

在线热解-质谱联用技术在煤转化中的应用

徐吉,朱家龙,胡浩权,靳立军

(大连理工大学 化工学院 煤化工研究所,辽宁 大连 116024)

摘要:热解产物分析,尤其是热解初级产物的原位检测与分析是认识煤热解反应机理的重要途径。综述了热重分析与质谱联用(TG-MS)、热裂解仪与气相色谱-质谱联用(Py-GC-MS)和原位热解-真空紫外单光子/电子轰击双电离与飞行时间质谱(in-situ Py-PI/EI-TOF-MS)3种在线热解-质谱联用技术在煤热解及催化热解方面的应用,并分析其优缺点。TG-MS可获得煤转化率与热解气相挥发物(尤其是轻质组分)随热解温度的逸出特性,Py-GC-MS能够实现快速升温速率下热解挥发物的定性与定量分析,而in-situ Py-PI/EI-TOF-MS具有原位分析性好、灵敏度高、弱电离和易清洗等优点,可实现对类煤模型化合物、原煤及其萃取组分、生物质、废塑料等单独热解或共热解过程初级产物的原位检测以及二次演化行为的认识,也适用于热解挥发物的催化反应研究,是一种具有前途的、从分子水平上认识煤炭等含碳有机物热转化反应机理的有效手段。

关键词:煤;热解;质谱;热重分析;气相色谱-质谱;飞行时间质谱

中图分类号:TQ53;TK9

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)04-0001-10

Application of on-line pyrolysis coupled with mass spectrometry techniques in coal conversion

XU Ji, ZHU Jialong, HU Haoquan, JIN Lijun

(Institute of Coal Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The analysis of pyrolysis products, especially in-situ detection and analysis of primary pyrolysis products is an important way to understand the mechanism of coal pyrolysis. In this paper, the application of three kinds of on-line pyrolysis coupled with mass spectrometry (MS) techniques, including thermogravimetric-mass spectrometry (TG-MS), flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry analysis (Py-GC-MS), and in-situ pyrolysis time-of-flight mass spectrometry (Py-PI/EI-TOF-MS) combined with vacuum ultraviolet photoionization (PI) and electron ionization (EI) in coal pyrolysis were reviewed, and their advantages and disadvantages were compared. TG-MS can be used to analyze the coal conversion and the escape characteristics of pyrolysis gas volatiles (especially the light components) with the pyrolysis temperature. The compositions and distribution of pyrolysis products at rapid heating rate can be acquired by Py-GC-MS. In comparison, due to the characteristic of in-situ analysis, high sensitivity, soft ionization and easy cleaning, Py-PI/EI-TOF-MS can be used to in-situ detect the primary products from individual or co-pyrolysis of coal-model compounds, raw coal and its extraction, biomass as well as waste plastics. The evolution behaviors of primary products and the catalytic pyrolysis can be also implemented. The in-situ Py-PI/EI-TOF-MS provides a promising method to understand the pyrolysis mechanism of carbonaceous organic matters in a molecular level.

Key words: coal; pyrolysis; mass spectrometry; thermogravimetric; GC-MS; TOF-MS

0 引言

我国“富煤、缺油、少气”的能源禀赋和煤炭的

基础性保障作用决定了必须长期坚持煤炭的清洁高效利用,因此“推动煤炭清洁高效利用”也连续多年被写入《政府工作报告》。热解是煤热转化的必经

收稿日期:2021-04-04;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CE21040401

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21878044)

作者简介:徐吉(1998-),女,吉林白山人,主要从事煤与生物质共热解方面的研究。E-mail: xuji@mail.dlut.edu.cn。通讯

作者:靳立军,教授,主要从事煤/生物质热转化及制氢方面的研究。E-mail: ljin@dlut.edu.cn

引用格式:徐吉,朱家龙,胡浩权,等.在线热解-质谱联用技术在煤转化中的应用[J].洁净煤技术,2021,27(4):1-10.

XU Ji, ZHU Jialong, HU Haoquan, et al. Application of on-line pyrolysis coupled with mass spectrometry techniques in coal conversion[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 1-10.



移动阅读

阶段,也是实现其清洁高效利用的重要途径。在受热过程中,煤中有机大分子化学键发生断裂、缩聚等,并伴随一系列物理化学变化,生成煤气、焦油、半焦等产品^[1]。通过热解可实现低阶煤的高效分级利用,尤其是热解焦油作为高值化学品和高性能燃料的重要来源,也符合我国能源结构的发展要求,是较为经济和高效的制取液体燃料技术^[2]。

对热解机理的认识是实现过程调控和产物控制的关键,但由于煤结构的复杂性以及对煤的结构特征、自由基反应机理等认识不清,研究人员期望通过对热解产物在线分析等方法来推测热解反应机理。原位在线检测技术是利用仪器跟踪反映微观信息的表征手段,是阐明反应机理、分子间相互作用以及中间产物结构分析等较为有效的技术手段。目前常用于煤热解研究的在线技术包括热重分析(TG)、热裂解分析、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、气相色谱(GC)和质谱(MS)等。其中,TG主要用于测定煤热解过程质量变化、热解速率及反应动力学等;FTIR可获得热解过程煤中化学键的变化规律。与TG和FTIR相比,GC和MS可实现热解产物组成和分布分析。但由于单一技术的局限性,目前多种联用技术如TG-FTIR、TG-MS、TG-FTIR-MS、Py-GC-MS等被开发,并应用于煤的热解机理研究。本文将重点综述在线热解与质谱联用技术在煤转化过程中的应用,以期对煤热解机理研究提供参考。

1 TG-MS 的应用

热重分析法具有操作简便、准确度和灵敏度高等优点,与质谱联用时(TG-MS),在获取样品热失重信息的同时,能在线监测裂解过程气相挥发组分的逸出行为,分析组成随热解温度的变化趋势。TG-MS研究煤热解历程便捷,是目前常采用的联用技术,通过对热解产物随温度变化的逸出行为分析,从而推断煤中化学键在受热过程中的断裂规律,进而推测其热解机理,TG-MS装置示意如图1所示。

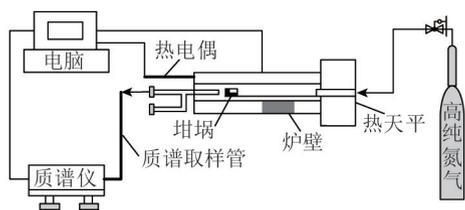


图1 TG-MS装置示意^[3]

