

# 焦油组分重整过程中关键反应的机理研究

杜文亚<sup>1</sup>, 于震宇<sup>2</sup>, 郭锐<sup>2</sup>, 孙超<sup>2</sup>, 邵正日<sup>3</sup>, 谢华清<sup>2</sup>

(1.重庆赛迪热工环保工程技术有限公司, 重庆 401120; 2.东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 3.营口理工学院 辽宁省储能与能源利用技术重点实验室, 辽宁 营口 115014)

**摘要:** 采用密度泛函理论计算方法, 对焦油重整过程中主要发生的 C-C 键裂解反应、CH<sub>4</sub> 重整反应和水煤气转化反应的机理和能量变化进行探究。结果表明: 在 C-C 键裂解反应中, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 首先吸附于催化剂表面形成吸附态 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>\*, 进一步裂解生成 CH<sub>3</sub>\* 和 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>\*, 裂解反应放热, 但是反应能垒较大, 较难进行; 在 CH<sub>4</sub> 重整反应中, CH<sub>4</sub>\* 发生顺序脱氢反应生成 CH<sub>3</sub>\*, CH<sub>2</sub>\*, CH\*, 相比于继续脱氢, CH\* 更倾向于与 OH\* 发生重整反应生成 CHO\*, CHO\* 脱氢生成 CO\*, 各步骤产生的 H\* 结合生成 H<sub>2</sub>\*, CH<sub>2</sub>\* 裂解生成 CH\* 的反应为 CH<sub>4</sub> 重整反应的限速步骤; 在水煤气转化反应中, H<sub>2</sub>O\* 分解后生成的 OH\* 更倾向于与 CO\* 结合生成 COOH\*, 而不是直接与 H\* 生成 H<sub>2</sub>\*, COOH\* 脱去 H, 生成 COO\*, 该反应为限速步骤。

**关键词:** 焦油; 重整; 密度泛函理论; 基元反应

**中图分类号:** TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2024)04-0440-08

## 0 引言

煤和生物质等含碳燃料的气化是实现燃料清洁利用、低碳利用的主要手段, 但是, 气化产物荒煤气中含有大量副产物焦油, 焦油低温粘稠, 易造成管道设备堵塞腐蚀, 而且焦油中含有大量未被利用的化学能和高温显热<sup>[1-3]</sup>, 回收焦油中的组分和能量是维持系统稳定运行, 实现焦油高效转化的前提和要求。蒸汽重整方法是指在高温下焦油与水蒸气反应制备富氢气体, 该方法能够有效利用荒煤气的显热, 并转化焦油组分, 使其得到资源化、高值化利用。在重整制氢过程中, 催化剂是提高焦油转化率, 促进反应进行的关键部件, 具有良好的催化活性的催化剂既能大幅度降低焦油裂解、重整反应的能垒, 又能为分子间的化学反应提供反应场所<sup>[4-5]</sup>。重整反应的催化剂可以分为天然矿物催化剂、半焦催化剂、贵金属催化剂和过渡金属催化剂, 其中以镍铁为代表的过渡金属催化剂具有较高的催化活性<sup>[6-8]</sup>。Fe 基催化剂能有效催化焦油重整反应, 促进焦油复杂组分的转化。Virginie M 对经济性好、环境友好的 Fe 基催化剂对重整反应的催化作用进行了研究<sup>[9]</sup>。Cortazar M 以甲苯为焦油的模型化合物, 考察了甲苯蒸汽重整过程中 Fe 基催化剂的性能, 结果表明, 活性相 Fe 不仅

能够促进 C-C 键和 C-H 键断裂, 还能吸附水分子, 显著提高重整反应和水气变换反应的活性和选择性, 提高 H<sub>2</sub> 产率<sup>[10]</sup>。

目前, 针对焦油重整反应的研究主要集中在宏观实验层面, 缺少微观层面的反应机理解析。深入理解焦油催化重整反应的微观作用机理、明确催化剂对重整反应的作用, 对高效催化剂的构筑和反应进程的调控有重要指导意义。因此, 本研究利用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 计算方法, 对焦油重整过程中主要反应的过程机理进行分析。

## 1 研究方案

本文选择已被广泛证明在催化反应中具有优异性能的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂载体<sup>[11]</sup>。由 Nortier P 进行的电子显微镜观测可知,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 (110) 表面是主要暴露面, 覆盖了总表面积的 70%, 剩余的 30% 对应于 (100) 和 (111) 表面<sup>[12]</sup>。本文采用 Materials Studio 软件中的 DMol3 模块进行 DFT 计算, 并建立  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 (110) 表面模型。载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 未负载 Fe 和分别在不同 Al 位点负载 Fe 的稳定结构如图 1 所示。优化后的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体如图 1 (a) 所示。计算得到的晶格参数为 a=5.558 Å, b=8.413 Å, c=8.068 Å, 与参考值 (a=5.587 Å, b=

