

热裂解-在线真空紫外光电离质谱法 研究固体物热裂解

王 健¹, 王 毓¹, 胡永华², 文 武¹, 黄 鹤¹, 潘 洋¹

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230026;

2. 安徽中烟工业有限责任公司技术中心, 安徽 合肥 230088)

摘要:为了实时、在线研究一些固体物质的热裂解产物,自行搭建了一套热裂解-在线真空紫外光电离质谱装置。利用真空紫外灯作为电离源,并结合垂直引入飞行时间质谱,初步研究了聚丙烯在 400~600 °C 和卷烟烟丝在 400~700 °C 热解时释放的气相产物。本实验不仅在线获得了一系列热解气相产物的光电离质谱图,还了解了各产物,如丙烯(m/z 42)、戊二烯(m/z 68)等在不同温度下随时间的变化曲线,从而获知热解反应的动态变化过程。结果表明,真空紫外光电离质谱法是研究固体物热裂解的重要手段,可以为研究热解动态变化和产物形成机理提供重要信息。

关键词:固体物;光电离质谱;热裂解;气相产物;实时研究

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)06-0513-08

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2015.0035

Study on the Pyrolysis of Solid Materials with Pyrolysis-Online Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry

WANG Jian¹, WANG Yu¹, HU Yong-hua², WEN Wu¹,

HUANG Que¹, PAN Yang¹

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Center of Technology, China Tobacco Anhui Industrial Co, Ltd., Hefei 230088, China)

Abstract: An online pyrolysis-vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometer (PY-VUV PIMS) was built for the analysis of pyrolysis products of solid materials. Vacuum ultraviolet photoionization is a "soft" ionization method producing few or no fragments of molecular ions, making the identification and interpretation of complex pyrolysis products in real time possible. In this work, the gaseous pyrolysis of polypropylene at the temperatures range of 400 °C to 600 °C were firstly studied with this new-built setup. A series of mass spectra of gaseous products were obtained, and the time-evolved

收稿日期: 2014-12-26; 修回日期: 2015-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(11175185、U1432128) 资助

作者简介: 王 健(1986—), 男(汉族), 安徽淮南人, 博士研究生, 从事光电离质谱技术及应用研究。E-mail: wangj86@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 潘 洋(1976—), 男(汉族), 安徽蚌埠人, 副研究员, 从事光电离质谱技术及应用研究。E-mail: panyang@ustc.edu.cn

网络出版时间: 2015-06-02; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150602.0851.005.html>

curves for the products like propylene (m/z 42) and pentadiene (m/z 68) were also recorded. It was found that the increase of temperature can dramatically shorten the reaction time. Due to the effect of secondary reactions, the formation time of pentadiene is a little later than that of propylene produced only from primary reaction. Reactions like chain fission, back-biting, and β -scission contribute to most of the primary reactions. The pyrolysis of tobacco was also performed with PY-VUV PIMS in the temperature range from 400 °C to 700 °C, and the effects of reaction temperature on the pyrolysis products intensity were studied. For relative small molecular weight compounds like propylene (m/z 42), their relative intensities increase all the time as pyrolysis temperature rises. As for acetone/propanal (m/z 58) and some other compounds, their relative intensities first rise to the maximum and then decrease. In the case of relatively large molecular weight compounds like nicotine (m/z 162), they decrease with temperature increases, indicating that it have suffered secondary reactions under high temperature and decomposed into small molecules. Results show that vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry is a powerful method for pyrolysis study, which can offer important information for learning the pyrolysis mechanisms and dynamic processes.