Fig.1 Diagram of TG-MS system^[3]

1.1 用于煤热解研究

闫金定等^[4]利用热重-质谱联用技术对兖州煤

的热解行为进行研究,考察了热解气相挥发分和含硫气相产物的逸出特征以及矿物质对逸出行为的影响,发现氢气在430℃时开始析出,高于600℃时大量析出,甲烷析出温度为370~800℃,矿物质对水、甲烷和氢气析出无影响。CO和CO₂在低温段(400~500℃)的析出与煤中含氧官能团的分解有关,高温阶段(>700℃)的析出除与煤中难分解的含氧官能团有关外,还与矿物质分解以及产物间的二次反应有关。利用TG-MS除获得热解产物的逸出特征和组成外,还可揭示不同热解因素对煤热解产物的影响规律。王小华等^[5]采用热重-质谱联用技术,研究了不同升温速率下锡林郭勒褐煤热解气体产物释放机制和变化规律,结果表明在热解初始阶段,升温速率对水的析出速率影响较小。CO和H₂释放过程大致分为3个阶段,且析出峰温随升温速率的增大向高温段偏移。升温速率会影响煤颗粒内大分子的解聚与缩合。王志青等^[6]利用TG-MS研究了吡啶蒸汽和吡啶溶液对伊泰褐煤热解过程中交联反应的影响,发现2种方法具有不同的抑制作用机理。Shi等^[7]利用TG-MS的方法,通过对坩埚的特殊设计比较不同有机物与煤共热解过程中挥发物之间的相互作用,发现挥发物的不同逸出行为与物质结构有关。为了解决TG-MS联用中对气体产物难以准确定量的问题,研究人员在热重-质谱联用技术基础上引入红外分析(TG-FTIR-MS),实现对小分子气体、烃类气体、含氮(如HCN,NO)和含硫化合物(如硫化氢、COS及SO₂)的检测。陈玲红等^[8]建立了常见小分子气体(CO、CO₂、CH₄和H₂O)产物的定量测定方法,通过选择合适离子碎片进行烃类的半定量分析,修正了高硫煤含硫气体产物计算方法,研究煤种、气氛、粒径、升温速率等对定量析出的影响和C-H气体产物的半定量释放规律,获得了含硫气体产物的析出规律。结果表明,煤阶是影响小分子产物逸出的重要因素,N₂和Ar气氛对天池能源煤热解气体产物析出规律影响较小,但会改变产物的相对含量。

可见,采用TG-MS联用可通过热解过程中的质量变化、最大失重峰温以及产物的逸出曲线来认识煤的热解反应过程和推测反应机理。尽管TG-FTIR-MS联用技术为煤热解挥发性产物的定量分析提供了可能,但对于其他大分子物质的准确定量分析仍存在局限性。

1.2 用于煤催化热解研究

催化热解是提高煤热解焦油产率和品质的重要手段之一。Yang等^[9]以凹凸棒土为催化剂,利用

TG-MS 技术,研究了核桃壳和神府煤催化共热解特性和动力学,并结合纤维素和木质素为模型化合物的热解研究,揭示核桃壳与神府煤共热解过程中的协同性和反应机理。结果显示,凹凸棒土对 380 °C 时核桃壳与神府煤的共热解具有显著催化作用,降低了表观活化能,产物分布与热解温度密切相关;认为凹凸棒土促进纤维素的断链解聚及木质素的分解,产生氢自由基和羟基自由基,诱导和促进神府煤的热解。Ding 等^[10]采用 TG-MS 和高频炉测定了 2 种不同煤的热解和催化热解行为,建立了利用在线质谱进行气体分析的定量方法,发现担载 Na_2CO_3 有利于煤热解过程气体产物的生成;气体产物的逸出行为与煤中官能团相关;加热可显著影响煤的催化热解反应机理和产物分布。Dong 等^[11]利用 TG-MS 比较了甲烷在有无 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作用下对锡林郭勒褐煤(XL)热解的影响,研究表明,甲烷经 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 活化后促进了 XL 的热解,增加焦油产率和气体逸出,认为煤裂解自由基与甲烷之间存在诱导效应,有利于甲烷的低温活化,促进煤的热解。Shi 等^[12]利用管式炉和 TG-MS 研究了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2\text{-HZSM-5}$ 催化剂对宁夏烟煤热解生成 BTX 的影响,发现在 ZSM-5 中添加金属组分后促进了 BTX 的生成和半焦的转化,使活化能降低 8.253 kJ/mol。Chen 等^[13]认为, CaCl_2 促进了 NH_3 和 CH_3CN 的形成,阻止了 HCN 和 HNO_3 的产生, Ca 的存在增加了吡啶环上 N5 与 C6 键的相互作用力。

综上,利用 TG-MS 联用技术,可获得煤在热解或催化热解过程中的质量变化以及气体产物的逸出行为,为认识煤中化学键的断裂及热解机理提供指导,但由于热重分析仪和质谱仪由长达数十厘米的管线连接,且热解挥发物间的相互反应以及部分大分子热解挥发物在进入质谱前已冷凝,很难实现对热解挥发物的全部检测和准确定量。此外,传统质谱采用电子轰击(EI, 70 eV)进行物质电离,导致大量离子碎片产生,因此,很难实现真正意义上的热解产物的原位检测;热重升温速率通常在 100 °C/min 以下,难以获得快速升温速率下煤的热解行为。

2 热裂解-气相色谱-质谱的应用

为了解决热解过程热解气相挥发物的定性定量分析问题,将在线热解与气相色谱和质谱联用(Py-GC-MS),对热解过程中产生的挥发物(焦油和气体)进行分析,主要包括热裂解仪、气相色谱和质谱,结构连接示意如图 2 所示。与 TG-MS 相比,热裂解仪具有样品装载量少、加热速度快

(10 000 °C/s)等优点,因此可实现对煤的快速热解行为研究。

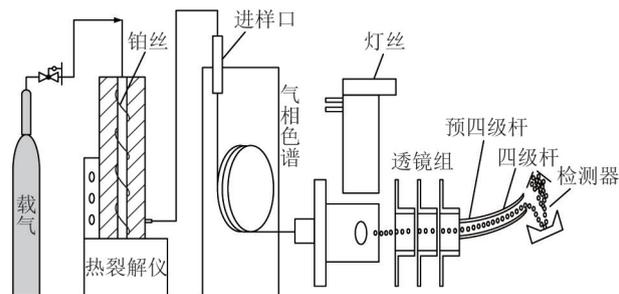


图 2 Py-GC-MS 联用示意^[14]