收稿日期: 2023-11-15。

基金项目: 辽宁省储能与能源利用技术重点实验室基金项目 (CNWK202305)。

通信作者: 谢华清 (1987-), 男, 博士, 副教授, 主要从事能源高效转化与洁净利用的研究。E-mail: huaqing\_2008@163.com

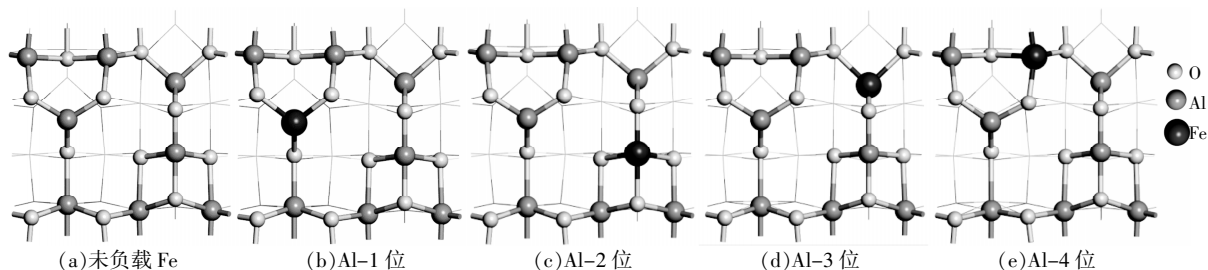
图1 载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  未负载 Fe 和分别在 4 个位点负载 Fe 的稳定结构

Fig.1 The stable structure of the support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  unsupported and supported Fe at four sites

8.358 Å,  $c=8.039$  Å)吻合较好<sup>[13]</sup>。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 表面的 Al 原子有 4 种位置状态,负载 Fe 原子时,载体表面的 Al 原子被 Fe 替代,对 4 种位置状态下的结构进行优化,得到如图 1(b)~(e)所示的结构。4 种结构对应的能量分别为  $-7\ 006.902$ ,  $-7\ 006.889$ ,  $-7\ 006.856$ ,  $-7\ 006.878$  Ha, Al-1 位的结构能量最低,结构最稳定,在后续研究中选择 Al-1 位的结构作为催化模型的结构。

焦油重整过程中的主要反应包括焦油大分子的裂解反应,焦油气化产物与水的重整反应以及 CO 与  $\text{H}_2\text{O}$  的水煤气转化反应。焦油中的组分以萘等多种复杂芳香族化合物为主,难以对所有组分的裂解情况进行全面分析。焦油热解反应是大分子中 C-C 键断裂的过程, $\text{C}_3\text{H}_8$  是焦油热解产气的主要成分之一,以  $\text{C}_3\text{H}_8$  为对象,研究其在 Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  作用下的 C-C 断裂反应,对后续研究其他组分的裂解过程有指导作用。 $\text{CH}_4$  也是焦油热解气的主要成分之一,在  $700$  °C 的热解温度下,焦油

热解气中的  $\text{CH}_4$  含量高达 43.28%<sup>[14]</sup>,同时  $\text{CH}_4$  分解过程产生的  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  等产物也是其他复杂大分子分解的中间产物,对  $\text{CH}_4$  分解机理的研究有利于分析焦油重整制氢的机理。CO 是焦油中有机物重整制氢过程产生的重要中间产物,也是热解气的主要成分之一,水煤气转化反应是焦油重整过程中发生的主要反应之一,明确水煤气转化反应机理有助于理解重整反应产物的变化情况,实现产气中气体比例的调节。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 C-C 键断裂的机理研究

$\text{C}_3\text{H}_8$  在催化剂表面进行 C-C 键裂解反应的各状态结构如图 2 所示。 $\text{C}_3\text{H}_8$  在 Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的最稳定吸附位点如图 2(a)所示, $\text{C}_3\text{H}_8$  分子的中间 C 原子吸附于 Fe 原子上,形成吸附态  $\text{C}_3\text{H}_8^*$ (\* 表示吸附状态),吸附能为  $-0.751$  eV,以吸附稳定态作为裂解反应的初态,该结构的能量作为能量基准值(0.000 eV)。

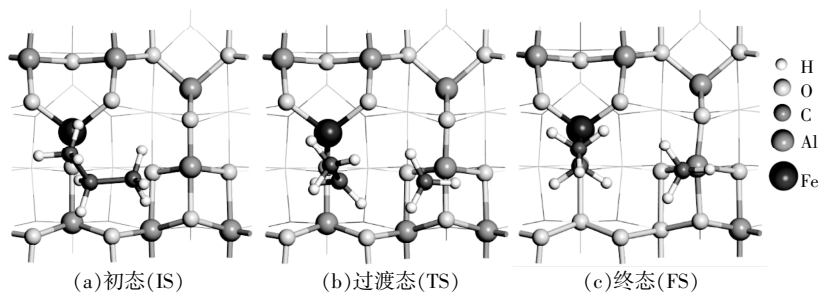
图2  $\text{C}_3\text{H}_8$  进行 C-C 键裂解反应各状态结构

Fig.2 Structure change of  $\text{C}_3\text{H}_8$  in C-C bond cracking reaction

在  $\text{C}_3\text{H}_8^*$  裂解反应中,C-C 键在催化剂作用下发生断裂,生成了  $\text{CH}_2\text{CH}_3^*$  和  $\text{CH}_3^*$ , $\text{CH}_2\text{CH}_3^*$  吸附于催化剂表面的 Fe 位点, $\text{CH}_3^*$  吸附于 Al 位点。该反应的能垒为  $3.689$  eV,终态与初态的相对能量为  $-0.813$  eV,说明  $\text{C}_3\text{H}_8$  进行的 C-C 键裂解反应放热。

