

合成气/氮氧化物的氧化特性实验与反应动力学研究

刘昀洋¹, 赵韵¹, 尤佳俊¹, 殷阁媛¹, 胡二江¹, 黄佐华¹, 包炆阳²

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 中国联合重型燃气轮机技术有限公司, 100016, 北京)

摘要: 为明晰合成气与氮氧化物(NO_x)之间的相互作用机制,采用高压流动反应器,在623~1 273 K温度下,实验分析了不同压力(0.19, 1.80 MPa)、不同 NO_x 初始摩尔分数(0, 0.092 5%, 0.185%)工况下,典型煤制合成气掺混 NO_x 的氧化特性。基于6种已有的反应动力学模型开展模拟计算,并结合实验结果和计算得到的反应速率常数,更新了CRECK-2019模型。采用更新后的模型进一步开展反应动力学分析,揭示了合成气/ NO_x 氧化过程的关键反应。研究表明:升高压力对合成气的低温氧化存在促进作用,且促进作用随 NO_x 掺混量的增大而增强;掺混 NO_x 对0.19 MPa下合成气的低温氧化无明显影响,而对1.80 MPa下的低温氧化存在促进作用,且对不同压力下的中、高温氧化均存在抑制作用;反应 $\text{H}_2 + \text{NO}_2 = \text{H} + \text{HONO}$ 对高压下合成气/ NO_x 的氧化有显著贡献,反应 $\text{HNO} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{NO}$ 、 $\text{HNO} + \text{H} = \text{NO} + \text{H}_2$ 和 $\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ 严重影响着中高温下OH的生成。研究结果可为合成气燃气轮机开发与污染物排放控制提供理论支撑。

关键词: 合成气;氮氧化物;高压流动反应器;氧化特性;反应动力学模型

中图分类号: TK407.9 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202502008 **文章编号:** 0253-987X(2025)02-0073-11

Experimental and Kinetic Modeling on the Oxidation Characteristics of Syngas/Nitrogen Oxides

LIU Yunyang¹, ZHAO Yun¹, YOU Jiajun¹, YIN Geyuan¹, HU Erjiang¹,

HUANG Zuohua¹, BAO Yangyang²

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. China United Gas Turbine Technology Co., Ltd., Beijing 100016, China)

Abstract: To clarify the interaction mechanism between syngas and nitrogen oxides (NO_x), the oxidation characteristics of typical coal-derived syngas doped with NO_x at different pressures (0.19, 1.80 MPa) and initial mole fractions of NO_x (0, 0.092 5%, 0.185%) were measured and analyzed in a high-pressure flow reactor over a temperature range of 623 to 1 273 K. Simulations were conducted using six previously published kinetic models, and the CRECK-2019 model was updated based on experimental results and the latest calculated reaction rate constants. This updated model was used for a detailed kinetic analysis, revealing key reactions in the oxidation process of syngas/ NO_x . The experimental results show that increased pressure enhanced the low-temperature oxidation of syngas as NO_x doping increased. NO_x doping had no significant effect on

收稿日期: 2024-07-01。 作者简介: 刘昀洋(2000—),女,博士生;殷阁媛(通信作者),女,副教授,博士生导师。

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(J2019-III-0018-0062)。

网络出版时间: 2024-10-25

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20241025.1002.002>

the low-temperature oxidation of syngas at 0.19 MPa, whereas it promoted low-temperature oxidation at 1.80 MPa and inhibited oxidation at medium and high temperatures across different pressures. The reaction $\text{H}_2 + \text{NO}_2 = \text{H} + \text{HONO}$ contributed significantly to the oxidation of syngas/ NO_x at high pressure. Additionally, the reactions $\text{HNO} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{NO}$, $\text{HNO} + \text{H} = \text{NO} + \text{H}_2$, and $\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ strongly influenced the generation of OH at medium and high temperatures. This study can provide a theoretical foundation for the design and pollutant emission control of syngas turbine.

Keywords: syngas; nitrogen oxides; high-pressure flow reactor; oxidation characteristic; kinetic model

煤炭是发展中国家重要的一次能源,尤其是在电力行业。根据《世界能源统计年鉴》^[1]的统计数据,煤炭消费量约占全球一次能源消费总量的27%,在电力行业的占比约为35%。由于煤炭的直接利用会导致大量烟尘、CO和挥发性有机化合物等污染物的排放,因此转换煤炭的利用路线十分具有意义。整体煤气化联合循环发电(IGCC)是目前世界上最高效的洁净煤发电技术之一^[2],该技术通过气化炉将煤炭转化为主要成分为 H_2 和CO的合成气,供给燃气轮机燃烧做功,并利用燃气轮机尾气余热加热锅炉产生蒸汽,驱动蒸汽轮机做功。

氮氧化物(NO_x)作为合成气燃气轮机燃烧过程中的主要污染物之一,对其排放进行控制势在必行。在合成气燃烧过程中, NO_x 可能来自空气中氮的转化或烟气再循环(EGR)引入的废气等。有研究表明,即使存在少量 NO_x ,也会对燃料氧化特性造成较大影响^[3-5]。除此之外, $\text{H}_2/\text{CO}/\text{NO}_x$ 的氧化机理涉及所有烃类燃料和含氮燃料的燃烧过程,是氮化学反应动力学的根基^[6]。因此,明晰 NO_x 与 H_2 、CO之间的相互作用,构建详细的 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{NO}_x$ 反应动力学模型,对直接控制合成气燃烧过程中 NO_x 的排放和燃烧效率,开发高效低污染的合成气燃气轮机^[7]以及构建高碳燃料反应动力学模型具有深远意义。

学者们研究了向合成气中掺混 NO_x 时的气体相互作用。Dagaut等^[4]研究了射流搅拌反应器中NO对 H_2/CO 混合物氧化的影响,结果表明在贫燃条件下,NO的加入促进了 H_2/CO 在1 000 K以下的氧化,而在更高温度下则无明显影响;且在化学计量和富燃条件下,NO能够抑制 H_2/CO 的氧化。Rasmussen等^[8]通过研究得到 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{NO}_x$ 氧化实验结果,强调了反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HOCO} + \text{OH}$ 的重要性,并将其引入至动力学模型。Kopp等^[9]测量了 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 混合物在压力分别为0.14 MPa和1.04 MPa、温度为1 654~2 221 K下

