

氨燃烧过程中 H_2NO 中间体演化对氮氧化物 NO_x 生成的影响

董脉帆¹, 冯乐乐^{1*}, SAEIDEH Babae²

(1. 中国矿业大学安全工程学院, 江苏省 徐州市 221116;
2. 威特沃特斯兰德大学化学和冶金工程学院, 南非 约翰内斯堡 2000)

Influence of H_2NO Intermediate Evolution on Nitrogen Oxides NO_x Generation During Ammonia Combustion Process

DONG Maifan¹, FENG Lele^{1*}, SAEIDEH Babae²

(1. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, China;
2. Department of Chemical and Metallurgical Engineering, University of the Witwatersrand, Johannesburg 2000, South Africa)

ABSTRACT: Ammonia(NH_3) is a type of carbon-free and hydrogen-rich fuel, which can achieve zero-carbon emission during combustion. However, the N contained in ammonia may be oxidized to form nitrogen oxide pollutants(NO_x), causing atmospheric environmental pollution. Therefore, based on quantum chemical calculation, the evolution process of H_2NO intermediate during ammonia combustion is studied at the microscopic level, and the impact on NO_x generation is analyzed. The theoretical calculation results indicate that the H_2NO is an important intermediate for the generation of NO , which is generated through the decomposition elementary reaction of nitrogen oxides with an activation energy of 93.53 kJ/mol. The dehydrogenation product of H_2NO , HNO, is a key intermediate for the generation of NO_2 , which is generated through the oxidation elementary reaction of nitrogen oxides with an activation energy of 43.73 kJ/mol. From the perspective of quantum chemistry, high temperature conditions increase the activation energy and the Gibbs free energy of the NO and NO_2 generation reaction, while high pressure conditions barely have effect on it during the ammonia combustion process. This study can provide theoretical reference for reducing NO_x generation during ammonia combustion.

KEY WORDS: NH_3 ; nitrogen oxide pollutants; quantum chemistry calculation; high temperature; high pressure

摘要: 氨(NH_3)是一种无碳富氢的燃料, 可以实现燃烧过程中零碳排放。然而, 氨中含有的 N 可能会被氧化生成氮氧化物污染物(NO_x), 造成大气环境污染。为此, 基于量子化学计算, 该文从微观层面研究氨燃料燃烧过程中 H_2NO 中间体的演化过程, 并分析其对 NO_x 生成的影响。理论计算结果表明, H_2NO 是 NO 生成的重要中间体, 通过氮氧化物分解基元反应生成 NO , 其活化能为 93.53 kJ/mol; 而 H_2NO 的脱氢产物 HNO 则是 NO_2 生成的关键中间体, 通过氮氧化物氧化基元反应促成 NO_2 的生成, 其活化能为 43.73 kJ/mol。从量子化学角度来看, 在氨燃烧过程中高温条件均使 NO 和 NO_2 生成反应的活化能和吉布斯自由能变不同程度地升高, 而高压条件对其几乎没有产生影响。该研究可为降低氨燃烧过程中 NO_x 生成提供一定理论参考。

关键词: 氨; 氮氧化物; 量子化学计算; 高温; 高压

0 引言

中国在第 75 届联合国大会上提出“2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和”的战略目标, 实现“双碳”目标的途径之一是逐渐通过可再生能源替代传统的化石燃料, 比如煤炭、天然气^[1-3]。氨(NH_3)被认为是一种无碳富氢的燃料, 具有高体积能量密度、易储存运输、高安全性等特点^[4-5], 且被国际能源署认定为可再生能源^[6]。因此, 氨燃烧是一种具有前景的清洁燃烧技术, 可以实现燃烧过程中“零碳排放”的目标。

氨燃烧受限于氨本身理化性质, 导致燃烧过程

基金项目: 国家自然科学基金(青年科学基金项目)(52106189); 江苏省“双创博士”项目(JSSCBS20211196); 武汉科技大学煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室基金项目(WKDM202302)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (Young Scientific Program) (52106189); “Shuangchuang Doctor” Project of Jiangsu Province (JSSCBS202131196); Fund from Key Laboratory of Hubei Province for Coal Conversion and New Carbon Materials (Wuhan University of Science and Technology) (WKDM202302)。

中其火焰传播速度低、点火能量高、反应活性差和氮氧化物(NO_x)排放高^[7-9]。为此,研究者提出氨掺烧其他高反应性燃料,如煤、氢气、甲烷等^[10-12],或强化热质传递的手段去改善氨燃烧过程中 NO_x 排放特性^[13-16]。Zhang 等^[10]通过计算流体力学(computational fluid dynamics, CFD)数值模型方法,研究了煤中掺氨比对 NO_x 排放的影响,发现当掺氨比为 10%时,燃烧剧烈,出口处的 NO 浓度达到最大值;当掺氨比超过 10%时,由于下游处未反应 NH_3 的脱氮作用,NO 浓度明显下降。Rocha 等^[11]建立了 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 的化学动力模型,并通过 Cantera 软件预测了 NO_x 的排放规律,研究发现当 H_2 的摩尔分数比从 0 增加到 0.8 时, NO_x 浓度增加;当 H_2 的摩尔分数比从 0.8 增加到 1 时,由于混合燃料中 NH_3 含量较少, NO_x 浓度减小。Valera-Medina 等^[12]基于旋流燃烧器,测定了 NH_3/CH_4 混合物在不同当量比下气体的排放特性,发现当量比大于 1.1 时,CO 排放浓度高达 $900 \text{ mL}/\text{m}^3$,而 NO_x 排放浓度低于 $30 \text{ mL}/\text{m}^3$ 。除了掺烧高反应性燃料外,调整燃烧器的温度和压力也可以优化氨燃烧的排放特性。Choi 等^[13]在逆流非预混燃烧实验台上测试不同空气温度对 NH_3/air 火焰结构的影响,研究表明,空气温度的升高有利于提高火焰最高温度,从而降低了 N_2O 和 NO_2 的排放,但 NO 排放增多。Chen 等^[14]基于同轴非预混燃烧器,研究了煤/ NH_3 混合物的初始温度对燃烧特性的影响,发现初始温度越高,火焰温度也就越高,促进了化学反应和传热传质性能,从而有利于减少 NO_x 的排放。Pugh 等^[15]使用湍流式旋流燃烧器研究了 $0.11\sim 0.18 \text{ MPa}$ 压力范围下预混 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰的变化规律,指出随着压力的升高, NO_x 排放量会明显下降,且若进一步增加压力值可继续降低 NO_x 的排放浓度。Xiao 等^[16]针对 NH_3/CH_4 混合物,通过化学动力学模型的建立模拟了其 NO 的排放特性,发现了在 $400\sim 800 \text{ K}$ 温度和 $0.10\sim 2.02 \text{ MPa}$ 压力下,NO 的生成量会随着温度的增加逐渐增大,但随着压力的增大基本不发生变化。