### 2.2 Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 $\text{CH}_4$ 重整制氢过程的机理研究

催化剂催化  $\text{CH}_4$  重整反应可能的反应路径如图 3 所示。由图 3 可知:吸附于催化剂表面的  $\text{CH}_4^*$  发生裂解反应,顺序脱去 H 原子,分别生成  $\text{CH}_3^*$ ,  $\text{CH}_2^*$ ,  $\text{CH}^*$  和  $\text{H}^*$ ,生成的  $\text{CH}^*$  可能继续发生裂解反应生成  $\text{C}^*$  和  $\text{H}^*$ ;  $\text{CH}^*$  还可能与游离  $\text{OH}^*$  反应生成  $\text{CHOH}^*$ ,  $\text{CHOH}^*$  会进一步分解(先发生 O-H 键的断裂)生成  $\text{CHO}^*$ <sup>[15]</sup>,  $\text{CHO}^*$  继

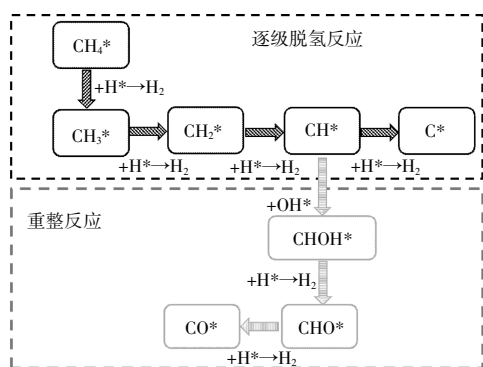


图3 CH<sub>4</sub>重整反应路径

Fig.3 The reaction paths of CH<sub>4</sub> reforming process

续脱氢生成 CO\*, 而各步生成的 H\* 互相结合, 生成 H<sub>2</sub>\*。

### 2.2.1 CH<sub>4</sub> 的脱氢过程

CH<sub>4</sub> 顺序脱氢反应中各基元反应的状态结构如图 4 所示。CH<sub>4</sub> 首先吸附于 Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面, 优化后的结构如 IS1 状态所示, CH<sub>4</sub>\* 吸附在了 Fe 原子的顶位, 吸附能为 -0.081 eV, 由于 CH<sub>4</sub>\* 上各原子均为饱和状态, 此时的吸附为物理吸附, 以该结构能量为后续能量计算的基准值 (0.000 eV), 进行后续结构和能量分析。

CH<sub>4</sub>\* 在催化剂的作用下发生顺序脱氢反应,

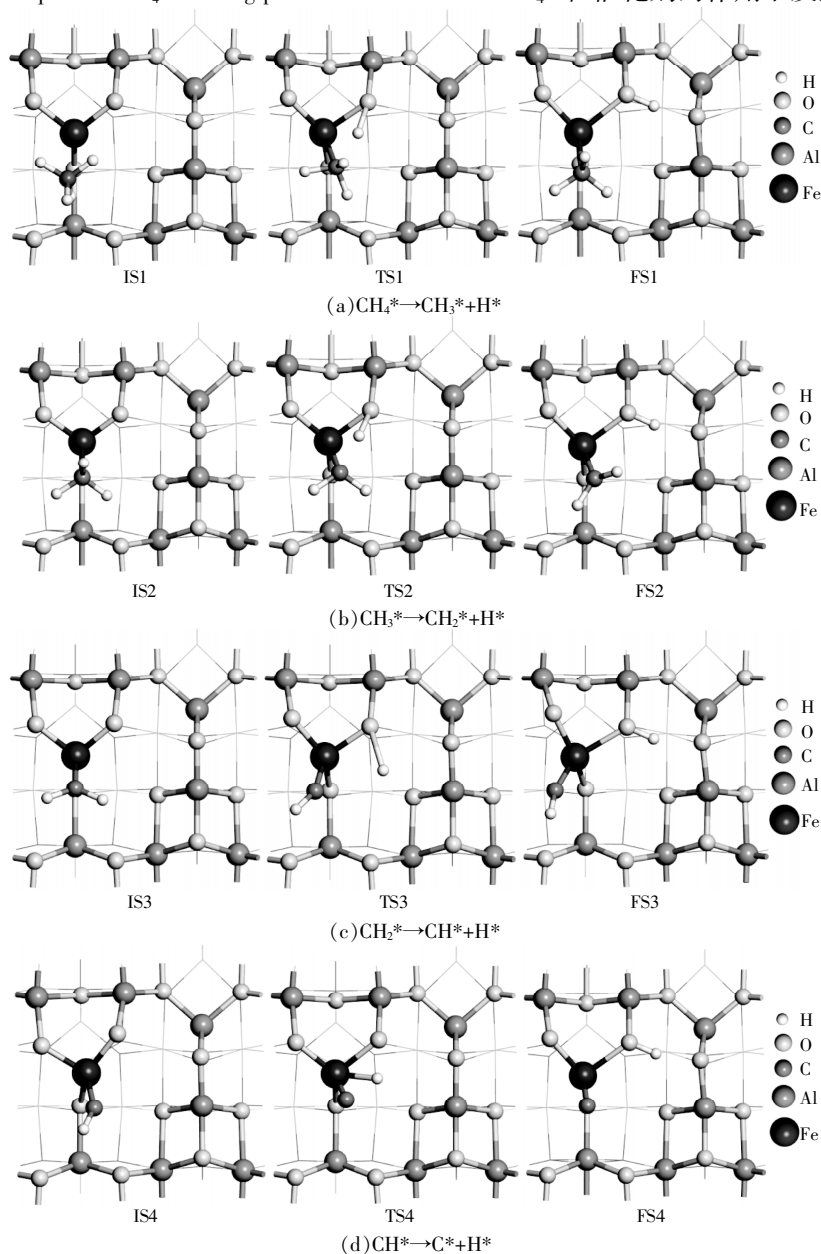


图4 CH<sub>4</sub>顺序脱氢反应中各基元反应的状态结构变化

Fig.4 Structure change of each elementary reaction in CH<sub>4</sub> sequential dehydrogenation reaction

