

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

博士学位论文



论文题目 飞行时间质谱仪电源的研制及光电
离质谱在聚丙烯催化裂解中的应用

作者姓名 王轶尊

学科专业 安全科学与工程

导师姓名 齐飞教授 潘洋副教授

完成时间 二〇一六年三月

中国科学技术大学 博士学位论文



飞行时间质谱仪电源的研制及光电 离质谱在聚丙烯催化裂解中的应用

作者姓名：王轶尊
学科专业：安全科学与工程
导师姓名：齐飞 教授 潘洋 副教授
完成时间：二〇一六年三月一日

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



**The development of the power
supply for time-of-flight mass
spectrometer and the application of
photoionization mass spectrometry
on the catalytic pyrolysis of
polypropylene**

Author's Name: Yizun Wang
Speciality: Safety Science and Engineering
Supervisor: Prof. Fei Qi Assoc. Prof. Yang Pan
Finished time: March 1st, 2016

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 王轶菁

签字日期: 2016.5.21

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 王轶菁

导师签名: 齐飞

签字日期: 2016.5.21

签字日期: 2016.5.21

摘要

随着城镇化速度加快以及人口的增长,城市固体废弃物(MSW)的处理已经成为当今众多国家不得不面对的重大挑战。根据世界银行组织的估算,在2010年,全世界的MSW总量达到了13亿吨,预计到2025年,这个数字将达到22亿吨。MSW包括城市生活中产生的各种各样的垃圾产物,其中,塑料约占到了8-12%的比重,并且难以处理。塑料制品以其低廉的价格和优良的性能,自诞生以来越来越得到广泛的应用,随之而来的是严重的环境污染问题。塑料制品性质稳定,不易降解,对生物、土壤都造成了巨大的损害。但同时,塑料作为石油化工产品,其自身蕴含的化学能相当可观,并且有转化为运输燃料及化学品的潜质。近些年,针对塑料制品的制油、制气、制化学品的研究越来越广泛。催化热解方法是塑料经济化处理的一种重要方式,研究催化剂与聚合物的相互作用以及热解的反应过程具有重要的意义。以往对此的研究主要集中在宏观的热解产物分析和热分解过程,而缺少实时在线的采样分析。另外,催化剂的表征也是十分重要的一部分,除了诸如X射线衍射、傅立叶红外光谱、程序升温脱附、核磁共振等传统表征手段外,催化剂在实际催化热解反应体系中的表现也可以算作一种表征。在前人的研究中,同样也缺少催化剂在实际体系中表现的实时在线的实验结果。在本文中,首先针对飞行时间质谱的电源系统进行了研发和制作,测试性能优异。以此为基础,利用真空紫外光电离飞行时间质谱技术,选择聚丙烯催化热解体系,表征了不同温度处理的,以及局部中毒的HUSY沸石分子筛催化剂在实际反应体系中的行为特点。具体工作分为以下五章:

第一章为绪论部分,概述了当今能源环境现状,以及MSW的处理方式。对过去针对聚合物的研究进行了综述,提出了本文的立意及研究目标。

第二章中描述了飞行时间质谱电源的设计和研制过程。在本章中,详细介绍了一套使用模块高压电源,并集成了时序系统和脉冲电源的质谱电源系统。通过选用适当的控制芯片和控制算法,实现了稳定的高压输出和电压回读;集成其中的脉冲电源达到了优于国际同类产品的水平,具有脉冲宽度、频率可调,正负脉冲同步输出,前沿时间小于10 ns,前沿抖动约1.1 ns等特性;时序系统充分利用了所使用的微控制器(MCU)中的特有功能,实现了最小分辨150 ps的4路脉冲延迟发生器。编写了与电源系统配套使用的上位机LabVIEW控制软件,通过程序的流程控制以及保护措施,可以方便安全地进行质谱电源的调节,以及燃烧、热解、氧化等多种实验工作的进行。

第三章研究 HUSY 沸石催化剂的预处理温度对催化聚丙烯热解的影响。包括催化剂的表征和热解实验结果两部分。催化剂表征主要为针对催化剂的酸性和结构进行定性、定量的分析。在 NH_3 -TPD 实验中,发现随着预处理焙烧温度的提高, HUSY 的总酸量在不断减少,只有在 350-500 °C 范围内,酸量相对稳定。在 XRD 实验中,发现 200 °C 和 800 °C 预处理的催化剂晶胞大小与其他三种温度预处理的催化剂不同,当焙烧温度升高时,晶胞呈现出逐渐减少的趋势,但在 350-650 °C 的温度区间内,晶胞大小比较稳定。傅立叶红外实验结果表明,随着预处理温度的升高, B 型酸和 L 型酸的量均在不同程度的降低。不同预处理温度的催化剂催化热解的实验结果与催化剂的表征结果相符合, 200 和 800 °C 处理的两种样品表现出与其他三种较大的不同,无论是在程序升温实验,还是在产物的总量分析上。产量方面具体表现为 200 和 800 °C 处理的两种样品低温反应时,烷烃的产物分布偏向于大质量产物,并且烯烃类产物的产量总体都较多。起始反应温度方面 200 °C 处理的催化剂的温度提前效应较弱,其他的几种样品几乎一致。发生以上现象的可能原因是,低的处理温度无法有效疏通沸石中的孔道,过高的处理温度会使催化剂发生脱水,酸量大大减少,因此, 200 和 800 °C 处理的两种样品与其他三种温度下处理的实验结果不同。

第四章研究 NH_3 吸附后的 HUSY 沸石催化剂对聚丙烯催化热解的影响。研究了不同程度吸附氨气的 HUSY 催化剂催化裂解聚丙烯的实验结果。着重讨论了不同程度氨气吸附后的催化剂催化热解的温度依赖效应,产物产量随碳数的变化趋势以及产物生成随热解时间变化的趋势,并分析了产物中,萘的同系物的生成规律。产物随碳数变化的趋势依催化剂吸附氨气的量而不同,氨气吸附量较大的样品更容易生成质量稍大的烷烃、更多的烯烃和二烯烃。在随时间变化趋势分析中,发现吸附氨气量大的样品发生反应的时间较迟。

在结论和展望部分,对本论文的工作进行了总结,并对未来的工作提出了一些展望,包括对已有的质谱电源系统的改进,以及对多种类型的聚合物开展催化热解研究,并发展相应的催化热机机理。

关键词: 城市固体废弃物 聚丙烯热解 分子筛催化剂 真空紫外光电离质谱 飞行时间质谱仪电源系统

ABSTRACT

Municipal Solid Waste (MSW) management is a great challenge that many countries are facing today. Rapid urbanization, new economic activity, and population growth place severe pressures on solid waste management systems. It is estimated that cities generated approximate 1.3 billion tons of MSW worldwide in 2010, and this is estimated to increase to 2.2 billion tons by 2025. Plastics are one of the most important components in MSW. The huge demand of plastics brings about treatment problems of plastic wastes. According to the data supplied by the World Bank, plastic wastes account for 8–12% of total MSW production all over the world. Various kinds of plastic products are manufactured and take into usages since this material was invented. The chemically stability of general plastics such as PP, PE, ABS etc. is pretty well, which means these plastic wastes are hard to be degraded in environment. The plastic wastes have relatively high economic potential as kinds of petrochemical products. Many researchers have paid great attention on production of refuse-derived fuel and chemical products from plastic wastes. Catalytic pyrolysis is a feasible way to recycle plastic wastes into useful products. The researches in the past mainly focus on the macro pyrolysis behavior and off-line analysis lacking of real-time sampling and online analysis. The characterization of catalyst is the main part of catalytic pyrolysis. Besides the traditional methods such as XRD, FTIR, TPD and NMR, the performance of catalyst in real reactions can be deemed as a character of the catalyst. In present work, firstly, a power source system for time of flight mass spectrometer was investigated and manufacturd, the performance of the power source system was pretty well. Then the online vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry was put into use to study the character of HUSY catalyst pretreated at different temperatures and partly posined when used on pyrolysis of polypropylene (PP). The dissertation consists of five chapters.

In Chapter 1, we briefly introduced the current situation of fossil fuels and MSW in the world wide. The significance and the purpose of this dissertation are given.

In Chapter 2, the design of power source system for time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) was described. A power source system used for TOF-MS integrated with delay generator and bipolar high voltage pulse generators was designed and described in detail. The output of module high voltage power supplies

are controlled by specific chips, in order to get a stable voltage output and accurate feedback. The integrated high voltage pulse generators were designed for TOF-MS, the pulse width and frequency were adjustable, the front edges of both positive and negative pulse were less than 10 ns, the jitter of front edges was about 1.1 ns. The delay generators were achieved by the pulse width modulation (PWM) function module in the micro controller unit (MCU), which can get a minimum step of 150 ps. At last, a host program programmed by LabView was introduced.

In Chapter 3, the influence of pretreatment temperature of HUSY was investigated. The HUSY pretreated at different temperatures were characterized by NH_3 -TPD, XRD and pyridine-FTIR. The results show that the amount of acid sites is decreasing while the pretreatment temperature getting higher. The structure of HUSY changes as well after the catalyst was calcined at different temperatures. The results of catalytic pyrolysis of PP catalyzed by HUSY calcined at different temperatures are similar with the character results. The catalyst calcined at 200 and 800 °C show different performance when catalyzing pyrolysis of PP. Temperature-programmed experiment and total yield of four kinds of products were analyzed.

In Chapter 4, HUSY catalysts adsorbed with ammonia at different levels were applied to PP catalytic pyrolysis. The effect of ammonia adsorption on catalyst was discussed in detail. The pyrolysis temperature dependence was analyzed, and we found that the effect is related with the level of ammonia adsorption. The products tendency along with time of pyrolysis were discussed. The results showed that the initial cracking time of PP with catalysts adsorbed with more ammonia delayed a lot.

Finally, we summarize the work in this dissertation and make some prospects for the future work, including improvements of the current power source system for TOF-MS, researches on different kinds of polymers and mechanism for catalytic pyrolysis of polymers.

Keywords: municipal solid waste, polypropylene pyrolysis, zeolite catalyst, vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry, power source system for time-of-flight mass spectrometer

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 能源与环境	1
1.1.2 城市固体废弃物	2
1.1.3 聚合物的热解及催化热解	3
1.2 聚丙烯热解	4
1.2.1 研究意义	4
1.2.2 研究现状	5
1.3 研究目标及内容简介	7
参考文献	8
第 2 章 飞行时间质谱仪电源及时序系统研制	11
2.1 飞行时间质谱仪的基本原理	11
2.2 飞行时间质谱电源及时序系统	13
2.2.1 电源类型	14
2.2.2 电源选择	15
2.2.2.1 德国 FuG 电源	16
2.2.2.2 ORTEC 电源	17
2.2.2.3 威思曼电源	18
2.2.2.4 东文电源模块参数	18
2.2.3 控制方式	19
2.2.4 质谱电源板功能简介	20
2.2.5 供电系统	21
2.2.6 主控、时序输出及通讯系统	21
2.2.7 质谱仪静电场电源系统	21
2.2.8 离子导入器系统	22
2.2.9 脉冲电源系统	22
2.3 脉冲电源部分设计	22
2.3.1 脉冲电源的基本拓扑结构	24

2.3.2 脉冲电源测试结果	26
2.4 芯片选型	27
2.4.1 主控芯片	27
2.4.2 数模转换器 (DAC) 选型	28
2.4.3 运放选型	30
2.4.4 采样电阻	31
2.4.5 MOSFET 选型	32
2.5 LabVIEW 上位机程序介绍,	32
2.6 飞行时间质谱仪电源及时序系统研制总结	35
参考文献	36
第 3 章 HUSY 沸石催化剂预处理温度对聚丙烯催化热解的影响....	39
3.1 引言	39
3.2 常压热解-单光子电离质谱平台	40
3.2.1 管式热解炉	41
3.2.2 单光子电离反射式飞行时间质谱	41
3.2.3 常压热解实验模式	43
3.3 沸石分子筛催化剂	43
3.3.1 沸石分子筛催化剂基本作用方式	44
3.3.2 Y 型分子筛催化剂与其衍生催化剂	46
3.4 样品制备方案与方法	47
3.5 催化剂表征	48
3.5.1 NH ₃ -TPD (氨程序升温脱附)	49
3.5.2 吡啶吸附红外光谱	51
3.5.3 XRD X 射线衍射	52
3.6 热解实验结果	53
3.6.1 热重分析	53
3.6.2 质谱分析	54
3.6.3 程序升温热解	56
3.6.4 产物总量分析	61
3.7 预处理温度对催化裂解的影响总结	64
参考文献	66

第 4 章 局部中毒的催化剂催化热解聚丙烯实验研究.....	71
4.1 引言.....	71
4.2 实验方案及方法.....	72
4.3 实验结果分析.....	74
4.3.1 产物产量分析.....	74
4.3.2 热解产物随热解反应时间变化趋势.....	83
4.4 氨气预处理催化剂对 PP 热解反应影响总结.....	88
参考文献.....	89
第 5 章 结论与展望.....	91
图表目录.....	95
致 谢.....	99
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	101

第1章 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 能源与环境

能源是人类文明进步和全球经济、科技发展的基石，现如今已成为国家兴衰和社会安定的重大问题。目前全球能源需求格局呈现“化石能源消费占据主体地位，能源需求多元化持续发展”的特点。据英国石油公司（BP）《2013世界能源统计年鉴》报道^[1]，截至2012年，以石油、天然气、煤炭为代表的化石能源仍占到全球一次能源消费总量的87%，其中石油仍是最重要的能源来源，占比达到33.1%；煤炭和天然气的占比分别为29.9%和23.9%，煤炭消费占比达到1970年以来的最高水平。作为新兴经济体国家，我国和印度在2012年全球能源消费的净增长中占到了近90%的份额。我国已成为全球最大能源消费国，其中化石能源占近90%（煤约为2/3），如图1.1所示：



图 1.1 2015年我国能源消费结构预测^[2]

以煤炭和石油为主要能源消耗的能源结构，以及巨大的能源需求造成了我国的环境压力也在持续增加。二氧化碳排放量随着化石燃料能源的大量消耗持续上涨，自2006年以来，中国就取代美国成为全球二氧化碳排放头号大国，2012年中国二氧化碳排放量已达到美国和欧洲排放量的总和^[3]。此外，由于脱硫工艺不够先进，以及小型工厂对环保投资不足等问题，在煤炭燃烧过程中会产生大量的

NO_x、SO_x 以及粉尘, 进而导致酸雨、光化学烟雾、雾霾的生成, 为人类生存环境带来重大灾难。内燃机是石油能源的主要消耗源, 是城市环境的主要杀手, 我国城市大气污染物 50% 以上来自汽车尾气排放的污染气体和颗粒物^[4], 由汽车尾气等污染物引发的雾霾已经引发了多种超越环保的社会问题。开发新的可再生能源以及对现有资源利用过程的优化成为解决能源危机和环境问题的必经之路, 亦是包括我国在内的世界各国需要重视的重大科学问题。

1.1.2 城市固体废弃物

全球在面临能源紧缺与环境污染问题的同时, 还面临着固体废弃物产生量急剧增长的问题, 由此将进一步造成自然资源的日益枯竭, 并加剧环境恶化。因此, 为迎接能源与环境带来的挑战, 人类不仅需要寻求新的可替代能源, 还需对现有的资源利用过程加以优化。