Fig.2 Schematic diagram of Py-GC-MS^[14]

2.1 用于煤的热解研究

为了研究煤热解过程中酚类化合物的来源,孔娇等^[15]采用 Py-GC-MS 对不同煤阶的原煤和 CH_2Cl_2 抽提残煤热解的酚类化合物种类和生成量进行分析,酚类化合物主要来自煤热解过程中含氧化合物的热分解,而不是煤本身所含的酚类化合物的挥发,其生成量随煤阶的增加而降低。热解温度升高使酚类化合物的生成量呈先增后降的趋势。Xing 等^[16]利用 Py-GC-MS 对热解过程中噻吩硫的释放行为进行研究,发现噻吩硫的生成量随煤阶的升高先增后降,煤中有机硫的增加使噻吩硫析出量增加。较低热解温度下噻吩硫的释放量较少,温度升高时,噻吩硫的释放量表现出先增后降的趋势。Py-GC-MS 除用于煤热解行为研究外,还可根据热解产物分布研究煤结构或焦油组成等。Chaffee 等^[17-19]利用 Py-GC-MS 联用技术,对维多利亚褐煤经离子液体(DIMCARB)萃取后组成的变化进行研究,发现该离子液体可选择性溶解脂肪类化合物,尤其是多环物质,同时还考察了不同煤阶和萃取温度^[18]等对煤萃取行为的影响。Sun 等^[20]通过 Py-GC-MS 等方法,对煤焦油组成和结构进行研究,发现煤焦油中 HIBS(热苯可溶性成分)和 HIBI(热苯不溶性成分)均含有大量芳香化合物、酚类和杂原子化合物,但存在形式不同。与 HIBI 相比, HIBS 具有更小的芳香环数和更多的 COO—结构。此外, HIBS 具有相对较多的脂肪烃和较长的芳香侧链。HIBI 的热解过程较复杂,而 HIBS 热解过程中杂原子化合物的释放量随裂解温度的升高而增加。胡俊等^[21]通过快速热解方法来消除热解升温速率带来的影响,发现神华煤热解产物中苯及其衍生物的相对含量随热解温度的升高而增加,芳烃以简单的烷基取代芳烃为主,酚类含氧化合物含量随温度升高呈先增后降趋势,800 °C 时最大含量为 37.15%。Jiang 等^[22]利用 TG-FTIR 和 Py-GC-MS 考察了升温速率对神木煤

热解产物的影响,认为烷烃和烯烃相对含量占主导,这与升温速率、停留时间和热解终温无关。Moroeng等^[23]发现富镜质组与富惰质组热解产物基本相似,但富镜质组热解产物含有更多的邻/对二甲苯,后者热解产物中含有更多的酚类。He等^[24]对通过有机溶剂预处理的煤直接液化残渣进行热解行为研究时发现,溶胀预处理可改变热解产物分布,产物种类减少,酮类和芳烃为热解主要产物。

综上,采用Py-GC-MS技术,可获得不同煤阶原煤在不同热解条件(如热解温度、升温速率、停留时间)、不同处理方式下热解产物种类和含量变化规律,在此基础上探讨其作用机理和热解机制。

2.2 用于煤的催化热解研究

除用于煤或液化残渣等热解外,该联用技术还可用于煤的催化热解或热解挥发物的二次反应,为煤热解产物调控提供指导。目前研究主要集中在催化剂(Y型分子筛、HZSM-5分子筛、USY分子筛)的选择或改性来调变催化剂的酸性、孔结构等,并考察对煤热解或催化热解行为影响。He等^[25]利用Py-GC-MS研究不同煤在分段热解温度为500~1000℃下轻质芳烃BTEXN(苯、甲苯、乙苯、二甲苯和萘)的释放规律,考察了不同硅铝比HZSM-5的催化作用,发现轻质芳烃的生成与煤化程度密切相关,芳香度较低的褐煤和气肥煤由于含有较多的一CH₂和—CH₃等桥键结构,且键能较弱,在600℃即能裂解生成最多的BTEXN;具有较高煤化程度的焦煤和瘦煤在较高温度(700℃)时生成BTEXN。HZSM-5对煤热解焦油的催化改质效果与煤种、分子筛硅铝比和孔结构特性有关,具有较多酸性位的HZSM-5促使褐煤和气肥煤的酚类化合物生成,降低焦煤热解酚类化合物生成量。

张京等^[26]利用Py-GC-MS对热解过程中PAHs的生成与裂解过程进行分析,CaO和MgO对芳环物质具有裂解和缩聚作用,尤其是对芳环、带侧链的芳烃及脂肪烃等表现出很好的裂解活性,而Fe₂O₃对PAHs的裂解作用增强,可促使PAHs裂解生成酚类物质。为提高煤的转化率和焦油产率与品质,Sun等^[20]提出了一种结合溶剂溶胀与金属离子原位催化热解的新方法,并通过TG-FTIR和Py-GC-MS研究热解产物组成,结果表明,溶剂膨胀预处理和原位浸渍的Cu²⁺和Co²⁺离子可促进煤的转化。甲醇溶胀提高酸性化合物的相对含量,对PCX(苯酚、甲酚、二甲酚)的生成具有促进作用。金属离子的原位负载提高了芳香族化合物的相对含量,但对BTXN(苯、甲苯、二甲苯和萘)的形成具有不同

的影响,Cu²⁺和Co²⁺离子在煤热解过程中促进酚类物质的分解,导致酸性化合物含量降低。Qiu等^[27]研究了CaCl₂和NiCl₂对褐煤热解反应和焦油产物分布的影响,发现催化剂对煤热解影响存在3个阶段,但不同阶段表现出的催化或抑制作用不同,Ca和Ni催化剂使轻质芳烃产率增加、多环芳烃减少。