的点火延迟时间。Hu等^[10]利用射流搅拌反应器实验和动力学模型,研究了合成气NO-再燃过程,结果表明 CO_2 对合成气NO-再燃过程有明显的抑制作用。还有部分学者对 H_2/NO 和 CO/NO 进行了物种浓度、层流燃烧速度的测量^[3,11-13]。

燃烧过程的核心是氧化反应,物种浓度是燃料氧化过程中重要的微观参数,对反应动力学模型的构建有着重要意义^[14]。以往,对于合成气掺混 NO_x 的物种浓度研究主要集中在常压下进行,高压下的研究温度范围比较局限,然而高压工况的研究数据有利于拓展模型在实际燃气轮机中的应用。因此,本文针对高压下更宽温度范围的合成气/ NO_x 氧化特性开展研究,基于流动反应器进行了压力为0.19、1.80 MPa, NO_x 初始摩尔分数为0、0.092 5%和0.185%,温度为623~1 273 K下典型煤制合成气掺混 NO_x 氧化实验,分析了温度、压力和掺混 NO_x 对合成气氧化特性的影响。进一步对现有反应动力学模型进行了验证和更新,基于更新后的模型,将本文实验结果和已有的文献数据进行对比验证,并开展详细的反应动力学分析,揭示了合成气/ NO_x 氧化过程的关键反应路径。

1 实验装置和方法

本研究在西安交通大学流动反应器实验平台^[15]上进行,实验采用干燥粉气流床反应器生产得到的煤制合成气,其组分分别为 H_2 、CO、 CO_2 和 N_2 ,对应的摩尔分数分别为25%、65%、6%和4%。在压力为0.19 MPa和1.80 MPa、温度为623~1 273 K工况下,以Ar为稀释气,合成气的初始摩尔分数为0.75%,掺混 NO_x 的初始摩尔分数分别为0、0.092 5%、0.185%,测量了合成气氧化过程中各组分的摩尔分数。为排除燃烧环境中 CO_2 、 N_2 和 H_2O 等物种对氧化过程的影响,在实验中对组分进行简化,以便更清晰地探究氧化过程中 NO_x 与合成气的相互作用。实验参数如表1所示。

表 1 煤制合成气掺混 NO_x 氧化实验参数

Table 1 Experimental parameters of oxidation of coal-derived syngas doped with NO_x

参数	数值及范围
压力 <i>p</i> /MPa	0.19, 1.80
温度 <i>T</i> /K	623~1 273
NO _x 初始摩尔分数/%	0, 0.092 5, 0.185
合成气初始摩尔分数/%	0.75
O ₂ 初始摩尔分数/%	0.32

室温下,由于 NO 在空气氛围中会快速形成 NO₂,因此 NO 气体中总会掺杂一定量的 NO₂。常温常压下,经傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 检测发现,NO_x 初始摩尔分数为 0.185% 的 NO_x/Ar 混合物中,NO₂ 的摩尔分数为 3.8×10^{-6} ,而当 NO_x 初始摩尔分数为 0.092 5% 时,实验工况中对应的 NO₂ 摩尔分数为 1.9×10^{-6} 。此现象在以往的研究中亦有发现^[16-17]。实验总流量设置为 2 800 mL/min,采用高压质量流量计 (Brooks 5850 series) 控制合成气、NO_x、O₂ 和 Ar 的流量。

流动反应器实验平台装置和整体温度分布曲线如图 1、图 2 所示。

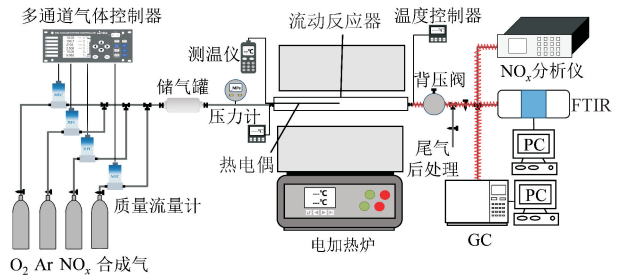


图 1 流动反应器实验装置

Fig. 1 Schematic of flow reactor experimental setup

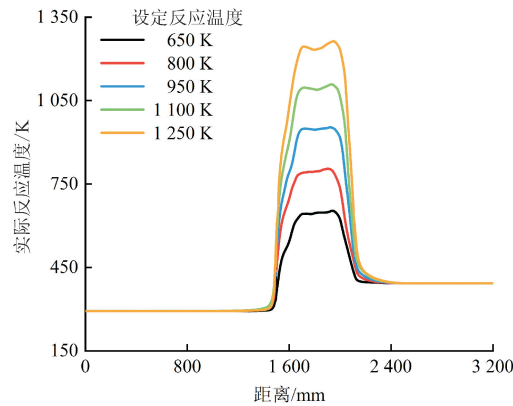


图 2 反应器位于 1 500~2 120 mm 时实验平台的整体温度分布

Fig. 2 Temperature profiles in entire experimental set-up while the reactor located at 1 500 mm—2 120 mm

在温度为 293 K 下,各气体由质量流量计准确控制流量,后流经储气罐和预混管道混合均匀后进入流动反应器。流动反应器是内直径为 8.6 mm、长度为 620 mm 的不锈钢管,为避免反应器的催化效应,不锈钢管内壁喷涂有氧化铝涂层。通过环形电炉 (SK-G05123K) 控制反应器温度,实际反应温度通过安装在反应器中心的 K 型热电偶测量得到。取设定反应温度 ± 10 K 作为恒温区,长度约为 110~130 mm。通过背压阀将反应器后端降至常压,并将反应器后管道加热至 393 K,以保证反应后水蒸气为气态。产物流经管道进入气相色谱 (GC)、FTIR 和 NO_x 分析仪。通过 GC 在线分析 H₂、CO、CO₂、O₂ 各组分的摩尔分数,采用 NO_x 分析仪和 FTIR 分别测量 NO、NO₂ 的摩尔分数。每个工况采集 3 次,GC 和 NO_x 分析仪的测量误差为 5%,FTIR 的测量误差为 10%。

2 化学反应动力学模型

本文的化学反应动力学模型是对 CRECK-2019 模型^[5]的更新。CRECK-2019 模型是 Song 等^[5]基于 CH₄ 掺混 NO_x 的射流搅拌反应器氧化实验更新的 CRECK 系列模型,可获得详细的 C0~C3 碳氢化合物热解、氧化和 NO_x 生成机理。本文更新的 31 个与非碳氢燃料和 NO_x 相关的关键反应如表 2 所示。改进工作主要针对 3 类反应:①H₂/CO 氧化相关重要反应;②NO_x 及相关自由基之间形成和转化的重要反应;③H₂/CO 与 NO_x 的交互反应。

