

# 甲酸在超临界水中分解反应的密度泛函理论研究

张永春, 张军, 曾娜, 盛昌栋, 徐益谦

(东南大学热能工程研究所, 210096, 南京)

**摘要:** 采用密度泛函方法(B3LYP)在 6-311+g(3df,2p)基组水平上研究了甲酸在超临界水中分解的微观反应机理. 研究表明: 甲酸在超临界水中的分解反应存在多条反应通道, 反应历程复杂, 其中通道  $R \rightarrow IM1 \rightarrow TS4 \rightarrow IM4 \rightarrow TS5 \rightarrow P1$  和  $R \rightarrow IM3 \rightarrow TS14 \rightarrow P2$  为主通道, 分别对应甲酸脱羧反应和脱羧反应;  $H_2O$  作为催化剂参与了甲酸分解反应, 使得脱羧反应和脱羧反应的反应势垒明显降低, 促进了甲酸分解, 且对脱羧反应的促进作用更为明显. 利用传统过渡态理论, 分别计算出 2 条主通道的速控步骤在压力为 25 MPa、温度为 700~1 500 K 范围内的速率常数表达式分别为  $k_1 = 4.68 \times 10^{10} \exp(-22\,231.46/T) \text{ s}^{-1}$  和  $k_2 = 5.34 \times 10^{10} \exp(-24\,587.05/T) \text{ s}^{-1}$ .

**关键词:** 甲酸; 超临界水; 密度泛函理论; 反应机理; 速率常数

**中图分类号:** TK61 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)07-0030-06

## Study on Formic Acid Decomposition in Supercritical Water with Density Functional Theory

ZHANG Yongchun, ZHANG Jun, ZENG Na, SHENG Changdong, XU Yiqian

(Institute of Thermal Engineering, Southeast University, NanJing, 210096, China)

**Abstract:** The reaction mechanism of formic acid decomposition in supercritical water was investigated theoretically at the B3LYP/6-311+g(3df,2p) level. The results show that there are several reaction channels in the decomposition of formic acid, and the channels,  $R \rightarrow IM1 \rightarrow TS4 \rightarrow IM4 \rightarrow TS5 \rightarrow P1$  and  $R \rightarrow IM3 \rightarrow TS14 \rightarrow P2$ , are the main reaction channels, corresponding to decarboxylation and dehydration reactions, respectively.  $H_2O$  takes part in the formic acid decomposition reaction as a catalyst, which lowers the energy barrier heights of both decarboxylation and dehydration reactions and accelerates the decomposition of formic acid. The rate constants of decarboxylation ( $k_1$ ) and dehydration ( $k_2$ ) were obtained using the transition state theory(TST) at the pressure of 250 MPa and in the temperature range of 700 - 1500 K:  $k_1 = 4.68 \times 10^{10} \exp(-22\,231.46/T) \text{ s}^{-1}$  and  $k_2 = 5.34 \times 10^{10} \exp(-24\,587.05/T) \text{ s}^{-1}$ .

**Keywords:** formic acid; supercritical water; density functional theory; reaction mechanism; rate constant

随着化石能源的日益枯竭和环境污染的日益加重,人类急需在 21 世纪寻找新的洁净替代能源,而氢能被认为是未来最有希望的能源载体. 利用可再生的生物质制氢是一种有效的制氢途径,可将大量低品质的生物质能转变为清洁的高品质氢能. 生物质制氢有多种方法,近年来提出的生物质超临界

水气化制氢技术具有产氢率高、副产品少、能耗低、无污染等优点,因而日益为人们所重视<sup>[1]</sup>.

目前对生物质超临界水气化制氢技术的研究仍停留在实验室阶段,且主要是对生物质及其模型化合物在超临界水气化过程中的主要影响因素进行实验研究,对气化反应机理的研究则很少. 生物质的气

化过程涉及许多复杂的反应,并生成许多中间产物<sup>[2-7]</sup>,相关反应机理非常复杂.为了便于对相关问题开展研究,首先可对不同中间产物在超临界水中的气化反应机理进行研究,然后逐步扩展到对整个生物质超临界水气化过程反应机理的研究.在文献[8]中,我们已对中间产物甲醛在超临界水中的气化过程进行了研究,这里我们将对另一重要小分子中间产物甲酸在超临界水中的分解过程进行理论计算. Yu 和 Savage<sup>[9]</sup>对甲酸在热水中分解所进行的实验研究表明,水可能参与了甲酸的分解反应. 本文将利用量子化学密度泛函理论对甲酸与水的反应进行研究,揭示其可能的微观反应机理和动力学信息.

