

半纤维素高温纯蒸汽气化微观反应机理研究

熊家佳¹, 田红¹, 曹小玲¹, 邓胜祥²

(1. 长沙理工大学 能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410004; 2. 中南大学 能源科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用密度泛函理论方法, 对半纤维素的模化物木聚糖在典型温度范围(700-1500 K)内进行了高温纯蒸汽气化反应机理研究。设计了8条反应路径, 木聚糖开环形成链状结构IM1, 经过脱水和降解等一系列过程最终得到2-糠醛、乙酸、甲醇、CO等产物。研究表明: 在一定温度范围内, 各反应路径的吉布斯自由能变随温度升高而增大, 当温度超过1300 K时吉布斯自由能开始逐渐减小; 在同样温度下路径4的吉布斯自由能变小于其它路径, 且路径4的反应势垒最小, 为183 kJ/mol, 因此反应路径4是木聚糖气化的最优路径。

关键词: 半纤维素; 密度泛函理论; 高温纯蒸汽气化; 微观反应机理

中图分类号: TK61 文献标识码: A
DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.03.040

引言

生物质高温纯蒸汽气化技术起源于高温空气燃烧技术^[1-3], 是一种独立的生物质高效利用转化方式, 该燃烧技术具有NO_x排放量低于100 mg/Nm³、节能15% - 30%和CO₂减排量达30%的优点。半纤维素是生物质的重要组成成分之一。因为半纤维素的分子结构比较复杂, 且不能直接从自然界获取, 所以对于半纤维素热解研究多关注于裂解过程中各种产物产量变化规律以及关于热裂解过程中主要化合物的生成机理和中间产物的演化过程的化学反应。文献[4-6]利用FT-IR、离子色谱、¹H-NMR及¹³C-NMR等手段对蔗渣半纤维素的化学结构进行了表征, 并利用热重-傅里叶红外光谱(TG-FT-IR)联用技术对蔗渣半纤维素在不同的升温速率下的热失重进行了研究, 结果表明: 蔗渣半纤维素主要由大量的阿拉伯糖木聚糖组成, 此外还含有葡萄糖、半乳糖及葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸, 具有草类原料中典型的半纤维素结构。文献[7-9]采用Hyperchem聚合物构建软件和半经验方法建立并优化

木聚糖分子结构模型得到木聚糖分子链的结构参数, 模拟得到木聚糖链热解的主要断裂基团, 并分析了基团碎片可能对应的产物以及木聚糖主要裂解产物2-糠醛、乙醇醛、丙酮醇、二氧化碳、一氧化碳的生成机理。文献[10]在热重红外联用系统对生物质的主要组分半纤维素的模化物进行了热裂解动力学研究, 在用红外压片微观结构分析方法验证木聚糖典型结构模型的基础上, 得到不同升温速率下的热重曲线, 研究表明: 随着升温速率的增加, 各个阶段的起始和终止温度向高温侧轻微移动, 主反应区间加宽以及炭产量逐渐增加。

综上所述, 关于半纤维素高温纯蒸汽气化的研究主要局限于气化的宏观反应机理和现象、系统性能和系统的研发等方面^[11-14], 对于微观机理的研究则相对较少。

木聚糖是半纤维素的主要成分之一, 具有半纤维素的特征官能团, 因此本研究中选取木聚糖作为半纤维素的模化物进行研究。基于量子化学密度泛函理论(DFT), 采用Gaussian 09软件对其高温蒸汽气化过程进行微观反应机理研究。研究针对半纤维素高温纯蒸汽气化(700-1500 K)设计了8条可能反应路径, 在Gaussian软件B3LYP/6-31G(d)水平下对气化反应路径中各驻点(反应物、中间体、过渡态和产物)进行几何优化并计算振动频率, 给出热力学与动力学计算分析。

1 反应路径设计

木聚糖分子结构如图1所示。为进一步了解产物的形成机理, 以木聚糖的一个循环单元为模型化合物, R气化反应设计了8种可能的反应途径, 如图2所示。木聚糖先开环形成链状稳定结构IM1, 然

收稿日期: 2014-06-23; 修订日期: 2014-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51276023)

作者简介: 熊家佳(1990-), 女, 湖南长沙人, 长沙理工大学硕士研究生。

后经过不同碳碳键断裂以及脱水反应降解形成 2-糠醛、乙酸、甲醇、一氧化碳等小分子物质。路径 1 和路径 2 是反应物 R 经过一系列开环脱水过程生成产物 2-糠醛 (P1) 的过程; R 可经过 4 条路径的开环脱水过程生成产物甲醛、丙酮醇 (P2)、一氧化碳、水, 其中路径 3、路径 4、路径 5 前 3 步反应均相同, 路径 6 是 R 分子开环后裂解成甲醛、丙酮醇 (P2); 路径 7、路径 8 是 R 开环后裂解生成乙醇醛 (P5)、乙二醇 (P6) 和一氧化碳的过程。