城市固体废弃物 (MSW) 是指人们在日常生产、消费、生活和其他活动中产生的固态、半固态废弃物。随着人口增加及城镇化发展, 城市固体废弃物的问题已成为我国经济发展和提高国民生活水平需要面对的重大问题。从图 1.2 中可以看到, 我国城市固体废弃物将在 2015 年超过惊人的 2 亿吨。根据城市发展水平的不同, 固体废弃物的来源会有较大差异, 综合来讲废旧塑料、废旧纸类以及纺织品占有十分可观的比例, 并且城市化水平越高, 这类废弃物的占比越高。这几种固体废弃物热值较高, 热化学反应活性较强, 具有很高的资源化利用潜力。

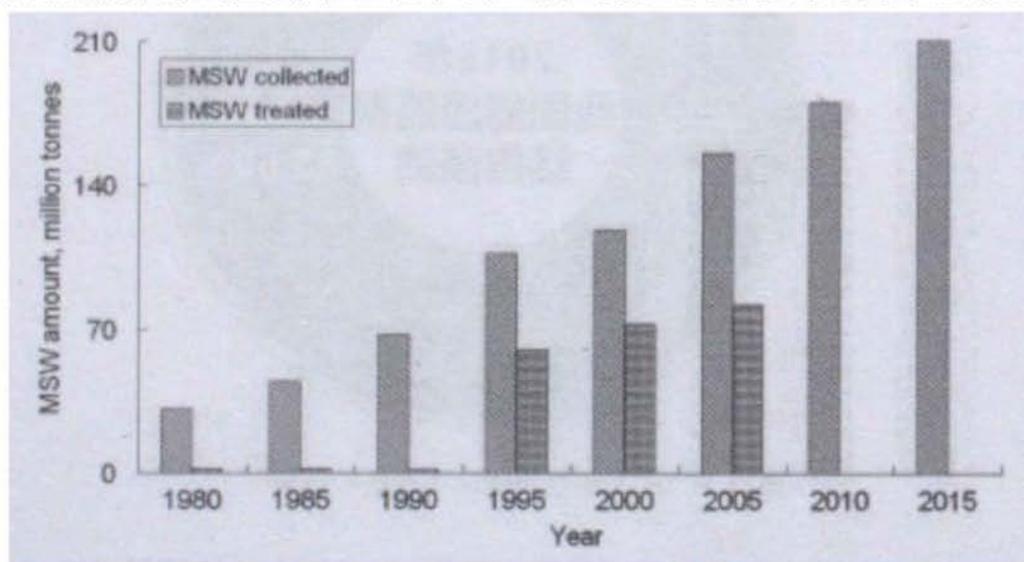


图 1.2 1980 至 2015 年我国城市固体废弃物产量变化图^[5]

废弃塑料是典型的城市固体废弃物之一, 也是我们所熟知的白色污染, 每年都有上亿吨的废弃塑料产生, 这些废弃塑料在环境中降解缓慢, 对生物、环境都造成了极大的危害。通常来讲处理废弃塑料有三种方式, 如图 1.3 所示。一种方

法是填埋,由于塑料性质稳定,自然降解周期长,并且会对土壤造成巨大的损害,因此填埋并不是处理废弃塑料的恰当的方式;第二种是回收再利用,通常要经过粉碎熔融,与新的原材料混合,最后制成产品,这是一种较为合理的处理方式,但对于环境而言,塑料的总量并没有降低。第三种方法为热化学转化方法。废弃塑料是典型的合成聚合物,对于聚合物来说,通常有二种热化学转化方法:焚烧法和热解法,这些方法是利用高温将固体废弃物中的有机成分转化为不同形式的高品位能源的方法^[6]。目前对于塑料废弃物最主要的处理方式是焚烧,毫无疑问焚烧会产生大量的有害气体,如臭名昭著的二恶英等,严重危害生态环境以及人类的健康。热解和气化是另外两种重要的热化学转化方法,其中热解指的是在惰性气氛条件下,聚合物中的有机成分在高温中分解,继而生成小分子可燃气体、焦油与焦炭的过程。而气化则是在热解法基础上添加气化剂将焦油和焦炭转化为轻质气体的过程。与传统的焚烧法不同,聚合物可以通过热解的方法转化成更多可利用的能量形式,而焚烧我们只能利用其产生的热能,此外,热解可以简化污染物控制。例如,聚合物在无氧条件下热解时,CO、NO_x、SO_x等污染物的排放量大大降低。因此,热解是一种十分有效的资源回收利用方法。由热解法处理塑料废弃物本身又可以衍生出三种方法,即直接热解、生物质共热解和催化热解。与直接热解和与生物质的共热解^[7]相比,催化热解具有更高的产物产率和选择性,也因此成为了目前研究的热点。

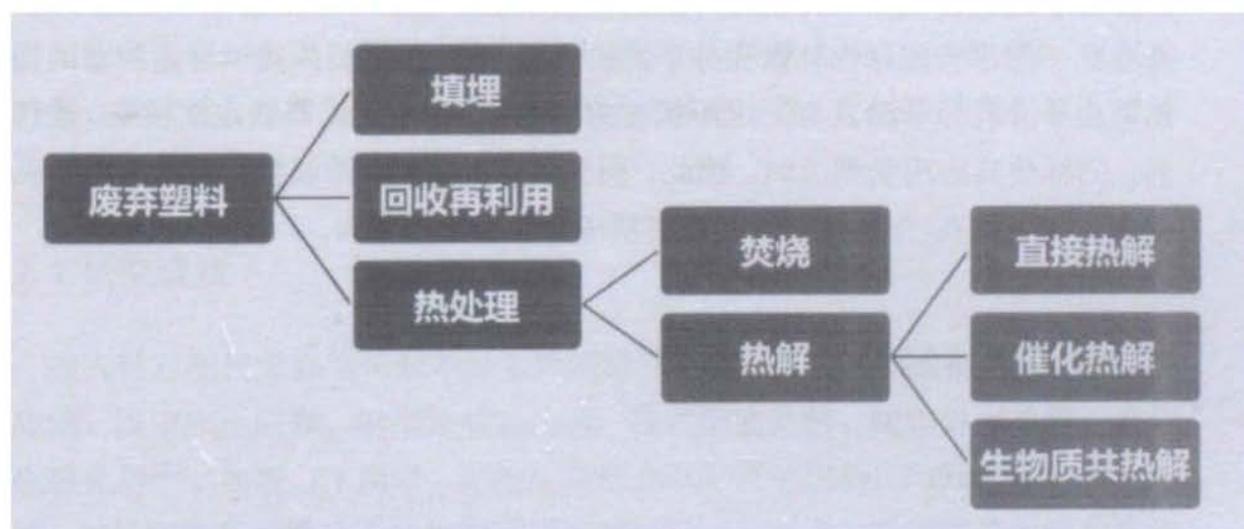


图 1.3 塑料废弃物的处理方法

1.1.3 聚合物的热解及催化热解

聚合物的种类繁多,总体来说可以分为合成聚合物和天然聚合物两大类,前面提到的废旧塑料就属于合成聚合物。聚合物在热解反应过程中,会经历一系列物理和化学变化,例如慢速热解可以分为三个阶段:首先是预热解阶段,时间持

续较长,质量没有明显下降,主要为水分的蒸发,添加剂的气化和二氧化碳等释放,但此时物料的内部结构发生了变化,如自由基的出现、结晶水的脱除等;随后是大分子热解阶段,也是聚合物热解最主要的步骤,聚合物会经过复杂的物理化学反应,解聚生成单体或其衍生物,继而通过自由基反应以及重排反应生成多种产物;最后是碳化阶段,该阶段主要为热解产物的芳香化过程,芳香类产物不断生长最终形成焦炭^[8]。在热解的过程中,涉及的热解机理主要分为解聚、无规则断链以及基团脱除三种类型^[9]。

固体酸催化剂是聚合物催化热解中常用的催化剂类型,其中无定形硅铝酸盐和沸石分子筛是常用的催化剂。其中沸石分子筛(如 ZSM-5^[10]、USY^[11]、REY^[12]以及 MCM^[13])具有远远高于无定形硅铝酸盐的催化活性,并且对产物的选择性好,结焦作用弱,因此得到了广泛的应用。沸石分子筛催化剂之所以能够起到催化作用,是因为它提供大量的酸性位点,在反应过程中,烃类在酸性位点上生成碳正离子,促进大质量热解产物进一步发生二次裂解,生成小质量的短碳链的化合物。此外,具有多孔结构的沸石分子筛催化剂,在热解过程中提供了较大的接触面积,增加了热解气体与催化剂活性位点的接触的机会,延长了催化时间,使得热解气体能够充分地进行催化分解。然而,由于微孔分子筛孔径较小,大分子不容易进入微孔,同时受到较大的扩散阻力,因此在微孔中形成的产物不能及时释放,导致微孔沸石在大分子催化过程中的应用受到极大的限制。研究者们针对部分分子筛催化剂在催化裂化方面活性较低这一缺陷,对其进行了改性处理^[14]。介孔分子筛尽管能够弥补微孔分子筛的缺陷,为大分子反应提供合适的空间构型,然而由于介孔分子筛具有无定形状态的孔壁,这导致其水热稳定性较差、酸性较弱,同样使其应用受到限制。因此,研究具有强酸性、沸石型孔道结构的介孔复合材料以及微孔-介孔分子筛复合材料成为了未来的方向。

1.2 聚丙烯热解

1.2.1 研究意义

1950 年以来,以合成树脂为原料的塑料凭借高分子合成技术和石油工业的发展登上历史舞台。其良好的使用性和广泛的用途使其广泛被应用在工业领域、农业领域、商业部门、家庭日用等方面。根据 Axis Research Mind 公司发表的报告,预计 2016 年全世界的塑料消费量将突破 5 亿吨^[15]。对我国而言,目前每年还要额外进口大量的塑料原料和半成品^[16,17]。尽管塑料制品给人类的生产和生活带来了极大的便利,与此同时,也是制造“白色污染”的元凶。由于塑料制品使

用周期非常短，40%的塑料在一至两年后便转化为塑料废弃物。在城市废弃物组成中聚烯烃占绝大部分份额，如图 4 所示：

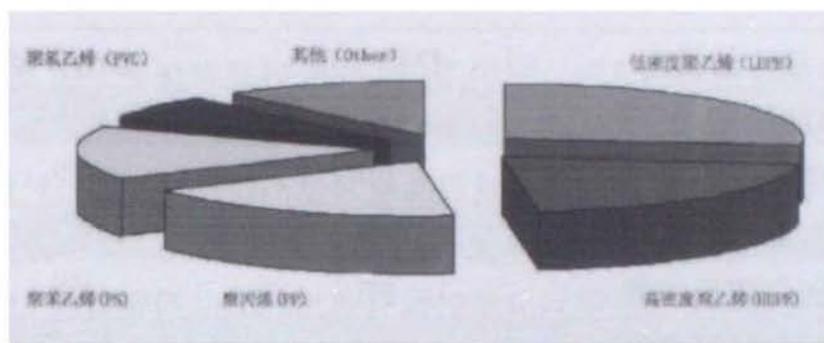


图 1.4 城市塑料废弃物的组成^[18]

聚丙烯作为聚烯烃的典型代表，于 1954 年由局里奥·纳塔首次合成，之后在不同国家和地区先后发明了多种聚丙烯合成技术。聚丙烯作为一种价格低廉的可塑性树脂，同时还拥有强度大、耐磨、无毒无味、耐热温度高等优点。然而，一旦聚丙烯作为塑料废弃物被肆意丢弃于环境中不仅会对资源造成浪费，还将会对环境造成污染，对生态系统造成破坏。例如，残留在土壤中的聚丙烯，将阻碍土壤的透气性，进而阻碍水分流动和根系发育，长此以往，势必造成土壤环境的恶化^[19]，因此，必须采取有效措施对聚丙烯进行回收利用，实现“废物资源化”。由于聚丙烯中仅含有碳氢元素，因此它有很大的潜力成为替代石油。由上文可知，聚合物热解法是一种有效的城市废弃物处理方式，对于高效生产能源产品及其灵活使用都有着巨大的潜在优势。因此为了更好地理解聚合物的热解过程，选取典型的聚合物代表，并需要设计出更加高效的热解反应器，可以帮助我们深入理解其热解机理，进而有效调控热解过程。

1.2.2 研究现状

前人针对塑料废弃物热解主要采用间歇反应器、流化床反应器、锥形喷动床反应器、固定床反应器、螺型热解反应器、微波辅助热解、超临界水热解、流化催化裂化等^[20]，如表 1.1 所示。这些反应器具有各自的优势，同时又具有一定局限性，例如间歇反应器最大的优势是很容易掌控过程参数，但频繁的加料和重新启动费时费力，不如流化床反应器可以进行连续性的操作。微波辅助热解反应器可以实现迅速升温，因此近年来受到广泛关注，而超临界水热解的过程可以忽略 NO_x 和 SO_x 的释放^[20]。

表 1.1 聚合物热解反应器设计^[20]

反应器类型	材料类型	参考文献
间歇反应器	PP 和 PE	[21-23]
流化床反应器	PP	[24]
锥形喷动床反应器	PP	[25]
固定床反应器	PE	[26]
螺型热解反应器	LDPE	[27, 28]
微波辅助热解	HDPE	[29]
超临界水热解	LDPE	[30]
流化催化裂化	HDPE	[31]

对聚合物热解的实验研究离不开先进的诊断方法。到目前为止,前人已经发展了很多成熟的分析方法用于诊断热解产物。包括气相色谱(GC)、热重分析(TGA)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和质谱(MS)^[32]等。目前,比较流行的检测方法是多种先进的诊断方法结合,用于热解过程中间体的探测,例如 Singh 和 Wu^[33]将热重分析(TGA)与傅里叶变换红外光谱(FTIR)结合,以及热重分析(TGA)结合质谱(MS)的技术探测到了多种材料中的挥发性物质。尽管如此,这种方法仍然有不足之处,因为获得的数据很容易受到干扰,随机误差较大。此外,还有另一种有趣的方法来探测热解过程, Wang 和 Chen^[34]为了研究样品不纯对热解的影响,通过红外照相机观测到了聚丙烯和聚乙烯热解过程中形态的变化。

国内外有很多课题组对聚烯烃催化热解开展了大量研究^[35-39],很多工作利用硅铝酸盐和沸石分子筛作为聚丙烯的催化剂。通过催化的方法,聚丙烯的链将会变短,链分支将会增多进而加速其分解。此外,还有很多其它的沸石分子筛如 HZSM-5、HY、MCM-41 和 FCC 催化剂已经被广泛应用。 Ji^[40]使用 51[#]和 91[#]两种催化剂,在流化床中研究了聚丙烯的催化热解,发现液体的收率随温度的升高而降低,而汽油组分随温度的升高而升高。其中,使用 51[#]催化剂在 440 °C 得到的汽油组分所占百分含量最大值为 64%。 Nakamura 等人^[41]开展的聚丙烯热解实验选取新型金属载体活性炭催化剂来加速热解,发现如果在热解过程中添加少量硫化氢气体,产率和油品质量会大大提高。郝瑞霞^[42]等人采用二段接触分解装置对废弃聚丙烯进行催化热解制取汽油,并比较了不同催化剂的催化影响。结果发现粒径小、比表面积大且内部空隙尺寸大的多孔催化剂效果最好,因此通过催化剂混合复配使用时液体和汽油产率最高。 Ranbir 等人^[43]研究了使用和不使用催化剂对聚丙烯热解的不同影响。与不使用催化剂相比,使用 ZSM-5 和 Y 沸石催化剂可以大大提高气体产率,并提高油品中多环芳烃的含量。 Sakata 等^[44]通过研究