表 2 中,R1~R13 主要描述 H₂/CO 子模型的更新。HO₂ 是高压燃烧中至关重要的自由基,本文基于 Burke 等^[18]和 Hashemi 等^[19]的工作更新了关于 HO₂ 自由基的基元反应 R1 和 R2,对高压下物种浓度分布和点火延迟时间的预测有明显改善。R3~R6 是 Burke 和 Klippenstein^[20]最近提出的 H+O₂+R 的三分子反应,这些反应可能会显著降低火焰速度和全局反应性。因此,本文也整合了这些三分子反应。HOCO 自由基动力学机理对 CO 氧化过程很重要,尤其是高压条件下,三体碰撞效率的增加有利于生成 HOCO,是 CO 氧化为 CO₂ 的主反应通道。通过对原模型进行路径分析,发现 CRECK-2019 模型中 HOCO 的氧化路径不完整,因此基于 NUIG Mech1.2 模型^[21]补充了相关反应 R7~R13。

R14~R31 是关于含 N 体系模型的更新。其中,R14 是燃料 CO 与 NO₂ 相互作用的反应,直接影响燃料氧化和污染物转化。Sun 等^[22]基于 CCSD (T)/CBS//M06-2X/def-TZVP 理论水平,采用过

渡态(TS)理论计算了反应的速率常数,并考虑了 Eckart 隧道修正^[23],其预测结果更接近文献中的高、低温实验结果。因此,本文采用了 Sun 等^[22]的计算结果。R15 是热力型 NO 形成过程的限速步骤, Abian 等^[24]根据流动反应器实验结果推出了 R15 的速率常数,其预测结果与文献[25-26]的数据吻合较好。因此,本文采用了 Abian 等^[24]的建议来描述 R15。对于 R16,在温度为 200~2 000 K 内,对于贫燃和高压工况,可通过反应 $\text{NO}+\text{O}(\text{+M})=\text{NO}_2(\text{+M})$ 生成 NO_2 ,该反应的速率常数取自于 Baulch 等^[27]的研究结果。R17 的速率常数来自 Zhao 等^[28]的理论研究结果,该研究发现高温下 R17 的非谐效应显著,并利用 TS 理论计算了非谐波速率常数。

表 2 更新的基元反应

Table 2 Updated elementary reactions

编号	基元反应	参考文献
R1	$\text{HO}_2+\text{O}=\text{O}_2+\text{OH}$	[18]
R2	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	[19]
R3	$\text{H}+\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{O}_2$	[20]
R4	$\text{H}+\text{O}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{OH}$	[20]
R5	$\text{H}+\text{O}_2+\text{O}=\text{OH}+\text{O}_2$	[20]
R6	$\text{H}+\text{O}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	[20]
R7	$\text{HOCO}+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{HO}_2$	[21]
R8	$\text{CO}+\text{H}_2\text{O}_2=\text{HOCO}+\text{OH}$	[21]
R9	$\text{HOCO}+\text{H}=\text{CO}_2+\text{H}_2$	[21]
R10	$\text{HOCO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	[21]
R11	$\text{HOCO}+\text{O}=\text{CO}_2+\text{OH}$	[21]
R12	$\text{HOCO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$	[21]
R13	$\text{HOCO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	[21]
R14	$\text{NO}_2+\text{CO}=\text{NO}+\text{CO}_2$	[22]
R15	$\text{NO}+\text{N}=\text{N}_2+\text{O}$	[24]
R16	$\text{NO}+\text{O}(\text{+M})=\text{NO}_2(\text{+M})$	[27]
R17	$\text{NO}_2+\text{O}=\text{NO}+\text{O}_2$	[28]
R18	$\text{NO}_2+\text{H}=\text{NO}+\text{OH}$	[29]
R19	$\text{OH}+\text{NO}=\text{HONO}$	[29]
R20	$\text{OH}+\text{NO}=\text{HNO}_2$	[29]
R21	$\text{HNO}_2=\text{HONO}$	[29]
R22	$\text{NO}+\text{H}(\text{+M})=\text{HNO}(\text{+M})$	[21]
R23	$\text{HNO}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{HO}_2$	[21]
R24	$\text{HNO}+\text{N}=\text{NO}+\text{NH}$	[30]
R25	$\text{NO}_2+\text{NO}_2=\text{NO}+\text{NO}+\text{O}_2$	[31]
R26	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{+M})=\text{NO}_2+\text{NO}_2(\text{+M})$	[32]
R27	$\text{N}_2\text{O}_4+\text{O}=\text{N}_2\text{O}_3+\text{O}_2$	[33]
R28	$\text{N}_2\text{O}_3+\text{O}=\text{NO}_2+\text{NO}_2$	[33]
R29	$\text{N}_2\text{O}+\text{H}=\text{OHEX}+\text{N}_2$	[34]
R30	$\text{N}_2\text{O}+\text{O}=\text{NO}+\text{NO}$	[35]
R31	$\text{N}_2\text{O}+\text{H}_2=\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$	[35]

R18~R21 旨在提高 HONO 和 HNO_2 的准确性。Chen 等^[29]基于 UCCSD(T)/CBS//UCCSD(T)/cc-pVQZ 理论水平,研究了 HONO 和 HNO_2 的异构化和解离动力学,强调了 HNO_2 分解成 OH 和 NO 通道的重要性。因此,本文采用此最新量子化学计算结果。

R22~R24 是在 NUIG Mech1. 2 模型^[21]和 Sivaramakrishnan 等^[30]研究的基础上,更新了 HNO 的相关反应路径。

R25~R28 是 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 和 N_2O_4 之间相互转化的相关基元反应。由于氧气的存在,部分 NO 通过 R27 转化为 NO_2 ,部分 NO_2 又转化为 N_2O_4 ,进入反应器的气体应同时存在 $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ 。 NO_x 的相互转化预测性能明显影响着 H_2/CO 的氧化预测结果。本文采用 Atkinson 等^[31]和 Konnov 等^[32-33]分别推荐的 R25 和 R26~R28 的反应速率常数,基于文献[34-35]的模型更新和补充了 N_2O 相关重要基元反应 R29~R31。经大量实验数据验证,这些(R29~R31)反应路径对层流燃烧速度和整体反应性有着显著影响^[35]。