1 计算方法

生物质及其模型化合物在超临界水中气化的反应温度一般为 673 ~ 1 023 K,压力为 20 ~ 50 MPa<sup>[10-14]</sup>,在此温度和压力范围内甲酸和水都处于气体状态,因此在进行理论计算时认为甲酸与水的

反应为气相反应. 考虑到体系的电子相关效应,本文采用密度泛函 B3LYP 方法<sup>[15-16]</sup>,在 6-311+g(3df, 2p)基组水平上,对甲酸与水反应势能面上各驻点的几何构型进行优化,并进行振动频率分析,确认了中间体和过渡态,得到了各驻点的零点能和热力学参数. 通过内禀反应坐标(IRC)计算,确认了反应物、中间体、过渡态和产物的相关性. 为了获得最佳反应通道的可靠信息,利用传统过渡态理论的速率常数计算公式,计算了压力为 25 MPa 时,700~1 500 K 温度区间内主通道的反应速率常数. 全部计算均通过 Gaussian03 量子化学计算程序完成.

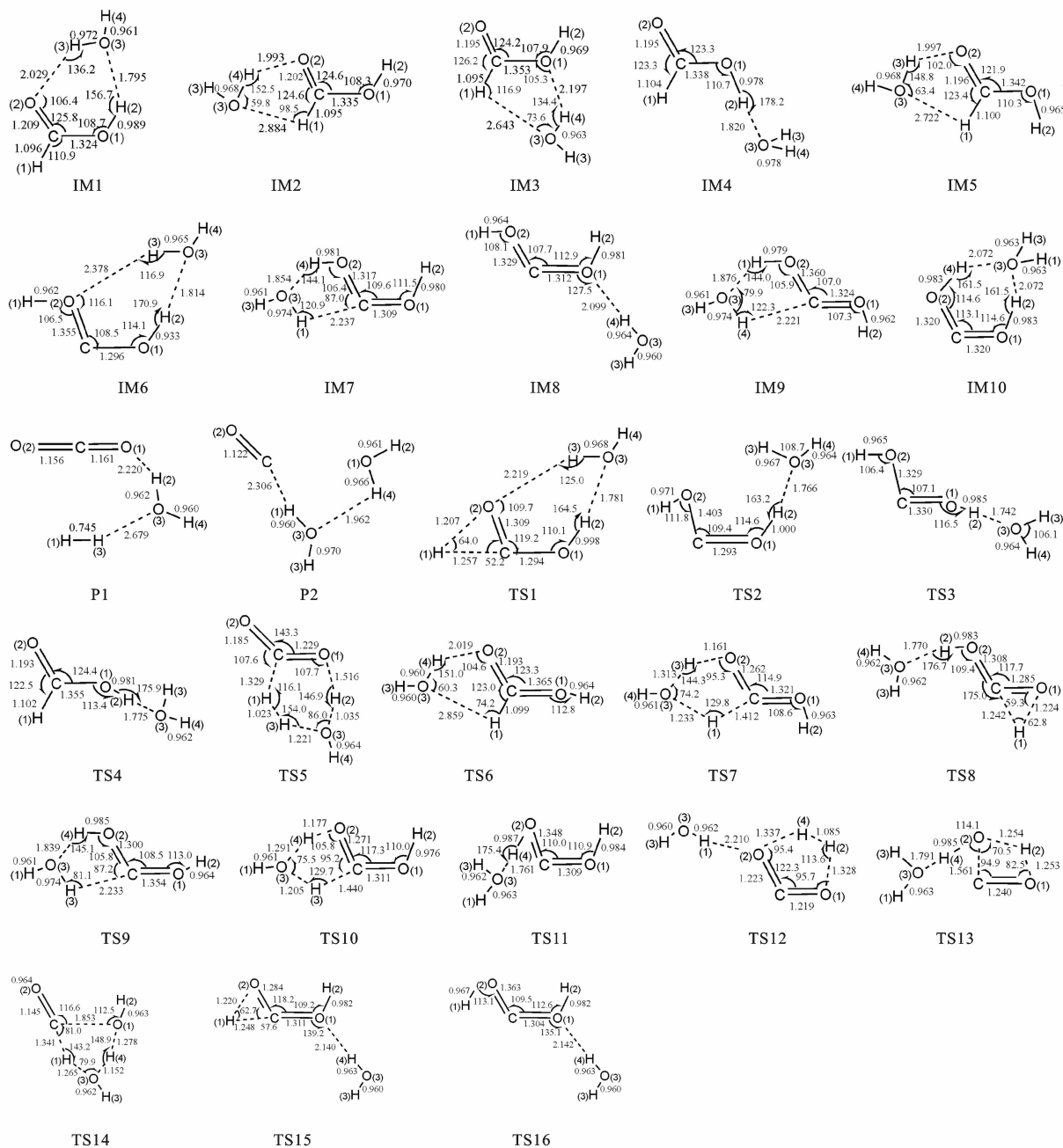
2 计算结果与讨论

2.1 反应路径上的中间体、产物和过渡态的确认

在 B3LYP/6-311+g(3df, 2p)基组水平上优化得到了 10 种中间体、16 种过渡态和 2 种产物,所有驻点的几何构型和结构参数见图 1. 表 1 列出了各驻点的总能量、自由能和经零点能校正后的相对能

表 1 各驻点的总能量  $E_T$ 、自由能  $G$ 、相对能量  $E_R$ 、相对自由能  $G_R$  和过渡态虚频  $\nu$

| 驻点                                                    | $E_T/\text{eV}$ | $G/\text{eV}$ | $E_R/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $G_R/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\nu/\text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------------------------------|-----------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| R(HCOOH+H <sub>2</sub> O)                             | -7 244. 60      | -7 247. 42    | 0. 00                                 | 0. 00                                 |                      |
| IM1                                                   | -7 244. 84      | -6 349. 23    | -23. 60                               | 20. 96                                |                      |
| IM2                                                   | -7 244. 62      | -7 247. 26    | -1. 92                                | 15. 06                                |                      |
| IM3                                                   | -7 244. 53      | -7 247. 24    | 6. 49                                 | 17. 49                                |                      |
| IM4                                                   | -7 244. 59      | -7 247. 19    | 0. 79                                 | 21. 80                                |                      |
| IM5                                                   | -7 244. 47      | -7 247. 12    | 12. 59                                | 29. 25                                |                      |
| IM6                                                   | -7 242. 82      | -7 245. 33    | 171. 13                               | 201. 54                               |                      |
| IM7                                                   | -7 242. 97      | -7 245. 39    | 157. 32                               | 195. 64                               |                      |
| IM8                                                   | -7 242. 68      | -7 245. 48    | 185. 23                               | 186. 77                               |                      |
| IM9                                                   | -7 242. 96      | -7 245. 38    | 158. 07                               | 196. 44                               |                      |
| IM10                                                  | -7 242. 61      | -7 245. 21    | 191. 46                               | 213. 17                               |                      |
| P1(H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O) | -7 244. 62      | -7 247. 91    | -2. 01                                | -47. 45                               |                      |