首先脱除一个 H 生成  $\text{CH}_3^*$ , 反应过程如图 4(a) 所示。 $\text{CH}_4^*$  中的一个 H 原子脱除, 并吸附于催化剂表面 Fe 原子成键的 O 原子上。过渡态时 O-H 键的键长为 1.306 Å, 为不稳定结构, 终态时在分子间作用力的作用下 O-H 键的键长缩短至 1.017 Å。 $\text{H}^*$  互相结合生成  $\text{H}_2$ , 而  $\text{CH}_3^*$  在催化剂表面继续裂解脱氢, 生成  $\text{CH}_2^*$ ,  $\text{CH}^*$  和  $\text{C}^*$ , 反应过程分别如图 4(b)~(d) 所示。

各基元反应的反应过程的能量变化如图 5 所示。

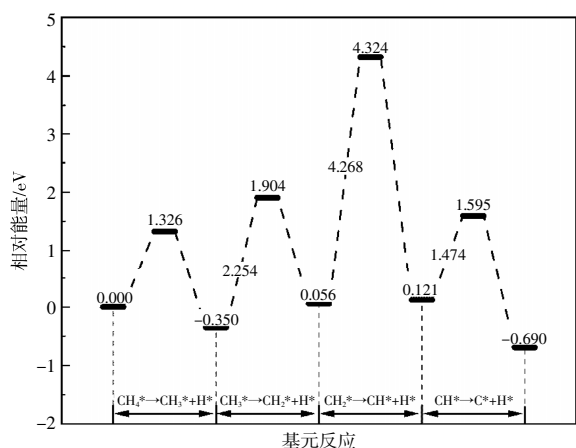


图 5  $\text{CH}_4$  顺序脱氢反应过程的能量变化

Fig.5 Energy change of  $\text{CH}_4$  sequential dehydrogenation reaction

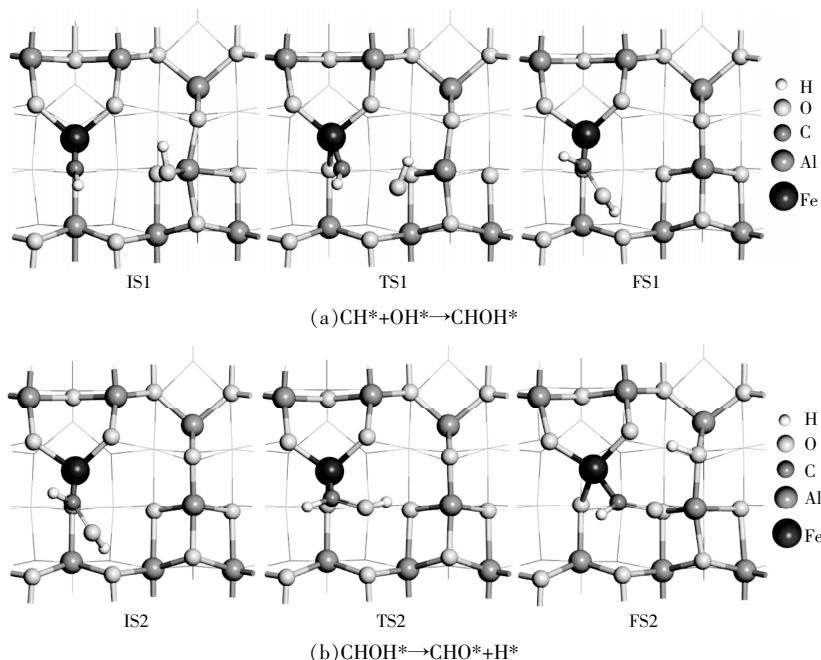
由图 5 可知, 各基元反应的反应能垒分别为 1.326, 2.254, 4.268, 1.474 eV, 其中基元反应  $\text{CH}_2^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{H}^*$  的能垒最大, 为  $\text{CH}_4$  脱氢全过程

的限速步骤。 $\text{CH}_4$  顺序裂解脱氢反应的能量变化分别为  $-0.350, 0.406, 0.065, -0.811$  eV, 忽略  $\text{H}^*$  脱离过程的能量变化,  $\text{CH}_4^*$  裂解生成  $\text{C}^*$  的全过程的总反应热为  $-0.690$  eV, 因此,  $\text{CH}_4$  顺序脱氢反应为放热过程。

## 2.2.2 $\text{CH}_4$ 的重整过程

$\text{CH}_4$  重整过程中各基元反应的状态结构如图 6 所示。 $\text{CH}_4^*$  通过顺序裂解反应生成  $\text{CH}^*, \text{H}_2\text{O}^*$  在催化剂作用下发生分解, 产生  $\text{OH}^*, \text{CH}^*$  和  $\text{OH}^*$  在 Fe 作用下发生基元反应  $\text{CH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CHOH}^*$ , 其初态、过渡态和终态结构如图 6(a) 所示。 $\text{OH}^*$  被 C 原子吸引朝其移动, 逐渐脱离催化剂表面 Al 原子的作用, 终态时形成 C-O 键, 该基元反应的能垒为 0.096 eV, 反应热为  $-2.053$  eV。