Liu等^[28]以NaY分子筛为母体,通过等体积浸渍法引入ZnO和铵交换法等调控Y型分子筛的L酸和B酸量,研究对焦油轻质化性能的影响,发现L酸对焦油中的重质组分轻质化作用较弱,而B酸对焦油的轻质化效果显著;中等强度的B酸可使多环芳烃大幅度裂解为BTEXN。Kong等^[29]利用Py-GC-MS研究USY对煤热解过程中气态焦油的形成和裂解的催化行为,发现USY分子筛能促进多环芳烃等重质组分向BTEXN等轻质芳烃的转化。Yan等^[30]考察了煤中低分子化合物对气相热解焦油催化提质的影响,认为小分子化合物的存在导致热解焦油中BTXN含量显著提高,主要归结于其中的酚类和缩合芳烃在USY催化剂上发生裂解反应。

综上,利用在线Py-GC-MS可实现对煤热解、催化热解(尤其是快速热解条件下)或热解挥发分催化提质过程中产物的定性定量分析,并通过产物的组成变化等阐述煤热解或催化热解机理,为煤热解过程产物的定向调控提供有力工具。但由于热裂解仪与气相色谱和质谱仪之间较长的结构连接以及EI电离源选择等,存在难以获得真正的原位热解产物组成和含量变化等信息,不利于从分子水平上阐述煤的热解和催化热解机理。

3 原位热解-真空紫外单光子/电子轰击双电离与飞行时间质谱联用的应用

通常认为煤热解遵循自由基反应机理,因此,为了揭示煤热解反应机理,需要从分子水平上进行热解过程初级产物的分析,甚至自由基机理的原位检测等。初级产物是指热解过程未发生二次反应的产物,原位检测是将热解产生的初级产物在不发生二次演变情况下进行无碎片化直接测定。但目前现有的热解-质谱联用技术等很难获得相关信息。为解决该问题,大连理工大学胡浩权教授课题组与中科院大连化学物理研究所合作,建立了原位热解-双电离与飞行时间质谱系统(in-situ Py-PI/EI-TOF-MS),并开展了热解相关的研究工作。

3.1 在煤/生物质等热解方面的应用

由于煤本身结构的复杂性,很难通过对其热解产物分析获得热解机理,因此研究人员通过选择典

型类煤化合物进行研究。为了获得模型化合物热解过程中的自由基和初级产物,李刚等^[31]搭建了原位热解-真空紫外单光子电离(PI)与分子束质谱系统(Py-VUVSPI-MBMS),并研究了不同种类模型化合物的热解机理,该系统主要包括高温低压热解炉、分子束取样单元和单光子电离飞行时间质谱3个部分(图3)。为了保证系统对热解产物的原位性,主要采取2种策略:①采用真空紫外光作为电离源,具有弱电离性,其电离能略高于有机电离阈值,可避免由于电子轰击而产生大量的自由基碎片;②热解区处于低压环境($<100\text{ Pa}$),可减少热解初级产物间的碰撞,实现对热解初级产物的直接检测。热解产生的分子碎片经分子束取样装置进行取样和PI电离后直接进入飞行时间区进行检测,其中分子束取样装置和电离飞行时间质谱压力分别为 $\sim 10^{-4}$ 、 $\sim 10^{-5}\text{ Pa}$ 。

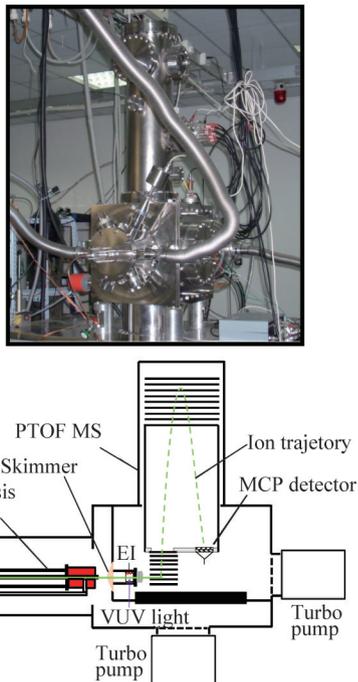


图3 真空紫外单光子电离分子束质谱示意^[31]

Fig.3 Photograph and schematic diagram of VUVSPI-MBMS^[31]

研究显示^[32],利用Py-VUVSPI-MBMS可实现类煤模型化合物热解过程自由基和产物的原位检测,获得热解产物随热解温度变化规律,在此基础上推断反应机理(图4)。同时,利用该设备分析了不同模型化合物(苯甲醚、苯乙醚、苯基苄基醚、对甲基苯甲醚)的热解特性,揭示了不同取代基对苯醚类化合物热解特性的影响^[33-34],认为苯甲醚受热过程中首先发生PhO—C键断裂,生成苯氧基,并通过消除CO和脱氢扩环等生成苯;而甲基取代基位置不同,反应路径不同。对于含不同桥键结构的化合

物,热解过程首先发生C—O、C—S和C—N键的断裂,随着热解温度升高,碎片产物开始热解或与其他碎片产物反应。Liu^[35]等利用光电离技术揭示了HZSM-5分子筛催化木质素热解机理,证明酚池是木质素热解形成半焦及高附加值芳烃化学品的中间体。

由于采用了紫外光电离技术,可实现对物质的弱电离。图4(a)为NIST数据库查到的苯甲醚的标准EI-MS谱图^[36]。可以看出,苯甲醚在EI检测过程中被电离成多个碎片峰,而VUVSPI-MBMS检测得到单一的苯甲醚信号峰(973 K,图4(b)),从而验证了Py-VUVSPI-MBMS技术采用真空紫外软电离方式的优越性。

该设备用于煤的热解研究时发现,对于需要较高电离能量的小分子气体(如 H_2 、 CO 、 H_2O 、 CO_2 、 CH_4),采用的PI(10.6 eV)电离能较低,不易被电离,且热解区与电离区距离较远,质谱灵敏度无法达到试验要求。为了解决该问题,在前期工作的基础上,对耦合系统进行重新设计,建立了原位热解-真空紫外单光子(PI)/电子轰击(EI)双电离与飞行时间质谱系统(in-situ Py-PI/EI-TOF-MS),改变取样的分子束系统,热解产生的全部挥发性物质在负压驱动下直接进入电离区,其具体结构示意图和装置如图5所示。该装置包括热解区、电离区和检测区3部分,主要特征包括:①可实现对热解初级产物,甚至活性自由基的原位检测,可通过以下措施实现:一是热解区与电离区仅有20 mm,显著低于传统TG-MS、Py-GC-MS联用时长达数十厘米的连接距离;二是整个系统(包括热解区、离子源与分析腔内)较低的负压($\sim 10^{-5}\text{ Pa}$)使热解初级产物具有较长的分子自由程,在压力驱动下可快速进入电离区和分析区,从而降低发生相互碰撞的几率,实现对热解初级产物的原位检测。②配备了双电离系统,其中真空紫外单光子(PI)电离能为10.6 eV,略高于有机电离所需要的阈值,可实现对热解液体产物的弱电离,避免大量自由基碎片的产生;而电子轰击(EI)主要用于氢气、甲烷等小分子物质的电离与检测。③配备了高分辨飞行时间质谱(TOF-MS),分辨率可达2 000。④可自由拆卸、易清洗。