为进一步分析 NO_x 的生成机理, Ishihara 等^[17]使用 Chemkin 模拟软件研究了煤/ NH_3 燃烧中 NO 的生成路径,发现在 80%氨的掺混比例下, NH_3 分解后可通过与 NH_2 和 NH 基团反应直接生成 N_2 ,而无需经过生成 NO 再生成 N_2 这个反应步骤,从而有效减少了 NO 的生成。周上坤等^[18]指出,在氨燃

烧过程中压力的升高一方面会促进三体反应大量消耗 O/H 自由基,另一方面会提升 NH_2 聚合反应的反应,从而减少 NO 的大量生成。Song 等^[19]认为高压条件($>3 \text{ MPa}$)下氨氧自由基 H_2NO 是 NH_3 氧化过程中的关键中间产物,其反应路径为 $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{NO} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ 。殷阁媛等^[20]研究了在常压和 $800\sim 1250 \text{ K}$ 温度下 $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ 混燃中 NO 的生成路径,发现 NO 的生成与 NH_2 、 NH 、 HNO 、 H 、 OH 等自由基的摩尔分数密切相关,且不同温度下这些自由基的摩尔数均不同。陈萍等^[21]采用量子化学方法研究了煤/氨混烧中 N 的氧化机理,发现 NH 首先通过吸附于煤焦表面,随后经历异相氧化阶段,从而逐渐生成 NO 和 NO_2 ,并且不同温度下 NO 的生成速率高于 NO_2 。

综上,大多数研究关注掺氨燃烧过程,这是因为掺氨燃烧不仅有助于降低氮氧化物的排放,还可以改善燃烧过程中火焰的稳定性和燃烧特性,具有很强的推广应用价值。然而,在研究氨转化为氮氧化物的生成机理时,需要考虑其他燃料对其生成的影响,导致研究过程相对复杂,容易忽略一些关键因素。与之相反,研究纯氨燃烧过程中氮氧化物的生成机理可以避免上述问题,通过从源头上清晰地追溯氨中 N 原子形成 NO_x 的具体过程,能够深入地探究氮氧化物具体的生成路径。因此,本文基于纯氨燃烧,使用量子化学手段从微观层面研究氨燃料燃烧过程中 NO_x 生成路径。基于中间产物 H_2NO ,分别研究 NO 生成反应和 NO_2 生成反应的活化能及吉布斯自由能的变化规律。在优选的 NO 和 NO_2 生成路径的基础上,分析高温高压条件对其生成的影响,探讨温度对 NO 和 NO_2 生成反应的反应速率的作用,以期降低氨燃烧过程中 NO_x 生成提供理论参考。

1 氨氧燃烧模型与模拟方法

1.1 计算方法

本文利用 GaussView 软件构建相关分子模型, Gaussian 软件进行相关分子结构的优化和频率计算。密度泛函理论中的 M06-2X 方法可以有效描述反应过程中各原子之间的弱相互作用力,具有计算精度高,计算速度快等优势^[22]。6-31(d,p)基组是一种常用的计算基组,包含 6 个原子轨道和 31 个高斯函数,具有广泛的适用性和高效的计算性能,可适应氨气在氧气氛围下的燃烧场景。因此,本文的

反应物、过渡态物、中间产物和生成物的结构计算中采用 M06-2X 方法和 6-31(d,p) 基组^[23-24]。计算过程中, 需要确保反应物、中间产物、生成物的计算频率无虚拟频率(频率均为正值), 而过渡态物的计算频率存在唯一的虚拟频率。通过内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)方法, 检查过渡态物能量的合理性, 从而确保过渡态物结构的正确性。此外, 基于自由体积理论, 即反应物数量与生成物数量为少对多(或多对少)的情况下, 需要对所计算的能值进行 10.89 kJ/mol(或-10.89 kJ/mol)校准^[25]。Gaussian 软件默认的计算背景为 298.15 K 和 101.33 kPa 环境, 后期为了得到不同温度和压力下热力学参数, 可借助 Shermo 程序^[26]和量子化学输出文件进行获取。其中, 为了消除谐振近似和计算级别导致的系统误差, 对计算频率进行频率校准, 并根据计算化学比较与基准数据库(computational chemistry comparison and Benchmark database, CCCBDB)数据库, 频率校准因子设置为 0.95。

1.2 氨与氧气分子模型

本文构建了氨与氧气的分子模型, 并使用 M06-2X 泛函方法对其结构进行优化, 如图 1 所示。氨分子模型中 N 原子处于中心位置, 3 个 H 原子围绕 N 原子等角分布, 其中 N 原子与 H 原子的键长均为 1.01×10^{-10} m, H-N-H 的键角为 107.07° 。氧气分子模型中键长为 1.20×10^{-10} m。基于两者的分子模型, 计算了氨与氧气之间的反应过程。

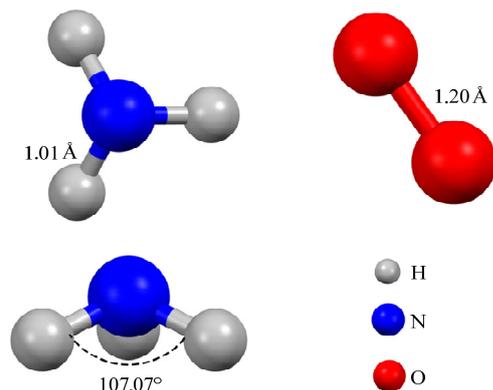


图 1 NH₃ 与 O₂ 的优化结构

Fig. 1 Optimization structure of NH₃ and O₂

1.3 反应动力学

反应过程中的反应物、过渡态物、中间产物和生成物的单点能能量和吉布斯自由能能量均可计算得到。反应活化能能量定义为基元反应中过渡态物与反应物之间的单点能能量差, 反映出反应发生需要克服的能量壁垒, 如式(1)所示。