基元反应  $\text{CHOH}^* \rightarrow \text{CHO}^* + \text{H}^*$  的反应过程状态结构如图 6(b) 所示, O-H 键上的 H 原子受催化剂表面 O 原子的吸引力使  $\text{CHOH}^*$  发生了偏转, 吸引力逐渐增大并最终导致 O-H 键断裂, 脱离出的 H 原子被催化剂表面与 Al 原子成键的 O 原子吸附, 该基元反应的能垒为 0.648 eV, 反应热为  $-0.936$  eV。基元反应  $\text{CHO}^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{H}^*$  的反应过程状态结构如图 6(c) 所示,  $\text{CHO}^*$  中的 H 被相邻的 O 原子吸引, 并发生吸附形成稳定结构, 该基元反应的能垒为 2.046 eV, 反应热为 1.354 eV。基元反应  $\text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2^*$  的反应过程状态结构如图 6(d) 所示, 两个  $\text{H}^*$  分别吸附在催化剂表面的相邻



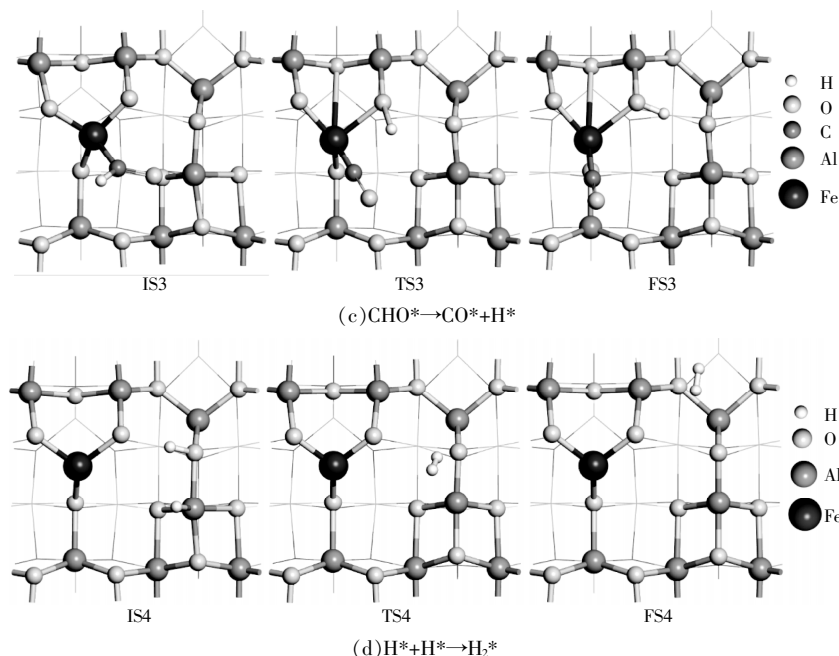


图6 CH<sub>4</sub>重整反应各基元反应的状态结构变化

Fig.6 Structure change of each elementary reaction in CH<sub>4</sub> reforming reaction

的Al原子和O原子上,其中一个H\*原子脱离Al原子,向O原子吸附的H\*移动,形成H<sub>2</sub>\*,并被催化剂表面的O原子吸附,终态时H<sub>2</sub>\*脱离O原子吸附,朝晶格外移动。该基元反应的能垒为2.434 eV,反应热为0.414 eV。

比较CH<sub>4</sub>顺序脱氢和重整过程的基元反应的能量可知,CH<sub>2</sub>\*脱氢生成CH\*的反应能垒最大,达到了4.268 eV,为整个裂解-重整过程的限速步骤,在生成CH\*之后,CH\*→C\*+H\*与CH\*+OH\*→CHOH\*的反应能垒分别为1.474 eV和0.096 eV,说明CH\*更倾向于与OH\*发生重整反应生成CHOH\*,而不是继续裂解生成C\*。在Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上,各基元反应产生的H\*生成H<sub>2</sub>\*的能垒为2.434 eV,反应能垒大,说明该反应较难进行。

### 2.3 Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化水煤气转化反应的机理研究

水煤气转化反应可能的反应路径如图7所示。由图7可知:CO和H<sub>2</sub>O首先吸附于催化剂表面,H<sub>2</sub>O\*在催化剂作用下发生分解,生成H\*和OH\*,在路径一中,OH\*中的H可能与H\*结合生成H<sub>2</sub>\*,剩下的O\*与CO\*结合生成CO<sub>2</sub>\*;在路径二中,OH\*与CO\*结合生成COOH\*,COOH\*脱去H生成COO\*,剩下的H\*互相结合生成H<sub>2</sub>\*。

