_2 对 NO 异相还原影响的机理研究. [J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(9): 1231–1238
ZHOU Sai, LIU Hu, YU Pengfei. Study on the Influential Mechanism of CO_2 on NO Heterogeneous Reduction Based on Density Functional Theory [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, 49(9): 1231–1238
- [18] CHEN Yifeng, SU Sheng, ZHANG Chunxiu, et al. Experimental and DFT Research on Role of Sodium in NO Reduction on Char Surface under $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ Atmosphere [J]. *Fuel*, 2021, 302: 121105
- [19] LI Yupeng, SUN Rui, WU Jiangquan, et al. Effect of H_2O on Char-nitrogen Conversion During Char- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Combustion under High-temperature Entrained Flow Conditions [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 207: 391–405
- [20] SUN Zhijun, XU Jun, SU Sheng, et al. Formation and Reduction of NO from the Oxidation of NH_3/CH_4 with High Concentration of H_2O [J]. *Fuel*, 2019, 247: 19–25
- [21] ZHANG Cunman, GENG Zhen, CAI Mei, et al. Microstructure Regulation of Super Activated Carbon from Biomass Source Corncob with Enhanced Hydrogen Uptake [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(22): 9243–9250
- [22] WANG Xuebin, SI Jipeng, TAN Houzhang, et al. Kinetics Investigation on the Reduction of NO Using Straw Char Based on Physicochemical Characterization [J]. *Biore-source Technology*, 2011, 102(16): 7401–7406
- [23] Munira S, Dynes J J, Islam M, et al. Relative Proportions of Organic Carbon Functional Groups in Biochars as Influenced by Spectral Data Collection and Processing [J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131023
- [24] Mafu LD, Neomagus H, Everson R C, et al. Chemical and Structural Characterization of Char Development During Lignocellulosic Biomass Pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 941–948
- [25] NING C, YANG R T. Ab Initio Molecular Orbital Calculation on Graphite: Selection of Molecular System and Model Chemistry [J]. *Carbon*, 1998, 36(7/8): 1061–1070
- [26] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, SCUSE-RIA G E. Gaussian 09 Rev. D. 01 [M]. Wallingford, CT, 2009
- [27] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(1-3): 247–257
- [28] Sendt K, Haynes B S. Density Functional Study of the Chemisorption of O_2 on the Zig-zag Surface of Graphite [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 143(4): 629–643
- [29] Montoya A, Truong T N, Sarofim A F. Application of Density Functional Theory to the Study of the Reaction of NO with Char-Bound Nitrogen during Combustion [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(36): 8409–8417
- [30] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104
- [31] Gonzalez C, Schlegel H B. Reaction-Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94: 5523–5527
- [32] ZHANG Hai, LIU Jiaxun, SHEN Jun, et al. Thermodynamic and Kinetic Evaluation of the Reaction Between NO (Nitric Oxide) and Char (N) (Char Bound Nitrogen) in Coal Combustion [J]. *Energy*, 2015, 82: 312–321
- [33] LU Tian, CHEN Qinxue. Shermo: a General Code for Calculating Molecular Thermochemistry Properties [J].

- Computational and Theoretical Chemistry, 2021, 1200: 113249
- [34] ZHANG Xiuxia, XIE Miao, WU Huixi, et al. DFT Study of the Effect of Ca on NO Heterogeneous Reduction by Char [J]. Fuel, 2020, 265(8): 116995
- [35] SHUANG Y A, Cw A, Zx A, et al. A Theoretical Exploration of the Effect and Mechanism of CO on NO₂ Heterogeneous Reduction over Carbonaceous Surfaces [J]. Fuel, 2021, 290: 120102
- [36] Lu Tian, Chen Feiwu. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580–592
- [37] Oyarzún A M, Radovic L R, Kyotani T. An Update on the Mechanism of the Graphene–NO Reaction [J]. Carbon, 2015, 86: 58–68
- [38] ZHOU Hao, LI Yuan, LI Ning, et al. Experimental Study of the NO and N₂O Emissions During Devolatilization and Char Combustion of a Single Biomass Particle in O₂/N₂ and O₂/H₂O under Low Temperature Condition [J]. Fuel, 2017, 206: 162–170