更新后的 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{NO}_x$ 反应动力学模型包含 100 个物种和 765 个基元反应,可通过后续实验数据进行验证,并应用于本文所有的反应动力学研究。

3 结果与讨论

3.1 合成气/ NO_x 氧化过程物种摩尔分数曲线实验结果与模拟结果

将实验结果与广泛应用的 NO_x 模型及本文模型的模拟结果进行对比,如图 3 所示。本文验证模型包括:① GRI Mech3. 0^[36];② Konnov-2019^[32];③ CRECK-2019^[5];④ XJTUNO-2021^[22];⑤ Glarborg-2022^[37];⑥ NUIG Mech1. 2^[21]。如图 3(d)~(e)所示,在压力 $p=1.80\text{ MPa}$ 、 NO_x 初始摩尔分数 $x_{\text{NO}_x}=0.185\%$ 工况下,NO 在储气罐和预混管道中与 O_2 反应生成大量 NO_2 ,因此当温度 $T=623\text{ K}$ 时, O_2 和 NO 的摩尔分数并非初始输入值。随着温度升高,部分 NO_2 与燃料发生氧化反应,另一部分 NO_2 发生分解反应,从而生成 O_2 和 NO,因此可以观察到在 $800\sim 875\text{ K}$ 下, H_2 和 CO 逐渐消耗, O_2 的摩尔分数略微增大,NO 的摩尔分数迅速增加。当温度升到 900 K 后, NO_2 几乎被完全消耗, O_2 开始氧化 H_2 和 CO,其摩尔分数也开始逐渐下降,直至完全消耗。

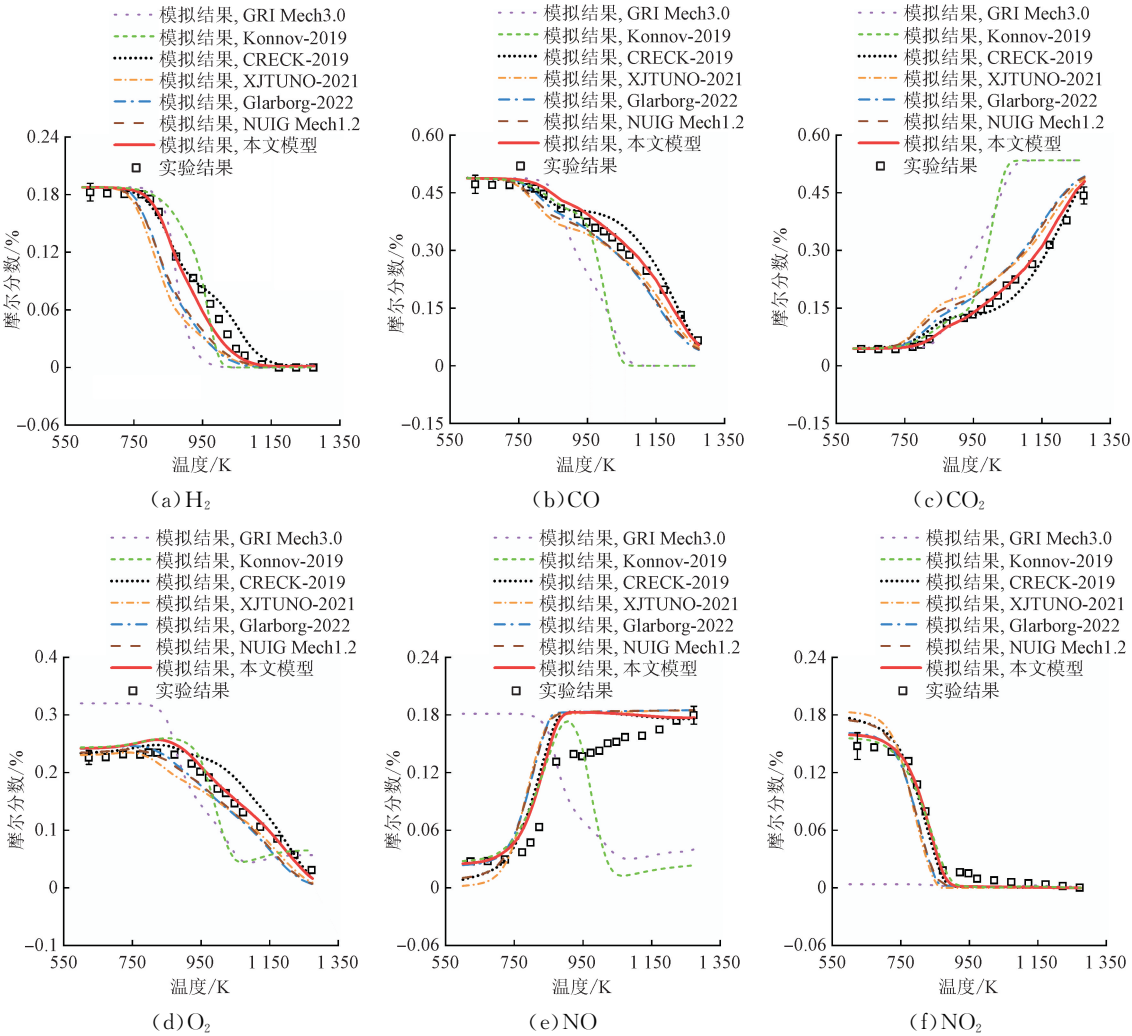


图 3 $p=1.80\text{ MPa}$ 、 $x_{\text{NO}_x}=0.185\%$ 时合成气/ NO_x 氧化实验结果与模拟结果的对比

Fig. 3 Comparison of experimental and simulated results of syngas/ NO_x oxidation at $p=1.80\text{ MPa}$ and $x_{\text{NO}_x}=0.185\%$

对比模拟结果与实验结果发现,7 个模型中仅有 Konnov-2019、Glarborg-2022 和本文模型可准确预测常温条件下 NO 的氧化过程,得到 $T=623\text{ K}$ 下可靠的 O_2 、NO 和 NO_2 的摩尔分数。然而, Konnov-2019 模型对于中温工况下的 NO 转化预测明显与实验不符,过高预测了 NO 在高压中温条件下还原为 N_2 的速率; Glarborg-2022 模型过高预测了 H_2 和 CO 的中低温氧化反应速率,过早预测了起始反应温度。相较于其他 6 个模型,本文模型较好地预测了高压下合成气/ NO_x 的氧化过程。对于 CRECK-2019 模型过高预测 NO 高压常温反应活性和过低预测 H_2 、CO 中温反应活性的问题,本文模型也有所改善。