对H<sub>2</sub>O在Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面3个最可能的吸附

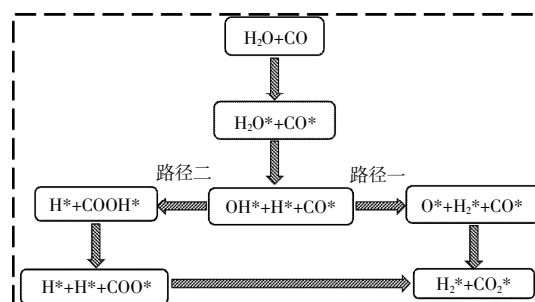


图7 水煤气转化反应路径图

Fig.7 The reaction paths of water gas shift process

位点(Fe原子顶位、Al原子桥位和O原子顶位)的吸附过程进行稳定结构和能量计算。H<sub>2</sub>O在Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上不同吸附位点的稳定结构如图8所示。当H<sub>2</sub>O分别吸附于Fe原子顶位、Al原子桥位和O原子顶位时,对应的能量分别为-7 083.329, -7 083.335, -7 083.328 Ha,其中,H<sub>2</sub>O吸附于Al原子桥位时的能量最低,结构最稳定。

在最稳定H<sub>2</sub>O吸附结构的基础上,CO可能吸附于Fe原子顶位和邻近的Al原子顶位上,其吸附稳定结构如图9所示。当CO吸附于Fe原子顶位和邻近的Al原子顶位时,稳定结构对应的能量分别为-7 196.589 Ha和-7 196.576 Ha,CO吸附于Fe原子顶位的能量更低,结构更稳定,选择该稳定结构的能量作为后续分析过程的基准能量(0.000 eV)。

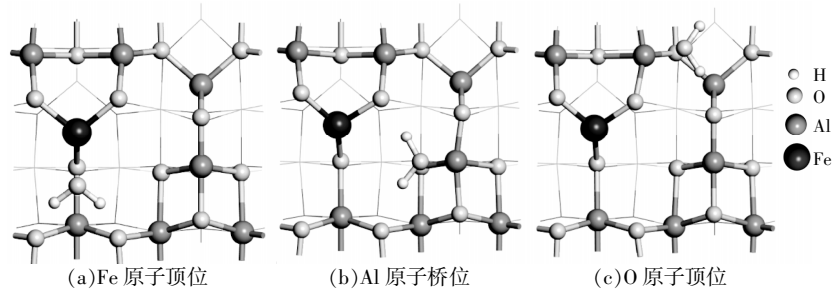


图8 H<sub>2</sub>O在Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上不同位点的稳定吸附结构

Fig.8 The stable structure of H<sub>2</sub>O adsorbed at different sites on Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

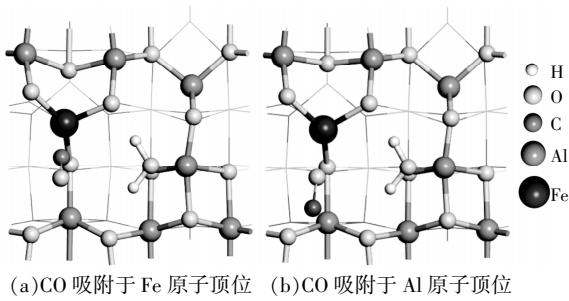


图9 CO和H<sub>2</sub>O在Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上不同位点的稳定吸附结构

Fig.9 The stable structure of CO and H<sub>2</sub>O adsorbed at different sites on Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化水煤气转化反应路径一的各状态结构及其能量如图10所示。

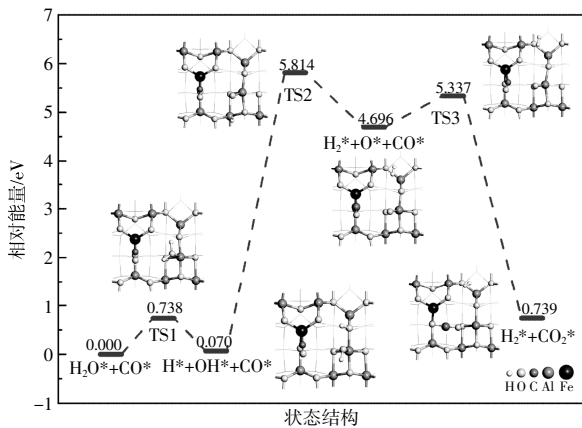


图10 Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化水煤气转化反应路径一各状态结构及其能量

Fig.10 The structure and energy of each state in the path 1 of Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed water gas shift reaction

H<sub>2</sub>O\*在催化剂表面发生裂解反应,即基元反应 H<sub>2</sub>O\*+CO\*→H\*+OH\*+CO\*,其过渡态和终态结构如状态TS1和H\*+OH\*+CO\*所示。H<sub>2</sub>O\*吸附于Al原子上,其中的一个H在原子间吸引力作用下,被临近的催化剂表面的O原子吸引形成OH\*,该基元反应的能垒为0.738 eV,反应热为

0.071 eV。催化剂表面吸附的H\*与OH\*中的H结合生成H<sub>2</sub>,即发生基元反应 H\*+OH\*+CO\*→H<sub>2</sub>\*+O\*+CO,其过渡态和终态结构如状态TS2和H<sub>2</sub>\*+O\*+CO\*所示。相邻的两个重复结构单元中的H\*和OH\*相互吸引,OH\*中的H逐渐脱离O,而与H\*结合生成H<sub>2</sub>\*,终态时H<sub>2</sub>\*吸附到O顶位,该基元反应的能垒为5.744 eV,反应热为4.626 eV。OH\*脱除H后,剩下的O\*与CO\*结合,即发生基元反应 H<sub>2</sub>\*+O\*+CO\*→CO<sub>2</sub>\*+H<sub>2</sub>\*,其过渡态和终态结构如状态TS3和CO<sub>2</sub>\*+H<sub>2</sub>\*所示。CO\*和O\*在空间中均发生偏转,互相靠近并脱离吸附位点,结合生成CO<sub>2</sub>\*,该基元反应的能垒为0.641 eV,反应热为-3.957 eV,为放热反应。

Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化水煤气转化反应路径二的各状态结构和能量如图11所示。

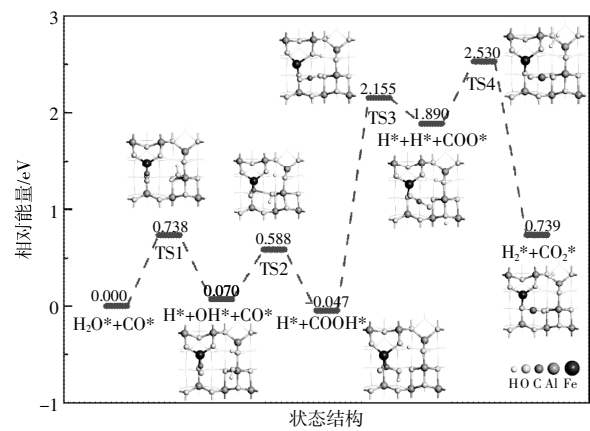


图11 Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化水煤气转化反应路径二各状态结构及其能量

Fig.11 The structure and energy of each state in the path 2 of Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed water gas shift reaction

吸附在催化剂表面的H<sub>2</sub>O\*分解生成H\*和OH\*,之后OH\*与CO\*结合生成COOH\*,即发生基元反应 H\*+OH\*+CO\*→COOH\*+H\*,其过渡态和终态结构如状态TS2和COOH\*+H\*所示。CO\*

与 OH\* 相互靠近,反应生成 C-O 键,键长为 2.266 Å,为不稳定结构,终态时 C 原子与 OH\* 之间由于形成共价键逐渐变成稳定结构。该过程的能垒为 0.518 eV,反应热为-0.117 eV。COOH\* 脱离 H,生成 COO\*,即发生基元反应  $\text{COOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{COO}^* + \text{H}^* + \text{H}^*$ ,其过渡态和终态结构如状态 TS3 和  $\text{COO}^* + \text{H}^* + \text{H}^*$  所示,过渡态时生成了不稳定结构的 COO\*,终态时 C=O 双键键长变短,夹角变大,相对于过渡态更接近直线构型。从 COOH\* 上脱落的 H 占据原 H\* 的吸附位点,而原 H\* 移动到催化剂表面相邻 O 原子上,形成新的 O-H\* 键,该基元反应的能垒为 2.202 eV,反应热为 1.937 eV。第一步由 H<sub>2</sub>O\* 分解产生的 H\* 和第三步 COOH\* 分解产生的 H\* 互相结合生成 H<sub>2</sub>\*,即发生基元反应  $\text{COO}^* + \text{H}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}_2^*$ ,其过渡态和终态结构如状态 TS4 和  $\text{CO}_2^* + \text{H}_2^*$  所示,过渡态时两个 H\* 原子之间的距离为 1.330 Å,发生了电子对的共用,此时为不稳定结构,H\* 被吸附在催化剂表面的不同 O 原子顶位,终态时 H-H 键长缩短为 0.871 Å,形成 H<sub>2</sub>\*,并被吸附在同一 O 原子顶位,该基元反应的能垒为 0.640 eV,反应热为-1.151 eV。

对比路径一和路径二可知:路径一的限速步骤为  $\text{H}^* + \text{OH}^* + \text{CO}^* \rightarrow \text{H}_2^* + \text{O}^* + \text{CO}^*$ ,基元反应的能垒为 5.744 eV;路径二的限速步骤为  $\text{COOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{COO}^* + \text{H}^* + \text{H}^*$ ,基元反应的能垒为 2.202 eV。路径二的能垒显著小于路径一,说明水煤气转化反应更倾向于沿路径二发生。

### 3 结论

为了理解焦油重整制氢过程中发生的关键反应的机理,实现重整条件调控和催化剂设计,本文利用 DFT 方法对 Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂参与 C-C 键断裂、CH<sub>4</sub> 重整和水煤气转化等反应的机理进行了系统探究,得到如下结论。

①在 C-C 键裂解反应中,C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 发生 C-C 键断裂反应,形成 CH<sub>3</sub>\* 和 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>\*,该反应的能垒为 3.689 eV,反应热为-0.813 eV。

②在 CH<sub>4</sub> 重整反应中,CH<sub>4</sub> 先发生顺序裂解反应生成 CH<sub>3</sub>\*,CH<sub>2</sub>\*,CH\*,CH\* 可能继续脱氢生成 C\* 和 H\*,也可能与 OH\* 发生重整反应生成 CHO\*,两个反应的能垒分别为 1.474 eV 和 0.648 eV,即 CH\* 更可能生成 CHO\*;CH<sub>2</sub>\* 裂解生成