| P2(CO+2H <sub>2</sub> O)                              | -7 244. 17      | -7 247. 25    | 41. 55                                | 16. 19                                |                      |
| TS1                                                   | -7 241. 50      | -7 243. 95    | 298. 74                               | 335. 10                               | 1 957. 9i            |
| TS2                                                   | -7 242. 18      | -7 244. 64    | 233. 34                               | 267. 86                               | 667. 2i              |
| TS3                                                   | -7 242. 25      | -7 244. 79    | 226. 44                               | 253. 93                               | 568. 7i              |
| TS4                                                   | -7 244. 29      | -7 246. 78    | 29. 58                                | 61. 63                                | 385. 7i              |
| TS5                                                   | -7 242. 78      | -7 244. 97    | 175. 23                               | 236. 90                               | 1 412. 6i            |
| TS6                                                   | -7 244. 12      | -7 246. 71    | 45. 61                                | 68. 07                                | 649. 7i              |
| TS7                                                   | -7 242. 53      | -7 244. 69    | 199. 74                               | 263. 68                               | 1 723. 4i            |
| TS8                                                   | -7 241. 46      | -7 244. 06    | 302. 29                               | 324. 01                               | 1 963. 7i            |
| TS9                                                   | -7 242. 33      | -7 244. 72    | 218. 99                               | 260. 91                               | 803. 3i              |
| TS10                                                  | -7 242. 57      | -7 244. 73    | 195. 35                               | 259. 62                               | 1 715. 6i            |
| TS11                                                  | -7 242. 24      | -7 244. 76    | 227. 32                               | 257. 02                               | 484. 8i              |
| TS12                                                  | -7 241. 20      | -7 244. 01    | 328. 28                               | 328. 78                               | 1 882. 1i            |
| TS13                                                  | -7 241. 42      | -7 244. 04    | 306. 35                               | 326. 56                               | 1 831. 7i            |
| TS14                                                  | -7 242. 56      | -7 244. 84    | 197. 02                               | 248. 66                               | 1 608. 0i            |
| TS15                                                  | -7 241. 25      | -7 244. 20    | 322. 80                               | 311. 08                               | 1 950. 9i            |
| TS16                                                  | -7 241. 99      | -7 244. 77    | 251. 83                               | 255. 48                               | 741. 6i              |