发现硅铝催化剂对聚丙烯裂解非常有效。程水源等人^[45]发现在聚丙烯和聚乙烯的混合物中，如果增大聚丙烯的比例，可以增大液体收率和汽油组分产率，降低石蜡产率。

综上所述，由于实验装置和分析手段的限制，前人的研究只能探测到稳定的产物，例如小分子的烷烃，或者大分子的芳烃化合物，从而定性判断不同条件下的催化热解对气体产率、液体产量和油品质量的影响。事实上，催化反应涉及表面和气相复杂环境，以及多种物理和化学过程，现有诊断方法难以检测其关键活性中间产物。为理解催化反应机理并调控催化反应过程，亟需更深入的原位中间过程诊断。因此，发展聚丙烯催化热解的新方法是必由之路。

1.3 研究目标及内容简介

为了实现对聚丙烯催化裂解产物进行实时在线的检测，并得到更多更活泼的中间体信息，本工作设计了常压热解-光电离质谱实验，对聚丙烯的催化裂解进行了深入研究。本工作的研究内容主要包括两个方面：一是在实验装置方面，研制了质谱的电源系统。通过使用模块高压电源，并将时序及脉冲电源集成化处理的质谱电源可以获得良好的结果。二是利用新发展和优化的实验方法研究了催化剂预处理和催化剂中毒对聚丙烯裂解的影响。本工作开拓了聚丙烯催化裂解研究的新方法，为进一步深入研究聚合物及生物质在复杂条件下的热解提供了实验及理论依据。

本论文的后续章节安排如下：

第二章介绍用于飞行时间质谱的集成化电源时序系统的设计和测试。

第三章研究了 HUSY 预处理温度对催化裂解 PP 催化效果及产物分布影响。

第四章研究了不同程度吸附碱性气体氨气的 HUSY 沸石催化剂对催化裂解 PP 的催化效果及产物分布的影响。

参考文献

- [1] 2013《BP 能源统计年鉴》中国能源调查 [J]. 资源节约与环保, 2013,
- [2] 沈镭, 刘立涛, 王礼茂, et al. 2050 年中国能源消费的情景预测 [J]. JOURNAL OF NATURAL RESOURCES, 2015, 30(3):
- [3] 刘竹. 哈佛中国碳排放报告 2015 [J]. Belfer Center for Science and International Affairs, Harvard Kennedy School, 2015,
- [4] 齐飞, 李玉阳, 张晓愿. 燃烧反应动力学研究进展与展望 [J]. 中国科学基金, 2015, 3: 187-195.
- [5] CHENG H, HU Y. Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: Current and future practices in China [J]. Bioresour Technol, 2010, 101(11): 3816-3824.
- [6] 马隆龙, 吴创之, 孙立. 生物质气化技术及其应用 [M]. 化学工业出版社, 2003.
- [7] BLAZSO M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1997, 39(1): 1-25.
- [8] 王毓. 光电离质谱技术在典型废弃聚合物热解研究上的应用 [D]; 中国科学技术大学, 2015.
- [9] 林尚安. 高分子化学 [M]. 北京; 科学出版社. 1982.
- [10] BEN H, RAGAUSKAS A J. Influence of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on the properties of lignin pyrolysis products [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(3): 316-324.
- [11] LIN Y-H, YEN H-Y. Fluidised bed pyrolysis of polypropylene over cracking catalysts for producing hydrocarbons [J]. Polymer degradation and stability, 2005, 89(1): 101-108.
- [12] MASUDA T, KUWAHARA H, MUKAI S R, et al. Production of high quality gasoline from waste polyethylene derived heavy oil over Ni-REY catalyst in steam atmosphere [J]. Chemical engineering science, 1999, 54(13): 2773-2779.
- [13] ILIOPOULOU E, ANTONAKOU E, KARAKOULIA S, et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts [J]. Chem Eng J, 2007, 134(1): 51-57.
- [14] SERRANO D, AGUADO J, ESCOLA J. Developing advanced catalysts for the conversion of polyolefinic waste plastics into fuels and chemicals [J]. ACS Catal, 2012, 2(9): 1924-1941.
- [15] 郑宁来. 2016 年全球塑料消费量将超 5 亿 t [J]. 塑料, 2014, 43(3): 84-84.
- [16] 袁中兴, 曾光明等. 废塑料裂解制取液体燃料新技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [17] 丁言行. 我国塑料工业现状及发展 [J]. 当代石油化工, 2002, 10(1): 15-18.
- [18] BUEKENS A G, SCHOETERS J G. Technical methods in plastics pyrolysis; proceedings of

- the Macromolecular Symposia, F, 1998 [C]. Wiley Online Library.
- [19] 安琼. 塑料对农业生态系统的污染及防治 [J]. 农业生态环境, 1996, 12(2): 44-47.
- [20] WONG S L, NGADI N, ABDULLAH T A T, et al. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 50: 1167-1180.
- [21] SARKER M, RASHID M M, MOLLA M. Waste polypropylene plastic conversion into liquid hydrocarbon fuel for producing electricity and energies [J]. Environmental technology, 2012, 33(24): 2709-2721.
- [22] ESCOLA J, AGUADO J, SERRANO D, et al. Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates [J]. Appl Catal B Environ, 2011, 106(3): 405-415.
- [23] ALI M F, AHMED S, QURESHI M S. Catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportation fuels [J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(5): 1109-1120.
- [24] JUNG S-H, CHO M-H, KANG B-S, et al. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor [J]. Fuel Process Technol, 2010, 91(3): 277-284.
- [25] ARABIOURRUTIA M, ELORDI G, LOPEZ G, et al. Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2012, 94: 230-237.
- [26] LIU W, HU C, YANG Y, et al. Influence of ZSM-5 zeolite on the pyrolytic intermediates from the co-pyrolysis of pubescens and LDPE [J]. Energy Conv Manag, 2010, 51(5): 1025-1032.
- [27] AGUADO J, SERRANO D, ESCOLA J, et al. Catalytic conversion of low-density polyethylene using a continuous screw kiln reactor [J]. Catal Today, 2002, 75(1): 257-262.
- [28] SERRANO D, AGUADO J, ESCOLA J, et al. Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2001, 58: 789-801.
- [29] LUDLOW-PALAFOX C, CHASE H A. Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(22): 4749-4756.
- [30] BAI F, ZHU C-C, LIU Y, et al. Co-pyrolysis of residual oil and polyethylene in sub-and supercritical water [J]. Fuel Process Technol, 2013, 106: 267-274.
- [31] NG S H. Conversion of polyethylene blended with VGO to transportation fuels by catalytic cracking [J]. Energy Fuels, 1995, 9(2): 216-224.

- [32] KLAMPFL C W. Mass spectrometry as a useful tool for the analysis of stabilizers in polymer materials [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 50: 53-64.
- [33] SINGH S, WU C, WILLIAMS P T. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2012, 94: 99-107.
- [34] WANG H, CHEN D, YUAN G, et al. Morphological characteristics of waste polyethylene/polypropylene plastics during pyrolysis and representative morphological signal characterizing pyrolysis stages [J]. *Waste Manage*, 2013, 33(2): 327-339.
- [35] HESSE N D, LIN R, BONNET E, et al. In situ analysis of volatiles obtained from the catalytic cracking of polyethylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(12): 3118-3125.
- [36] ISODA T, NAKAHARA T, KUSAKABE K, et al. Catalytic cracking of polyethylene-liquefied oil over amorphous aluminosilicate catalysts [J]. *Energy and Fuels*, 1998, 12(6): 1161-1167.
- [37] CONESA J A, FONT R, MARCILLA A, et al. Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor [J]. *Energy and Fuels*, 1994, 8(6): 1238-1246.
- [38] HIROTA T, FAGAN F N. Liquefaction of plastics [J]. *Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia*, 1992, 57(1): 161-173.
- [39] SERRANO D, AGUADO J, ESCOLA J, et al. Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, 68: 481-494.
- [40] X. JI J L Q J Q W. Study on the Conversion of Polypropylene Waste to Oil in a Fluidized Bed Reactor [J]. *Energy Sources*, 2001, 23(2): 157-163.
- [41] NAKAMURA I, FUJIMOTO K. Development of new disposable catalyst for waste plastics treatment for high quality transportation fuel [J]. *Catal Today*, 1996, 27(1): 175-179.
- [42] 郝瑞霞, 程水源, 白天雄. 废聚丙烯塑料催化裂解制汽油的研究 [J]. *河北化工*, 1998, 4: 48-50.
- [43] BAGRI R, WILLIAMS P T. Composition of products from the catalytic pyrolysis of plastics; proceedings of the REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, F, 1999 [C].
- [44] SAKATA Y, UDDIN M A, MUTO A, et al. Thermal and catalytic degradation of municipal waste plastics into fuel oil [J]. *Polymer Recycling*, 1996, 2(4): 309-315.
- [45] 程水源. 废塑料裂解生产原料油的研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(2): 37-40.

第2章 飞行时间质谱仪电源及时序系统研制

质谱仪是用来分析化学成分质荷比 (m/z) 的仪器, 按质量分析器的工作原理不同可以分为飞行时间质谱仪、静电磁扇区质谱仪、四极杆质谱仪、离子阱质谱仪、回旋共振质谱仪等。其中飞行时间质谱仪是通过测量具有相同动能的不同质量的离子在质谱内静电场中的飞行时间来确定质荷比的质谱方法。飞行时间质谱仪的电源系统主要包括一组推斥电压源及若干用于形成静电场的电压源, 这些电源的参数将直接影响质谱的分辨率、灵敏度等指标, 因此十分关键。在这一章中, 将详细论述质谱电源的研制思路及其技术指标。

2.1 飞行时间质谱仪的基本原理

根据动能定理, 具有相同动能、不同质荷比的 (m/z) 的离子在自由飞行过程中飞行速度不同, 质量小的离子飞行速度快, 先到达探测器; 而质量大的离子飞行速度慢, 后到达探测器。飞行时间质谱仪就是根据这个原理对不同质量的离子进行区分和鉴别。其工作原理简单, 易于实现, 在灵敏度、分辨率及质量检测范围等方面具有极大的优势。

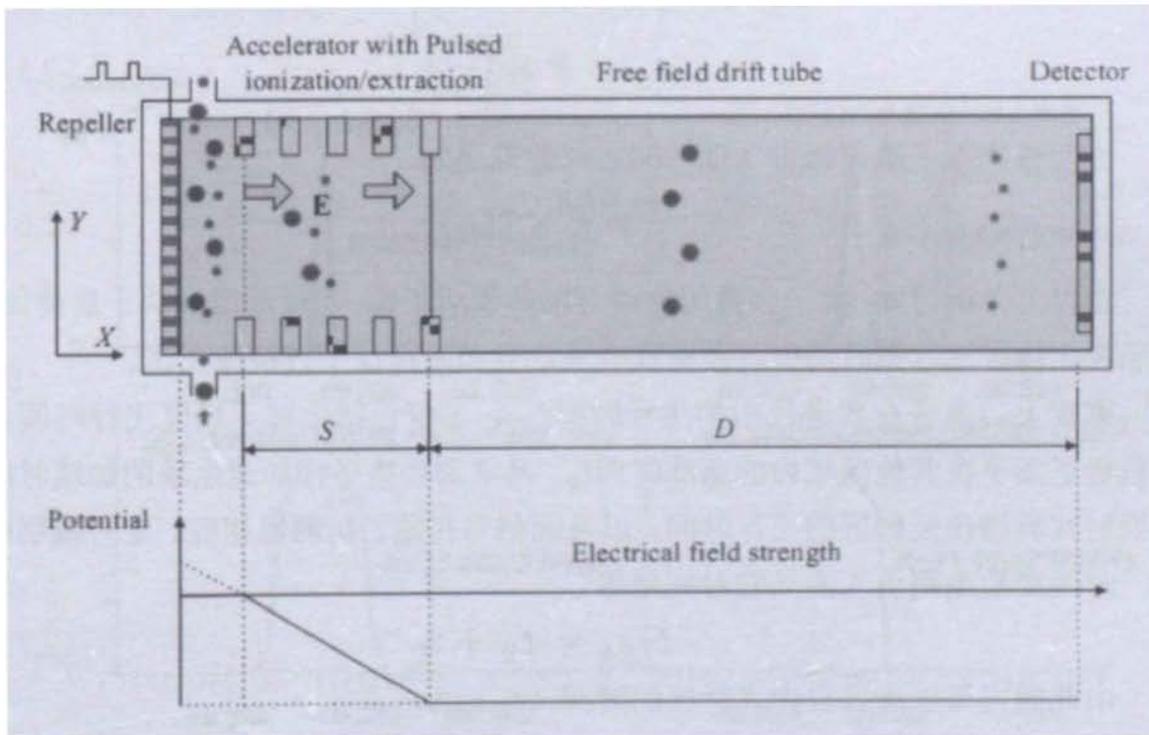


图 2.1 直线式正交飞行时间质谱系统原理图

直线式正交飞行时间质谱 (图 2.1) 的主要组成部分包括推斥区、加速区、

无场飞行区、探测器和数据采集系统等。一组 X 轴方向初始动能为零，质荷比不同的粒子组成的离子流，受到推斥板上所加脉冲电压的作用，被推入距离为 S、强度为 E 的加速电场，离子沿 X 轴方向加速运动，在加速电场末端获得动能 E_k ，之后在长度为 D 的无场区以速度 v 匀速飞行至探测器。若离子的电荷量为：

$$q = ze \quad (2.1)$$

式中，z 和 e 分别为电子电荷的数目和电子的电荷。则在加速场末端，带电离子的动能与加速电场提供的势能相等，根据动能定律，此时离子沿 X 轴向飞行速度为：

$$v = \left(\frac{2zeES}{m} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

在接下来的自由飞行区内，离子匀速飞行，距离为 D，则飞行时间为：

$$t_D = \frac{D}{v} \quad (2.3)$$

结合以上两式得：

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{2eES}} \times \left(\frac{m}{z} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

令： $k = \frac{D}{\sqrt{2eES}}$ ，式中各参数为已知参数，其为比例常数。

$$t_D = k \times \left(\frac{m}{z} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