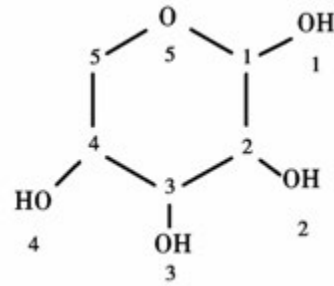


图 1 木聚糖分子结构

Fig. 1 Configuration of a xylan molecule

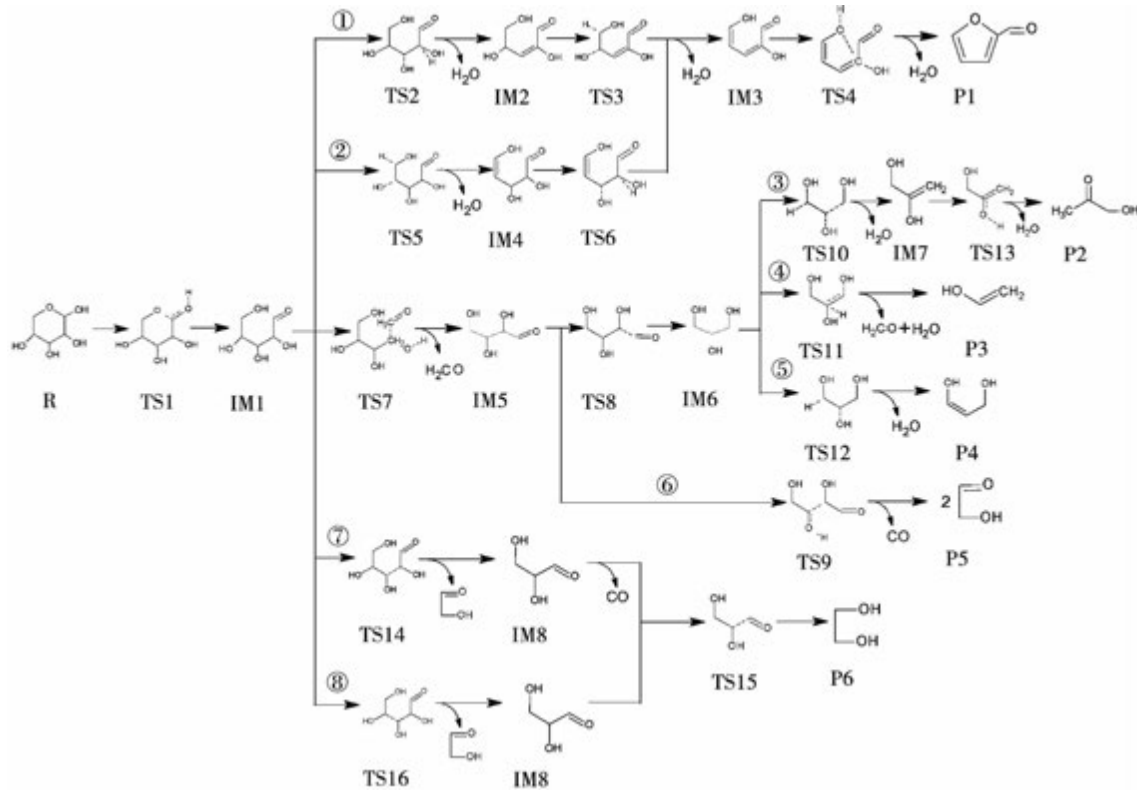


图 2 木聚糖气化反应的 8 条设计路径

Fig. 2 Eight xylan gasification reaction approaches designed

2 计算内容

密度泛函理论 (DFT) 在考虑电子相关效应的同时, 不仅可进行大分子体系的计算, 而且计算结果准确、可靠。对于比较轻的元素, 比如 C、H、O 和 N 等元素, B3LYP/6-31G(d,p) 基组就很合适。

采用 Gaussian 09 程序中的密度泛函理论 B3LYP/6-31G(d,p) 方法, 对各反应物、产物、中间体及过渡态进行了几何构型的全优化, 并对热力

学量考虑了振动零点能 (ZPE) 校正, 然后进行频率计算, 得出各个构想的单点能。用 TS 方法寻找过渡态, 过渡态经振动频率计算确定有唯一的虚频把绝对零度时活化络合物 (过渡态) 与反应物内能之差作为反应活化能 (反应势垒)。该反应不同于热解, 在具体计算过程中加入了 solvent = water, temperature = (700, 900, 1100, 1300, 1500 K) 等关键字, 即以水作为溶剂并在高温下进行的频率计算。