Shi等^[38]利用Py-PI/EI-TOF-MS研究神华煤和白音华煤初级热解产物,获得热解产物的分布和逸出规律,研究表明,双酚类、苯系物、烯烃类、单酚类以及多环芳烃化合物是2种煤热解的主要产物。Zhou等^[39]比较了8种不同变质程度原煤热解特征,发现煤的挥发分逸出温度与其变质程度一致,但

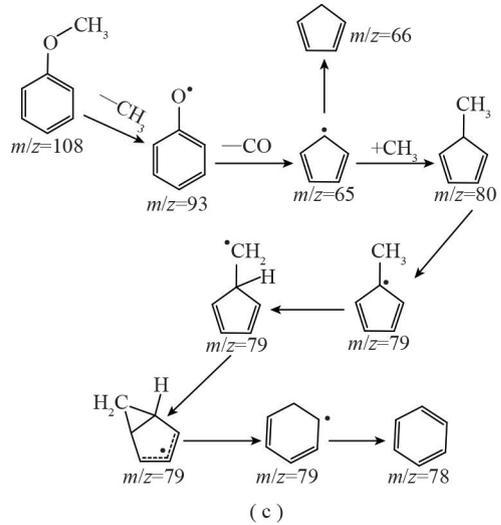
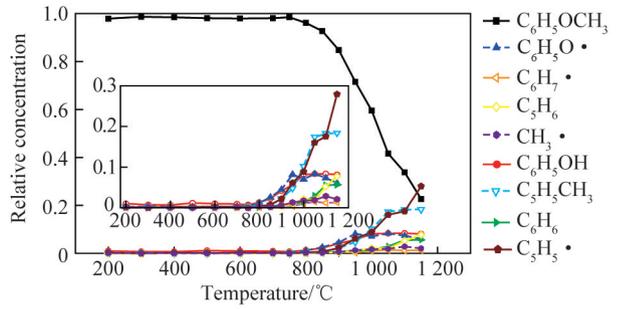
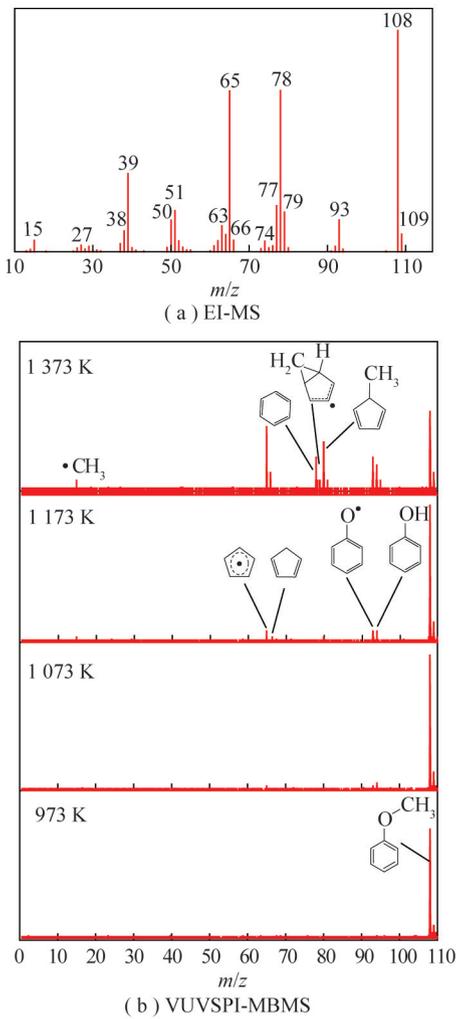


图4 苯甲醚不同热解温度下热解产物的光电质谱、热解产物相对浓度和热解机理^[32,36]

Fig.4 Photoionization mass spectra, relative concentration of pyrolysis products and pyrolysis mechanism of anisole at different temperatures^[32,36]

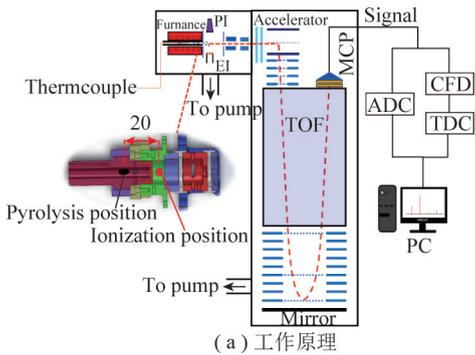


图5 原位热解-真空紫外单光子/电子轰击双电离与飞行时间质谱系统(in-situ Py-EL/PI-TOF-MS)^[37]

Fig.5 Schematic diagram of in-situ Py-EL/PI-TOF-MS^[37]

产物差异显著。烯烃、芳烃、单酚和双酚类产物的逸出峰温随取代基碳数的增加而呈降低趋势,取代基团的影响程度与煤的碳含量成负相关,与煤的挥发分成正相关。随着煤阶升高,取代基对热解峰温影响差异减小。王健等^[40]利用真空紫外灯作为电离源与飞行时间质谱联用,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,以认识热解反应动态变化过程。Xu^[41]等利用单光子电离-飞行时间质谱和 GC-MS 联用技术,考察了无烟煤和烟煤热解过程中挥发性有机物(VOCs)的逸出行为,结果显示,煤阶变化对热解产物逸出具有重要影响,高挥发性烟煤释放出更多的 VOCs。Zhu 等^[42]利用 TG 和在线 Py-PI-TOFMS 技术研究了不同粒径淮南煤的热解行为,结果表明,粒径越大,失重量越大,热解挥发物的强度越强;颗粒大小是影响产物分布和释放过程的主要因素。Zou 等^[43]对霍林河煤四氢呋喃萃取物进行研究,发现 DTG 的最大失重峰温与 Py-PI/EI-TOF-MS 总离子