键长的单位为  $10^{-10}$  m; 键角的单位为 ( $^{\circ}$ )

图1 在 B3LYP/6-311+g(3df,2p) 基组水平上优化得到的各驻点的几何构型

量及相对自由能. 过渡态振动频率的分析结果表明, 16 种过渡态都有 18 种振动模式, 其中均有且只有 1 种振动模式对应的频率为虚频, 说明过渡态是真实的. 中间体和产物的振动频率均为正值, 说明其的确为反应势能面上的稳定点. 从过渡态分别向左两边进行的内禀反应坐标 (IRC) 计算, 确认了反应物、中间体、过渡态和产物的相关性, 说明所有中间体和过渡态均位于正确的反应途径上.

## 2.2 反应机理分析

计算结果表明,  $\text{HCOOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应存在 3 个反应入口及多条反应通道, 且相互交错, 每条通道又由多个基元步骤组成, 最终生成产物  $\text{P1}(\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$  或  $\text{P2}(\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O})$ . 为了便于分析, 图 2 标出了甲酸与水反应所经历的复杂过程, 下面将对其进行详细讨论.

### 2.2.1 通道 1: $\text{R} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{IM4} \rightarrow \text{TS5} \rightarrow$

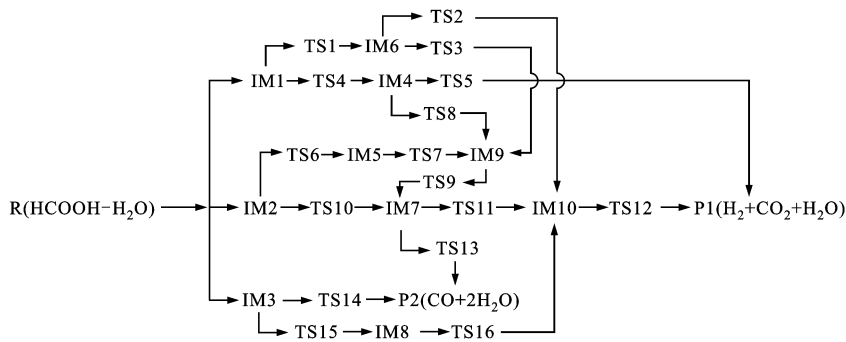


图2 反应历程

$\text{P1}(\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$   $\text{H}_2\text{O}$  中的  $\text{O}(3)$  原子在同一平面内逐渐靠近  $\text{HCOOH}$  中的  $\text{H}(2)$ , 当  $\text{O}(3)$  与  $\text{H}(2)$  的距离变为  $1.795 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $\text{O}(2)$  与  $\text{H}(3)$  的距离变为  $2.029 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 2 个分子通过 2 个弱的  $\text{O} \cdots \text{H}$  键作用形成六元环中间体  $\text{IM1}$ 。中间体  $\text{IM4}$  与  $\text{IM1}$  互为顺反异构体, 两者的能量仅差  $24.39 \text{ kJ/mol}$ 。  $\text{IM4}$  是由  $\text{IM1}$  中的  $\text{H}_2\text{O}$  随  $\text{H}(2)-\text{O}(1)$  键一起向外旋转生成的, 旋转的势垒为  $52.93 \text{ kJ/mol}$ , 因此  $\text{IM4}$  与  $\text{IM1}$  之间较易相互转化, 两者在体系中可平衡共存。  $\text{IM4}$  中的  $\text{H}(2)$  逐渐向  $\text{O}(3)$  靠近, 间距减小为  $1.035 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 同时, 由于  $\text{H}(3)$  和  $\text{H}(1)$  彼此逐渐靠近, 削弱了  $\text{C}-\text{H}(1)$  和  $\text{H}(3)-\text{O}(3)$  键, 形成平面六元环过渡态  $\text{TS5}$ , 此步势垒为  $174.43 \text{ kJ/mol}$ , 是该反应通道的速控步骤。 2 个  $\text{H}$  原子进一步靠近, 形成  $\text{H}-\text{H}$  键, 最终得到产物  $\text{P1}$ , 释能  $177.23 \text{ kJ/mol}$ 。