3 计算结果及分析

















反应物、中间体、产物和过渡态的优化几何构型及部分参数如表1所示。根据对反应物、中间体、过

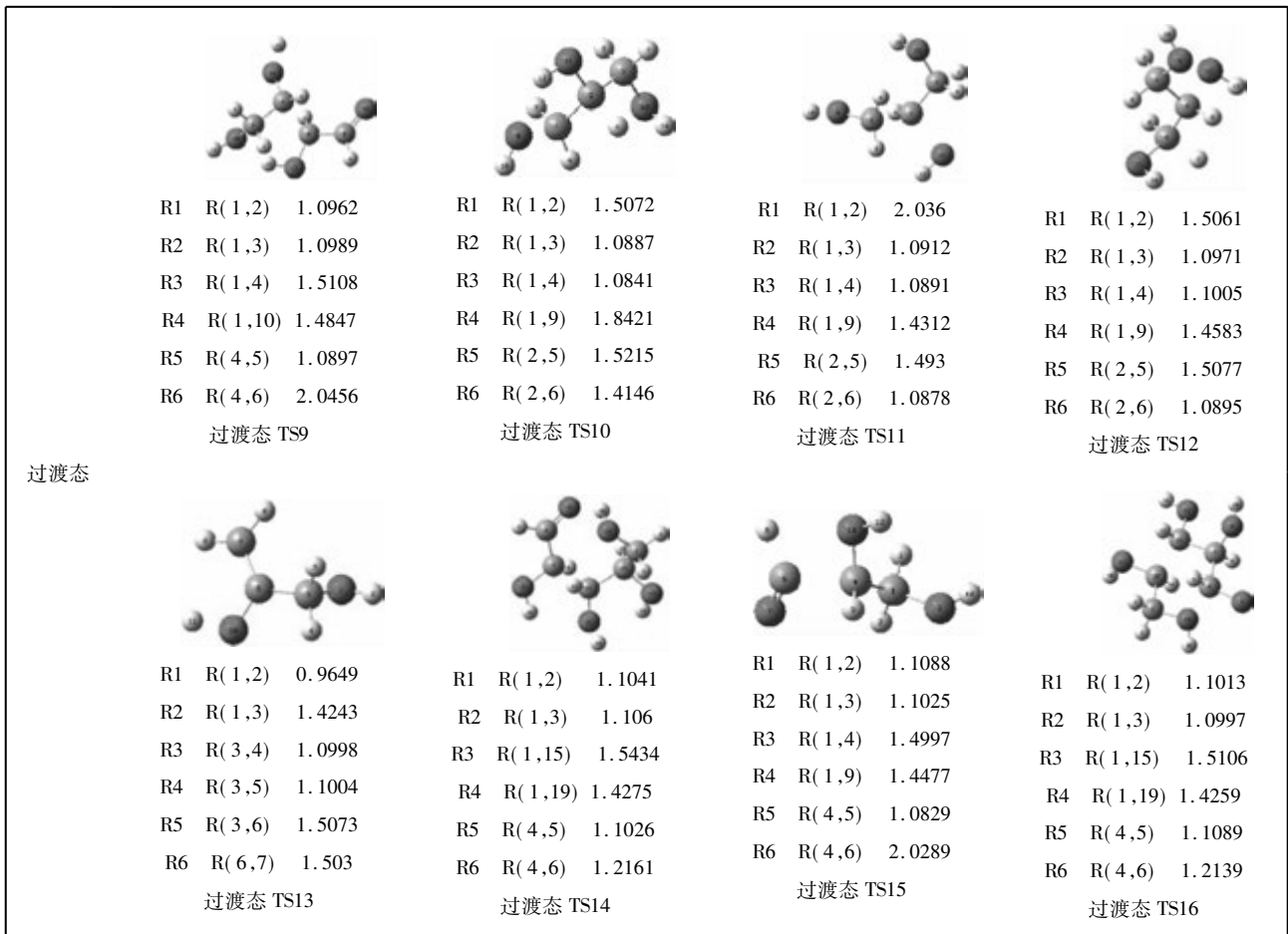
渡态及产物的振动频率分析,由 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算得到的过渡态有且只有唯一的虚频,反应物、中间体和产物都无虚频存在,说明优化得到的各分子结构是可靠的。

表1 反应物、产物、中间体和过渡态优化的几何构型

Tab. 1 Geometrical structure of the reactants, the intermediates, the products and the transition state (unit: nm)

反应物												
	R1	R(1,2)	1.1258									
	R2	R(1,3)	1.5392									
	R3	R(1,9)	1.5171									
	R4	R(1,14)	1.4234									
	R5	R(3,4)	1.1259									
	R6	R(3,5)	1.5371									
反应物 R												
产物												
	R1	R(1,2)	1.3762	R1	R(1,2)	1.221	R1	R(1,2)	1.43	R1	R(1,2)	1.3625
	R2	R(1,5)	1.374	R2	R(1,3)	1.5072	R2	R(1,3)	1.07	R2	R(1,3)	1.0862
	R3	R(1,9)	1.4471	R3	R(1,7)	1.5253	R3	R(1,5)	1.36	R3	R(1,5)	1.3395
	R4	R(2,3)	1.4214	R4	R(3,4)	1.0949	R4	R(2,4)	0.96	R4	R(2,4)	0.9687
	R5	R(2,6)	1.0809	R5	R(3,5)	1.0949	R5	R(5,6)	1.07	R5	R(5,6)	1.0861
	R6	R(3,4)	1.3689	R6	R(3,6)	1.0905	R6	R(5,7)	1.54	R6	R(5,7)	1.4975
	产物 P1			产物 P2			产物 P3			产物 P4		
												