进而得到离子质荷比与飞行时间之间的关系为：

$$\frac{m}{z} = k \times (t_D)^2 \quad (2.6)$$

由以上分析可知，离子获得的动能与电荷量成正比，飞行速度取决于质荷比。离子在无场区飞行的时间仅与质荷比有关，且与质荷比平方根成正比。

事实上，离子在质谱仪中的飞行时间 t_{TOF} 不仅包括上述无场区飞行时间，还包含了离子在其他区域内的运动时间 t_0 。其来源为离子在加速电场的加速时间，在反射式质谱仪反射区的飞行时间，以及因信号传输、探测器相应、定时甄别电路、时间测量电路引入的其它时间延迟。

$$t_{TOF} = t_D + t_0 \quad (2.7)$$

由此确定离子飞过自由飞行区的时间 (t_D) 为：

$$t_D = t_{TOF} - t_0 \quad (2.8)$$

把式 (2.8) 带入式 (2.6) 得到飞行时间与质荷比的修正关系式：

$$m/z = k \times (t_D)^2 = k \times (t_{TOF} + t_0)^2 \quad (2.9)$$

展开式 (2.9), 有:

$$m/z = at_{TOF}^2 + bt_{TOF} + c \quad (2.10)$$

表达式 (2.10) 即是飞行时间质谱仪的定标公式, 通过对已知物种的标准组分进行测量, 即可获得 a、b、c 三个参数, 从而将飞行时间与粒子质荷比对应起来。

2.2 飞行时间质谱电源及时序系统

离子的飞行时间是飞行时间质谱仪最终的输出数据, 凡是与时间相关的参数都可直接影响质谱仪的性能。时序系统起着统一时间起点的作用, 其稳定性和准确性是质谱仪高效稳定运行的基础。时序系统将相对延迟固定的两组脉冲信号输出给采集卡和推斥脉冲的脉冲电源, 采集卡收到脉冲信号开始计时, 推斥脉冲电源收到脉冲信号开始输出高压脉冲, 高压脉冲的前沿是飞行时间质谱的时间起点。以推斥脉冲的起始为开始, 直到下一次推斥脉冲之前, 为一次完整的扫描, 这期间离子经过加速区、自由飞行区, 最终到达探测器。探测器输出的信号经放大后输出至同样由时序系统控制的采集卡上, 自采集卡收到脉冲触发信号至接收到探测器的输出信号, 这段时间即称为离子的飞行时间, 以此为横轴, 信号的计数为纵轴, 即可得到质谱图。

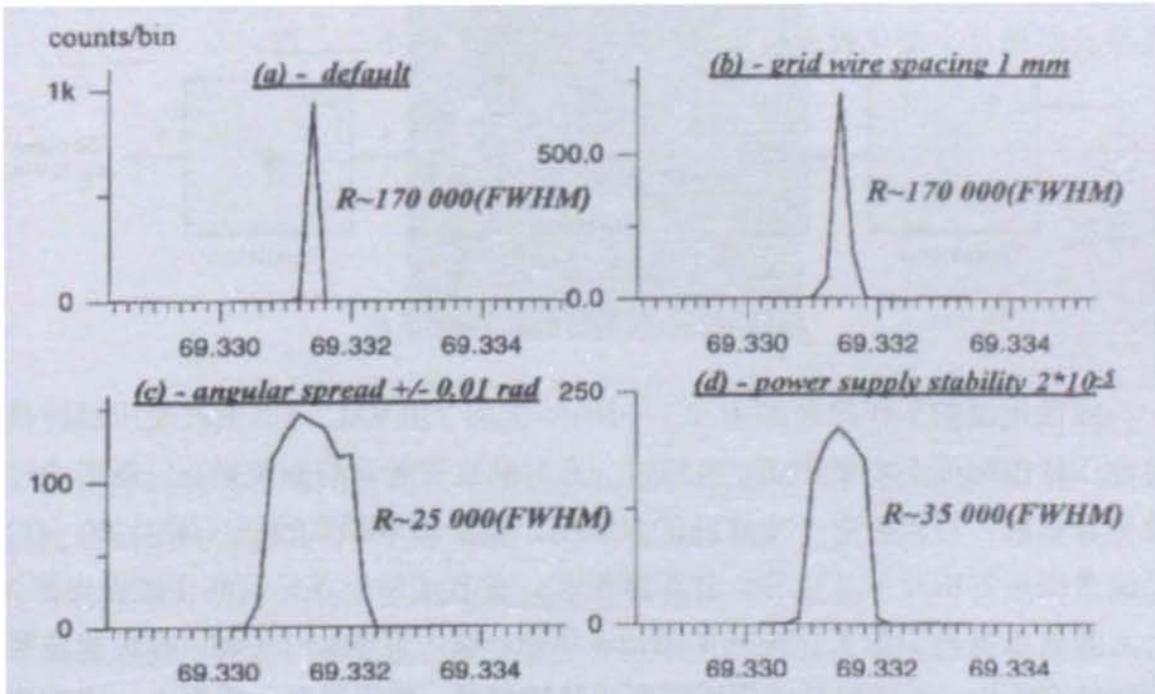


图 2.2 不同的电源稳定度对质谱分辨的影响离子

离子在经过加速区、自由飞行区时会受到极板间静电场的作用, 因此极板所

加电压的稳定性决定了离子飞行的状态；加在推斥极板上的脉冲电压作为离子飞行计时的起点，其各方面性能都有着至关重要的作用。不稳定的直流电压、前沿缓慢的脉冲电源等都会对质谱仪的分辨率和灵敏度产生极大影响，因而电源系统对于飞行时间质谱仪十分重要。图 2.2 中展示了 Dodonov 等人^[1]针对电源不同参数变动时，质谱仪分辨随之变化的模拟结果，从标号为 d 的图中可以看出：当电源稳定性由 0.1 ppm 降低至 20 ppm 时质谱峰的分辨由 170000 减少到了 35000。由此可见，电源的稳定性对质谱仪分辨影响显著。

本文中研制的电源系统同时集成了时序系统。依据本文中采用的质谱仪结构，电源系统可以分为离子导入器部分电源和质谱仪电源（包含高压脉冲电源及质谱主体电源）。

2.2.1 电源类型

日常生活及实验室中常见的电源类型主要分为线性电源和开关电源两种。线性电源是最早发展的一种直流电源，具有技术路线成熟、纹波小、无高频噪声等优点，但体积重量较大、难以实现小型化，损耗严重、效率低等问题在一定程度上限制了线形电源的发展。此外，线形电源的输出与输入之间有公共端，不易实现隔离，很难应用于输出大于 5A 的场合。如此种种缺点使得线形电源逐渐被轻便的开关电源所替代。开关电源自上世纪 60 年代首次被报道以来发展迅速，其常用的拓扑结构达到 14 种之多，在很多电器设备上都在逐渐取代线性电源，尤其涉及便携及小型化设备上，开关电源更是成为了不二之选。

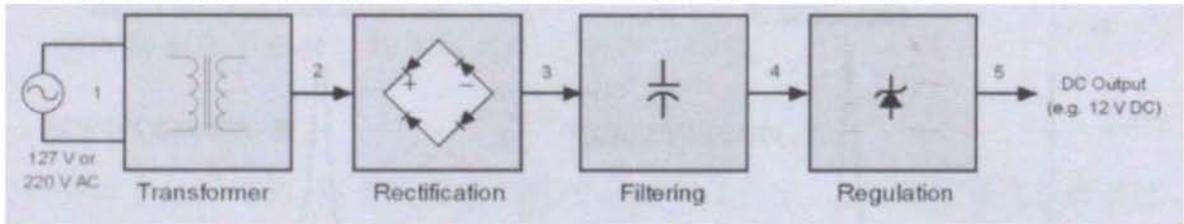


图 2.3 线性电源基本拓扑结构

线性电源的工作原理如图 2.3 中所示，先将 220 VAC 市电通过变压器转换，将电压幅值降低至所需电压，再经过一系列的二极管进行整流矫正，最后通过滤波电容滤波，得到带有一定纹波的直流电。由于市电频率较低（国内 50 Hz），无论是变压器或是滤波电容，体积都很大，并且通常很难见到高压线性电源。

开关电源典型的工作模式如图 2.4 所示，输入市电 220 VAC，经过滤波整流为脉动直流电，再经过开关管逆变成脉冲信号，变压器变压后再进一步整流滤波输出。一些带有 PFC 功率因数校正的脉冲电源效率更高，更符合当前提倡的节能减排需要。与线性电源不同的是，逆变得到的交流电为高频（50 kHz-100 kHz，

近些年更高频的开关电源也逐渐增多), 更高的频率可以获得更高的转换效率, 并且变压器和滤波电容的体积重量均可以大幅缩小。不可否认的是, 由于引入了脉冲开关, 开关电源的输出端通常会耦合进高频噪声, 对电源输出的稳定性产生影响。

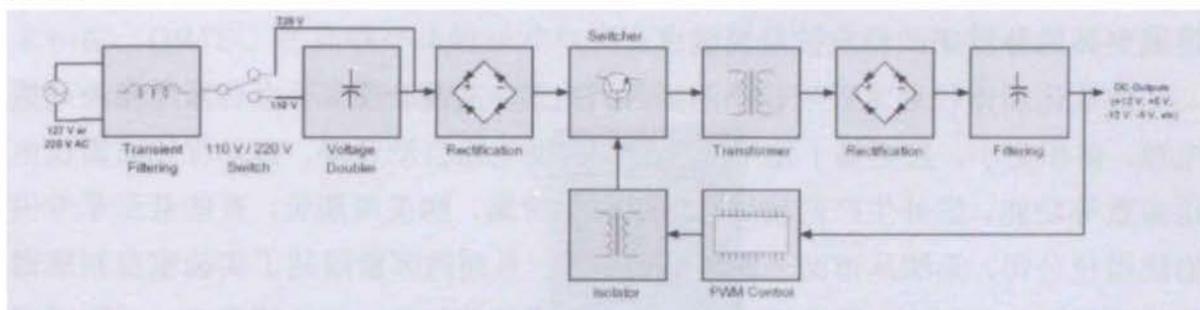


图 2.4 开关电源工作模式

2.2.2 电源选择

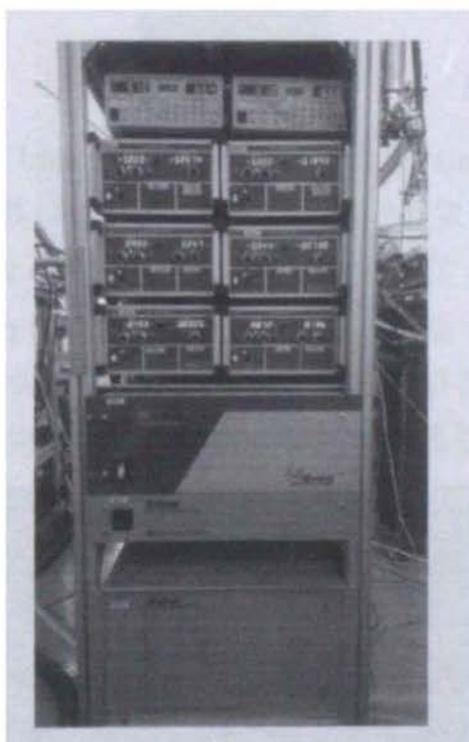


图 2.5 用于燃烧诊断的飞行时间质谱仪电源机柜

以往自制的飞行时间质谱仪使用进口的插件电源或者机箱式电源（图 2.5），其纹波和稳定性方面具有一定的保证，但其自身体积巨大且笨重，一套完整的质谱仪往往需要十几个电源，这些电源通常可以摆满整个机柜。另外，此类电源使用电位器或拨档开关调整电压，调整时一来耗费人力，二来电位器属于易损坏器件，增加了电源的不稳定因素。随着科技的发展，开关电源技术愈加趋于成熟，现有的小型模块开关电源的技术指标已经接近或超过以往的大型电源，唯一的弱势是功率较低，但应用在飞行时间质谱仪时，因其输出电流很小，这一缺点被极

大弱化了。可以说，现在的模块高压电源的精度、稳定度及纹波等技术指标完全可以满足飞行时间质谱仪的需求。有了良好的素材，接下来需要考虑的就是如何让其稳定、受控地工作，本章中所论述的即为整个系统的实现方式。实验测试结果显示，电源与质谱仪契合良好，在小型化的基础上，可以达到与原有质谱仪相近或更高的分辨率、稳定性及灵敏度。

商业化质谱仪通常采用较小的插件式电源，其整合度高，也有采用模块高压电源，体积更小，且更易于使用软件控制实现电压自动升降、自动优化质谱仪电压参数等功能。国外生产的模块高压电源售价高，购买周期长，有些甚至是专供给质谱仪公司，无法从市面上购买得到。这一系列的因素限制了实验室自制质谱仪的发展。近些年来，国内模块高压电源发展速度较快，如天津东文、咸阳威思曼等厂家，纷纷推出性能优异的模块高压电源，为发展如质谱仪等科研设备提供了很好的资源。下面即对几种可用于时间飞行质谱仪的高压电源做一个简单的对比介绍。

2.2.2.1 德国 FuG 电源

德国 FuG Elektronik 是由 Erich Fritz 和 Gerhard Giebichenstein 于 1978 年建立的，公司的目标是研发和生产高精密的直流电源。其产品照片如图 2.6 中所示，通常这种宽度约为 9.5 英寸的电源，总功率约为 120 W。电源的纹波为 0.005%，负载调整率 0.01%，时漂约 0.001%/小时，温漂 150 ppm/°C，适合用于质谱等仪器，稳定性高，同时具有限压输出和限流输出模式，保护周全，不易损坏。缺点是体积较大，使用电位器进行调节，调整费时且易发生误操作等。



图 2.6 德国 Fug 高压电源

2.2.2.2 ORTEC 电源

ORTEC, 源于 Oak Ridge Technology & Engineering Cooperation 的缩略, 是世界范围内核辐射测量的顶尖品牌, 1960 年由美国橡树岭国立实验室的科学家创建, 现隶属于美国 AMETEK 集团公司。基于其历史渊源的高起点与深厚的技术积淀, ORTEC 在高端产品的研发与制造上始终是行业内的领航者, 其产品与技术代表了当今世界在该领域的最先进水平。



图 2.7 ORTEC 高压电源

ORTEC 的高压电源主要为符合核仪器插件 (NIM) 标准的插件式电源 (图 2.7), 输出电流 10 mA, 采用数字电压回读, 有过载及短路保护, 输出电压极性可调, 电压调整率小于 0.0025%, 预热 30 分钟后的温漂小于 ± 50 ppm/ $^{\circ}\text{C}$, 最高工作温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 预热 30 分钟后时漂小于 0.01%/小时, 纹波值小于 0.0005 %, 可通过前面板的波段开关与电位器调节输出电压。从技术指标上看, 适合用在质谱仪上。这种电源体积相对较小, 但需插在专用的 NIM 机箱上方可使用, 且前面板的波段开关调节精度较低, 很难线性缓慢增压, 若操作不当极有可能损坏质谱仪中如探测器等敏感器件。

2.2.2.3 威思曼电源



图 2.8 威思曼 MA 型模块高压电源

咸阳威思曼高压电源有限公司，是全球专业的 X 射线管高压电源、高压直流电源、高压脉冲电源及高压交流电源制造商。威思曼高压电源推出的 MA 模块高压电源（图 2.8）是质谱仪、电子显微镜等专用的电源，具有噪音低，稳定性高等优势。这种模块高压电源的外形尺寸为 70*57*20 mm，远远小于 FuG 电源；其标称的纹波为 0.001%，温度系数 10 ppm/°C，同时具有短路保护和电弧放电保护功能；封装可选引线或用于电路板的引脚直插式，便于集成于电路板上；控制方式可定制为 0-5 V 直流外部控制，采用单片机加数模转换器（DAC）的策略即可轻松实现对输出电压的调控。由于其优秀的纹波系数和温度系数，完全可以用于时间飞行质谱仪的静电场电源。