**2.2.2 通道 2:**  $\text{R} \rightarrow \text{IM3} \rightarrow \text{TS14} \rightarrow \text{P2}(\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O})$  产物  $\text{P2}$  可由中间体  $\text{IM3}$  为入口, 经过渡态  $\text{TS14}$  形成。 首先  $\text{H}_2\text{O}$  中的  $\text{H}(4)$  原子在同一平面内逐渐靠近  $\text{HCOOH}$  中的  $\text{O}(1)$ , 当  $\text{O}(1)$  与  $\text{H}(4)$  的距离变为  $2.197 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、同时  $\text{O}(3)$  与  $\text{H}(1)$  的距离变为  $2.643 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 2 个分子通过 2 个弱的  $\text{O} \cdots \text{H}$  键作用形成五元环中间体  $\text{IM3}$ 。  $\text{IM3}$  中的  $\text{H}(4)$  在向  $\text{O}(1)$  迁移的同时  $\text{H}(1)$  向  $\text{O}(3)$  迁移, 当  $\text{H}(4)-\text{O}(1)$  和  $\text{H}(1)-\text{O}(3)$  的距离分别达到  $1.278 \times 10^{-10}$  和  $1.265 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 形成五元环结构的过渡态  $\text{TS14}$ 。 形成此过渡态需越过  $190.54 \text{ kJ/mol}$  的势垒。 随着 2 个  $\text{H}$  原子的进一步迁移, 最终生成产物  $\text{P2}$ , 释能  $155.78 \text{ kJ/mol}$ 。

**2.2.3 中间体  $\text{IM6}$ 、 $\text{IM7}$ 、 $\text{IM8}$  和  $\text{IM9}$  的形成** 中间体  $\text{IM6}$  由中间体  $\text{IM1}$  转变得来。  $\text{IM1}$  中的  $\text{H}(1)$  逐渐向其旁边的  $\text{O}(2)$  迁移,  $\text{C}-\text{H}(1)$  键被拉长, 当  $\text{O}(2)-\text{H}(1)$ 、 $\text{C}-\text{H}(1)$  的距离分别达到  $1.207 \times$

$10^{-10}$  和  $1.257 \times 10^{-10} \text{ m}$  时形成六元环状的过渡态  $\text{TS1}$ ,  $\text{H}(1)$  进一步靠近  $\text{O}(2)$  形成新的  $\text{H}(1)-\text{O}(2)$  键, 键长为  $0.962 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 同时原来的  $\text{C}-\text{H}(1)$  键断裂, 形成中间体  $\text{IM6}$ , 此过程需要越过高达  $322.34 \text{ kJ/mol}$  的势垒, 故在动力学上是难以实现的, 因此  $\text{IM1}$  转变成  $\text{IM6}$  的概率很小, 而是主要通过  $\text{TS4}$  转变成  $\text{IM4}$ 。