	R1	R(1,2)	1.2134	R1	R(1,2)	1.1005	R1	R(1,2)	1.2134	R1	R(1,2)	1.1005
	R2	R(1,3)	1.111	R2	R(1,3)	1.5146	R2	R(1,3)	1.111	R2	R(1,3)	1.5146
	R3	R(1,4)	1.5142	R3	R(1,8)	1.1003	R3	R(1,4)	1.5142	R3	R(1,8)	1.1003
	R4	R(4,5)	1.1012	R4	R(1,9)	1.4253	R4	R(4,5)	1.1012	R4	R(1,9)	1.4253
	R5	R(4,6)	1.1012	R5	R(3,4)	1.1003	R5	R(4,6)	1.1012	R5	R(3,4)	1.1003
	R6	R(4,7)	1.4157	R6	R(3,5)	1.1005	R6	R(4,7)	1.4157	R6	R(3,5)	1.1005
	产物 P5			产物 P6			产物 P5			产物 P6		

中间体				
	R1 R(1,2) 1.0989	R1 R(1,2) 1.0882	R1 R(1,2) 1.0868	R1 R(1,2) 1.0981
	R2 R(1,3) 1.0984	R2 R(1,14) 1.3398	R2 R(1,10) 1.3487	R2 R(1,3) 1.0991
	R3 R(1,15) 1.5249	R3 R(1,17) 1.3772	R3 R(1,11) 1.3583	R3 R(1,12) 1.5325
	R4 R(1,19) 1.4254	R4 R(3,4) 1.1055	R4 R(3,4) 1.1009	R4 R(1,16) 1.4253
	R5 R(4,5) 1.1088	R5 R(3,5) 1.214	R5 R(3,5) 1.224	R5 R(4,5) 1.0992
	R6 R(4,6) 1.2132	R6 R(3,6) 1.5182	R6 R(3,6) 1.471	R6 R(4,6) 1.2222
	中间体 IM1	中间体 IM2	中间体 IM3	中间体 IM4
				
R1 R(1,2) 1.0975	R1 R(1,2) 1.536	R1 R(1,2) 0.9649	R1 R(1,2) 1.0979	
R2 R(1,3) 1.0981	R2 R(1,3) 1.1041	R2 R(1,3) 1.4242	R2 R(1,3) 1.1	
R3 R(1,4) 1.5277	R3 R(1,4) 1.1061	R3 R(3,4) 1.1008	R3 R(1,4) 1.5251	
R4 R(1,10) 1.4341	R4 R(1,9) 1.4421	R4 R(3,5) 1.0991	R4 R(1,9) 1.4208	
R5 R(4,5) 1.0986	R5 R(2,5) 1.5406	R5 R(3,6) 1.503	R5 R(4,5) 1.1014	
R6 R(4,6) 1.5456	R6 R(2,6) 1.1146	R6 R(6,7) 1.3374	R6 R(4,6) 1.5289	
中间体 IM5	中间体 IM6	中间体 IM7	中间体 IM8	
过渡态				
	R1 R(1,2) 1.1014	R1 R(1,2) 1.0947	R1 R(1,2) 1.0848	R1 R(1,2) 1.3841
	R2 R(1,3) 1.5354	R2 R(1,3) 1.37	R2 R(1,3) 1.3398	R2 R(1,5) 1.6204
	R3 R(1,4) 1.5264	R3 R(1,4) 1.4893	R3 R(1,5) 1.3817	R3 R(1,8) 1.5017
	R4 R(1,9) 1.4268	R4 R(1,19) 1.4148	R4 R(3,4) 1.0977	R4 R(1,12) 1.83
	R5 R(4,5) 1.0961	R5 R(4,5) 1.0944	R5 R(3,7) 1.4699	R5 R(2,3) 1.4254
	R6 R(4,6) 1.5689	R6 R(4,6) 1.519	R6 R(5,6) 0.96	R6 R(2,14) 1.0732
	过渡态 TS1	过渡态 TS2	过渡态 TS3	过渡态 TS4
				
R1 R(1,2) 1.1056	R1 R(1,2) 1.3981	R1 R(1,2) 1.079	R1 R(1,2) 1.1061	
R2 R(1,3) 1.1108	R2 R(1,3) 1.0936	R2 R(1,3) 1.0763	R2 R(1,3) 1.1052	
R3 R(1,15) 1.544	R3 R(1,12) 1.4952	R3 R(1,15) 2.0249	R3 R(1,4) 1.5396	
R4 R(1,19) 1.4335	R4 R(1,16) 1.428	R4 R(1,19) 1.3811	R4 R(1,10) 1.4362	
R5 R(4,5) 1.1023	R5 R(4,5) 1.1008	R5 R(4,5) 1.1004	R5 R(4,5) 1.1177	
R6 R(4,6) 1.2119	R6 R(4,6) 1.2029	R6 R(4,6) 1.2085	R6 R(4,6) 1.5123	
过渡态 TS5	过渡态 TS6	过渡态 TS7	过渡态 TS8	