Key words: solid materials; photoionization mass spectrometry; pyrolysis; gaseous products; online

热裂解是研究有机高分子材料和生物质材料的组成、结构、性质及转化利用的一种重要的技术手段。热裂解过程中会产生和释放大量的气相和颗粒相产物,获得这些产物的信息可为研究热裂解机理提供直接的依据和帮助。目前,分析热裂解产物的方法主要包括气相色谱法、红外光谱法以及色谱-质谱联用法等^[1-3]。为了减少二次反应,获得热解产物初生状态的信息,理想的热解产物分析方法应该建立在在线和实时分析的基础上。虽然气相色谱法能对热解产物进行在线分析,但是由于产物在色谱柱中的分离时间长,因而无法实现实时分析;红外光谱法是依据化合物的特定吸收波长进行定性,对于复杂的热解产物而言,由于谱峰之间的重叠和干扰,该方法通常只能对少数的挥发性物质进行分析;而传统质谱技术采用70 eV的轰击电离会产生大量的碎片,对于复杂的分析体系,其谱图的解析非常困难,甚至是不可能的^[4-5]。

由于光电离几乎不产生碎片离子,且在很短的时间即可获得只含复杂产物分子离子峰的质谱图,因而在燃烧、热裂解产物的实时在线分析方面显示出了良好的应用前景。近年来,真空紫外光电离质谱技术越来越受到人们的重

视。德国的 Adam 等^[4-5]基于激光光电离和电子束泵浦(EBEL)技术开展了大量的创新性工作;国内的李海洋、周振和程平等也开发了利用真空紫外灯的质谱检测技术^[6-7];此外,还有一些基于光电离质谱的实验方法开始逐渐被应用于固体样品的热解研究,并获得了许多重要的实验结果^[8-10]。

本工作将自行搭建的真空紫外光电离质谱与一套新近设计的管式热解炉相结合,对聚丙烯和烟草样品的裂解进行初步研究,希望为深入开展固体样品的热裂解研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

热裂解-在线真空光电离质谱装置主要由一台自制管式热解炉、产物传输管道以及一套自制光电离-垂直引入飞行时间质谱仪组成,其装置示意图示于图 1。管式炉的温度上限为 1 000 °C,内部石英管内径为 18 mm,有效加热区域长度为 170 mm,热解炉温度由控温仪控制。炉体达到设定温度后,样品由一根石英进样舟导入热解炉石英管内进行加热反应,反应过程中的氮气作为载气将热解产物带出,流量为 200 mL/min。产物传输管道是一根内径

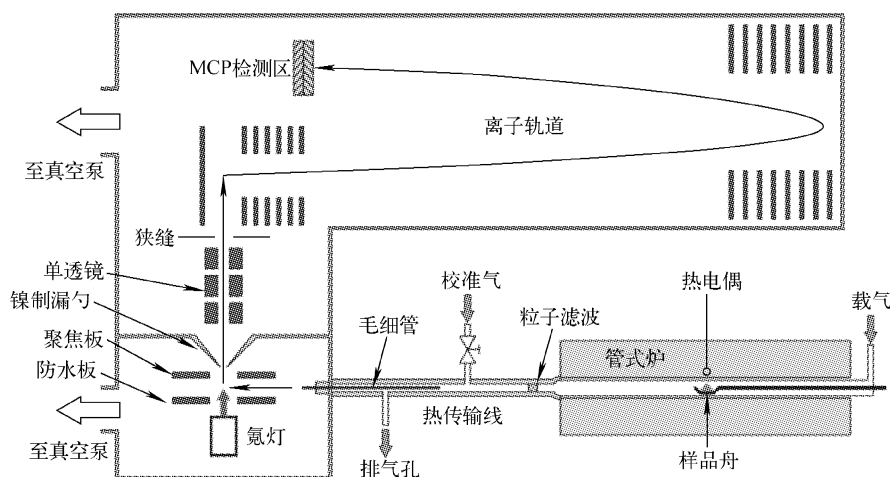


图1 热裂解-在线真空紫外光电质谱装置示意图

Fig. 1 Schematic of pyrolysis-online vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry

为 $100\ \mu\text{m}$ 的熔融石英毛细管,其末端导入飞行时间质谱仪光电离室。为防止气相产物冷凝,整个传输管道被加热至 $250\ ^\circ\text{C}$ 。产物传输管道与热解炉之间设有玻璃纤维滤片(研究聚丙烯时滤片孔径为 $1.2\ \mu\text{m}$,研究烟丝热解所用剑桥滤片孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$),以滤掉产物中的颗粒物,防止毛细管堵塞。