流峰温具有很好的对应性,与萃取物中的低沸点物质相比,热解的脂肪烃和芳香烃具有较大的分子量分布,多环芳烃随环数增加呈增加趋势。不同热解初级产物具有不同的形成机理,而氧原子在热解过程中具有重要作用。

Py-PI/EI-TOF-MS 不仅可用于类煤模型化合物^[44]、高聚物^[45]、原煤及萃取物^[43,46]、煤的显微组分^[38]等物质,还可以用于生物质^[47]、废塑料的单独热解或与煤的共热解^[48]。Wu 等^[48]采用原位 Py-PI/EI-TOF-MS 揭示了平朔煤(PC)和聚苯乙烯(PS)在共热解过程中的相互作用。Li 等^[49]研究了不同煤与生物质的共热解,通过对热解过程初级产物分析并结合固定床反应结果,揭示了共热解过程中的交互作用。此外,为了认识木质素热解过程初级产物的二次反应,Zhu 等^[50]研究发现,在松木热解的初级产物中,能检测到丙基自由基($m/z=43$)等自由基;通过在热解区添加不同高度的石英砂来强化热解初级产物间的交互作用,揭示了产物的二次演化规律及反应机理。

3.2 在煤催化热解方面的应用

为了从分子水平上认识催化剂对煤热解初级产物生成行为的影响,Shi 等^[51]借助 Py-PI/EI-TOF-MS 研究了白音华煤与 HZSM-5 或 Ni/HZSM-5 催化剂混合后的热解行为,结果显示,烯烃、酚类和芳香族化合物是白音华煤的主要热解产物;添加 HZSM-5 和 Ni/HZSM-5 显著改变热解产物的分布,

促进了脱羟基反应的发生和酚类化合物向芳烃的转化;与 HZSM-5 相比,Ni/HZSM-5 能产生更多的芳烃和较少的含氧物质。热解产物的温度逸出曲线显示,在催化剂作用下,烯烃和苯取代物的峰值温度向低温偏移。Zhou 等^[37]在煤原位热解行为研究的基础上考察了含钙化合物对神木煤热解产物的影响,研究表明,硝酸钙的添加明显调变神木煤的初级热解产物分布,促进大分子产物的裂解和酚类产物的脱羟基;产物中酚类和大分子物质的含量明显降低,芳烃含量增加;热解挥发产物的平均相对分子量由 182 降至 132,轻质组分含量由 62.2% 升至 84.6%。由于 Fe/HZSM-5 催化剂具有较强的裂解、脱羟基化和芳构化作用,与原煤热解相比,添加 Fe/HZSM-5 催化剂,可提高烯烃含量和 BTX 含量 2.87 倍和 2.35 倍^[52]。Wei 等^[53]利用 Py-PI/EI-TOF-MS,考察了白音华煤热解挥发物在不同改性 Y 型分子筛上初级产物的逸出特征,结果显示在催化剂作用下,苯酚和萘酚发生了脱羟基、烯烃芳构化和大分子裂解使苯、甲苯、乙苯、二甲苯、萘和甲基萘含量明显增加,并揭示其反应机理。

综上,Py-PI/EI-TOF-MS 用于煤、生物质等热解、催化热解或热解挥发物的催化改质,均可实现对热解过程中初级产物,甚至是活性自由基的原位检测,是实现从分子水平阐述煤等热解过程反应机理的重要技术手段,具有很好的应用前景。

3 种技术的技术特点和局限性见表 1。

表 1 TG-MS、Py-GC-MS 和 in-situ Py-PI/EI-TOF-MS 技术比较

Table 1 Comparison of TG-MS, Py-GC-MS and in-situ Py-PI/EI-TOF-MS techniques

项目	TG-MS	Py-GC-MS	in-situ Py-PI/EI-TOF-MS
优点	测量速度快,方便快捷,可获得原料质量随温度的变化规律,需样品量少	升温速率快(最高可达 10 000 °C/s 以上),需样品量少	原位性强,弱电离源,灵敏度高,需样品量少,易拆卸和清洗
缺点	难以实现热解气相产物的定量分析、热解产物的原位检测,采用 EI 强电离源,产生大量离子碎片	采用 EI 强电离源,产生大量离子碎片;热解区与检测区间隔距离较长,原位检测性差,无法获得原料质量随温度的变化规律	无法获得原料质量随温度的变化规律,热解逸出产物无法收集
适用性	获得煤转化率随热解温度的变化规律以及热解气相挥发物(尤其是轻质组分)的逸出特性	获得煤或生物质等快速热解产物的定性与定量分析	适用于热解初级产物的原位分析,通过调控可获得初级产物的二次演变规律

4 结论与展望

在线热解与质谱联用技术是认识煤热解和催化热解过程、产物调控和反应机理的重要手段。通过热重与质谱联用(TG-MS)可实时获得煤转化率随热解温度的变化规律以及热解气相挥发物(尤其是轻质组分)的逸出特性,但难以实现热解气相产物

的定量分析、煤的快速热解行为研究和热解产物的原位检测。热裂解仪与气相色谱和质谱联用技术(Py-GC-MS)能实现快速升温速率下热解挥发物的定性与定量分析,为煤热解过程产物调控和反应机理分析提供技术手段,但仍存在热裂解仪与色谱质谱间较长的管线连接和较强的电子轰击电离(EI)产生大量碎片离子等问题,难以获得煤热解、催化热

解以及热解挥发物催化改质过程中初级产物的原位检测与分析。新型的原位热解-真空紫外单光电子/电子轰击双电离与飞行时间质谱(in-situ Py-PI/EI-TOF-MS),由于具有较强的原位性、弱电离子性、高灵敏性以及易清洗等优点,可实现类煤模型化合物、高分子聚合物、煤的显微组分、原煤及其萃取物、生物质、废塑料等含碳有机物的单独热解、共热解和催化热解,获得在热解过程中初级产物,甚至自由基的原位检测。还可通过对热解区的调控来认识热解或共热解过程中初级产物的二次演化行为,实现从分子水平上认识煤热解或催化热解过程中的化学键的断裂规律和反应机理,是一种具有前途的、从分子水平上认识煤炭等含碳有机物热转化反应机理的有效手段。

煤的热解受多因素影响,如热解温度、停留时间、升温速率等,现有利用 Py-PI/EI-TOF-MS 开展的研究主要集中在较低升温速率(10 °C/min)下的热解过程研究,未来应加强快速升温速率下煤的初级产物的形成与演化规律研究,为煤热解反应器的设计、操作参数选择和产物调控等提供指导,同时将该方法拓展到其他含碳有机物(如废轮胎、城市垃圾等)的热解过程研究。