3.1 热力学分析

根据密度泛函理论计算得到各路径在不同温度下(700、900、1100、1300和1500 K)的标准热力学参数 ΔH 、 ΔG ,其变化曲线如图3所示。 ΔH 表示反应路径的标准焓变,当 $\Delta H < 0$ 时,反应路径放出热量;反之,则吸收热量。 ΔG 表示标准自由能变值,是判断反应能否自发进行以及反应达到平衡时反应物转化率大小的热力学参数。当 $\Delta G < 0$ 时,反应能够自发进行且 ΔG 越小反应越容易发生,达到平衡时,产物越多。从图3中可以看出,反应路径1-路径8在不同温度下的焓变都大于零,属于吸热反应。其中,路径4在各个温度下的焓变均小于其它7条路径。各个路径的吉布斯自由能变值在不同温度下均小于零,说明所有路径在设定温度范围内均能自发进行。路径1、路径2在所有设定温度下的吉布斯自由能变最小,所以路径1、路径2最容易发生,生成的产物2-糠醛(P1)最多。路径3也比较容易发生,而路径5、路径6的自由能变最大,所以也最不容易进行。通过对比不同温度下反应路径1、路径2的自由能变可以发现温度越高,反应越容易

发生。

3.2 动力学分析

图4为各反应路径的势能剖面图。其中图4(a)是反应路径1、路径2的势能剖面图,从图中可以看出路径1、路径2是反应物R经过一系列开环脱水过程生成产物2-糠醛(P1)的过程。如图所示,反应物R的C1-C5断开后,出现过渡态TS1,然后形成稳定的链状结构的中间体IM1,该反应势垒为130 kJ/mol。IM1可以通过两条不同的路径生成产物P1,在路径1中,IM1经过过渡态TS2形成IM2,该反应为脱水反应,具体过程是C4上脱去的一个羟基与C5的一个氢原子形成水分子,反应势垒为450 kJ/mol,然后IM2又经过过渡态TS3形成IM3,该反应是C3上连接的一个羟基和C2上的氢原子同时与主链断开形成水分子的过程,反应势垒为330 kJ/mol,最后IM3经过TS4生成产物P1;路径2与路径1过程极其相似,IM1经过过渡态TS5形成中间体IM4,该反应是C2与C3间的脱去一个水分子,同时形成碳碳双键的过程,反应势垒为320 kJ/mol,比路径1中Step1的反应势垒低,IM4经过

过渡态 TS6 形成 IM3,该反应也是 C4 与 C5 间的脱水过程,反应势垒为 190 kJ/mol,也比路径 2 中 step2 中反应势垒低,故反应物 R 生成 P1 的路径的应选路径 2 比较合理。

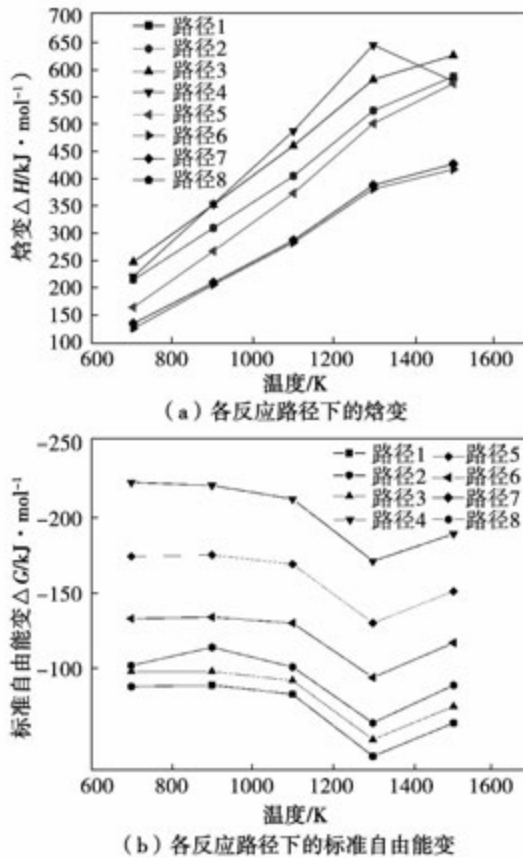


图 3 不同温度下的标准热力学参数变化曲线图 (kJ/mol)

Fig. 3 The curving drawing of the standard thermodynamic parameters in different temperatures(kJ/mol)

图 4(b) 和图 4(c) 为反应路径 3 - 路径 6 的势能剖面图。从图中可以看出,反应物 R 经过 4 条路径的开环脱水过程生成产物甲醛、丙酮醇(P2)、一氧化碳、水的过程。如图所示,反应物 R 的 C1 - C5 断开后,出现过渡态 TS1,然后形成稳定的链状结构的中间体 IM1,该反应势垒为 130 kJ/mol,IM1 经过 C2 - C3 键断裂后生成 IM5 和甲醛,反应势垒为 280 kJ/mol。IM5 上的 C2 与 C3 断裂形成 IM6,CO 和甲醛,反应势垒为 160 kJ/mol。IM6 经路径 3 - 路径 5 分别进行脱水反应。路径 3 的具体过程先是 C3 上脱去的一个羟基与 C4 的一个氢原子形成水分子,