2.2.2.4 东文电源模块参数

天津东文高压电源公司成立于 1998 年，以高压电源为核心产品，研发生产了近千余种高压电源、恒流电源、脉冲电源等各种军、民两用电源产品。产品实物如图 2.9 中所示。东文的产品标称纹波系数为 0.01%，负载调整率 0.5%，温漂 0.1%/°C，时漂 0.1%/小时。东文的模块电源指标较威思曼低一些，但也可以用在要求相对较低的离子导入器及脉冲电源部分，同时也可定制为外部控制方式，使用与威思曼电源相同的控制方案。封装类型也可定制为引针式，作为板载电源使用。

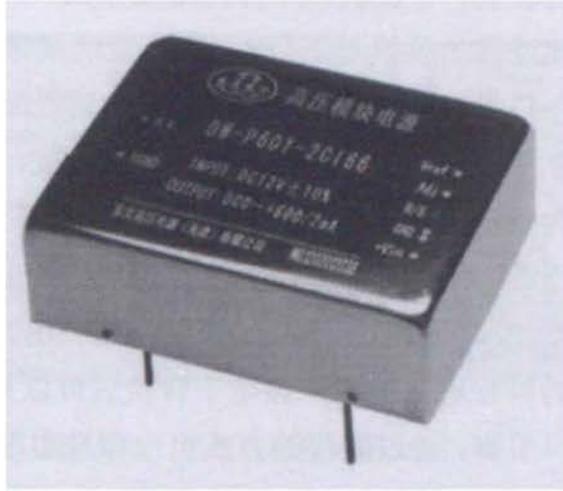


图 2.9 东文模块高压电源

综合考虑体积、价格、精度要求、控制方式等方面，比较以上几种可用于质谱仪的电源，我们选择了威思曼和天津东文的模块电源，设计并制作了如图 2.10 中所示的集成化飞行时间质谱仪电源系统。该套系统已成功应用于多套质谱，其工作状态稳定，实际使用效果良好。

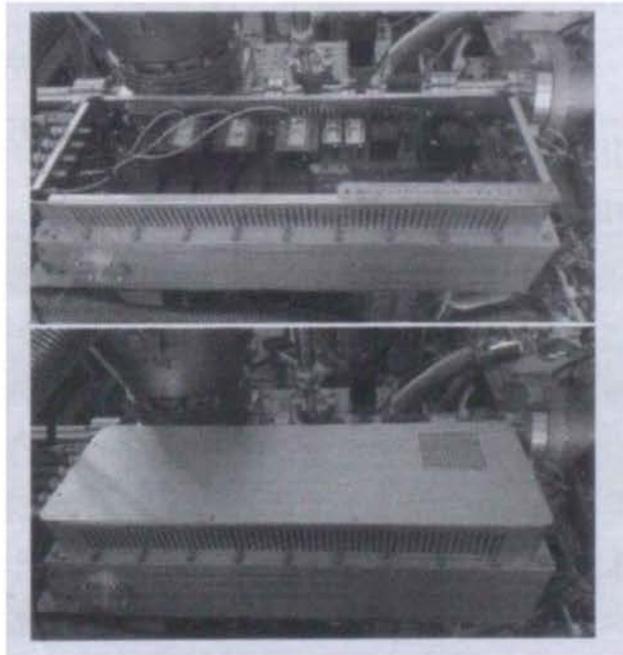


图 2.10 自行研制的集成化的飞行时间质谱仪电源系统

2.2.3 控制方式

如前所述，使用模块高压电源作为质谱仪电源，一个明显的优势就是可以摆脱电位器或者档位开关繁琐且易出错的操作。初始的设计方案有两种，分别为本地控制和远程控制。本地控制需要配备键盘及显示模块，可以独立工作，操作难

易程度与下位机编程相关，下位机程序开发难度较大、周期较长。远程控制可以采用串行通讯的方式连接上位机与下位机，显示及回读等功能可以在上位机实现，工作量部分转移到上位机编程，由于上位机编程实现显示等功能较为方便，总体工作量有所减少。考虑到光束线控制必须在电脑上完成，为了系统的集成化和统一性，最终方案定为远程控制。

RS232 异步串行通讯是目前最常用的串行通讯方式之一，常见的物理接口有 DB9、DB25 等，通常台式电脑主机会配有至少一个 DB9 的串口。几乎所有的单片机均配备了独立的串行通讯端口，经电平转换后可以直接与电脑的串口通讯，即便没有硬件的串口引脚，通过编程的方式也很容易实现，十分便于下位机编程实现功能。完整的 RS232 引脚定义如表 2.1 所示，在实际应用中，通常只要包含 RXD、TXD 和 GND 三根线即可进行通讯。

RS232 电平标准简介。发送端：输出最大电压小于 25 V（绝对值），最大短路输出电流为 500 mA，输出阻抗大于 300 Ω ，逻辑“1”为 -25 V~3 V，逻辑“0”为 +3~+25 V。接收端：输入阻抗为 3~7 K Ω ，最大负载电容 2500 pF，当信号小于 -3 V 时为逻辑“1”，信号大于 +3 V 时为逻辑“0”。为此在进行信号传输时，必须将信号的 TTL 电平与 RS-232 电平进行转换，在发送时，将 TTL 电平转换为 RS-232 电平，而在接收时将 RS-232 电平转换为 TTL 电平。

表 2.1 RS232 串行通信用常用接口引脚说明

引脚 (DB9)	引脚 (DB25)	缩写	功能
1	8	CD	载波侦测 (Carrier Detect)
2	3	RXD	接收数据 (Receive)
3	2	TXD	发送数据 (Transmit)
4	20	DTR	数据终端准备 (Data Terminal Ready)
5	7	GND	地线 (Ground)
6	6	DSR	数据准备好 (Data Set Ready)
7	4	RTS	请求发送 (Request To Send)
8	5	CTS	清除发送 (Clear To Send)
9	22	RI	振铃指示 (Ring Indicator)

2.2.4 质谱电源板功能简介

如图 2.11 中所示，质谱仪电源板按功能可以分为 5 个部分：A. 整板供电系统，B. 主控通讯及时序系统，C. 质谱仪主体部分电源，D. 离子导入器部分电

源, E. 脉冲电源系统。下面将逐一进行介绍。

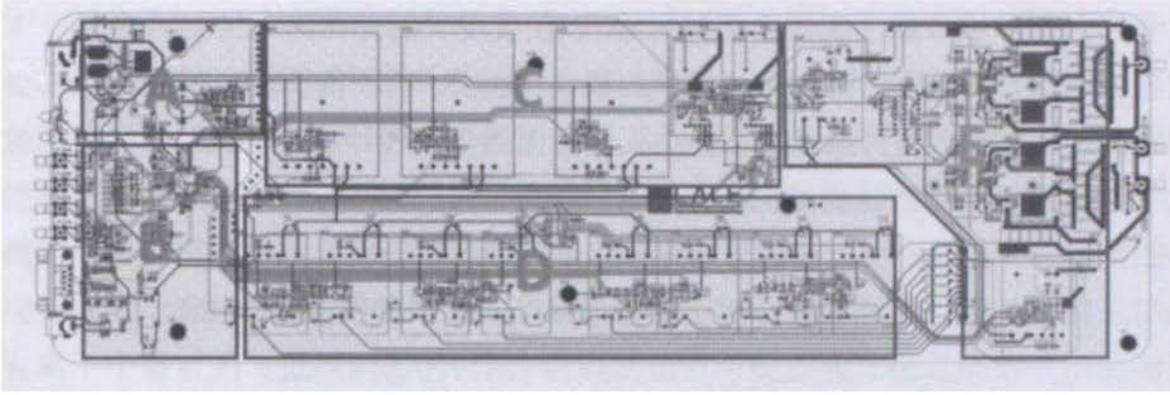


图 2.11 质谱电源板功能分区

2.2.5 供电系统

为了简化设计、减小体积并提高稳定性,整板供电选择了成熟稳定的成品开关电源直流输入。考虑到电源板上的所有模块高压电源的供电电压均为 24 V,输入电压选择了+24 V 的直流电源。+24 V 直流电由端子引入电路板之后,一方面直接为所有模块高压电源供电,另一方面由电平转换芯片将其转换为+5 V 及+3.3 V,分别为运算放大器、DAC、单片机等器件供电。电源板上的参考用基准电压由 TL431 稳压芯片提供。

2.2.6 主控、时序输出及通讯系统

该电源板的主控选用了德州仪器(TI)公司的 TMS320F28035 (Piccolo™) MCUs^[2],其工作主频可达 60 MHz,拥有非常丰富的接口,并且提供了多路高分辨 PWM 输出,这也是能将时序系统集成在电源板上的基础。时序输出部分利用了主控中自带的 PWM 输出模块,实现 1 KHz-1 MHz 的频率精确调整,共计四个输出通道,每个通道之间可以实现最小分度为 150 ps 的延迟调节,输出波形占空比 1%-99%内可调,完全满足时间飞行质谱仪时序系统的需求。时序输出为 SMA 接头,可以方便地与采集卡、示波器等仪器相连。通讯采用了符合工业标准的电磁隔离式的 RS232 电平转换芯片,为通讯的稳定性和设备的安全性提供了良好的保障。

2.2.7 质谱仪静电场电源系统

质谱仪静电场电源供电主要包括 5 块模块高压电源,分别为探测器(微通道板 MCP)电源,飞行管高压电源,反射镜电压 1 电源,反射镜电压 2 电源和加速极电源。微通道板(Micro-channel plate, MCP)通常被用来探测带电粒子(如

电子或离子)。MCP 的优点是结构简单、增益高、噪声低、响应时间快、空间分辨力强、尺寸小、离子选择性小等。MCP 在使用时需要在两电极间加约 900 V 的直流电压,该电压的稳定性与信号的稳定性相关,因而需要选用精度高纹波小的电源。飞行管高压为离子飞行提供了一个无场自由飞行区。电场反射镜是反射式飞行时间质谱仪的重要组成部分,通过让离子反方向飞行,可以增加离子的飞行距离,进一步提高质谱仪的分辨率。鉴于质谱仪部分对电源的要求较高,全部采用了纹波系数、温漂、时漂更小的威思曼公司生产的模块高压电源。

2.2.8 离子导入器系统

为了满足仪器整体设计以及质谱仪真空度的要求,电离区与质谱仪需有一定距离且存在一定程度的真空差分,因此,离子导入器是不可或缺的一部分。离子导入器电源包括 6 块-400 V 的模块电源和一块+150 V 的模块电源,它们所形成的电场可以引导离子飞行至脉冲推斥区,并压缩离子束形状,进而提高质谱仪分辨率。这部分电源选用了天津东文的模块电源产品。

2.2.9 脉冲电源系统

由脉冲电源产生的推斥脉冲是飞行时间质谱仪的单个扫描时间起点,通过时序系统与采集卡的 Start 信号同步,之后开始计时,直至离子飞行至 MCP 探测器。脉冲电源部分包括正负 800 V 的电源各一块,针对脉冲电源系统更为详细的描述见章节 2.3。

2.3 脉冲电源部分设计

简单来讲,飞行时间质谱仪测量离子质量的原理就是记录其飞行时间,不同的离子在同一时刻获得同样的动能,由于质量不同,速度不同,由此通过飞行时间的甄别就可以分辨出不同质量的离子。在同一时刻获得同样的动能至关重要,,这是由脉冲电源产生的推斥电压完成的。

推斥电压是整个飞行时间质谱仪的时间起点,对于一台把时间作为测量标准的仪器来说,时间起点的重要性不言而喻。脉冲前沿的速度,脉冲前沿相对触发源的抖动等因素都直接关系到最后测量得到的飞行时间,进而对质谱仪的分辨率产生影响。在以往的研究和仪器设计中,存在高速、高电压的脉冲电源设计方案^[3-5],但是这些方案均不能适用于飞行时间质谱仪的脉冲电源。用于飞行时间质谱仪的脉冲电源需要具备脉宽(~微秒)、频率(10-50 kHz)可调、脉冲建立时

间短、脉冲前沿抖动小、正负脉冲同步输出等特点。

在收到时序系统给出的触发后,脉冲电源的输出由地电位在短时间内上升至 800 V 并维持若干微秒,之后回到地电位,直至下次触发。受到推斥脉冲的作用之后,在推斥电极板之间的离子向加速极飞去,经过加速极加速,获得足够的动能后,进入自由飞行区,最终抵达探测器。其中,在离子向加速极飞行的过程中,需要保持推斥极板电压不变,否则可能会影响离子进入自由飞行区,这就是需要维持脉冲电源有一定脉宽的原因。另外,两次触发之间的间隔时间必须要长于所有离子中最重的飞抵探测器的时间,否则其信号可能会叠加在之后的一次质谱图上,表现为质谱图中低质量段出现不该有的峰;相应地,脉冲周期也不能过长,周期过长会导致重复频率降低,即每秒钟重复的次数变少,信号强度随之减少,质谱仪灵敏度下降。综上所述,应用于飞行时间质谱仪的脉冲电源,其输出脉冲的周期和占空比必须在一定范围内可调。

前沿上升速度也是脉冲电源的一个重要参数,如前所述,脉冲推斥电压会将当前处于推斥极板间的离子推送出来,之前的和之后的离子都无法进入到加速区。Jung 等人^[6]对脉冲电源前沿对质谱仪分辨的影响进行了理论分析,他们指出,推迟脉冲的前沿时间对不同质量的离子影响是不同的,小质量的离子对脉冲前沿时间更加敏感,而通常用于质谱仪的脉冲前沿应小于 10 ns。理想的脉冲电源产生的推斥脉冲电压是不需要上升时间即可达到设定脉冲高电压的,此时所有的离子同时开始运动,几乎以传输进入极板间时的纵向分散度继续向加速极运动,这样就不会在脉冲推斥部分对质谱仪分辨率产生不利的影响。然而,在实际情况中,脉冲电源的输出是不可能做到跳变的,输出电压总是需要一个过程,这个过程可以是几纳秒、十几纳秒甚至几十上百纳秒,理论上这个时间越短越好,但快速的前沿变化会引入大量高频干扰。在调试过程中发现,这一噪声会耦合进探测器的输出级,经过放大器放大之后可能达到几伏特的量级,这种高幅度的信号很可能对数据采集卡造成不可逆转的损伤,甚至直接烧毁数据采集卡,因此在设计过程中添加了一系列降低脉冲噪声的方法,并将脉冲电源输出前沿的速度调整至合适的速度,得到了既不会损坏采集卡,又对分辨率不造成很大影响的结果。

脉冲电源输出的抖动也是衡量脉冲电源的一个重要指标,这里的抖动指的是相对触发源的抖动。脉冲推斥,作为时间飞行质谱仪的时间起点,其与时序系统的相对稳定性十分关键,任何抖动最终都会体现在质谱峰的宽度上。时序系统的主要作用就是同步采集卡和质谱仪的起始时间,而如果脉冲电源与时序触发脉冲之间有很大的不稳定性抖动,将直接影响质谱仪的输出结果。