CH\* 的反应能垒达到了 4.268 eV,为 CH<sub>4</sub> 重整反应的限速步骤。

③水煤气转化反应可能通过两种反应路径发生,H<sub>2</sub>O\* 在催化剂作用下分解生成 H\* 和 OH\* 后,路径一是 OH\* 中的 H 与 H\* 生成 H<sub>2</sub>\*,剩下的 O\* 与 CO\* 结合生成 CO<sub>2</sub>\*,路径二是 OH\* 与 CO\* 结合生成 COOH\*,COOH\* 脱去 H 生成 CO<sub>2</sub>\*,脱去的 H 和 H<sub>2</sub>O\* 分解生成的 H\* 结合生成 H<sub>2</sub>\*;路径一的限速步骤为  $\text{H}^* + \text{OH}^* + \text{CO}^* \rightarrow \text{H}_2^* + \text{O}^* + \text{CO}^*$ ,反应能垒为 5.744 eV,路径二的限速步骤为  $\text{COOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{COO}^* + \text{H}^* + \text{H}^*$ ,反应能垒为 2.202 eV,路径二更容易发生,总反应热为 0.739 eV。

### 参考文献:

- [1] Yue B, Wang X, Ai X, et al. Catalytic reforming of model tar compounds from hot coke oven gas with low steam/carbon ratio over Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(9): 1098-1104.
- [2] Zhang W, Xie H, Wang P, et al. Steam reforming of tar from raw coke oven gas over bifunctional catalysts: Effects of preparation parameters on CO<sub>2</sub> adsorption performance [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2021, 40: 13506.
- [3] 姚锡文,刘清华,许开立,等.生物质气化过程燃气净化技术研究进展[J].可再生能源,2023,41(9):1137-1145.
- [4] Qin T, Yuan S. Research progress of catalysts for catalytic steam reforming of high temperature tar: A review[J]. Fuel, 2023, 331: 125790.
- [5] Wang S, Nabavi SA, Clough PT. A review on bi/polymetallic catalysts for steam methane reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(42): 15879-15893.
- [6] 刘粤,车庆丰,易为,等.微介孔 Ni/ZSM-5 分子筛对甲苯催化重整的影响[J].可再生能源,2021,39(4):427-433.
- [7] Wang L, Li D, Koike M, et al. Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 392(1-2): 248-255.
- [8] Wang J, Bai Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 79-98.

- [9] Virginie M, Courson C, Kiennemann A. Toluene steam reforming as tar model molecule produced during biomass gasification with an iron/olivine catalyst [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2010, 13(10): 1319–1325.
- [10] Cortazar M, Alvarez J, Olazar L, et al. Activity and stability of different Fe loaded primary catalysts for tar elimination[J]. *Fuel*, 2022, 317: 123457.
- [11] 黄惠阳, 申科, 袁颖, 等. 球形  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体制备方法评述[J]. *当代化工*, 2021, 50(4): 976–979.
- [12] Nortier P, Fourre P, Saad A B M, et al. Effects of crystallinity and morphology on the surface properties of alumina[J]. *Applied Catalysis*, 1990, 61(1): 141–160.
- [13] Digne M, Sautet P, Raybaud P, et al. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 226(1): 54–68.
- [14] Li X, Wu C, Han J. Quenching experiment study on thermal plasma pyrolysis process of coal tar[J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 2016, 36(3): 869–880.
- [15] 王婧薇. 生物质热解制氢中钙基催化剂作用机理研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.

## Mechanism investigation of key reactions during tar component reforming process

Du Wenya<sup>1</sup>, Yu Zhenyu<sup>2</sup>, Guo Rui<sup>2</sup>, Sun Chao<sup>2</sup>, Shao Zhengri<sup>3</sup>, Xie Huaqing<sup>2</sup>

(1.Chongqing CISDI Thermal & Environmental Engineering Co. Ltd., Chongqing 401120, China; 2.School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3.Liaoning Provincial Key Laboratory of Energy Storage and Utilization, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

**Abstract:** Density functional theory calculations were employed to investigate the mechanisms and energy changes involved in C–C bond cracking,  $\text{CH}_4$  reforming, and water gas shift reactions in the tar reforming process. The findings reveal that, in the C–C bond cracking reaction,  $\text{C}_3\text{H}_8$  initially adsorbs onto the catalyst surface to form adsorbed  $\text{C}_3\text{H}_8^*$ , subsequently undergoing cleavage to produce  $\text{CH}_3^*$  and  $\text{CH}_2\text{CH}_3^*$ . While the cracking reaction is exothermic, it is hindered by a significant energy barrier and difficult to carry out. In the  $\text{CH}_4$  reforming reaction,  $\text{CH}_4^*$  undergoes sequential dehydrogenation reactions, producing  $\text{CH}_3^*$ ,  $\text{CH}_2^*$ , and  $\text{CH}^*$ . Comparatively,  $\text{CH}^*$  has a greater tendency to react with  $\text{OH}^*$  to form  $\text{CHO}^*$ , which further undergoes dehydrogenation to form  $\text{CO}^*$ . Additionally,  $\text{H}^*$  generated in each step combines to form  $\text{H}_2^*$ . Throughout the  $\text{CH}_4$  reforming process, the rate-limiting step is the cracking of  $\text{CH}_2^*$  to  $\text{CH}^*$ . In the water gas shift reaction, the  $\text{OH}^*$  species formed from  $\text{H}_2\text{O}^*$  decomposition prefers to combine with  $\text{CO}^*$  to generate  $\text{COOH}^*$  rather than directly reacting with  $\text{H}^*$  to produce  $\text{H}_2^*$ .  $\text{COOH}^*$  removes H and generates  $\text{COO}^*$ , which is the rate limiting step.

**Keywords:** tar; reforming; density functional theory; elementary reaction