$$E_a = E_{TS} - E_{IS} \quad (1)$$

式中: E_a 为反应活化能能量, kJ/mol; E_{TS} 为过渡态物的单点能能量, kJ/mol; E_{IS} 为反应物的单点能能量, kJ/mol。

反应过程中单点能变(ΔE , kJ/mol)可以反映出反应发生的难易程度, 如式(2)所示。

$$\Delta E = E_{IM} - E_{IS} \quad (2)$$

式中 E_{IM} 为过渡态物或生成物的吉布斯自由能能量, kJ/mol。

此外, 吉布斯自由能变(G_b , kJ/mol)也同样表示反应发生的难易程度, 如式(3)所示。对于任何化学反应来说, $G_b < 0$ 时, 反应可以自发进行, 而 $G_b > 0$ 时, 反应不可自发进行。

$$G_b = G_{TS} - G_{IS} \quad (3)$$

式中: G_{TS} 为过渡态物的吉布斯自由能能量, kJ/mol; G_{IS} 为反应物的吉布斯自由能能量, kJ/mol。

基于 Eyring 的化学反应过渡态理论^[27], 在任何温度下反应活化能能量($E_a(T)$, kJ/mol)的计算公式如式(4)所示。

$$E_a(T) = \Delta H^\circ + nRT \quad (4)$$

式中: ΔH° 为在特定温度下基元反应中过渡态物与反应物之间的焓变, kJ/mol; n 为基元反应物的分子个数; R 为气体常数, $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K。

为研究不同温度对反应速率的影响, 采用过渡态理论进行反应动力学计算^[28], 如下:

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^0} e^{-G_b/RT} \quad (5)$$

式中: $k(T)$ 为在任意温度下的反应速率, s^{-1} ; k_B 为玻尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; h 为普朗克常数, $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; c^0 为浓度, 常取 100%。

为方便计算, 对式(5)进行变形处理, 如下:

$$\ln(k(T)) = \ln\left(\frac{k_B}{hc^0}\right) + \ln(1000/(1000/T)) - \frac{G_b}{1000 \times R} \times \frac{1000}{T} \quad (6)$$

2 氨燃烧反应特性

2.1 NH₃ 与 O₂ 的初步反应过程

在 NH₃ 与 O₂ 的燃烧体系中, 首先发生的是 NH₃ 与 O₂ 的吸附过程, 如图 2 所示。NH₃ 的 H 原子在氧气的吸引作用下, N-H 键长逐渐增大直至断裂, 发生 H 原子迁移行为。同时, O₂ 的 O 原子在 N 原

子的引力作用下,与N原子形成化学键,与另外一个O原子断裂化学键,上述过程需要消耗124.54 kJ/mol的能量。接下来,游离的H原子与游离的O原子进行结合,形成了羟基(—OH),并逐渐脱离中间产物H₂NO的弱引力作用,此过程放出了190.99 kJ/mol的高热量。

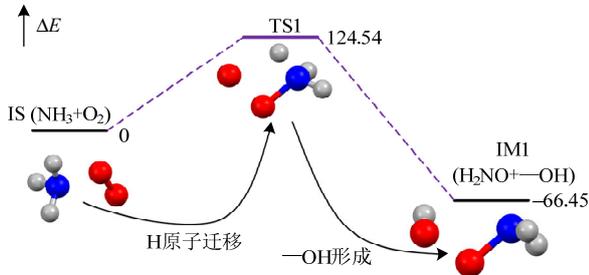


图2 氨燃烧反应第一阶段(H₂NO生成)过程

Fig. 2 The first stage of ammonia combustion reaction (H₂NO generation) process

2.2 H₂NO 反应活性分析

静电势分布(electrostatic potential distribution, ESP)分析可揭示分子之间的静电相互作用,同时也可预测反应体系的反应活性位点以及反应路径^[29-30]。为了分析中间产物H₂NO的反应活性,对优化后的H₂NO结构进行了静电势分布分析。静电势表示为一个的正电荷与反应物分子之间相互作用的能量。若一个正电荷移动到反应物中带正电荷的区域内(缺电子区域),会产生强烈的排斥效应,从而得到正的静电势值;若移动到反应物中带负电荷的区域内(多电子区域),会产生强烈的吸引效应,从而得到负的静电势值。由图3可知,中间产物H₂NO的H原子和O原子周围的静电势值均为正值,并且H原子周围的静电势值更大(4.65×10⁻²⁰ J),说明该区域缺少较多的电子,H原子更容易发生解离。因此,中间产物H₂NO为不稳定的中间体,会进一步自身分解,或与O₂、—OH发生进一步的反应。

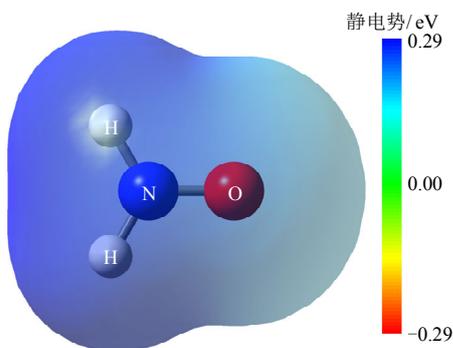


图3 H₂NO中间产物的静电势分布

Fig. 3 Electrostatic potential distribution of H₂NO intermediate product

2.3 NO 的生成路径

NO是一种有害的氮氧化物,中间产物H₂NO生成NO的路径主要有4种,如图4所示。对于路径1,H₂NO的H原子首先迁移到O原子,从而形成H—N—OH结构,随后在O₂分子对H的吸引作用下,最终生成了NO气体和两个—OH结构。对于路径2,H₂NO上两个H原子主动脱离N原子的引力作用,并互相结合形成H₂,同时也生成了NO气体。对于路径3,H₂NO上两个H原子在O₂分子引力作用帮助下,脱离N原子对其的引力作用,最终生成了两个—OH结构和NO。路径2和3中H₂NO都是需要两个H原子与N原子发生解离,区别在于是否获取额外O₂分子的帮助。路径4则是在获得的H—N—OH结构上进行分解成HN中间体和—OH,随后在氧气的帮助下,最终生成了NO和—OH。路径4和1均在H—N—OH结构上进行下一步反应,但区别在于次级中间体的不同。