图 4~图 7 展示了不同压力、不同 NO_x 掺混量下,合成气/ NO_x 氧化过程主要物种的摩尔分数实验结果和模拟结果。由图可见, H_2 、CO、 O_2 和 NO_2 的摩尔分数均随温度升高逐渐降低, NO 的摩尔分数随温度升高而逐渐升高,且随着压力升高和 NO_x

掺混量增大,反应起始温度均有所提前。当压力为 0.19 MPa 时, NO 几乎没有在预混段被氧化,因此 NO_2

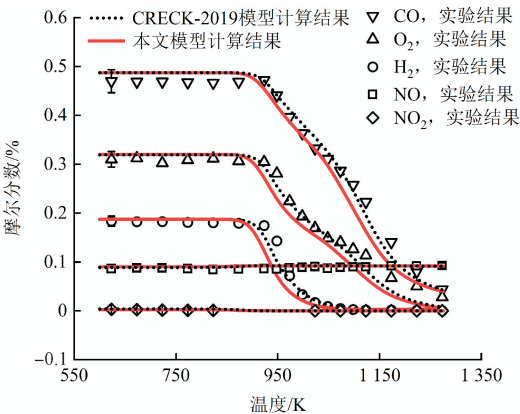


图 4 $p=0.19\text{ MPa}$ 、 $x_{\text{NO}_x}=0.0925\%$ 时合成气/ NO_x 氧化实验结果与模拟结果的对比

Fig. 4 Comparison of experimental and simulated results of syngas/ NO_x oxidation at $p=0.19\text{ MPa}$ and $x_{\text{NO}_x}=0.0925\%$

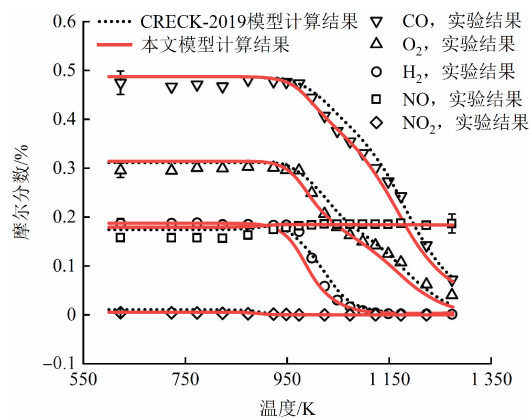


图5 $p=0.19\text{ MPa}$ 、 $x_{\text{NO}_x}=0.185\%$ 时合成气/ NO_x 氧化实验结果与模拟结果的对比

Fig. 5 Comparison of experimental and simulated results of syngas/ NO_x oxidation at $p=0.19\text{ MPa}$ and $x_{\text{NO}_x}=0.185\%$

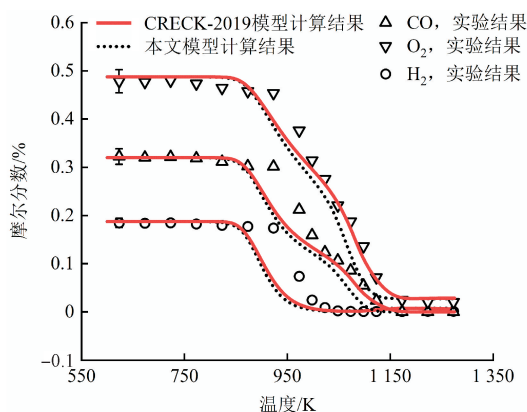


图6 $p=1.80\text{ MPa}$ 、 $x_{\text{NO}_x}=0$ 时合成气/ NO_x 氧化实验结果与模拟结果的对比

Fig. 6 Comparison of experimental and simulated results of syngas/ NO_x oxidation at $p=1.80\text{ MPa}$ and $x_{\text{NO}_x}=0$

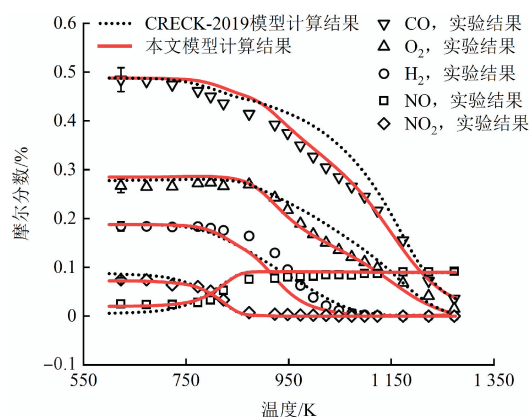


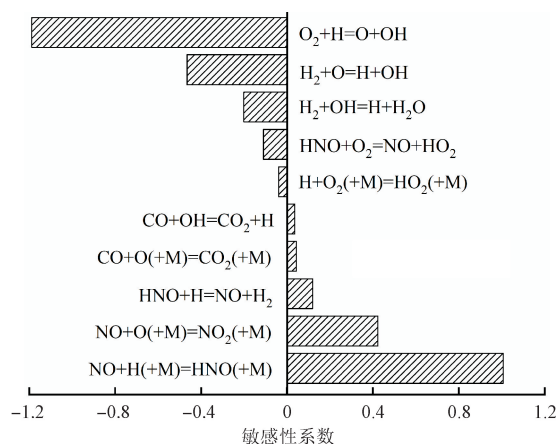
图7 $p=1.80\text{ MPa}$ 、 $x_{\text{NO}_x}=0.0925\%$ 时合成气/ NO_x 氧化实验结果与模拟结果的对比

Fig. 7 Comparison of experimental and simulated results of syngas/ NO_x oxidation at $p=1.80\text{ MPa}$ and $x_{\text{NO}_x}=0.0925\%$

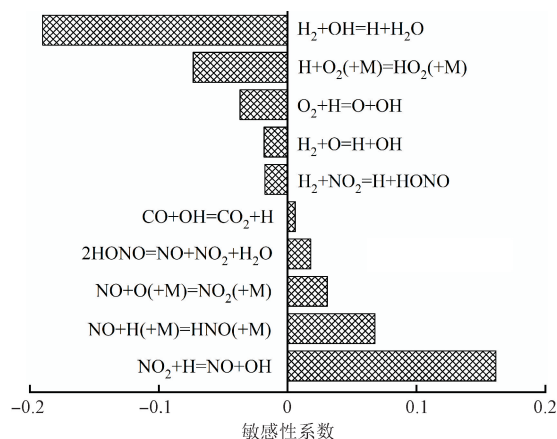
的摩尔分数始终保持在微量级。升高压力显著促进了NO在常温下的氧化,导致压力为 1.80 MPa 时,进入反应器气体中的大部分 NO_x 以 NO_2 形式存在。当温度达到 775 K 时, NO_2 开始逐渐转化为NO,且转化非常迅速, 900 K 时已基本完全转化为NO。对比模拟结果与实验结果后发现,本文模型预测趋势吻合良好,尤其是对CO中温氧化和 NO_x 高压低温转化的性能预测,较CRECK-2019模型更好。