反应势垒为 162 kJ/mol,然后 IM7 上的 C4 与 O4 形成醛基,最后生成产物 P2,反应势垒为 161 kJ/mol。路径 4 的具体过程是 IM6 上 C3 与 C4 断开生成甲醛,同时,C4 连接的一个羟基和 C5 上的氢原子同时与主链断开形成水分子的过程,最后 IM6 经过 TS11 生成产物 P3,反应势垒为 183 kJ/mol。路径 5 是 IM6 上的 C4 上脱去的一个羟基与 C5 的一个氢原子形成水分子,该反应中间形成过渡态 TS9,最后生成产物 P4,反应势垒为 180 kJ/mol。路径 6 是 IM5 上 C3 与 C4 断开,同时 C4 与 O4 形成乙醇醛(P5)和甲醛,该反应势垒为 210 kJ/mol。通过对比路径 3 - 路径 6 可以发现,路径 3 - 路径 5 前三步反应均相同,只需对比后两步反应。其中 IM6 的裂解路径 3 是两步反应,第一步反应势垒是 162 kJ/mol,第二步反应势垒是 161 kJ/mol。路径 4 的反应势垒是 433 kJ/mol,路径 5 的反应势垒是 180 kJ/mol。反应步数越多越难以发生,而路径 5 的反应势垒与路径 3 接近,所以路径 5 比较容易发生。

图 4(d) 为反应路径 7、路径 8 的势能剖面图。从图中可以看出路径 7、路径 8 是反应物 R 的分解反应。如图所示,反应物 R 的 C1 - C5 断开后,出现过渡态 TS1,然后形成稳定的链状结构的中间体 IM1,该反应势垒为 130 kJ/mol。IM1 可以通过两条不同的路径生成中间体 IM8,在路径 7 中,IM1 经过过渡态 TS14 形成 IM8,具体过程是 C2 与 C3 的碳碳键断开得到 IM8 与乙醇醛,反应势垒为 80 kJ/mol。而路径 8 中 IM1 经过过渡态 TS16 形成 IM8,具体过程是 C3 与 C4 的碳碳键断开得到 IM8 与乙醇醛,反应势垒为 80 kJ/mol。然后 IM8 又经过过渡态 TS15 形成 P6,该反应是 C1 与 C2 的碳碳键断开,反应势垒为 250 kJ/mol。对比路径 7 和路径 8 可以发现,路径 7 比较合理。

基于以上计算结果,分析可得路径是反应物 R 的 C1 - C5 断开后,出现过渡态 TS1,然后形成稳定的链状结构的中间体 IM1,IM1 经过 C2 - C3 键断裂后生成 IM5 和甲醛,IM5 上的 C2 与 C3 断裂形成 IM6,CO 和甲醛,反应势垒为 160 kJ/mol。IM6 上 C3 与 C4 断开生成甲醛,同时 C4 连接的一个羟基和 C5 上的氢原子同时与主链断开形成水分子的过程,最后 IM6 经过 TS11 生成产物 P3,反应势垒为 183 kJ/mol。与其它几条路径相比,路径 4 的反应势垒最小,所以最容易发生。