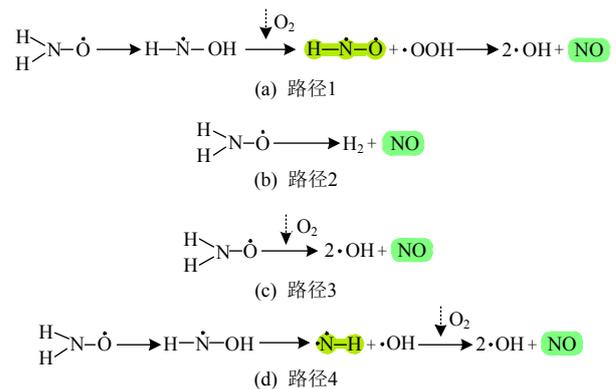


图4 NO生成反应路径

Fig. 4 NO generation reaction pathways

为了理解上述4个反应路径的发生难易程度,对其过程进行量子化学计算,反应过程中的能量变化如图5所示。由图5(a)可知,路径1下反应过程主要分为两个阶段。第一阶段中H原子发生迁移行为,需要翻越272.69 kJ/mol的能垒,随后生成HNOH中间产物,此整体过程需要吸收65.29 kJ/mol的热量;第二阶段,HNOH进一步与O₂发生反应,—OH的H原子发生解离,与O₂结合,形成了—OOH结构,克服了73.70 kJ/mol的能垒,紧接着与N原子连接的H原子发生解离,与—OOH结合,克服了34.65 kJ/mol的能垒,最终生成了—OH结构,同时也生成了NO。由图5(b)可知,路径2下H₂NO的两个H原子同时脱离N原子的引力作用,翻越了高达402.71 kJ/mol的能垒,最终生成了H₂和NO,此反应的活化能较高,表明该过程不易发生。由

图 5(c)可知，路径 3 下 H_2NO 的两个 H 原子将 O_2 作为载体，通过与其结合形成—OH 结构，大大减少了反应的活化能，此过程的发生仅需要 93.53 kJ/mol 的能量。由图 5(d)可知，路径 4 借助生成的 HNOH 中间产物，生成了 NH 次级中间体，此阶段克服

623.50 kJ/mol 的能垒。随后， NH 结构与氧气发生反应，需要再次克服 80.01 kJ/mol 的能垒，最终生成了 NO 和—OH。基于反应活化能能量最小原则，4 个 NO 生成路径中路径 3($\text{H}_2\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{—OH}+\text{NO}$) 为 NO 生成的最优路径。

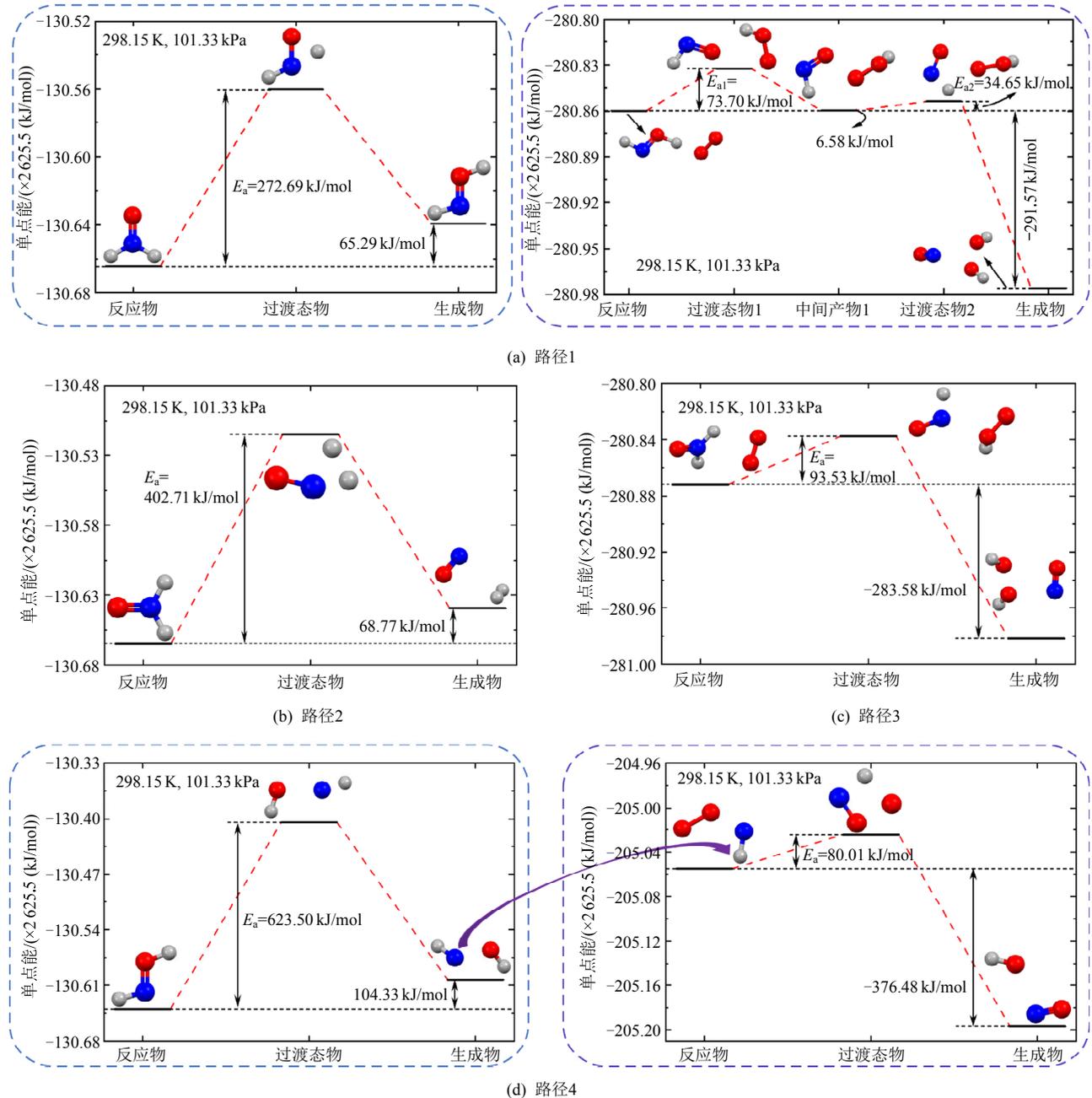


图 5 NO 生成反应过程的能量变化

Fig. 5 Energy changes in the NO generation reaction process

基于优选的 NO 生成路径，探究高温高压条件对 NO 生成反应的影响。本文选取 800~1300 K 作为高温环境，3~8 MPa 作为高压环境，如图 6 所示。由图 6(a)可知， NO 生成反应的活化能随着温度的增加从 97.33 kJ/mol 增大到 102.66 kJ/mol，增加了 5.48%。这主要归因于温度影响了反应物和过渡态

结构的自由能面，导致了活化能的增加。然而，在任意的同一温度下压力的大小几乎对活化能没有影响，这是因为在计算过程中只有热力学参数中的平动熵受压力影响，导致整体变化的不显著性。由图 6(b)可知， NO 生成反应的吉布斯自由能变随着温度的增加从 103.71 kJ/mol 增大到 114.99 kJ/mol，