参考文献(References):

- [1] 邹涛,刘军,曾梅,等. 煤热解技术进展及工业应用现状[J]. 煤化工,2017,45(1):40-44.
ZOU Tao, LIU Jun, ZENG Mei, et al. Progress of coal pyrolysis technology and its industrial application status[J]. Coal Chemical Industry, 2017, 45(1): 40-44.
- [2] 吴洁,狄佐星,罗明生,等. 煤热解技术现状及研究进展[J]. 煤化工,2019,47(6):46-51.
WU Jie, DI Zuoxing, LUO Mingsheng, et al. Current situation and research progress of coal pyrolysis technology[J]. Coal Chemical Industry, 2019, 47(6): 46-51.
- [3] ZHAO Y, HU H, JIN L, et al. Pyrolysis behavior of weakly reductive coals from Northwest China[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(1/2): 870-875.
- [4] 闫金定,崔洪,杨建丽,等. 热重质谱联用研究兖州煤的热解行为[J]. 中国矿业大学学报,2003,32(3):102-106.
YAN Jinding, CUI Hong, YANG Jianli, et al. Research on pyrolysis behavior of Yanzhou coal using TG/MS[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(3): 102-106.
- [5] 王小华,赵洪宇,李玉环,等. 基于 TG-MS 研究不同升温速率下褐煤热解气体产物析出特性及其动力学参数[J]. 煤炭工程,2018,50(3):140-144.
WANG Xiaohua, ZHAO Hongyu, LI Yuhuan, et al. Study on releasing characteristics of pyrolysis gas products and kinetic analysis of lignite pyrolysis at different heating rates based on TG-MS[J]. Coal Engineering, 2018, 50(3): 140-144.
- [6] 王志青,白宗庆,李文,等. 吡啶预处理抑制煤热解过程中交联反应的研究[J]. 燃料化学学报,2008,36(6):641-645.
WANG Zhiqing, BAI Zongqing, LI Wen, et al. Suppressing cross-linking reactions during pyrolysis of lignite pretreated by pyridine[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(6): 641-645.
- [7] SHI L, CHENG X J, LIU Q Y, et al. Reaction of volatiles from a coal and various organic compounds during co-pyrolysis in a TG-MS system. Part 1. Reaction of volatiles in the void space between particles[J]. Fuel, 2018, 213: 37-47.
- [8] 陈玲红,陈祥,吴建,等. 基于热重-红外-质谱联用技术定量分析燃煤气态产物[J]. 浙江大学学报(工学版),2016,50(5):961-969.
CHEN Linghong, CHEN Xiang, WU Jian, et al. Quantitative analysis of gaseous products evolved by coal combustion using TG-FTIR-MS technique[J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Edition), 2016, 50(5): 961-969.
- [9] YANG F, ZHOU A, ZHAO W, et al. Thermochemical behaviors, kinetics and gas emission analyses during co-pyrolysis of walnut shell and coal[J]. Thermochimica Acta, 2019, 673: 26-33.
- [10] DING L, ZHOU Z J, GUO Q H, et al. Gas evolution characteristics during pyrolysis and catalytic pyrolysis of coals by TG-MS and in a high-frequency furnace[J]. Fuel, 2015, 154: 222-232.
- [11] DONG C, JIN L J, TAO S J, et al. Xilinguole lignite pyrolysis under methane with or without Ni/Al₂O₃ as catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 136(S1): 112-117.
- [12] SHI P C, CHANG G Z, TAN X L, et al. Enhancement of bituminous coal pyrolysis for BTX production by Fe₂O₃/MoSi₂-HZSM-5 catalysts[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 150: 104867.
- [13] CHEN P, GU M Y, CHEN G, et al. The effect of metal calcium on nitrogen migration and transformation during coal pyrolysis: Mass spectrometry experiments and quantum chemical calculations[J]. Fuel, 2020, 264: 116814.
- [14] 刘玉洁, Y型分子筛的酸性和孔道在煤热解气态焦油催化改质中的作用[D], 太原: 太原理工大学, 2018.
LIU Yujie. The effect of acidity and pore structure of Y zeolites on catalytic upgrading of coal pyrolysis gaseous tar[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [15] 孔娇,程柱,董洁,等. 平朔煤热解过程中 PAHs 的释放特性[J]. 燃料化学学报,2013,41(11):1281-1286.
KONG Jiao, CHENG Zhu, DONG Jie, et al. Release of PAHs during pyrolysis of Pingshuo coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(11): 1281-1286.
- [16] XING M, KONG J, DONG J, et al. Thiophenic sulfur compounds released during coal pyrolysis[J]. Environmental Engineering Science, 2013, 30(6): 273-279.
- [17] QI Y, VERHEYEN T V, TIKKOO T, et al. High solubility of Victorian coal in "distillable" ionic liquid DIMCARB[J]. Fuel, 2015, 158: 23-34.
- [18] JIN L J, QI Y, CHAFFEE A L. Effect of temperature on the solubility of Victorian brown coal in the ionic liquid DIMCARB[J]. Fuel, 2018, 216: 752-759.