裂解产物探测使用的自制光电离飞行时间质谱仪由光电离室(压力为 $0.75\ \text{Pa}$)和质谱室(压力为 $1.5 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$)两个腔体构成。光电离室有一只商用直流放电氦灯作为电离源,能量为 $10.6\ \text{eV}$ 。中性分子在排斥电极($6.0\ \text{V}$)和聚焦电极($5.5\ \text{V}$)之间发生电离后,在电场作用下经过镍制漏勺进入质谱室;漏勺后设置有一组离子光学透镜和狭缝,用于将离子垂直引入质谱仪而引出电场区;飞行时间质谱仪采用反射式结构,质量分辨率约为 $1\ 500$,离子在质谱仪中引出后加速,经过漂移管、反射电场后,最终被微通道板探测器接收。离子信号经预放大器放大,被一套超快数据采集卡采集记录^[11]。

1.2 主要材料与试剂

聚丙烯:均为全同立构,粒径小于 $180\ \mu\text{m}$,上海励阳机电有限公司产品;实验用某烤烟型卷烟:购自国内市场,实验前将烟支置于 $22\ ^\circ\text{C}$ 、相对湿度 60% 的恒温恒湿箱中恒定 $48\ \text{h}$;每次热解实验样品用量均为 $40\ \text{mg}$;高纯氮气和乙烯:南京特种气体公司产品。

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯的热解

聚合物在惰性气氛下热解可以转化为轻质气体和其他化工原料,是处理废弃聚合物的一种很有前景的方法^[12-13],人们已经应用 GC/MS 和 Py-GC/MS 方法做了大量聚丙烯热解的研究工作^[14-16]。

聚丙烯在 $400\ ^\circ\text{C}$ 和 $600\ ^\circ\text{C}$ 热解后获得的光电离质谱图示于图 2。由图中可以看出,由于真空紫外光电离是软电离方法,几乎不产生碎片,所以谱峰基本都是热解产物的分子离子峰。聚丙烯在 $400\ ^\circ\text{C}$ 热解后,生成从 $\text{C}_3(m/z\ 42)$ 至 $\text{C}_{21}(m/z\ 294)$ 一系列不饱和烯烃,最高峰位于 $m/z\ 126$ 。前人已经使用 GC/MS 法对一些主要的热解产物进行了归属,结果列于表 1^[17-18]。温度升至 $600\ ^\circ\text{C}$ 后,获得的聚丙烯热解光电离质谱图示于图 2b,可见,随着热解温度的提高,长链碳氢化合物进一步裂解,质谱图中的热解产物以短链 $\text{C}_3(m/z\ 42)$ 至 $\text{C}_6(m/z\ 84)$ 为主。在此温度下,可以观察到进一步裂解产生的乙烯($m/z\ 28$)。

光电离质谱是一种在线质谱方法,不需要色谱分离即可实时获得待测物随时间的变化情况,非常适合于研究热解反应的动态过程。聚丙烯在不同温度下的热解产物丙烯($m/z\ 42$)和戊二烯($m/z\ 68$)随时间的变化曲线示于图 3。由图 3 可见,随着温度的增加,两种热解