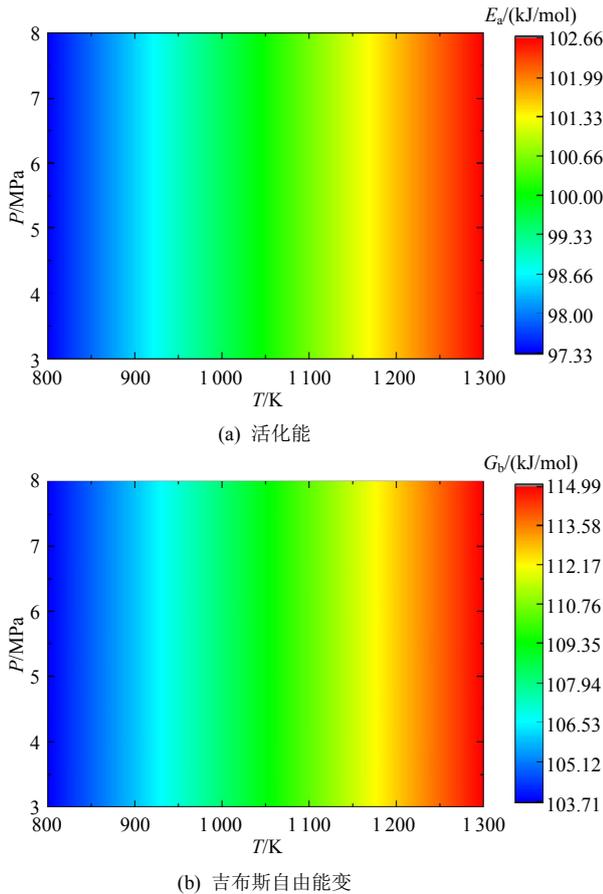


图6 高温高压下NO生成反应的活化能和吉布斯自由能变化

Fig. 6 Activation energy and Gibbs free energy changes of NO generation reaction under high temperature and pressure

其值均大于0,表明NO生成反应不易自发进行。同样地,在任意的同一温度下,压力的大小几乎对吉布斯自由能变没有影响。因此,从微观角度来看,NO生成的基元反应主要受温度的显著影响,而压力的影响相对较小。

2.4 NO₂的生成路径

NO₂也属于一种氮氧化物,可以通过由中间产物H₂NO生成的NO与氧气燃烧生成,也可以通过中间产物H₂NO间接生成NO₂。对于NO₂间接生成过程,NO₂生成之前中间产物H₂NO需要再进行脱氢反应,如图7所示。H₂NO的H原子在—OH的吸引作用下,H原子逐渐从N原子周围迁移到—OH结构上,随后与之结合形成H₂O分子,该过程需要克服103.94 kJ/mol的能量壁垒,同时生成了另一个中间产物HNO。整个反应过程放出了118.15 kJ/mol的热量。

为了分析中间产物HNO的反应活性,对优化后的HNO结构进行了静电势分布分析,如图8所

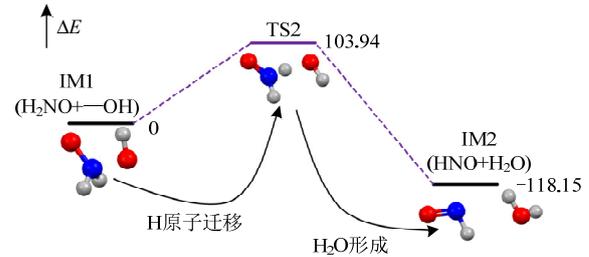


图7 中间产物HNO形成过程

Fig. 7 Formation process of intermediate product HNO

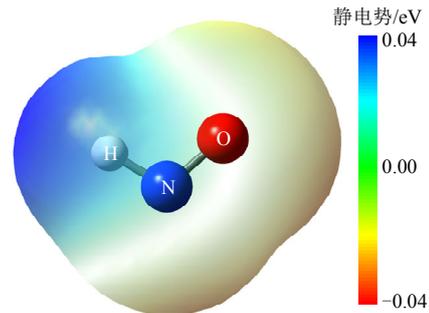


图8 HNO中间产物的静电势分布

Fig. 8 Electrostatic potential distribution of HNO intermediate product

示。中间产物HNO的H原子周围的静电势值为正,静电势值高达 6.41×10^{-21} J,而O原子和N原子周围的静电势值为负,说明H原子容易发生解离,而O原子和N原子容易结合其他原子。相比于图3的H₂NO静电势区域,图8中HNO静电势区域出现负的静电势区域,并且静电势值较低,说明与N原子更容易与额外的O₂发生成键反应。因此,中间产物HNO为不稳定的中间体,会与O₂发生进一步的反应。

中间产物HNO生成NO₂的路径主要有两种,同时NO生成NO₂的路径列举了两种,如图9所示。对于路径1,HNO上的H原子在外界O₂分子吸引作用下,脱离了N原子的约束作用,同时N原子本身具有较强的成键需求,容易与O₂上的O原子形成化学键,从而最终生成了—OH结构和NO₂气体。对于路径2,生成的NO与氧气发生氧化反应,生成了NO₂和氧自由基。对于路径3,HNO的H原子首先迁移到O原子,从而形成N—OH结构,随后,N—OH的H原子在O₂的吸引作用下断键分离,同时N原子对O₂上的O原子有强烈的吸引作用,最终生成了—OH结构和NO₂。对于路径4,NO首先与—OH反应形成了ON—OH结构,随后ON—OH自身分解成NO₂和氢自由基。路径1和3的区别在于反应过程中H原子反应路径,而路径2和4的区别在于氧化物的不同。

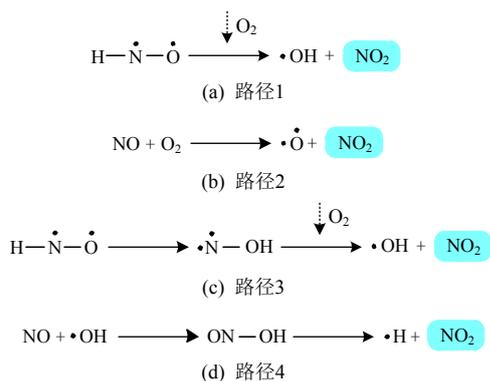


图 9 NO₂ 生成反应路径

Fig. 9 NO₂ generation reaction pathways

为了解析上述 4 个反应发生的难易程度，对其基元反应进行了量子化学计算，反应过程中的能量变化，如图 10 所示。由图 10(a)可知，在 O₂ 的吸引作用下，HNO 中仅有的 H 原子与 N 原子发生解离，逐渐迁移至 O₂ 上，同时 O₂ 的另外一个 O 原子与 N 原子发生了迁移重组，形成了—OH 和 NO₂，整体过程仅克服了 43.73 kJ/mol 的能垒，并放出了 230.08 kJ/mol 的高热量。由图 10(b)可知，NO 的 N 原子被氧气氧化，生成了 NO₂，同时还生成了一个氧自由基，此反应过程需要克服 214.44 kJ/mol 的能垒，并吸收了 206.87 kJ/mol 的热量。由图 10(c)可