3.2 敏感性分析

由图3~图7可以看出,当 NO_x 初始摩尔分数分别为 0.0925% 、 0.185% 时,升高压力使得 H_2 的起始反应温度分别降低了 100 、 150 K ,使CO的起始反应温度分别降低了 125 、 150 K ,这表明压力升高促进了合成气的低温氧化,且其促进作用随 NO_x 掺混量的增大而增大。因此,为进一步研究压力对合成气/ NO_x 氧化过程的影响,选择低温氧化促进作用较为显著的温度 $T=925\text{ K}$,采用本文模型对 $x_{\text{NO}_x}=0.0925\%$ 、 $p=0.19, 1.80\text{ MPa}$ 工况下的 H_2 和CO进行敏感性分析,结果如图8、图9所示。



(a) $p=0.19\text{ MPa}$



(b) $p=1.80\text{ MPa}$

图8 $x_{\text{NO}_x}=0.0925\%$ 时不同压力下 H_2 的敏感性分析

Fig. 8 Sensitivity analysis of H_2 under different pressure at $x_{\text{NO}_x}=0.0925\%$

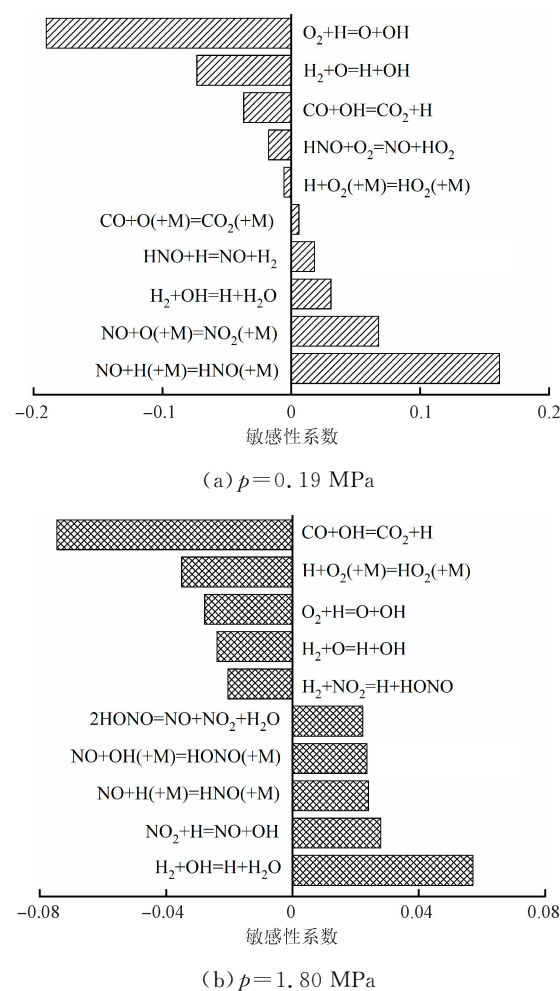


图 9 $x_{\text{NO}_x} = 0.0925\%$ 时不同压力下 CO 的敏感性分析
Fig. 9 Sensitivity analysis of CO under different pressure at $x_{\text{NO}_x} = 0.0925\%$

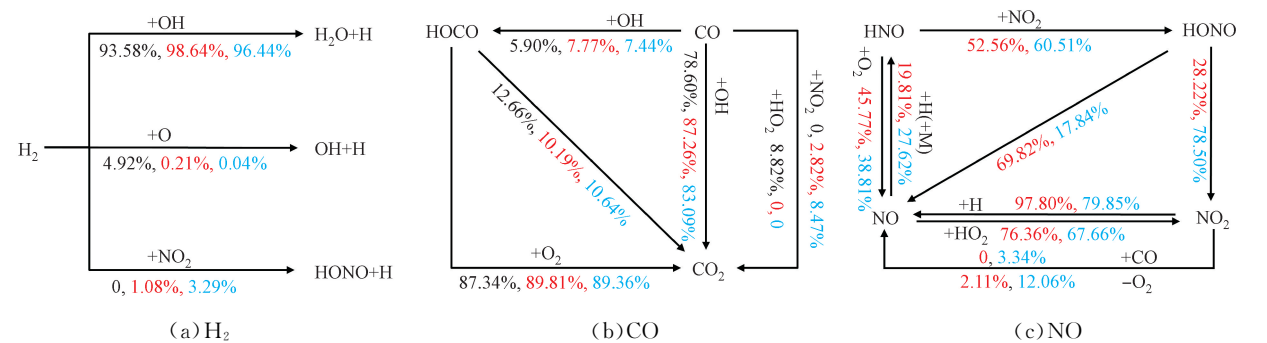
敏感性分析是燃料化学反应的体现,正系数和负系数分别代表反应性的抑制和促进。对比不同压力下的敏感性分析结果发现,促进合成气氧化的反应主要分为两类,一类是生成 HO_2 和 HONO ,有利于进一步生成 OH 从而促进合成气消耗;另一类是

消耗反应物直接生成 OH ,从而促进反应活性。常压工况下, H_2 和 CO 的氧化过程受到弱反应活性物种 HO_2 的影响,反应体系 OH 自由基生成速率缓慢,敏感性系数最大的基元反应为 $\text{O}_2 + \text{H} = \text{O} + \text{OH}$ 。高压工况下,大量的 NO_x 以 NO_2 形式进入流动反应器,通过反应 $\text{H}_2 + \text{NO}_2 = \text{H} + \text{HONO}$,极大程度上促进了 HONO 的生成,接下来 HONO 进一步生成 OH ,从而促进了合成气的消耗。与此同时,也会发生 $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ 反应,直接促成 CO 氧化为 CO_2 。随着高压下 OH 的大量累积, $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ 的反应活性增强,成为合成气消耗最敏感的反应。