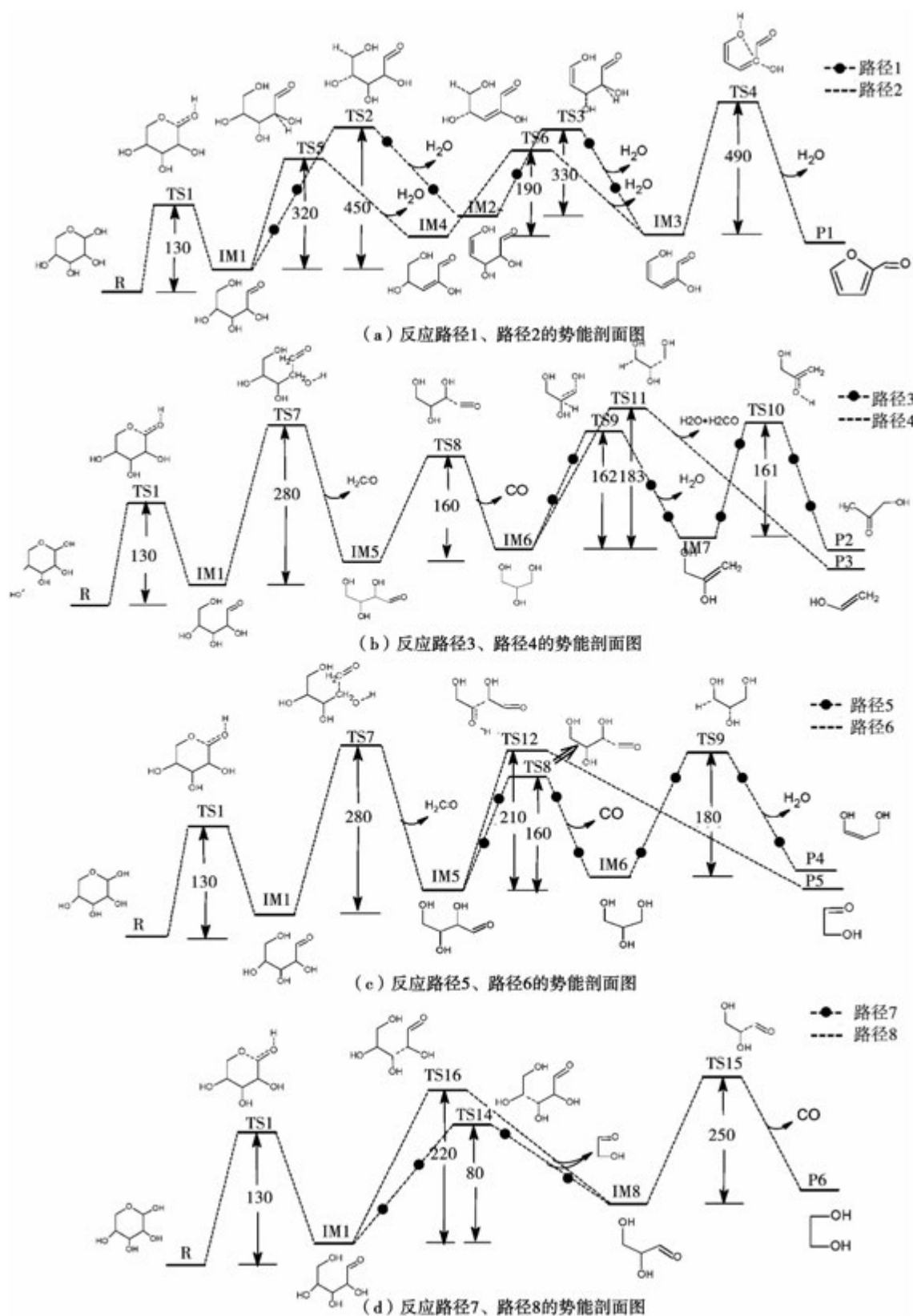


图4 各反应路径的势能剖面图

Fig. 4 Potential energy profiles in every reaction path

4 结 论

以木聚糖为研究对象,在设定的温度范围内进行纯蒸汽的气化反应研究。反应路径的吉布斯自由能变随着温度的升高而增大,并达到最高值,但温度达到 1 300 K 时吉布斯自由能开始减小。

反应路径中,IM6 的裂解路径 3 是两步反应,第一步反应势垒是 162 kJ/mol,第二步反应势垒是 161 kJ/mol。路径 4 的反应势垒是 433 kJ/mol,路径 5 的反应势垒是 180 kJ/mol。反应步数越多越难以发生,而路径 5 的反应势垒与路径 3 接近,所以路径 5 比较容易发生。在同样温度下路径 4 的吉布斯自由能变小于其它路径,且路径 4 的反应势垒最小,为 183 kJ/mol。因此,反应路径 4 是木聚糖气化的最优路径。

参考文献:

- [1] Ahmed I I, Gupta A K. Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide [J]. Applied Energy, 2011, 88 (5) : 1613 - 1619.
- [2] Kentaro Umeki, Kunio Yoshikawa, Tomoaki Namioka. Analysis of an updraft biomass gasifier with high temperature steam using a numerical model [J]. Applied Energy, 2012, 90(1) : 38 - 45.
- [3] ANNA PONZIO. Thermally homogeneous gasification of biomass/coal/waste for medium or high calorific value syngas production [D]. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2009.
- [4] 武书彬,彭云云. TG - FTIR 联用研究半纤维素的热裂解特性 [J]. 化工进展, 2009, 28(8) : 1478 - 1484.
PENG Yun-yun, WU Shu-bin. Characteristics and kinetics of sugarcane bagasse hemicellulose pyrolysis by TG-FTIR [J]. CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING PROGRESS, 2009, 28 (8) : 1478 - 1484.
- [5] 彭云云. 蔗渣半纤维素的化学结构及其热裂解特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, 2006.
PENG Yun-yun. Study on the chemical structure and thermo-chemical characteristics of hemicellulose [D]. The Master Degree paper of South China University of Technology Guangzhou, 2006.
- [6] 彭云云,武书斌. 离子色谱法测定半纤维素的单糖及醛酸含量 [J]. 造纸科学与技术, 2009, 28(5) : 10 - 12.
PENG Yun-yun, WU Shu-bin. Determination of monosaccharides and uronic acids in bagasse hemicellulose hydrolyzate by ion chromatography [J]. Paper Science & Technology 2009, 28 (5) : 10 - 12.
- [7] 刘朝,李豪杰,黄金保. 木聚糖热解过程的分子动力学模拟 [J]. 功能高分子学报. 2010, 23(9) : 291 - 296.
LIU Chao, LI Hao-jie, HUANG Jin-bao. Simulation of molecular dynamics in xylan pyrolysis [J]. Journal of Functional Polymers, 2010, 23(9) : 291 - 296.
- [8] 张智,刘朝,李豪杰,等. 木聚糖单体热解机理的理论研究 [J]. 化学学报. 2011, 69(9) : 2099 - 2107.
ZHANG Zhi, LIU Chao, LI Hao-jie. Theoretical studies of pyrolysis mechanism of xylan monomer [J]. ACTA CHIMICA SINICA, 2011, 69(9) : 2099 - 2107.
- [9] 黄金保,刘朝,魏顺安,等. 纤维素单体热解机理的热力学研究 [J]. 化学学报. 2009, 67(9) : 2081 - 2086.
HUANG Jin-bao, LIU Chao, WEI Shun-an. Thermodynamic studies of pyrolysis mechanism of cellulose monomer [J]. ACTA CHIMICA SINICA, 2009, 67(9) : 2081 - 2086.
- [10] 王树荣,郑赞,文丽华,等. 半纤维素模化物热裂解动力学研究 [J]. 燃烧科学与技术. 2006, 12(2) : 105 - 109.
WANG Shu-rong, ZHENG Yun, WEN Li-hua, et al. Kinetic research on pyrolysis of model compound of hemicellulose [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2006, 12 (2) : 105 - 109.
- [11] Shinobu Sugiyama, Naoki Suzuki, Yoshitaka Kato, et al. Yoshikawa and Takashi Kiga. Gasification performance of coals using high temperature air [J]. Energy, 2005, 30(2 - 4) : 399 - 413.
- [12] Rui Xiao, Mingyao Zhang. High-temperature air/steam-blown gasification of coal in a pressurized spout-fluid bed [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(2) : 715 - 720.
- [13] Pawel Donaj, Yang Wei-hong, Włodzimierz Błasiak, et al. Recycling of automobile shredder residue with a microwave pyrolysis combined with high temperature steam gasification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1 - 3) : 80 - 89.
- [14] Anna Ponzio, Sivalingam Senthooorvelan, Weihong Yang, et al. Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste [J]. Fuel Processing Technology, 87(2006) : 223 - 233.

(丛敏编辑)

半纤维素高温纯蒸汽气化微观反应机理研究 = **Study of the Mechanism Governing the Microscopic Gasification Reaction of a Hemi-cellulose Pure Steam at a High Temperature** [刊, 汉] XIONG Jia-jia, TIAN Hong, CAO Xiao-ling (College of Energy Source and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, China, Post Code: 410004), DENG Sheng-xiang (College of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha, China, Post Code: 410083) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015, 30(3) . -466 -473

By adopting the method in the density function theory (DFT), studied was the mechanism governing the gasification reaction of the high temperature steam of hemi-cellulose xylan in its typical temperature range (700 ~ 1500K) which serves as the object modeled. A total of eight reaction approaches were designed and the xylan in the form of open rings formed its chain type structure IM1 and through a series of process such as dewatering and degradation etc. , 2-furfural, acetic acid, methane and CO etc. products were eventually obtained. It has been found that in a certain temperature range, the Gibbs free energy variations in various reaction approaches will increase with an increase of the temperature, however, when the temperature exceeds 1 300 K, the Gibbs free energy will begin to gradually decrease. At a same temperature, the Gibbs free energy variation in the approach No. 4 is less than those of other approaches and the reaction potential barrier in approach No. 4 is the minimum, being only 183 kJ/mol, hence, the reaction approach No. 4 is deemed as the optimum approach for the gasification of xylan. **Key Words:** hemi-cellulose, density extensive function theory, pure steam gasification at a high temperature, microscopic reaction mechanism

1 000 MW 机组高、低压旁路系统可靠性分析及改造策略 = **Analysis of the Reliability of the HP and LP Bypass System of a 1 000 MW Unit and Its Reconstruction Tactics** [刊, 汉] MA Xu, BAI Guang-chen, QIU Yang (Shenhua Guangdong Guohua Yuedian Taishan Power Generation Co. Ltd. , Taishan, China, Post Code: 529228) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015, 30(3) . -374 -477

To enhance the reliability of a HP and LP bypass system of a 1 000 MW unit in the case of a total loss of the plant service power supplies, through analyzing the problems existing in the tripping process of the unit, by adopting a technical reconstruction method, the control power supply of the oil servo-motor was connected to a UPS and the original oil servo-motor supplied with oil at both sides was modified into one with a safety modular unit and closing spring. The verification test after the reconstruction had achieved the expected effectiveness to close the LP bypass valve when a failure to the power supply for the oil station occurred. Through this technical modification, the hidden safety troubles existing in the operation of the HP and LP bypass system were eliminated, thus enhancing the reliability.