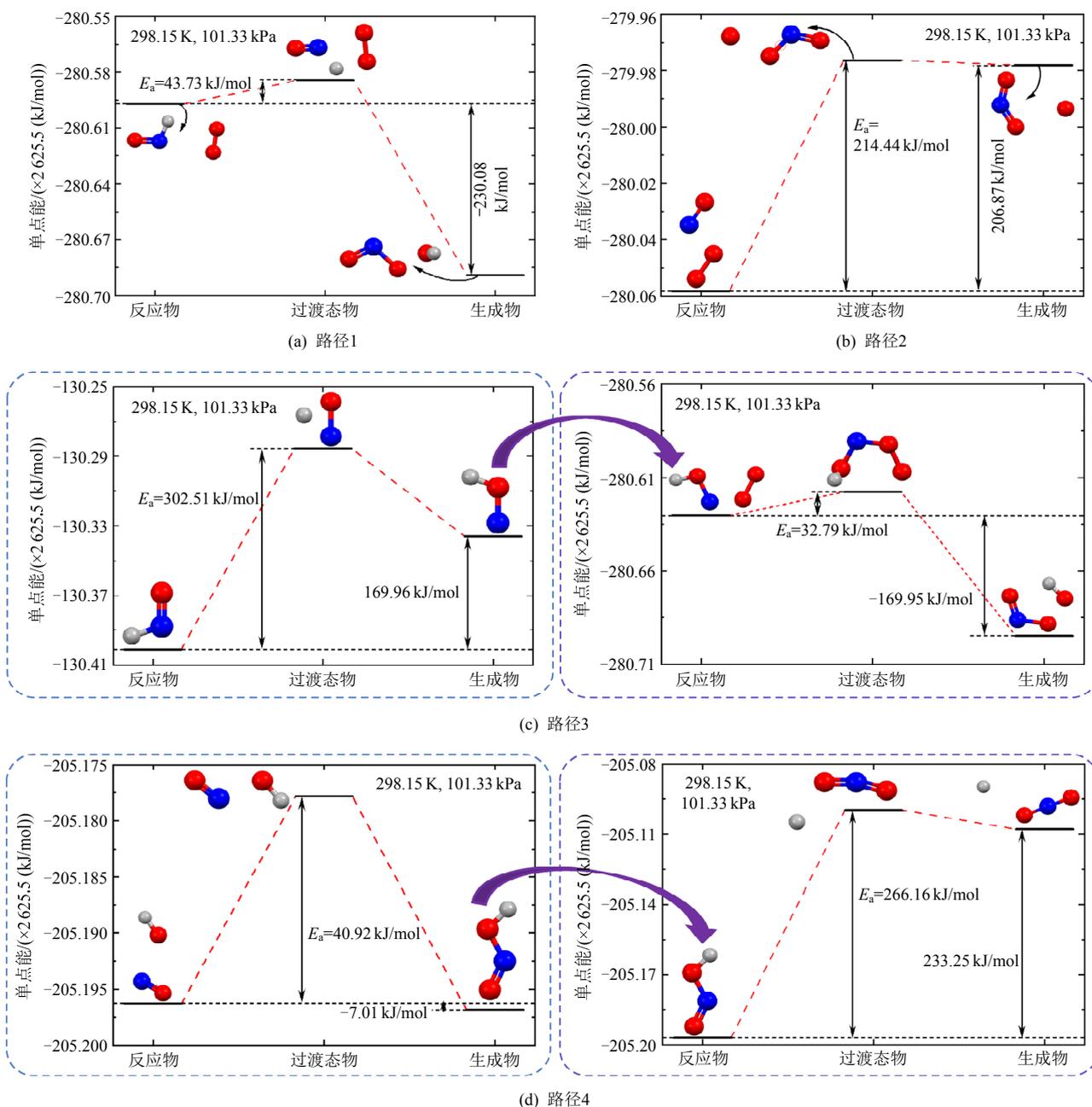


图 10 NO₂ 生成反应过程的能量变化

Fig. 10 Energy changes in the NO₂ generation reaction process

知, 反应过程主要分为了两个阶段, 第一阶段中 HNO 上 H 原子发生迁移行为, 从 H—NO 结构变为 N—O—H 结构, 翻越了 302.51 kJ/mol 的高能垒。第一阶段产生的产物 N—OH 作为第二阶段的反应物中一员, 在与外界 O₂ 的配合下, 形成了 HO—N—O—O 的过渡态物结构, 后经尾端 O 原子对首端 H 原子的吸引作用, 生成了一OH 和 NO₂, 第二阶段克服了 32.79 kJ/mol 的能垒, 同时放出了 169.95 kJ/mol 的高热量。由图 10(d)可知, 反应过程也分为两个阶段, 第一阶段中 NO 与—OH 进行成键反应, 生成了 ON—OH 结构的中间产物, 该过程翻越了 40.92 kJ/mol 的能垒。在第二阶段中, ON—OH 结构发生自身分解反应, H 原子发生脱离反应, 最终生成了 NO₂ 和氢自由基, 该过程克服了 266.16 kJ/mol 的能垒。基于反应活化能能量最小原则, 4 个 NO₂ 生成路径中路径 1(HNO+O₂→—OH+NO₂)为 NO₂ 生成的最优路径。