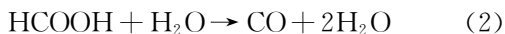
中间体  $\text{IM8}$  可由中间体  $\text{IM3}$  生成。  $\text{IM3}$  中的  $\text{H}(1)$  逐渐向其旁边的  $\text{O}(2)$  迁移, 而同时  $\text{C}-\text{H}(1)$  键被拉长, 当  $\text{H}(1)-\text{O}(2)$  和  $\text{H}(1)-\text{C}$  的距离分别达到  $1.220 \times 10^{-10}$  和  $1.248 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 形成  $\text{H}$  迁移过渡态  $\text{TS15}$ ,  $\text{H}(1)$  进一步靠近  $\text{O}(2)$ , 原来的  $\text{C}-\text{H}(1)$  键断裂, 而  $\text{H}(1)-\text{O}(2)$  键生成, 形成中间体  $\text{IM8}$ 。  $\text{TS15}$  的能量比  $\text{IM3}$  的高  $316.31 \text{ kJ/mol}$ , 因此该反应在动力学上是较难实现的。

中间体  $\text{IM9}$  可分别由中间体  $\text{IM6}$ 、 $\text{IM4}$  和  $\text{IM5}$  生成。 尽管由  $\text{IM6}$  生成  $\text{IM9}$  仅需越过  $55.31 \text{ kJ/mol}$  的活化势垒, 但由于  $\text{IM6}$  难以生成, 因此由  $\text{IM6}$  转变得来  $\text{IM9}$  的概率也很小。  $\text{IM4}$  中的  $\text{H}(1)$  通过迁移逐渐靠近  $\text{O}(2)$ , 当 2 个原子间的距离变为  $1.224 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 形成过渡态  $\text{TS8}$ ,  $\text{H}(1)$  进一步向  $\text{O}(2)$  靠近, 形成中间体  $\text{IM9}$ , 此反应需越过  $301.50 \text{ kJ/mol}$  的势垒, 在动力学上很难实现, 因此  $\text{IM4}$  几乎无法转变为  $\text{IM9}$ 。 由  $\text{IM5}$  生成  $\text{IM9}$  之前, 首先由  $\text{IM2}$  生成  $\text{IM5}$ 。  $\text{H}_2\text{O}$  中的  $\text{H}(4)$  原子逐渐靠近  $\text{HCOOH}$  中的  $\text{O}(2)$  原子, 当  $\text{H}(4)$  和  $\text{O}(2)$  相距  $1.993 \times 10^{-10} \text{ m}$  时, 2 个分子通过弱的  $\text{O} \cdots \text{H}$  键作用形成中间体  $\text{IM2}$ 。 中间体  $\text{IM5}$  是通过  $\text{IM2}$  中的  $\text{H}(2)-\text{O}(1)$  键向外旋转生成的异构体, 两者的能量仅差  $14.52 \text{ kJ/mol}$ , 转化的活化势垒为  $47.53 \text{ kJ/mol}$ , 因此  $\text{IM2}$  与  $\text{IM5}$  之间较易相互转化。  $\text{IM5}$  中的  $\text{H}(1)$  向  $\text{O}(3)$  迁移, 而  $\text{H}(3)$  向  $\text{O}(2)$  迁移, 当  $\text{H}(1)-\text{O}(3)$  和  $\text{H}(3)-\text{O}(2)$  的距离分别达到

$1.412 \times 10^{-10}$  和  $1.161 \times 10^{-10}$  m 时,形成五元环结构的过渡态 TS7. 形成此过渡态需越过 187.15 kJ/mol 的势垒,2 个 H 原子的进一步迁移生成中间体 IM9,而 IM9 的能量比 IM5 的高 145.48 kJ/mol,因此这步反应不易完成,IM5 很难转化成 IM9.

中间体 IM7 可分别由中间体 IM2 和 IM9 生成. 由于 IM9 难以生成,因此很难通过 IM9 转化得到 IM7. IM2 中的 H(1)逐渐向 H<sub>2</sub>O 中的 O(3)靠近,而 H(4)向 O(2)迁移,形成五元环过渡态 TS10,此步需越过 197.28 kJ/mol 的势垒,2 个 H 原子继续迁移,生成 2 个新的 H—O 键,得到中间体 IM7,而 IM7 的能量比 IM2 的高 159.24 kJ/mol,因此这步反应不易完成,IM2 很难转化成 IM7.