时序系统在整套质谱仪中的地位相当于指挥官,负责协调采集卡和质谱仪的同步,因此时序系统与质谱仪和采集卡的对接也是重要一环。Murray 等人^[7]设计

并实现了经济实用的可用于飞行时间实验设备的独立的时序系统。在本工作中，利用所使用的 MCU 中的 PWM 模块以及 HRPWM 模块实现了 4 路、脉冲延迟分度 150 ps 的时序系统，并通过了测试，目前在多套质谱系统中稳定运行。

2.3.1 脉冲电源的基本拓扑结构

在 Chen 等人^[8]的工作中，给出了一种实用的脉冲电源拓扑结构，这是一种与半桥拓扑相似的结构。本工作中所使用的脉冲电源的拓扑结构如图 2.12 所示，也是一种半桥拓扑结构。其中 Qa、Qb 为金属氧化物半导体场效应晶体管（metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET，以下简称为 MOSFET），可以起到电子开关的作用，MOS 管按沟道主要分为 N 型和 P 型，按开通方式又可分为增强型和耗尽型。在此选用了适用于开关电源的 N 沟道增强型 MOS 管。Ra、Rb 为驱动电阻，可以依需求调整阻值。Qa 的漏极接高压电源输出，源极与 Qb 的漏极直接与输出的正极相连；Qb 的源极接地，并与输出的负极相连。

脉冲电源工作单个周期的描述如下：首先，由触发电路发出触发信号 Trigger_ON，到达 Qa 之后，MOS 管 Qa 开通，即 HV 与输出端相通，输出由地电平跳变为 HV 高压；在 Trigger_ON 保持高电平期间，输出始终保持高电平；到达设置的占空比后，Trigger_ON 转变为低电平，Qa 关断，此时输出由于电容的影响，可以保持基本不变；随后，Trigger_OFF 变为高电平，MOS 管 Qb 导通，输出端短接至地，输出变为地电平，在 Trigger_OFF 保持高电平期间始终输出 0 V，Trigger_ON 和 Trigger_OFF 的占空比刚好相反。这样，脉冲电源就完成了—个周期的输出，以上过程反复进行即得到以一定频率输出的脉冲高压。需要强调的一点是，Qa 和 Qb 绝对不能同时导通，否则会烧毁 MOS 管，因而在 Trigger_ON 和 Trigger_OFF 之间需要设置—定的死区，保证在 Qa 完全关断的情况下才能开启 Qb，反之同理。

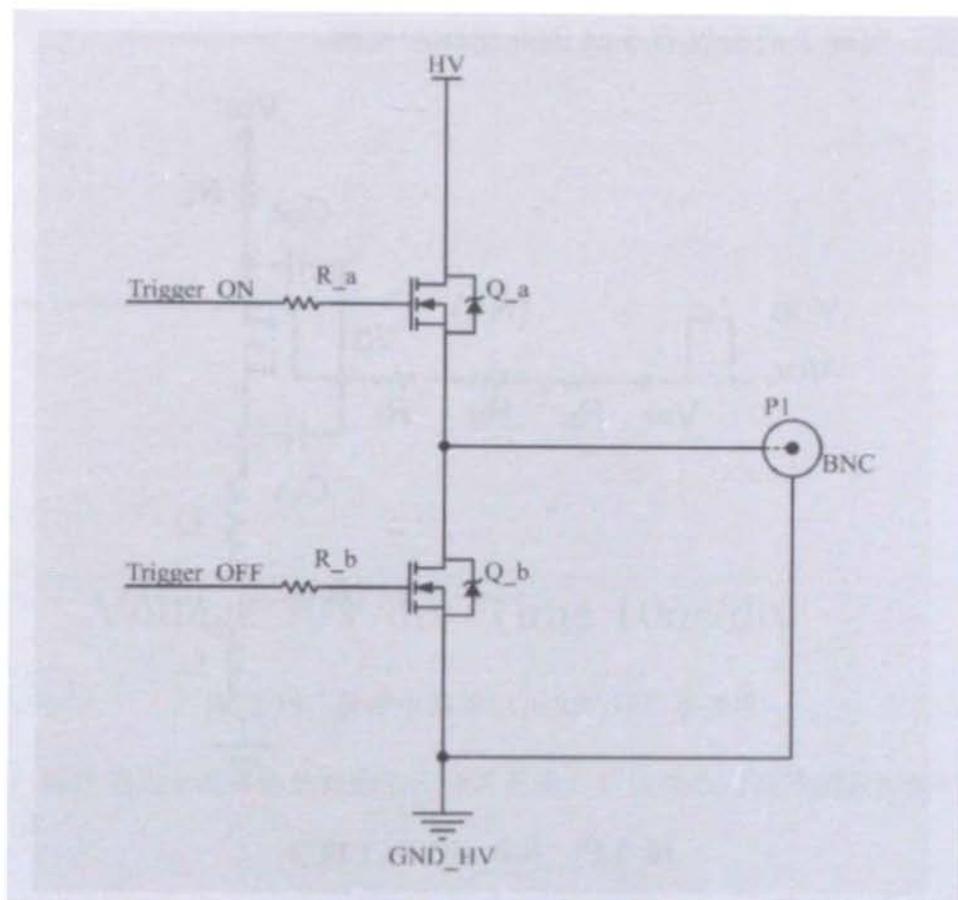


图 2.12 脉冲电源基本拓扑结构

无法忽略的是，器件自身及布线时引入的寄生电容、电阻、电感会在一定程度上影响脉冲高压信号。理想的 MOSFET 是高速而完美的开关器件，与三极管相比，它只在管子开通过程中需要电流流入，一旦电荷填满内部结电容，则只需要微安级的电流即可维持管子开通，并且理论上 MOS 管开通速度是几百皮秒级的，而实际器件给出的开通时间均在十几纳秒左右及以上（采用特殊封装的 MOS 管可以达到几纳秒）。开关管因用途不同其耐压、极限电流、开通速度等参数均不相同，因此选择合适的 MOS 管是设计制作脉冲电源的第一步。另外了解实际 MOS 管的模型和布线等因素的影响也十分关键，这些知识有利于降低寄生电感电容，从而降低开关电源的前沿时间。

关于 MOS 管的选择，将在器件选择一章里详细讨论，这里主要讨论实际 MOS 管的模型及布线等因素的影响。在本论文中设计使用的 MOS 管型号为 MTP3N100E。由理想器件构成的 MOS 管模型见图 2.13。该模型中涉及的 R_g 、 R_i 、 C_{gs} 、 C_{gd} 、 L_i 、 L_c 均是影响 MOS 管开通速度的因素，并且大部分为 MOS 管的固有参数，封装类型一旦确定即为定值。驱动电路设计同样对 MOS 管的开通时间有着决定性的影响，在高速 MOS 管驱动电路设计方面，各家芯片生产厂家均给出详细的说明^[9-16]。常规封装的 MOS 管会有较大的寄生电感，大大降低了 MOS 管的开通速度，Savage 等人¹⁶和 Sack 等人¹⁷分别使用特殊封装的驱动器

和 MOS 管，实现了前沿仅有 3 ns 的高速脉冲电源。

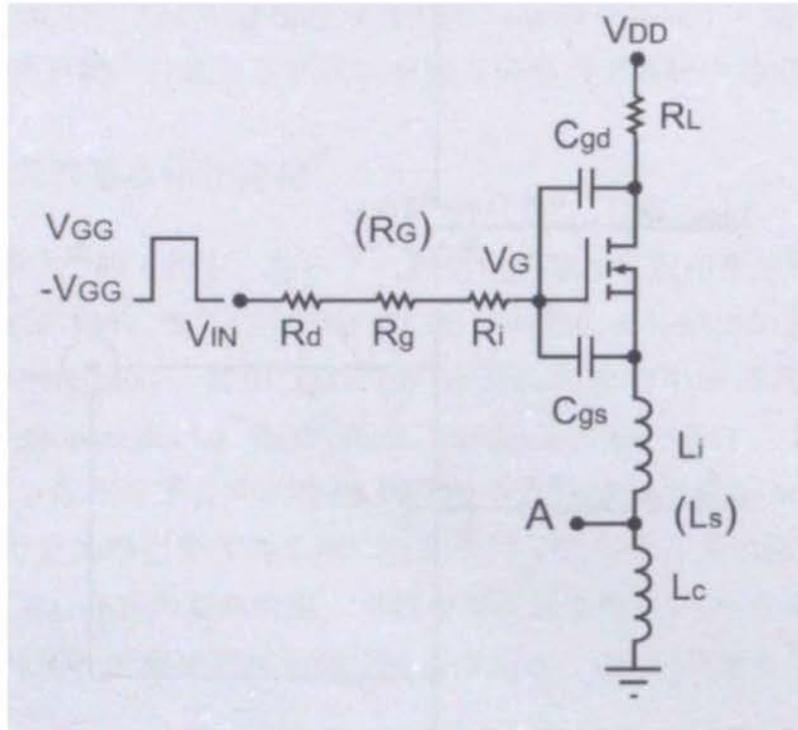


图 2.13 实际 MOSFET 模型

2.3.2 脉冲电源测试结果

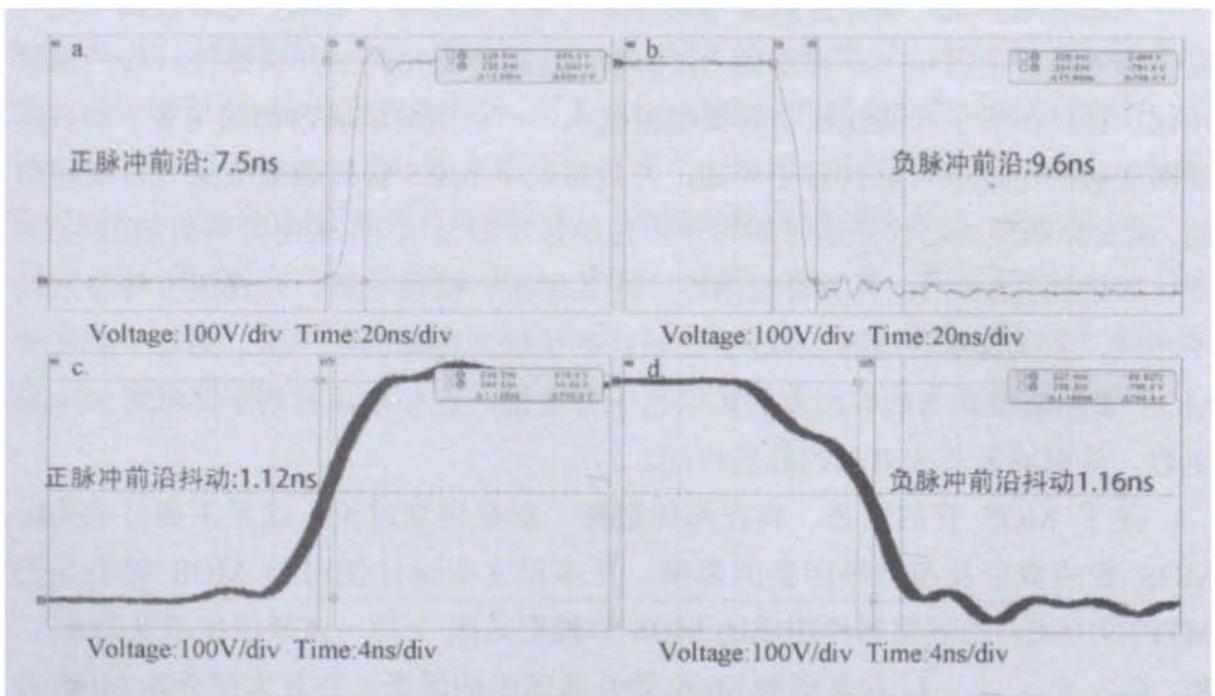


图 2.14 脉冲电源测试结果。

图注：a、b 两图分别为正、负脉冲的前沿建立时间；c、d 两图分别为正、负脉冲的前沿抖动

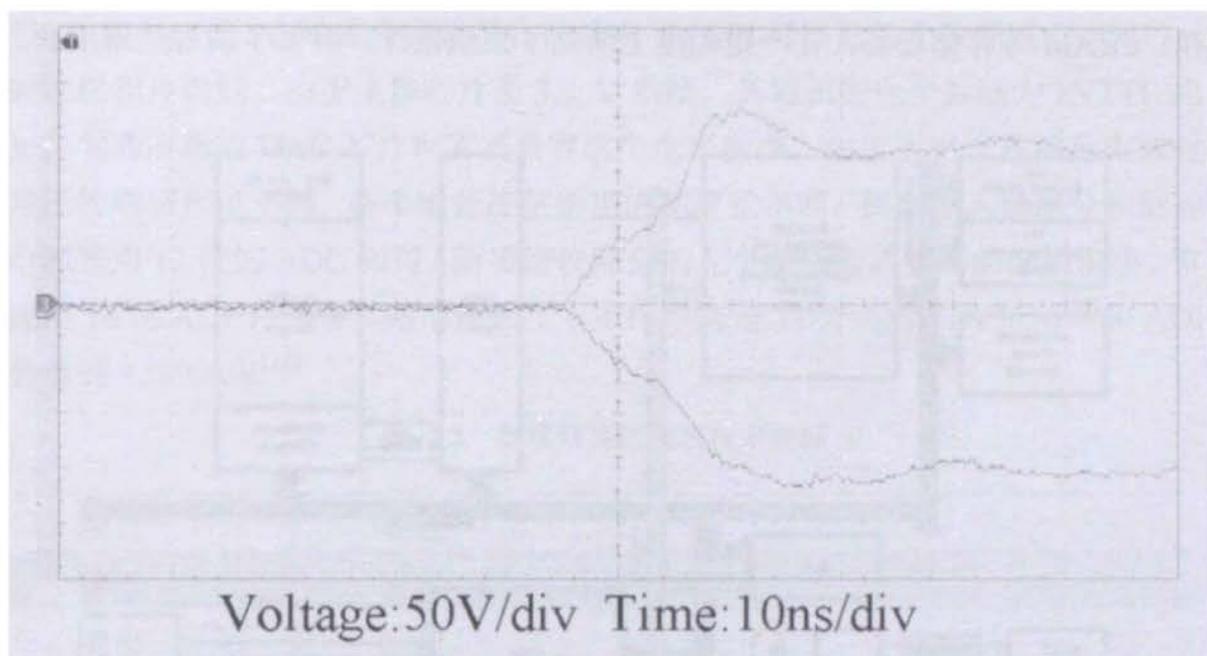


图 2.15 脉冲电源输出正负脉冲同步情况

图注：绿色线为示波器测量得到的正脉冲前沿，紫色线为示波器测量得到的负脉冲前沿

飞行时间质谱仪是以时间作为标度进行探测的仪器，任何与时间相关的参数都可直接影响测量结果。对脉冲电源而言，关键的参数有两组，分别为正负脉冲的前沿抖动和脉冲的建立时间。图 2.14 展示了本工作中脉冲电源的测试结果，正负脉冲的前沿时间均达到了 10 ns 以内，前沿的抖动在 1.1 ns 左右。图 2.15 给出了正负脉冲的同步情况，可以看出正负脉冲的开启时间几乎相同。