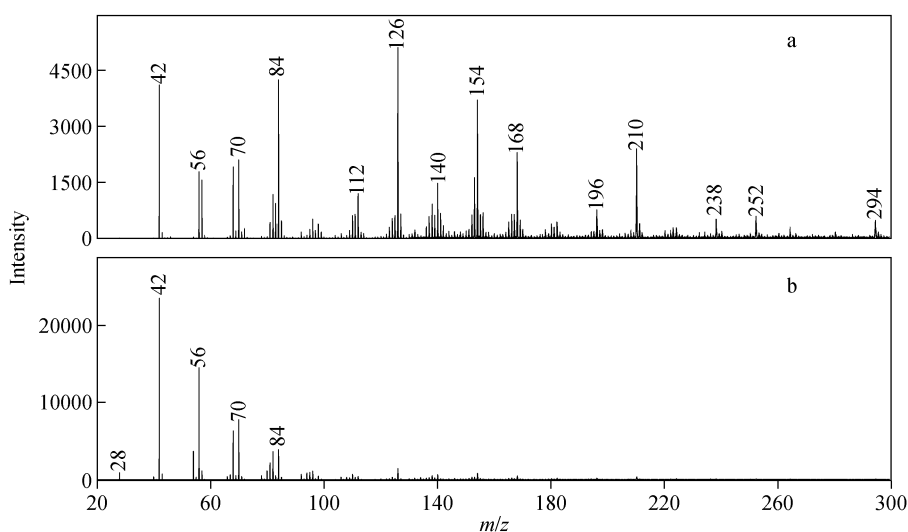


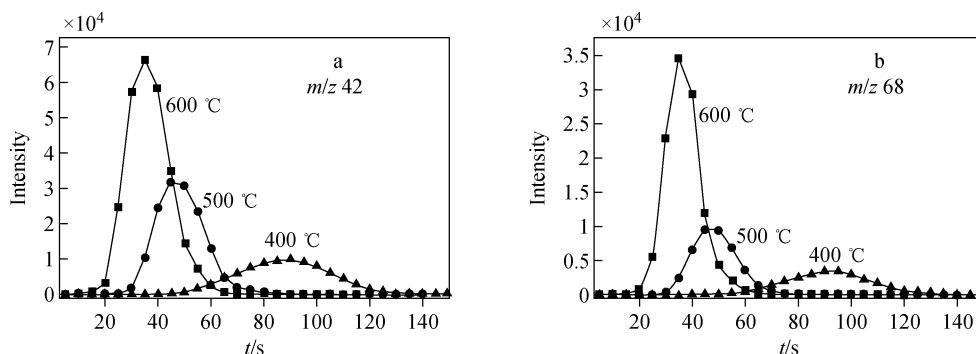
图 2 聚丙烯在 400 °C (a) 和 600 °C (b) 热解后获得的光电离质谱图

Fig. 2 Photoionization mass spectra for the pyrolysis products of polypropylene at 400 °C (a) and 600 °C (b)

表 1 聚丙烯的部分热解产物

Table 1 Some major pyrolysis products of polypropylene

m/z	化合物名称	m/z	化合物名称
28	乙烯 Ethylene	42	丙烯 Propylene
68	戊二烯 Pentadiene	70	2-戊烯 2-Pentene
84	2-甲基-1-戊烯 2-Methyl-1-pentene	126	2,4-二甲基-1-庚烯 2,4-Dimethyl-1-heptene
84	4-甲基-2-戊烯 4-Methyl-2-pentene	126	4,6-二甲基-2-庚烯 4,6-Dimethyl-2-heptene
112	4-甲基-2-庚烯 4-Methyl-2-heptene	140	2,4,6-三甲基-1-庚烯 2,4,6-Trimethyl-1-heptene
154	4,6-二甲基-2-壬烯 4,6-Dimethyl-2-nonene	196	4,6,8-三甲基-2-十一烯 4,6,8-Trimethyl-2-undecene
168	2,4,6-三甲基-1-壬烯 2,4,6-Trimethyl-1-nonene	210	2,4,6,8-四甲基-1-十一烯 2,4,6,8-Tetramethyl-1-undecene
168	4,6,8-三甲基-1-壬烯 4,6,8-Trimethyl-2-nonene	210	4,6,8,10-四甲基-2-十一烯 4,6,8,10-Tetramethyl-2-undecene



注: a. 丙烯; b. 戊二烯

图 3 热解产物在 400, 500 和 600 °C 随时间的变化曲线

Fig. 3 Time-evolved profiles for the pyrolysis products of polypropylene at the temperature of 400, 500 and 600 °C

产物的生成时间大大缩短。例如,400 °C时,丙烯在热解 40 s 后开始出现,到 90 s 时浓度达到峰值;而当温度提高至 600 °C时,丙烯在热解后 10 s 即开始出现,并在 30 s 时达到峰值。从图中还可以看出,在任何温度下丙烯的生成都要略早于戊二烯,这是因为丙烯来源于热解后的

一次反应和二次反应,而戊二烯则来自于热解二次反应。已有研究表明,聚丙烯的一次热解反应产物主要来源于链断裂、回咬(back biting)和 β -断裂过程^[18],主要反应过程示于图 4,其一次产物再经过其他化学过程生成更加复杂的产物。