通过以上分析发现,中间体 IM6、IM7、IM8 和 IM9 在反应过程中都很难形成,因此凡是涉及这些中间体的反应通道都是难以实现的. HCOOH 与 H<sub>2</sub>O 的反应主要通过通道 1: R → IM1 → TS4 → IM4 → TS5 → P1(H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)和通道 2: R → IM3 → TS14 → P2(CO + 2H<sub>2</sub>O)进行,分别对应脱羧反应(式(1))和脱羰反应(式(2)),H<sub>2</sub>O 作为催化剂参与甲酸分解反应



Chang 等<sup>[15]</sup>对甲酸在气相中的单分子分解反应的理论计算研究表明,HCOOH 单分子分解反应也包含脱羧和脱羰 2 条反应通道. 对比 HCOOH + H<sub>2</sub>O 分解反应和 HCOOH 单分子分解反应的主反应通道发现,其相对应的反应通道分别具有相等的基元反应个数,且对应中间体和过渡态的构型具有一定的相似性,H<sub>2</sub>O 作为催化剂参与反应并未改变 HCOOH 分解的主通道.

### 2.3 反应路径的能量变化和速率常数

通过前面的分析可知,HCOOH 与 H<sub>2</sub>O 主要通过反应通道 1 和 2 进行分解反应,因此,这里仅对这 2 条通道进行能量变化分析和速率常数计算. 反应通道 1 和 2 在 B3LYP/6-311+g(3df,2p)+ZEP 水平上的势能剖面如图 3 所示,为了与 HCOOH 单分子分解反应进行比较,其主通道的能量变化<sup>[15]</sup>亦在图 3 中列出. 从图中可以发现,HCOOH + H<sub>2</sub>O 分解反应的脱羧和脱羰反应通道速控步骤的势垒分别比对应的 HCOOH 单分子分解反应低 116.73 和 84.94 kJ/mol,H<sub>2</sub>O 作为催化剂参与反应,同时降低了脱羧反应和脱羰反应的反应势垒,且对脱羧反应的促进作用更为明显.

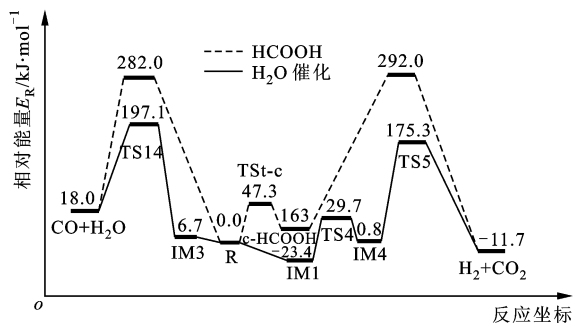


图3 甲酸分解反应在 B3LYP/6-311+g(3df,2p) 水平上的势能剖面图

传统过渡态理论(TST)的速率常数计算公式为

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

式中: $k_B$  为波尔兹曼常数; $h$  为普朗克常数; $R$  为气体常数; $T$  为热力学温度; $\Delta G^\ddagger$  为考虑了零点能校正后的速控步骤活化自由能垒. 利用该公式分别计算反应通道 1 和 2 的速控步骤 IM4 → TS5 → P1 和 IM3 → TS14 → P2 在压力为 25 MPa、温度为 700~1 500 K 范围内的速率常数  $k_1$  和  $k_2$ ,并分别拟合为如下表达式

$$k_1 = 4.68 \times 10^{10} \exp(-22\,231.46/T) \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

$$k_2 = 5.34 \times 10^{10} \exp(-24\,587.05/T) \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

## 3 结 论

甲酸在超临界水中分解时,水作为催化剂参与了反应. 甲酸与水反应存在多条反应通道,反应历程复杂,通过动力学分析发现,其主通道为 R → IM1 → TS4 → IM4 → TS5 → P1 和 R → IM3 → TS14 → P2,分别对应产物为 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 的脱羧反应和产物为 CO + H<sub>2</sub>O 的脱羰反应. HCOOH 与 H<sub>2</sub>O 反应首先通过 H...O 键的弱相互作用形成具有竞争反应机理的中间体 IM1 和 IM3,再分别经过异构化和氢迁移机理得到产物. H<sub>2</sub>O 参与反应使得甲酸脱羧反应和脱羰反应的反应势垒明显降低,促进了甲酸分解,且其对脱羧反应的促进作用更为明显. 在压力为 25 MPa、温度为 700~1 500 K 范围内,脱羧反应速控步骤 IM4 → TS5 → P1 的速率常数可以拟合为表达式