基于优选的 NO₂ 生成路径, 分析高温高压对 NO₂ 生成反应的影响, 如图 11 所示。由图 11(a)可

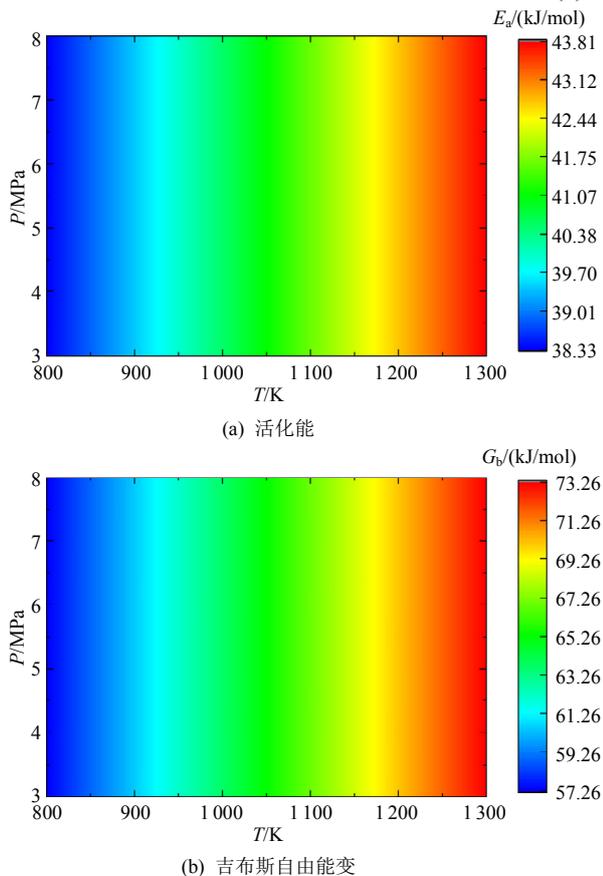


图 11 高温高压下 NO₂ 生成反应的活化能和吉布斯自由能变化

Fig. 11 Activation energy and Gibbs free energy changes of NO₂ generation reaction under high temperature and pressure

知, 随着温度从 800 K 升高到 1 300 K, NO₂ 生成反应的活化能从 38.33 kJ/mol 增大到 43.81 kJ/mol, 增加了 5.48 kJ/mol。然而, 随着压力从 3 MPa 升高到 8 MPa, 在任意的同一温度下压力几乎对反应活化能没有影响。由图 11(b)可知, 随着温度从 800 K 升高到 1 300 K, NO₂ 生成反应的吉布斯自由能变从 57.26 kJ/mol 增大到 73.26 kJ/mol, 增加了 16.00 kJ/mol, 说明反应发生的自发性减弱。同样地, 随着压力从 3 MPa 升高到 8 MPa, 在任意的同一温度下压力变化几乎对反应吉布斯自由能变没有影响。综上, 从微观层面看, NO₂ 生成的基元反应容易受到温度的影响, 而不是压力。

2.5 反应动力学分析

基于图 6、11 的研究结果, 本文选取 3 MPa 压力作为压力环境, 探究不同温度(800~1 300 K)对 NO 生成反应和 NO₂ 生成反应速率的影响, 如图 12 所示。由图 12 可知, 随着温度从 800 K 升高到 1 300 K, NO 生成反应的反应速率从 $2.82 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 增大到 $6.50 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, NO₂ 生成反应的反应速率从 $3.04 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 增大到 $3.08 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。此外, NO 生成反应速率的变化率大于 NO₂ 生成反应速率的变化率, 表明 NO 生成对温度有着极强的敏感性。进一步分析发现, 随着温度进一步地升高(>1 300 K), NO 生成反应速率逼近 NO₂ 生成反应速率, 说明高温会促进中间产物 H₂NO 与氧化性分子的结合, 生成较多的 NO。

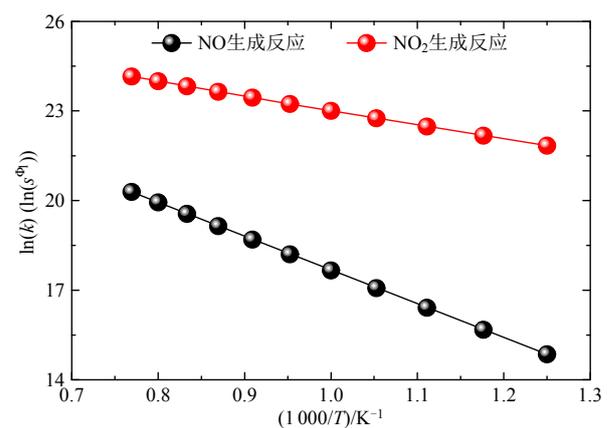


图 12 不同温度下反应速率

Fig. 12 Reaction rate at different temperature

3 结论

本文通过量子化学计算, 探究了纯氨燃料在氧气氛围中 NO_x 产物的生成机理。基于 NO 和 NO₂ 的最优生成路径, 分析了高温高压环境下 NO_x 生成

反应的活化能和吉布斯自由能变的变化规律, 同时探讨了温度对 NO_x 生成反应速率的影响, 得出以下结论。

1) 在氨燃烧过程中, H_2NO 是一个重要的中间产物, 通过氮氧化物分解基元反应($\text{H}_2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{—OH} + \text{NO}$)生成 NO , 其活化能为 93.53 kJ/mol ; 而 HNO 则是另一个关键中间体, 通过氮氧化物氧化基元反应($\text{HNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{—OH} + \text{NO}_2$)促成 NO_2 的生成, 其活化能为 43.73 kJ/mol 。

2) 从微观层面分析, 相比于压力条件, 高温条件更易提高 NO 和 NO_2 生成反应的活化能和吉布斯自由能变, 这是由于温度显著影响了反应物和过渡态结构的自由能面。

3) 当反应温度从 800 K 升高到 1300 K 时, NO 的生成反应速率从 $2.82 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 增加到 $6.50 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 而 NO_2 的生成反应速率从 $3.04 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 增加到 $3.08 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。

4) 未来的研究应重点关注氨掺混燃烧过程中, 不同掺混燃料种类、比例以及氧气含量对 NO_x 生成路径的影响机理, 并提出有效的控制手段, 以减少 NO_x 排放浓度。