2.4 芯片选型

2.4.1 主控芯片

主控芯片选用美国德州仪器出品的 TMS320F28035^[2, 17]微处理器 (MCU)。这款芯片是 TMS320C2000 系列产品的一款，与同系列的其他产品一样，28035 是一款定点 32 位微处理器。图 2.16 给出了 MCU 的基本功能框图。该芯片可以使用高级语言 (C/C++) 开发控制系统及算数算法，为程序开发提供了便捷的途径。工作主频达到 60 MHz，同时具有快速中断响应系统，能够以最小的延迟处理很多异步事件。内部集成了上电复位系统，简化了系统设计，最多可拥有 45 个复用的通用输出 (GPIO) 引脚，外设端口丰富，包括 SCI/SPI/I²C/LIN/eCAN。其拥有多种增强型控制外设，其中就包括在本文中应用的关键的模块—高分辨率 PWM，该模块的强大功能为集成时序系统提供了基础。此外，足够大的片载闪

存、SRAM 等存储设备，在一定程度上简化了系统设计，降低了编程的难度。

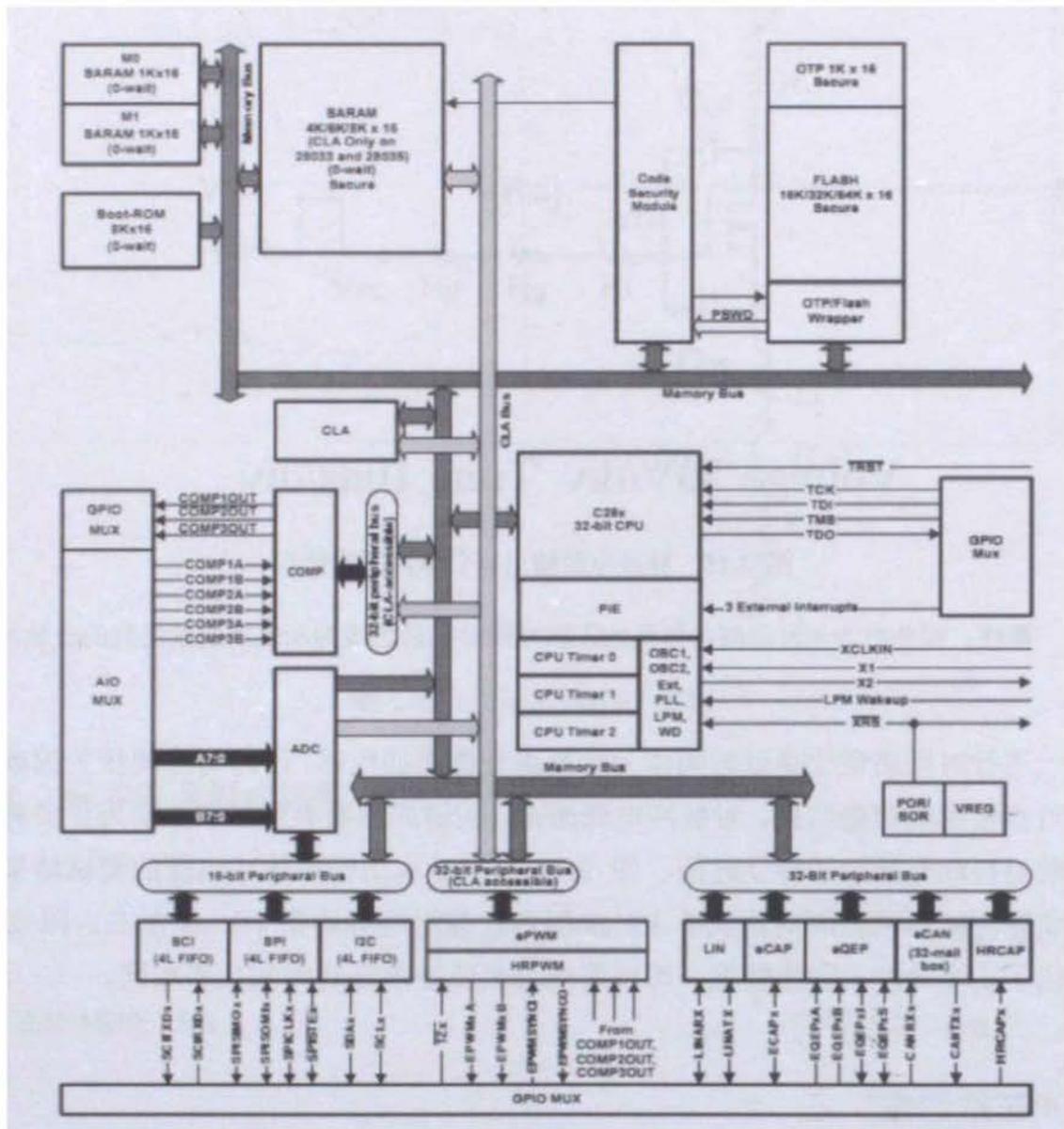


图 2.16 TMS320F28035 功能方框图

2.4.2 数模转换器 (DAC) 选型

数模转换器 (DAC)，是将数字信号转换为模拟信号的器件，其基本参数包括：输出电压范围，通讯协议，输入电压范围，参考电压类型，控制精度，通道数等。表 2.2 列出了本工作中所需的数模转换器的技术指标。质谱仪电源板中选用的模块高压电源均使用 0-5 V 外部控制，因而数模转换器的输出范围需要覆盖 0-5 V。整个电源板上共搭载了 15 块模块高压电源，选用多路 DAC 芯片，一方面可以节约成本，另一方面也可以减少布线的工作量。串行外设接口 (Serial Peripheral Interface, SPI) 是一种高速、全双工、同步的通信总线。在芯片的管脚上只占用四根线，这一方面节约了芯片的管脚，另一方面为 PCB 的布局节省

空间, 提供方便。在不需要回读操作的情况下, SPI 可以只包含数据线 (MOSI)、时钟线和片选线。由于主控芯片是 3.3 V 系统, 其通讯的电平标准为 LVTTTL 电平, 因而所选的 DAC 芯片也需要兼容这个电平标准。由于质谱仪各部分电源对电压的敏感程度不同, 各个电源控制所需的精度也不同, 例如导入器部分和脉冲电源选用 12 位的 ADC 即可, 而质谱仪部分的几个电压因其更高的分辨需求, 常选用 16 位 ADC。综合上述考虑, 在本工作中选定 TI 公司的 TLV5630^[17]和 ADI 公司的 AD5685R^[18]。

表 2.2 数模转换器需求技术指标

项目	要求
输入	兼容 LVTTTL 电平
输出	0-5V
通讯协议	三线 SPI
精度	12 位、16 位
通道数	16 位至少三路; 12 位 DAC12 路

TLV5630(图 2.17)是美国德州仪器公司生产的一款 8 通道 12 位精度的 DAC, 采用轨至轨输出模式, SPI 通讯协议。其相对精度 ± 2 LSB, 供电电压范围介于 2.7 V-5.5 V 之间, 可以选择使用内部参考电压或者外接。鉴于其内部参考电压仅为 2.048 V, 不符合本工作中的要求, 在本工作中使用了另一片具有 5 V 参考电压输出的芯片, 以此作为 TLV5630 的外部参考电压。控制方面, 该芯片可以实现逐通道设置后, 同步输出以及同步关闭所有通道, 而不清除设置参数。

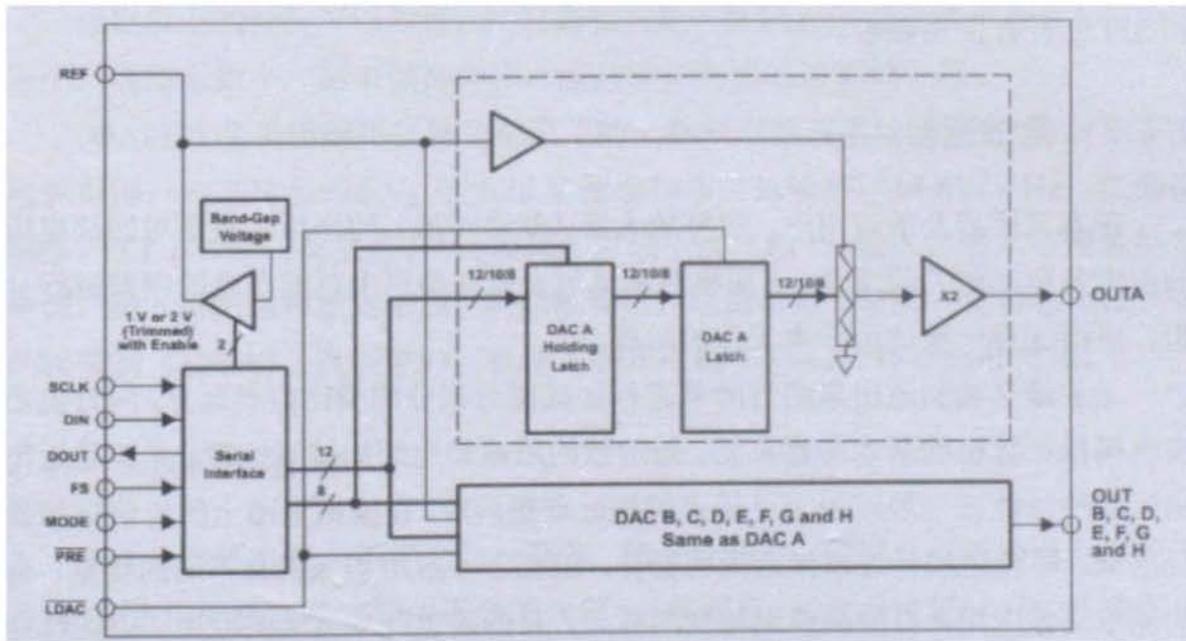


图 2.17 TLV5630 功能框图

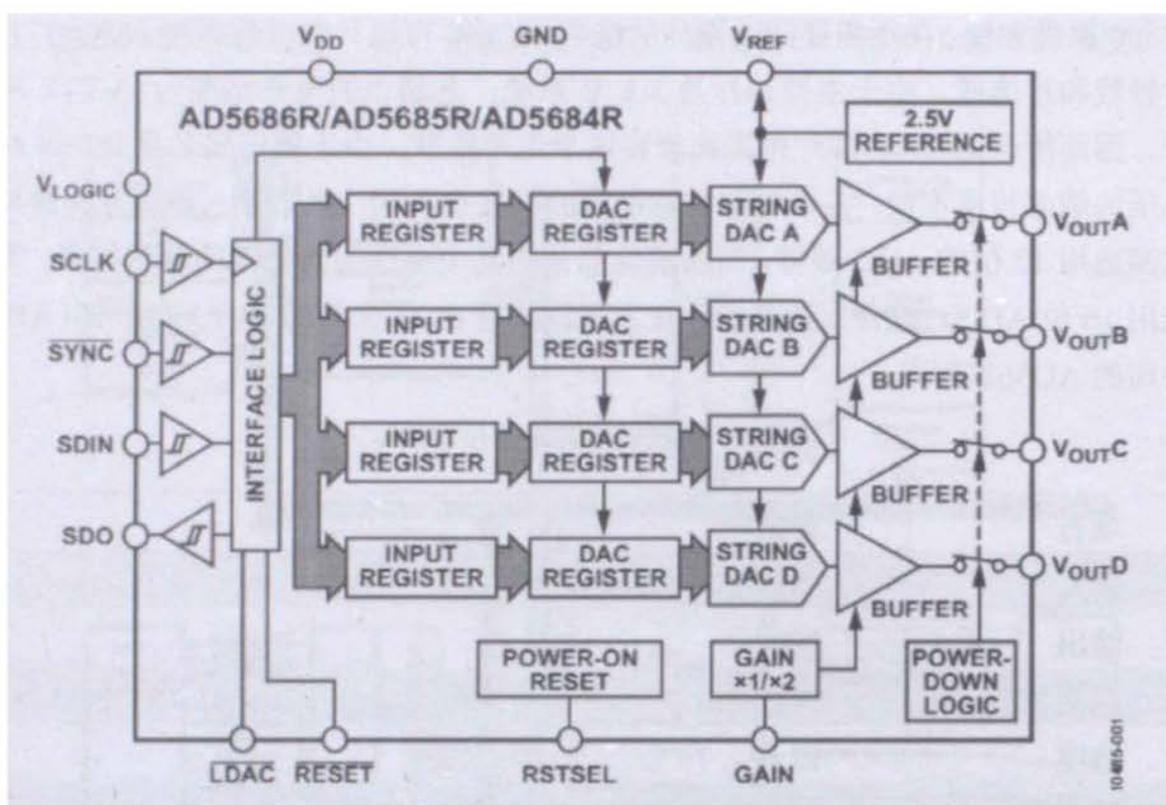


图 2.18 AD5685R 功能框图

AD5685R (图 2.18) 是 Analog Devices 公司生产的高精度、高分辨 DAC, 内置低漂移 $2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 的 2.5 V 基准电压源。在 16 位分辨的情况下, 其相对精度也可达到 $\pm 2 \text{ LSB}$ 。内置的 2.5 V 基准电压可以工作于单倍增益或 2 倍增益状态, 2 倍增益即可视为 5 V 基准, 这与需求相符, 可以减少电路板布线的工作量。该款芯片的分辨率为 16 位, 控制 6500 V 高压调节时, 最小分度达到 0.1 V 。三线制 SPI 亦符合使用要求。

2.4.3 运放选型

在本文所涉及的应用中, 运算放大器 (简称运放) 的作用主要是对回读电压的放大及驱动能力的增强。下面将对运算放大器在使用中可能产生的误差进行分析, 进而选择一款适用于本工作的运放。

运放最早被制造出来的目的是进行加减微积分的类比数学运算, 同时也是实现模拟计算机的基本构建单元。但运放的用途却远超加减等运算, 尤其是近年来运放的性能在一般应用上已越来越接近理想运放, 在模拟电路上的价值更加显现出来。尽管运放已逐渐接近理想器件, 但在各个应用领域仍有不同的侧重, 有的侧重高频应用, 有的侧重无畸变的放大, 有的侧重低频直流的应用。因此选择合适的运放在设计研发过程中也是十分关键的一环。

运放的误差来源主要有如下几部分 (2.11):

$$e_{id} = V_{OS} + I_{B+}R_{S+} - I_{B-}R_{S-} + e_n + \frac{e_{icm}}{CMRR} + \frac{\delta V_S}{PSRR} \quad (2.11)$$

V_{OS} : 输入失调电压。由于输入极不匹配, 实际运放在输入为零的情况下, 会有一些的输出值。为了使运放输出电压等于零, 需在输入端加一定的电压, 这个电压就是输入失调电压。输入失调电压会随着温度变化, 因此, 与其相应的温漂系数也是重要的参数之一。

I_{B+} , I_{B-} : 同相、反相端输入偏置电流。在理想运放中, 这两个值是为零(虚断)的。在实际运放中, 由于运放的输入级一般为三极管或者场效应管, 当有电压加载时, 总会有一个偏置电流, 且因为输入晶体管很难匹配, 同相、反相偏置电流是不相同的。通常, 场效应管作为输入级的运放时, 该组偏置电流值会小很多, 可以做到皮安量级。

e_n : 等效输入噪声。这一项中包含了运放的输入电压噪声、运放的输入电流噪声和设置放大倍数的电阻热噪声。

$e_{icm}/CMRR$: 输入端的同模电压除以共模抑制比。理想运放对差模信号的放大倍数是无穷大, 对共模信号的放大倍数是零, 但实际运放并不能做到这一点, 因此加在输入端的共模信号也会被放大, 从而影响最终的输出值。