$$k_1 = 4.68 \times 10^{10} \exp(-22\,231.46/T) \text{ s}^{-1}$$

脱羰反应速控步骤 IM3 → TS14 → P2 的速率常数可以拟合为表达式

$$k_2 = 5.34 \times 10^{10} \exp(-24\,587.05/T) \text{ s}^{-1}$$

## 参考文献:

- [1] 郝小红, 郭烈锦. 超临界水中湿生物物质催化气化制氢研究评述[J]. 化工学报, 2002, 53(3): 221-227.  
HAO Xiaohong, GUO Liejin. A review on investigation of hydrogen production by biomass catalytic gasification in supercritical water [J]. Journal of Chemical Engineering, 2002, 53(3): 221-228.
- [2] ASGHARI F S, YOSHIDA H. Acid-catalyzed production of 5-hydroxymethyl furfural from D-fructose in subcritical water [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(7): 2163-2173.
- [3] KABYEMELA B M, ADSCHIRI T, MALALUAN R M, et al. Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water; detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(8): 2888-2895.
- [4] OSADA M, WATANABE M, SUE K, et al. Water density dependence of formaldehyde reaction in supercritical water [J]. J of Supercritical Fluids, 2004, 28(2): 219-224.
- [5] OSADA M, SATO O, WATANABE M, et al. Water density effect on lignin gasification over supported noble metal catalysts in supercritical water [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 930-935.
- [6] SINAG A, KRUSE A, SCHWARZKOPF V. Key compounds of the hydropyrolysis of glucose in supercritical water in the presence of  $K_2CO_3$  [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(15): 3516-3521.
- [7] YOSHIDA K, WAKAI C, MATUBAYASI N, et al. NMR spectroscopic evidence for an intermediate of formic acid in the water-gas-shift reaction [J]. J Phys Chem: A, 2004, 108(37): 7481-7482.
- [8] 张国妮, 张军, 徐益谦. 超临界水中甲醛气化的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(3): 372-376.  
ZHANG Guoni, ZHANG Jun, XU Yiqian. Experimental research on formaldehyde gasification in supercritical water [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2008, 42(3): 372-376.
- [9] YU J, SAVAGE P E. Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(1): 2-10.
- [10] 吕友军, 冀承猛, 郭烈锦. 农业生物质在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 238-242.  
LÜ Youjun, JI Chengmeng, GUO Liejin. Experimental investigation on hydrogen production by agricultural biomass gasification in supercritical water [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(3): 238-242.
- [11] 毛肖岸, 郝小红, 郭烈锦, 等. 超临界水中纤维素气化制氢的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(3): 388-390.  
MAO Xiaohan, HAO Xiaohong, GUO Liejin, et al. Experimental study of hydrogen production by cellulose gasification in supercritical water [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(3): 388-390.
- [12] 闫秋会, 郭烈锦, 梁兴, 等. 煤与生物质共超临界水催化气化制氢的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(5): 454-457.  
YAN Qiuhui, GUO Liejin, LIANG Xing, et al. Hydrogen production from co-gasification of coal and biomass in supercritical water by continuous flow thermal catalytic reaction system [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(5): 454-457.
- [13] KRUSE A, HENNINGSSEN T, SINAG A, et al. Biomass gasification in supercritical water; influence of the dry matter content and the formation of phenols [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(16): 3711-3717.
- [14] LEE I G, KIM M S, IHM S K. Gasification of glucose in supercritical water [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(5): 1182-1188.
- [15] CHANG J-G, CHEN H-T, XU S. Computational study on the kinetics and mechanisms for the unimolecular decomposition of formic and oxalic acids [J]. J Phys Chem: A, 2007, 111(29): 6789-6797.
- [16] 刘朋军, 潘秀梅, 赵岷, 等. NCS 自由基与 NO 反应动力学的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(4): 685-688.  
LIU Pengjun, PAN Xiumei, ZHAO Min, et al. Theoretical studies on kinetics reaction for the reaction of NCS radical and NO [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(4): 685-688.

(编辑 葛赵青 荆树蓉)