3.3 路径分析

对比图 3~图 7 不同 NO_x 初始摩尔分数工况下的实验结果可见,当 $p = 1.80 \text{ MPa}$ 时,由于 NO_x 的掺混, H_2 、 CO 的起始反应温度提前了 150 K ,且随着 NO_x 掺混量的升高,低温氧化的促进作用也越发显著;而中高温下 NO_x 的掺混抑制了 H_2 、 CO 的消耗,抑制作用随 NO_x 掺混量的升高而增强。当 $p = 0.19 \text{ MPa}$ 时, NO_x 对低温氧化的促进作用并不明显,而中高温下的抑制作用随 NO_x 掺混量的升高而增强,与 $p = 1.80 \text{ MPa}$ 时的趋势相近。

为深入了解 H_2 、 CO 与 NO_x 相互作用过程,在 $p = 1.80 \text{ MPa}$ 时,对温度为 $925, 1025 \text{ K}$,不同 NO_x 初始摩尔分数为 $0, 0.0925\%, 0.185\%$ 工况进行了路径分析,如图 10、图 11 所示。由图可见, H_2 主要反应路径为与 OH 结合生成 H_2O , CO 主要反应路径为与 OH 结合生成 CO_2 ,微量 CO 与 NO_2 或 HO_2 反应生成 CO_2 ,以及少量与 OH 结合生成 HOCO ,再进一步氧化或分解为 CO_2 。因此, OH 自由基浓度对合成气氧化过程有着极其重要的影响。不掺混 NO_x 时, OH 的生成极大程度上受到弱反应活性物种 HO_2 与 H_2O_2 转化的限制。掺混 NO_x 后, NO 与 NO_2 的



黑色对应 NO_x 初始摩尔分数为 0 ;红色对应 NO_x 初始摩尔分数为 0.0925% ;蓝色对应 NO_x 初始摩尔分数为 0.185% 。
图 10 $p = 1.80 \text{ MPa}$ 、 $T = 925 \text{ K}$ 时不同 NO_x 初始摩尔分数下气体的反应路径分析
Fig. 10 Pathway analysis of H_2 , CO and NO for or different initial mole fractions of NO_x at $p = 1.80 \text{ MPa}$ and $T = 925 \text{ K}$

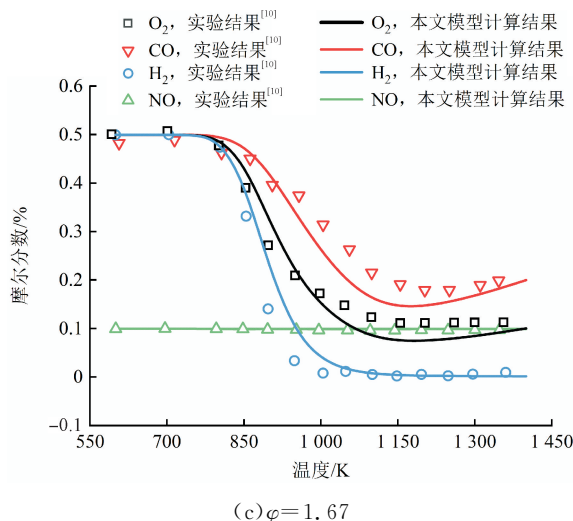


图12 不同当量比下合成气/NO/CO₂射流搅拌反应器氧化结果的对比

Fig. 12 Comparison of the results of syngas/NO/CO₂ oxidation in a jet stirred reactor under different equivalence ratios

4 结 论

本文对流动反应器中合成气/NO_x的氧化开展实验和反应动力学研究,在压力为0.19、1.80 MPa, NO_x初始摩尔分数为0.092 5%、0.185%,温度为623~1 273 K工况下获得了主要物种的摩尔分数曲线,分析了温度、压力和NO_x掺混量对合成气氧化特性的影响,得到主要结论如下。

(1)升高压力对掺混NO_x合成气的低温氧化有显著促进作用,且促进作用随NO_x掺混量的增大而增强。

(2)掺混NO_x对压力为0.19 MPa下合成气的低温氧化无明显影响,而对压力为1.80 MPa下合成气的低温氧化存在促进作用,且随掺混量的提高,促进作用越发显著。同时,NO_x的掺混对不同压力下H₂、CO的中高温氧化均存在抑制作用,且抑制作用随掺混量的提高而增强。

(3)对GRI Mech3.0、Konnov-2019、CRECK-2019、XJTUNO-2021、Glarborg-2022、NUIG Mech1.2模型进行了验证,并更新了CRECK-2019模型,提出的新模型可准确预测合成气掺混NO_x氧化过程物种的摩尔分数。

(4)基于本文模型进行了详细的反应动力学分析,揭示了合成气/NO_x氧化过程的关键反应。反应H₂+NO₂=H+HONO对高压下合成气的氧化有显著贡献。中高温下OH的生成受反应HNO+NO₂=HONO+NO, HNO+H=NO+H₂和HNO

+OH=NO+H₂O显著影响,从而进一步影响合成气的氧化过程。

参考文献:

- [1] EI. Statistical review of world energy [EB/OL]. [2024-05-14]. <https://www.energyinst.org/statistical-review>.
- [2] 许世森,周贤,安航,等. 整体煤气化燃料电池发电系统构建及模拟优化研究[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(19): 7102-7112.
XU Shisen, ZHOU Xian, AN Hang, et al. Research on system construction and simulation optimization of integrated gasification fuel cell [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(19): 7102-7112.
- [3] GLARBORG P, KUBEL D, KRISTENSEN P G, et al. Interactions of CO, NO_x and H₂O under post-flame conditions [J]. Combustion Science and Technology, 1995, 110-111(1): 461-485.
- [4] DAGAUT P, LECOMTE F, MIERITZ J, et al. Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO₂ on the oxidation of CO-H₂ mixtures [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2003, 35(11): 564-575.
- [5] SONG Y, MARRODÁN L, VIN N, et al. The sensitizing effects of NO₂ and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2018, 37(1): 667-675.
- [6] 杨斌,张英佳,李玉阳,等. 面向碳中和的燃烧反应动力学研究进展与展望[J]. 工程热物理学报, 2022, 43(8): 1993-2008.
YANG Bin, ZHANG Yingjia, LI Yuyang, et al. Research progress and prospect of combustion reaction kinetics for carbon neutrality [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(8): 1993-2008.
- [7] 殷阁媛,肖波,胡二江,等. 采用神经网络与贝叶斯反演法自动优化乙酸化学反应动力学模型[J]. 西安交通大学学报, 2023, 57(7): 130-138.
YIN Geyuan, XIAO Bo, HU Erjiang, et al. Bayesian analysis of combustion kinetic model for acetic acid using artificial neural network [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2023, 57(7): 130-138.
- [8] RASMUSSEN C L, HANSEN J, MARSHALL P, et al. Experimental measurements and kinetic modeling of CO/H₂/O₂/NO_x conversion at high pressure [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2008, 40(8): 454-480.
- [9] KOPP M, BROWER M, MATHIEU O, et al. CO₂⁺ chemiluminescence study at low and elevated pressures [J].