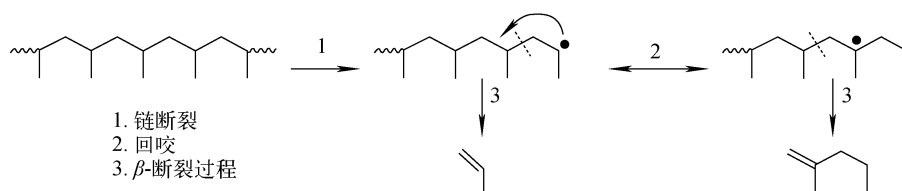


图 4 聚丙烯一次热解产物涉及的主要反应

Fig. 4 Mechanisms for the pyrolysis of major products of polypropylene

2.2 卷烟烟丝的热裂解

在烟草研究中,热裂解是接近卷烟燃烧过程的一种实验方法。研究表明,烟草的燃烧会产生数千种产物^[19],在这些产物中,一方面包括大量的香气成分,满足了消费者的需求;另一方面也存在着有害物质,吸烟与健康的矛盾由此而产生。因此,开展烟草热解方面的研究是一项十分有意义的工作,不仅有助于了解烟气中香味成分和有害成分的形成机理和规律^[3,20],同时也可作为卷烟生产以及减害降焦提供理论依据和方法途径。

某种卷烟烟丝在 400 °C 和 700 °C 热裂解后得到的光电质谱图示于图 5。从图 5a 可见,在 400 °C 时,烟草样品的热解会产生丰富的产物,其中可被观察到的最小质量数产物为氨气(m/z 17),最大产物为尼古丁(m/z 162)。由于使用了剑桥滤片,更大质量的半挥发物和不挥发物无法透过,因此不能被检测到。从质谱图中还可发现,除了存在烟草内源化合物,如尼古丁外,还有许多烟草生物聚合物,如纤维素、半纤维素、木质素和蛋白质等的裂解产物(m/z 43、48、58、68、84、98、

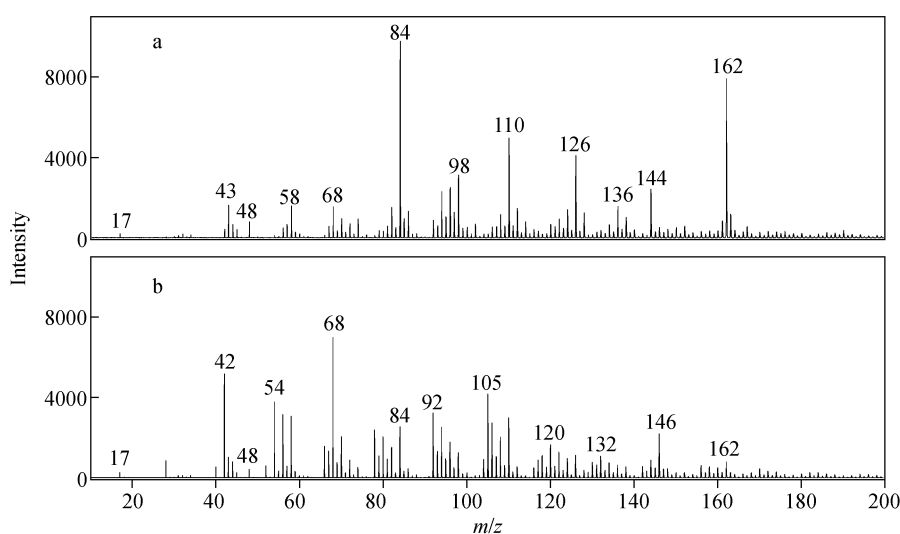


图 5 卷烟烟丝在 400 °C (a) 和 700 °C (b) 热解后得到的光电质谱图

Fig. 5 Photoionization mass spectra for the pyrolysis products of tobacco at 400 °C (a) and 700 °C (b)