参考文献

- [1] QI Xiaoyuan, HAN Ying. Research on the evolutionary strategy of carbon market under “dual carbon” goal: from the perspective of dynamic quota allocation[J]. *Energy*, 2023, 274: 127265.
- [2] HOU Haitao, XIE Bo, CHENG Yingying. Analysis of carbon emissions and emission reduction from coal-fired power plants based on dual carbon targets[J]. *Sustainability*, 2023, 15(9): 7369.
- [3] ZHANG Jingfei, LIN Haifei, LI Shugang, et al. Accurate Gas Extraction(AGE) under the dual-carbon background: green low-carbon development pathway and prospect[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 377: 134372.
- [4] 底一, 黄骞, 马鹏, 等. 生物质掺氨燃烧特性试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(18): 6547-6552. DI Yi, HUANG Qian, MA Peng, et al. Experimental investigation on combustion characteristics of cofiring biomass with ammonia[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(18): 6547-6552(in Chinese).
- [5] 蒋博宇, 顾明言, 陈萍, 等. 氨煤混合燃烧 NO 生成特性的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2023, 43(17): 6746-6754. JIANG Boyu, GU Mingyan, CHEN Ping, et al. Experimental study on NO formation characteristics of ammonia-coal co-combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(17): 6746-6754(in Chinese).
- [6] PHILIBERT C. Producing ammonia and fertilizers: new opportunities from renewables[R]. Paris: IEA Report, 2017: 1-6.
- [7] BEKTAŞ A. Oxy-and air-ammonia premixed combustion in a two-inlet cyclone combustor[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(10): 13874-13888.
- [8] 段伦博, 李天新. 氨燃烧特性及稳燃技术研究进展[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(7): 41-54. DUAN Lunbo, LI Tianxin. Research progress of ammonia combustion characteristic and stable- combustion technology[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2022, 50(7): 41-54(in Chinese).
- [9] 刘小伟, 雷乐, 周子健, 等. 双碳背景下燃煤电站掺氨燃烧研究进展与展望[J]. *中国电机工程学报*, 2024, 44(18): 7221-7235. LIU Xiaowei, LEI Le, ZHOU Zijian, et al. Research progress and prospect of ammonia-doped combustion in coal-fired power plants under the background of dual carbon [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2024, 44(18): 7221-7235(in Chinese).
- [10] ZHANG Juwei, ITO T, ISHII H, et al. Numerical investigation on ammonia co-firing in a pulverized coal combustion facility: effect of ammonia co-firing ratio[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117166.
- [11] DA ROCHA R C, COSTA M, BAI Xuesong. Chemical kinetic modelling of ammonia/hydrogen/air ignition, premixed flame propagation and NO emission[J]. *Fuel*, 2019, 246: 24-33.
- [12] VALERA-MEDINA A, MARSH R, RUNYON J, et al. Ammonia-methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generation[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 1362-1371.
- [13] CHOI S, LEE S, KWON O C. Extinction limits and structure of counterflow nonpremixed hydrogen-doped ammonia/air flames at elevated temperatures[J]. *Energy*, 2015, 85: 503-510.
- [14] CHEN Yifeng, ZHANG Bin, SU Yi, et al. Effect and mechanism of combustion enhancement and emission reduction for non-premixed pure ammonia combustion based on fuel preheating[J]. *Fuel*, 2022, 308: 122017.
- [15] PUGH D, BOWEN P, VALERA-MEDINA A, et al. Influence of steam addition and elevated ambient conditions on NO_x reduction in a staged premixed swirling NH_3/H_2 flame[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 5401-5409.
- [16] XIAO Hua, VALERA-MEDINA A, MARSH R, et al. Numerical study assessing various ammonia/methane

- reaction models for use under gas turbine conditions[J]. *Fuel*, 2017, 196: 344-351.
- [17] ISHIHARA S, ZHANG Juwei, ITO T. Numerical calculation with detailed chemistry on ammonia co-firing in a coal-fired boiler: effect of ammonia co-firing ratio on NO emissions[J]. *Fuel*, 2020, 274: 117742.
- [18] 周上坤, 杨文俊, 谭厚章, 等. 氨燃烧研究进展[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(12): 4164-4181. ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, TAN Houzhang, et al. Research progress of ammonia combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(12): 4164-4181(in Chinese).
- [19] SONG Yu, HASHEMI H, CHRISTENSEN J M, et al. Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures[J]. *Fuel*, 2016, 181: 358-365.
- [20] 殷阁媛, 肖波, 湛昊晨, 等. 氨掺混丙烷氧化和氮氧化物排放实验及动力学机理[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2022, 53(12): 4876-4885. YIN Geyuan, XIAO Bo, ZHAN Haochen, et al. Experiment and kinetic study on oxidation and NO_x emission of ammonia with propane[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2022, 53(12): 4876-4885(in Chinese).
- [21] 陈萍, 王莹, 汪辉春, 等. 氨煤混燃过程中 NH/煤焦/O₂ 异相体系 N 氧化的分子机理[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(2): 1037-1046. CHEN Ping, WANG Ying, WANG Huichun, et al. Molecular mechanism of N oxidation in ammonia-coal co-firing[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(2): 1037-1046(in Chinese).
- [22] ACOSTA-SILVA C, BERTRAN J, BRANCHADELL V, et al. Phosphoryl transfer reaction in RNA: is the substrate-assisted catalysis a possible mechanism in certain solvents?[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(44): 8525-8534.
- [23] FENG Lele, DONG Maifan, QIN Botao. Effect of microwave pretreatment on oxidization behaviors of bituminous coal: experimental measurement and quantum chemistry calculation[J]. *Fuel*, 2023, 344: 128040.
- [24] CHEN Ping, FANG Yao, WANG Peipei, et al. The effect of ammonia co-firing on NO heterogeneous reduction in the high-temperature reduction zone of coal air-staging combustion: experimental and quantum chemistry study[J]. *Combustion and Flame*, 2022, 237: 111857.
- [25] LIU Bowen, GAO Min, DANG Li, et al. DFT studies on the mechanisms of the platinum-catalyzed diboration of acyclic α , β -unsaturated carbonyl compounds[J]. *Organometallics*, 2012, 31(8): 3410-3425.
- [26] LU Tian, CHEN Qinxue. Shermo: a general code for calculating molecular thermochemistry properties[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2021, 1200: 113249.
- [27] 董脉帆, 冯乐乐. 基于密度泛函理论的煤催化气化制甲烷过程研究[J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2022, 47(4): 66-72. DONG Maifan, FENG Lele. Study on coal catalytic gasification to methane based on density functional theory[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2022, 47(4): 66-72(in Chinese).
- [28] OCHTERSKI J W. *Thermochemistry in Gaussian*[R]. Pittsburgh: Gaussian Inc., 2000: 1-19.
- [29] MURRAY J S, POLITZER P. Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions[J]. *WIREs Computational Molecular Science*, 2017, 7(6): e1326.
- [30] HÜBSCHLE C B, VAN SMAALEN S. The electrostatic potential of dynamic charge densities[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2017, 50(6): 1627-1636.



董脉帆

在线出版日期: 2024-04-11。

收稿日期: 2023-10-31。

作者简介:

董脉帆(1999), 男, 博士研究生, 研究方向为煤炭清洁燃烧等, dongmaifan@163.com;

*通信作者: 冯乐乐(1994), 男, 博士, 副教授, 研究方向为清洁燃烧技术等, fenglele@cumt.edu.cn。

(责任编辑 胡琳琳)