- Applied Physics; B, 2012, 107(3): 529-538.
- [10] HU Fan, LI Pengfei, LI Wenhao, et al. Experimental and kinetic study of NO-reburning by syngas under high CO₂ concentration in a jet stirred reactor [J]. Fuel, 2021, 304: 121403.
- [11] MUELLER M A, YETTER R A, DRYER F L. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H₂/O₂/NO_x and CO/H₂O/O₂/NO_x reactions [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1999, 31(10): 705-724.
- [12] COLOM-DÍAZ J M, MILLERA Á, BILBAO R, et al. High pressure study of H₂ oxidation and its interaction with NO [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(12): 6325-6332.
- [13] ZOU Jiabiao, ZHANG Jianguo, LIAN Tianyou, et al. Interactions of hydrogen and nitric oxide in outwardly propagating spherical flame: insight into non-hydrocarbon NO_x reduction mechanism [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(4): 4299-4307.
- [14] 武颖韬, 饶伯暄, 汤成龙, 等. 缸内流场扰动对快速压缩机着火中间物种采样测量影响的数值研究 [J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(8): 60-68.
- WU Yingtao, RAO Boxuan, TANG Chenglong, et al. Numerical study of the effect of in-cylinder airflow disturbances on intermediate species sampling in the rapid compression machine [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2024, 58(8): 60-68.
- [15] 湛昊晨, 李淑铭, 殷阁媛, 等. 高压氨氧化中 N₂O 的实验与动力学研究 [J]. 燃烧科学与技术, 2023, 29(6): 635-643.
- ZHAN Haochen, LI Shuming, YIN Geyuan, et al. Experimental and kinetic studies of N₂O in elevated pressure ammonia oxidation [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2023, 29(6): 635-643.
- [16] SONG S, HANSON R K, BOWMAN C T, et al. A shock tube study of the product branching ratio of the NH₂ + NO reaction at high temperatures [J]. The Journal of Physical Chemistry; A, 2002, 106(40): 9233-9235.
- [17] ZHENG Dao, HE Dong, DU Yanjun, et al. Shock tube study of the interaction between ammonia and nitric oxide at high temperatures using laser absorption spectroscopy [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(4): 4365-4375.
- [18] BURKE M P, CHAOS M, JU Yiguang, et al. Comprehensive H₂/O₂ kinetic model for high-pressure combustion [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2012, 44(7): 444-474.
- [19] HASHEMI H, CHRISTENSEN J M, GERSEN S, et al. Hydrogen oxidation at high pressure and intermediate temperatures: experiments and kinetic modeling [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(1): 553-560.
- [20] BURKE M P, KLIPPENSTEIN S J. Ephemeral collision complexes mediate chemically termolecular transformations that affect system chemistry [J]. Nature Chemistry, 2017, 9(11): 1078-1082.
- [21] MARTINEZ S, BAIGMOHAMMADI M, PATEL V, et al. A comprehensive experimental and modeling study of the ignition delay time characteristics of ternary and quaternary blends of methane, ethane, ethylene, and propane over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution [J]. Combustion and Flame, 2021, 234: 111626.
- [22] SUN Wuchuan, ZHAO Qian, CURRAN H J, et al. Further insights into the core mechanism of H₂/CO/NO_x reaction system [J]. Combustion and Flame, 2022, 245: 112308.
- [23] BROWN F B, CRIST R H. Further studies on the oxidation of nitric oxide; the rate of the reaction between carbon monoxide and nitrogen dioxide [J]. The Journal of Chemical Physics, 1941, 9(12): 840-846.
- [24] ABIAN M, ALZUETA M U, GLARBORG P. Formation of NO from N₂/O₂ mixtures in a flow reactor: toward an accurate prediction of thermal NO [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2015, 47(8): 518-532.
- [25] WILSON W E. Rate constant for the reaction N + O₂ → NO + O [J]. The Journal of Chemical Physics, 1967, 46(5): 2017-2018.
- [26] VLASTARAS A S, WINKLER C A. Reaction of active nitrogen with oxygen [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1967, 45(22): 2837-2840.
- [27] BAULCH D L, BOWMAN C T, COBOS C J, et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2005, 34(3): 757-1397.
- [28] ZHAO Rui, GAO Duo, PAN Xinxiang, et al. Theoretical studies of anharmonic effect on the main reactions involving in NO₂ in fuel burning [J]. Chemical Physics Letters, 2018, 703: 97-105.
- [29] CHEN Xi, FULLER M E, FRANKLIN GOLD-

- SMITH C. Decomposition kinetics for HONO and HNO_2 [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2019, 4(2): 323-333.
- [30] SIVARAMAKRISHNAN R, BREZINSKY K, DAYMA G, et al. High pressure effects on the mutual sensitization of the oxidation of NO and CH_4 - C_2H_6 blends [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(31): 4230-4244.
- [31] ATKINSON R, BAULCH D L, COX R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume I gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(6): 1461-1738.
- [32] LUBRANO LAVADERA M, BRACKMANN C, KONNOV A A. Experimental and modeling study of laminar burning velocities and nitric oxide formation in premixed ethylene/air flames [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(1): 395-404.
- [33] KONNOV A A. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(11): 2093-2105.
- [34] 韩昕璐. 新型零碳氨燃料的基础层流燃烧特性及反应动力学机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 90-92.
- [35] HAN Xinlu, WANG Zhihua, ZHOU Bo, et al. Effect of H_2 and O_2 enrichment on the laminar burning velocities of $\text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ flames: experimental and kinetic study [J]. *Applications in Energy and Combustion Science*, 2023, 15: 100160.
- [36] SMITH G, GOLDEN D, FRENKLACH M, et al. GRI-MECH 3.0 [EB/OL]. [2022-04-20]. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [37] GLARBORG P. The $\text{NH}_3/\text{NO}_2/\text{O}_2$ system: constraining key steps in ammonia ignition and N_2O formation [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 257(Part 1): 112311.

(编辑 李慧敏)