110等)。此前,已有文献利用同步辐射光电离技术对卷烟气相燃烧产物进行了详细的研究和

归属^[21],结合以前的工作,将部分烟丝热裂解产物可能的归属情况列于表2。

表2 卷烟烟丝主要热解产物
Table 2 Some major pyrolysis products of tobacco

m/z	化合物名称	m/z	化合物名称
17	氨气 Ammonia	92	甲苯 Phenol/丙三醇 Glycerol
42	丙烯 Propylene	96	二甲基呋喃 Dimethylfuran/糠醛 Furfural
43	乙烯胺 Vinylamine	106	乙基苯 Ethylbenzene/二甲苯 Xylene
44	乙醛 Acetaldehyde	110	甲基糠醛 Methylfurfural/2-乙酰呋喃 2-Acetylfuran/苯二酚 Dihydroxybenzene
48	甲硫醇 Methyl Mercaptan	122	乙基苯酚 Ethylphenol/苯甲酸 Benzoic acid
58	丙酮 Acetone/丙醛 Propanal/乙二酸 Ethanedial	124	4-甲氧基苯酚 4-Methoxyphenol
68	呋喃 Furan/异戊二烯 Isoprene/环戊烯 Cyclopentene	132	2,3-二氢-1-茛萘酮 1-Indanone /2,5-二甲基苯乙烯 2,5-Dimethylstyrene
82	2-甲基呋喃 2-Methylfuran /3-甲基呋喃 3-Methylfuran /3-己炔 3-Hexyne /2-甲基-1,3-戊二烯 2-Methyl-1,3-pentadiene	136	2-乙基-5-甲酚 2-Ethyl-5-methylphenol /甲氧基苯甲醛 Methoxybenzaldehyde/柠檬烯 Limonene
84	3-甲基-2-丁烯醛 3-Methyl-2-butenal	144	1-萘酚 1-Naphthol
	/2-己烯 2-Hexene	162	尼古丁 Nicotine

对比图5a和图5b可以发现,当热解温度从400℃升高到700℃时,多数低质量数产物的质谱峰强度会明显提高,而一些分子质量相对较大的产物峰强度则有所降低。进一步研究表明,不同的热解产物随温度的变化有一定的规律性。400℃至700℃部分烟丝热解产物强度变化图示于图6。由图6可以看出,丙烯(m/z 42)、甲苯(m/z 92)以及二甲苯/乙基苯(m/z 106)等的强度随温度升高而增加;丙酮/丙醛(m/z 58)、呋喃/异戊二烯/环戊烯(m/z 68)等的强度随温度升高先增加再下降;而3-甲基-2-丁烯醛(m/z 162)和尼古丁(m/z 162)等的强度则一直降低。Evans等^[22]曾经指出,在烟草的热解过程中,产物的特性与裂解的强烈程度有明显的相关性。通常,中等强度的温度会导致初级产物的形成;随着温度的进一步升高,初级产物会发生裂解生成次级产物;而次级产物进一步裂解和高温热合成会产生三级产物。因此,结合不

同温度条件下的产物实时分析结果,可以推导产物的形成机理。

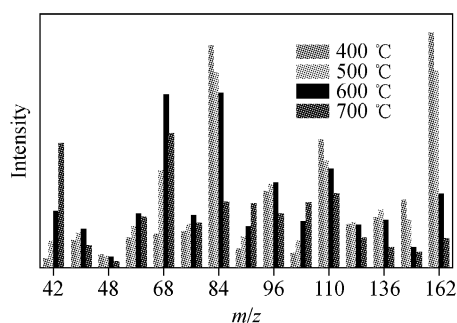


图6 卷烟烟丝部分热解产物在400℃~700℃的变化趋势
Fig. 6 Effect of temperature (400-700℃) on the intensities of some pyrolysis products

3 结论

具有“软”电离特性的真空紫外放电灯与飞行时间质谱相结合的技术是一种有效的分析手

段。本工作利用自行搭建的一套热裂解-在线真空紫外光电离质谱装置对固体物聚丙烯和卷烟烟丝热解的气相产物进行实时、在线研究,通过获得的一系列质谱图,对聚丙烯和卷烟烟丝的主要热解产物进行了分析。