- [19] QI Y, HANN W, SUBAGYOO D J N, et al. Characterisation of the products of low temperature pyrolysis of Victorian brown coal in a semi-continuous/flow through system [J]. *Fuel*, 2018, 234: 1422-1430.
- [20] SUN M, ZHANG D, WAN C, et al. Study on the volatiles and kinetic of in-situ catalytic pyrolysis of swelling low-rank coal [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 13558-13571.
- [21] 胡俊, 程峰, 刘祥春, 等. PY-GC-MS 分析神华煤热解产物煤焦油组成 [J]. *天然气化工. C1 化学与化工*, 2020, 45(4): 94-96.
HU Jun, CHENG Feng, LIU Xiangchun, et al. Py-GC-MS analysis of coal tar composition of Shenhua coal pyrolysis product [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2020, 45(4): 94-96.
- [22] JIANG Y, ZONG P J, TIAN B, et al. Pyrolysis behaviors and product distribution of Shenmu coal at high heating rate: A study using TG-FTIR and Py-GC/MS [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 179: 72-80.
- [23] MOROENG O M, MHUKA V, NINDI M M, et al. Comparative study of a vitrinite-rich and an inertinite-rich Witbank coal (South Africa) using pyrolysis-gas chromatography [J]. *Int. J. Coal Sci. Technol.*, 2019, 6(4): 621-632.
- [24] HE X Q, MO W L, WANG Q, et al. Effect of swelling treatment by organic solvent on the structure and pyrolysis performance of the direct coal liquefaction residue [J]. *Energy Fuels*, 2020, 34: 8685-8696.
- [25] HE Y, ZHAO R, YAN L, et al. The effect of low molecular weight compounds in coal on the formation of light aromatics during coal pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 123: 49-55.
- [26] 张京, 董洁, 李凡. 用于多环芳烃裂解催化剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2011, 30(S1): 129-133.
ZHANG Jing, DONG Jie, LI Fan. Advance of catalysts for polycyclic aromatic hydrocarbons cracking [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(S1): 129-133.
- [27] QIU Q L, PAN D P, ZENG F, et al. Catalytic effect of metal chlorides on coal pyrolysis using TG & PY-GC/MS [J]. *Combustion Science and Technology*, 2020, 265: 1-13.
- [28] LIU Y, YAN L, BAI Y, et al. Catalytic upgrading of volatile from coal pyrolysis over faujasite zeolites [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 132: 184-189.
- [29] KONG X, BAI Y, YAN L, et al. Catalytic upgrading of coal gaseous tar over Y-type zeolites [J]. *Fuel*, 2016, 180: 205-210.
- [30] YAN L J, BAI Y H, LIU Y J, et al. Effects of low molecular compounds in coal on the catalytic upgrading of gaseous tar [J]. *Fuel*, 2018, 226: 316-321.
- [31] 李刚. 煤热解中间体和自由基表征及反应机理研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
LI Gang. Characterization of intermediates and radicals in coal pyrolysis and investigation on reaction mechanism [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [32] LI G, LI L, SHI L, et al. Experimental and theoretical study on the pyrolysis mechanism of three coal-based model compound [J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(2): 980-986.
- [33] LI G, LI L, JIN L J, et al. Methyl substitution effect in pyrolysis of coal-based model compound isomers [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 178: 371-378.
- [34] LI G, LI L, JIN L J, et al. Experimental and theoretical study on the pyrolysis mechanism of three alpha, omega-diaryalkane pyrolysis [J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(11): 6905-6911.
- [35] LIU C, CHEN X, LIU X, et al. Evidence of a phenolic pool as a key intermediate for zeolite-catalyzed lignin pyrolysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(5): 2643-2647.
- [36] National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook [EB/OL]. (2018-07-12). <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [37] ZHOU Y, LI G, JIN L, et al. In situ analysis of catalytic effect of calcium nitrate on Shenmu coal pyrolysis with pyrolysis vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1061-1069.
- [38] SHI Z, JIN L, ZHOU Y, et al. Online analysis of initial volatile products of Shenhua coal and its macerals with pyrolysis vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 163: 67-74.
- [39] ZHOU Y, LI L, JIN L J, et al. Effect of functional groups on volatile evolution in coal pyrolysis process with in-situ pyrolysis photoionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Fuel*, 2020, 260: 116322.
- [40] 王健, 王毓, 胡永华, 等. 热裂解-在线真空紫外光电离质谱法研究固体物热裂解 [J]. *质谱学报*, 2015, 36(6): 513-520.
WANG Jian, WANG Yu, HU Yonghua, et al. Study on the pyrolysis of solid materials with pyrolysis-online vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry [J]. *Acta Mass Spectrometry*, 2015, 36(6): 513-520.
- [41] XU J, ZHUO J, ZHU Y, et al. Analysis of volatile organic pyrolysis products of bituminous and anthracite coals with single-photon ionization time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(1): 730-737.
- [42] ZHU Y N, WEN W, LI Y M, et al. Pyrolysis study of Huainan coal with different particle sizes using TG analysis and online Py-PI-TOF MS [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(1): 405-414.
- [43] ZOU L, JIN L J, WANG X L, et al. Pyrolysis of Huolinhe lignite extract by in-situ pyrolysis-time of flight mass spectrometry [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 135(S1): 52-59.
- [44] ZOU D, JIN L J, ZHONG M, et al. Catalytic performance of modified kaolinite in pyrolysis of benzyl ether: A model compound of low rank coal [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2314-2324.
- [45] ZHOU Y, LI L, JIN L J, et al. Pyrolytic behavior of coal-related model compounds connected with C-C bridged linkages by in-situ pyrolysis vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry [J]. *Fuel*, 2019, 241: 533-541.
- [46] LI G, ZHANG S Y, JIN L J, et al. In-situ analysis of volatile products from lignite pyrolysis with pyrolysis-vacuum ultraviolet photoionization and electron impact mass spectrometry [J]. *Fuel*

- Processing Technology, 2015, 133:232-236.
- [47] ZHU J L, YANG H, HU H Q, et al. Novel insight into pyrolysis behaviors of lignin using in-situ pyrolysis-double ionization time-of-flight mass spectrometry combined with electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. Bioresource Technology, 2020, 312:123555.
- [48] WU Y F, ZHU J L, ZHAO S, et al. Co-pyrolysis behaviors of low-rank coal and polystyrene with in-situ pyrolysis time-of-flight mass spectrometry[J]. Fuel, 2021, 286(2):119461.
- [49] LI J, ZHU J, HU H, et al. Co-pyrolysis of Baiyinhua lignite and pine in an infrared-heated fixed bed to improve tar yield[J]. Fuel, 2020, 272:117739.
- [50] ZHU J L, XU J, HU H Q, et al. Novel detection of primary and secondary volatiles from cedar pyrolysis using in-situ pyrolysis double ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 236:116545.
- [51] SHI Z W, JIN L J, ZHOU Y, et al. In-situ analysis of catalytic pyrolysis of Baiyinhua coal with pyrolysis time-of-flight mass spectrometry[J]. Fuel, 2018, 227:386-393.
- [52] 周洋. 低变质煤热解特性原位表征及反应机理研究[D]. 大连:大连理工大学, 2019.
ZHOU Yang. In-situ characterization and reaction mechanism of low rank coal pyrolysis behavior[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2019.
- [53] WEI B Y, JIN L J, ZHU J L, et al. In-situ detection of initial products from lignite pyrolysis over modified Y-type zeolites by pyrolysis photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 8:100081.