实验准确地鉴定了聚丙烯在不同温度下热解后的一次反应和二次反应产物,并观察到热解产物丙烯(m/z 42)和戊二烯(m/z 68)随时间的变化情况,深入了解了聚丙烯材料中不同组分的受热分解特性。总体来看,聚丙烯在 400 °C 热解后生成从 C3 (m/z 42)至 C21(m/z 294)的一系列不饱和烯烃;随着热解温度进一步提高至 600 °C,长链碳氢化合物进一步裂解成短链产物。该结果可以直观地反映聚丙烯热解产物的形成时间和变化规律,有助于验证和推测反应机理。而对于卷烟烟丝热解,本实验快速地鉴定了其在不同温度下的热解、聚合等化学反应产物,并对主要热解产物进行归纳总结,通过观察不同温度条件下烟丝热裂解产物的实时分析结果,可以推导其产物的形成机理。

参考文献:

- [1] GUO W, CHUANG T H, HUANG S T, et al. Thermal degradation behaviour of aromatic poly (ester-imide) investigated by pyrolysis-GC/MS [J]. *Journal of Polymer Research*, 2007, 14(5): 401-409.
- [2] LIU Q, WANG S, ZHENG Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 82(1): 170-177.
- [3] SENNECA O, CIARAVOLO S, NUNZIATA A. Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 79(1/2): 234-243.
- [4] ADAM T, FERGE T, MITSCHKE S, et al. Discrimination of three tobacco types (Burley, Virginia and Oriental) by pyrolysis single-photon ionization-time-of-flight mass spectrometry and advanced statistical methods[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(2): 487-499.
- [5] ADAM T, STREIBEL T, MITSCHKE S, et al. Application of time-of-flight mass spectrometry with laser-based photoionization methods for analytical pyrolysis of PVC and tobacco[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1/2): 454-464.
- [6] WU Q, HUA L, HOU K, et al. A combined single photon ionization and photoelectron ionization source for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 295(1/2): 60-64.
- [7] TAN G B, GAO W, HUANG Z X, et al. Vacuum ultraviolet single-photon ionization time-of-flight mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(10): 1 470-1 475.
- [8] LI J, CAI J, YUAN T, et al. A thermal decomposition study of polymers by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23(9): 1 269-1 274.
- [9] JIA L Y, WENG J J, WANG Y, et al. Online analysis of volatile products from bituminous coal pyrolysis with synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2): 694-701.
- [10] WENG J, JIA L, WANG Y, et al. Pyrolysis study of poplar biomass by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 2 347-2 354.
- [11] ZHU Z, WANG J, QIU K, et al. Note: A novel vacuum ultraviolet light source assembly with aluminum-coated electrodes for enhancing the ionization efficiency of photoionization mass spectrometry[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(4): 0461101-0461103.
- [12] S RUM L, G R NLI M G, HUSTAD J E. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes[J]. *Fuel*, 2001, 80(9): 1 217-1 227.
- [13] KAMINSKY W, PREDEL M, SADIKI A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(3): 1 045-1 050.
- [14] LIN Y H, YANG M H. Catalytic pyrolysis of polyolefin waste into valuable hydrocarbons over

- reused catalyst from refinery FCC units[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 328(2): 132-139.
- [15] AGUADO R, OLAZAR M, GAIS N B, et al. Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(18): 4 559-4 566.
- [16] SERRANO D P, AGUADO J, ESCOLA J M, et al. An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py-GC/MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1/2): 370-378.
- [17] LATTIMER R P. Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, 31(2): 203-225.
- [18] KRUSE T M, WONG H W, BROADBELT L J. Mechanistic modeling of polymer pyrolysis: Polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(25): 9 594-9 607.
- [19] BAKER R R. Product formation mechanisms inside a burning cigarette[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1981, 7(2): 135-153.
- [20] YI S C, HAJALIGOL M R, JEONG S H. The prediction of the effects of tobacco type on smoke composition from the pyrolysis modeling of tobacco shreds [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1/2): 181-192.
- [21] PAN Y, HU Y, WANG J, et al. Online characterization of isomeric/isobaric components in the gas phase of mainstream cigarette smoke by tunable synchrotron radiation vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectrometry and photoionization efficiency curve simulation [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(24): 11 993-12 001.
- [22] EVANS R J, MILNE T A. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass[J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(2): 123-137.