$\delta V_S/PSRR$: 电源抑制比。输入失调电压不仅会随着温度改变而发生变化, 电源的不稳定也会引起它的变化。电源抑制比越大, 电源的变化产生的影响就越小。电源抑制比会随着频率的增加急剧下降, 若能以线性电源作为运放的供电最佳。

根据以上的分析可以知道, 我们需要的是一款输入偏置电流小, 输入失调电压小, 温漂系数小, 高电源抑制比, 高共模抑制比的运算放大器。

OPA2171 是美国德州仪器公司出品的一款单电源双运放, 其特性参数如下: 电源范围: +2.7 V 至+36 V, ± 1.35 V 至 ± 18 V; 低噪声: 14 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$; 低偏移漂移: 0.3 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (典型值); 已过滤的射频干扰 (RFI) 输入, 输入范围包括负电源, 输入范围运行至正电源, 轨至轨输出, 增益带宽 3 MHz, 低静态电流, 高共模抑制 (120 dB (典型值)), 低输入偏压电流 (8pA), 行业标准封装。

2.4.4 采样电阻

电压反馈是电源必不可少的一部分, 通过反馈值, 使用者可以知道电源的工作状态, 进而分析实验过程中遇到的问题。一般而言, 在选择电阻时只关注精度、温漂等参数。在本工作中, 考虑到使用的电源板上的电压多数为 400 V 以上的高压, 使用普通的 1206 封装的贴片电阻可能会有爬电影响, 即绝缘强度不够, 这

种情况下电源板相对分压电阻阻值不可忽略,进而产生回读电压测量不准的情况。因而选用了耐压更高,体积更大的晶圆电阻,其更高的精度也在一定程度上降低了电压回读的误差。

2.4.5 MOSFET 选型

金属氧化物半导体场效应管(MOSFET)按沟道类型可分为 P 沟道和 N 沟道两种,根据导通类型不同又可以分为增强型和耗尽型,本工作中使用的是增强型 N 沟道场效应管。在脉冲电源中, MOSFET 的作用是充当开关使用,其导通速度直接影响着脉冲的建立时间,导通越快表现为前沿越陡。MOS 管的耐压是另一个重要指标,由于本工作中设计的脉冲电源输出脉冲幅度为 800 V,因此 MOS 管的耐压必须高于 800 V,考虑到安全余量,选择耐压为 1000 V 的 MOS 管较为合适。

MTP3N100E 是一款高耐压的 MOS 管,其设计应用的主要场合即为高压快速开关。此种 MOS 管的耐压值为 1000 V,导通电阻 4 欧姆,栅极最大驱动电压达 20 V。在源极漏极压差 400 V、电流 3 A、栅极电压 10 V、驱动电阻 9.1 Ω 的情况下,开通时间典型值仅为 19 ns。从该器件的性能参数上看,可以胜任脉冲电源的应用。

2.5 LabVIEW 上位机程序介绍,

LabVIEW(Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench)^[19]是一种用图标代替文本行创建应用程序的图形化编程语言。传统文本编程语言根据语句和指令的先后顺序决定程序执行顺序,而 LabVIEW 采用数据流编程方式,程序框图中节点之间的数据流向决定了 VI(Virtual Instrument)及函数的执行顺序。

LabVIEW 提供了很多外观与传统仪器(如示波器、万用表)类似的控件,可用来方便地创建用户界面。用户界面在 LabVIEW 中被称为前面板。前面板创建完毕后,便可使用图形化的函数添加源代码来控制前面板上的对象。

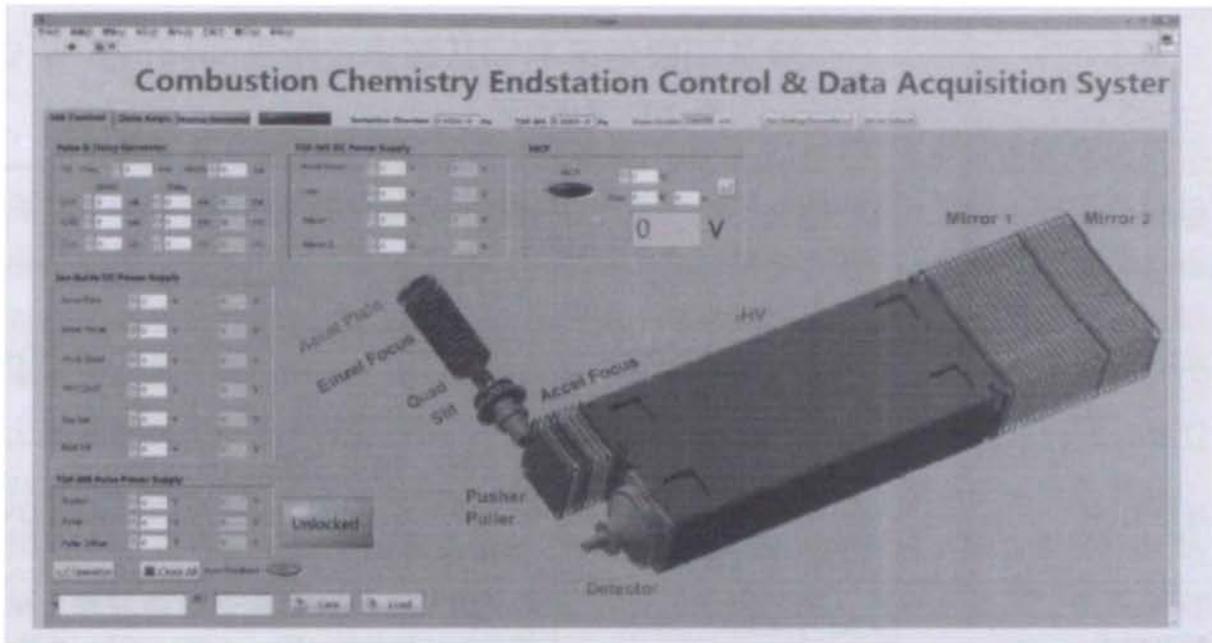


图 2.19 LabView 质谱电压控制界面

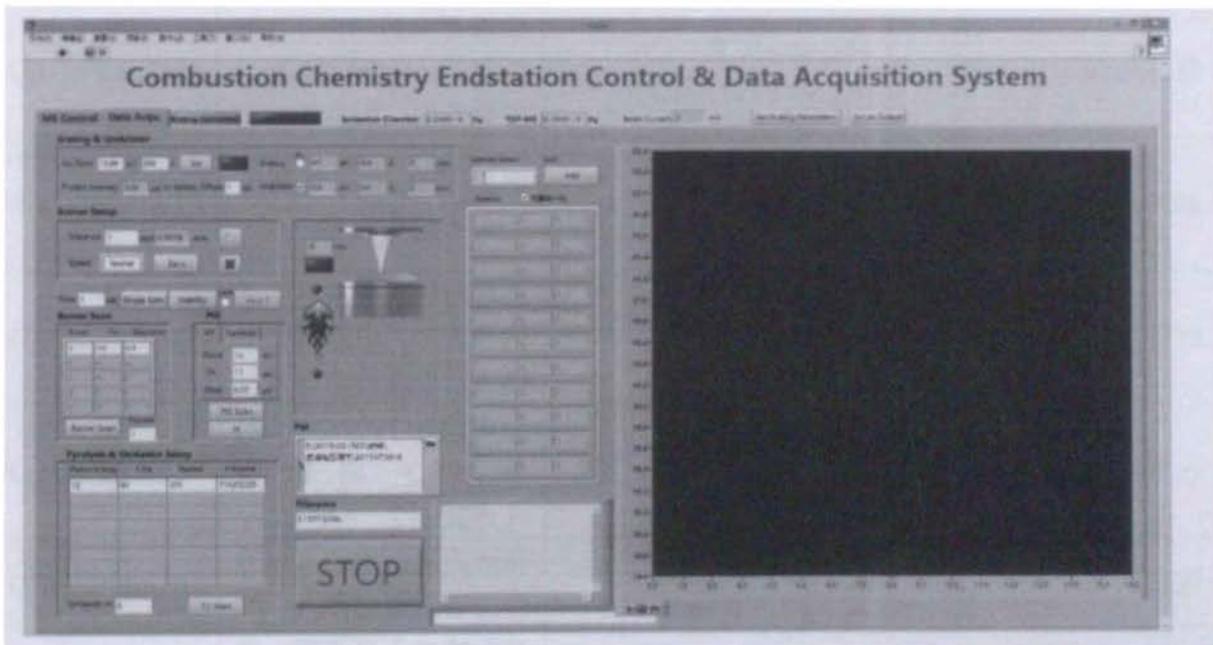


图 2.20 LabView 光束线控制及实验操作界面

与本文中设计电源配套使用的上位机程序使用 LabVIEW 编写，实现了对质谱电源及时序系统的控制（图 2.19），同时在充分考虑了各种实验模式的需求后，增加了对燃烧、热解、氧化等实验流程的自动化控制以及与光束线的联动（图 2.20），极大简化了实验操作，降低了在实验过程中因认为操作失误造成数据出错的几率。上位机与质谱电源的通讯使用了 RS232 电平标准，具体操作的通讯协议如表 2.3 中所列。

表 2.3 通讯协议

序号	操作	指令格式	描述	响应
1	设定 T0 频率	#1yyyyyyy<CR> (e.g.:#100020000<CR> or #120000<CR>)	设定 T0 频率, 命令执行后停止所有时序进入待机状态 范围: 1K~1MHz	*SUCCEDED<CR>
2	延迟粗调	#2xyyyyy<CR> (e.g.:#2200100<CR> or #22100<CR>)	第 x 路与 T0 之间的延迟, 步长 20ns, 最大值小于 T0 周期	*SUCCEDED<CR>
3	延迟细调	#3xyyy<CR> (e.g.:#32020<CR>)	设置第 x 路与 T0 之间的延迟, 步长约 150ps 设置范围: 0~200	*SUCCEDED<CR>
4	脉冲电源电压设置	#4xyyy.y<CR> (e.g.:#41750.5<CR>)	设置正高压 (x=1) 与负高压 (x=2) 的值 设置范围: 0~800	*SUCCEDED<CR>
5	脉冲电源电压回读	#5FB<CR>	回读正高压与负高压当前实测电压值	*Ayyy.yByyy.y<CR> (e.g.:*A500.5B400.4<CR>)
6	时序启动	#6ST<CR>	启动时序, 可与第一条指令连用, 在设定频率结束后立即开启时序	*SUCCEDED<CR>
7	设置脉宽	#7xyyyyy<CR> (e.g.:#73020<CR>)	分别设置 T0 (x=1) 及第 1,2,3 路脉宽 (x=2,3,4)	*SUCCEDED<CR>
8	连接状态查询	#<CR>	将政府高压降至零, 并停止各通道时序	*SUCCEDED<CR>
9	关机	#9SD<CR>	将各路电压降至零, 并停止各通道时序	*SUCCEDED<CR>
10	设定导入器电压	#40hxyyyyy<CR> (e.g.:#40h2150<CR>)	将第 x 路电源电压设为 yyy 伏特 (x=1,2,3,4,5,6,7,8)	*SUCCEDED<CR>
11	设定加速极、反射镜 1 电压	#41hxyyyyyy<CR>	设定加速极和反射镜 1 电压 (x=1 为加速极, x=2 为反射镜 1)	*SUCCEDED<CR>
12	设定质谱飞行管电压	#42hxyyyyyy<CR>	设定质谱飞行管反射镜探测器电压 (x=1 飞行管电压, x=2 探测器电压 x=3 反射镜 2 电压)	*SUCCEDED<CR>

2.6 飞行时间质谱仪电源及时序系统研制总结

本章重点介绍了一套自主设计和建造的用于飞行时间质谱仪的集成化电源系统。该系统使用了模块高压电源与数字控制相结合的方案，集成了时序系统和脉冲电源系统，实现了质谱电源的小型化、集成化和智能化。高压电源部分，通过选用适当的控制芯片，实现了稳定的输出和电压回读；脉冲电源具有脉宽、频率可调，正负脉冲同步输出，前沿时间及前沿抖动短等特性，其性能已达到了优于国际同类产品的水平，并在此基础上降低了成本；时序系统充分利用了 MCU 特有的功能，实现了最小分辨为 150 ps 的 4 路脉冲延迟发生器。在本章的最后，简要介绍了与电源系统配套使用的上位机 LabVIEW 控制软件，可以对燃烧、热解、氧化等多种实验工作的进行，通过程序的流程控制以及保护措施，实现了对质谱电源方便、安全的控制。

参考文献

- [1] DODONOV A, KOZLOVSKI V, SOULIMENKOV I, et al. High-resolution electrospray ionization orthogonal-injection time-of-flight mass spectrometer [J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 6(6): 481-490.
- [2] INSTRUMENTS T. TMS320F28035 piccolo microcontrollers [J]. Data Sheet, 2012,
- [3] BAKER R, POCHA M. Nanosecond switching using power MOSFETs [J]. *Rev Sci Instrum*, 1990, 61(8): 2211-2213.
- [4] USHA R, PRASADARAO T A. Fabrication of high-voltage square pulse generators for electrooptic kerr relaxation studies [J]. *Rev Sci Instrum*, 1994, 65(10): 3282-3285.
- [5] SANDERS J M, KUTHI A, GUNDERSEN M. Optimization and implementation of a solid state high voltage pulse generator that produces fast rising nanosecond pulses [J]. *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, 2011, 18(4): 1228-1235.
- [6] JUNG K W, CHOI S S, JUNG K H. An electron-impact ionization time-of-flight mass-spectrometer using a simple high-voltage square pulse-generator [J]. *Rev Sci Instrum*, 1991, 62(9): 2125-2130.
- [7] MURRAY A, HAMMOND P. Delay generators for time of flight experiments [J]. *Measurement Science and Technology*, 1999, 10(3): 225.
- [8] CHEN B X, IEEE. Isolated Half-Bridge Gate Driver with Integrated High-Side Supply [M]. 2008 Ieee Power Electronics Specialists Conference, Vols 1-10. New York; Ieee. 2008: 3615-3618.
- [9] BROWN J. Power MOSFET Basics: Understanding Gate Charge and Using It To Assess Switching Performance [J]. Vishay Siliconix, AN608, 2004,
- [10] MERELLO A, RUGGINENTI A, GRASSO M. Using Monolithic high voltage gate drivers [J]. International Rectifier, USA, 2004,
- [11] GRANT D A, GOWAR J. Power MOSFETs: theory and applications [M]. Wiley-Interscience, 1989.
- [12] DUNN J. Matching MOSFET drivers to MOSFETs [J]. Microchip Technology Inc, 2004, 4-5.
- [13] BARKHORDARIAN V. Power MOSFET basics [J]. *Powerconversion and Intelligent Motion-English Edition*, 1996, 22(6)
- [14] DODGE J. Power MOSFET tutorial [J]. application note APT, 2006, 403
- [15] BALOGH L. Design and application guide for high speed MOSFET gate drive circuits, F, 2001 [C]. Texas Instruments/Unitrode Corporation, Power Supply Design Seminar, SEM.

- [16] DIERBERGER K. Gate drive design for large die MOSFETs; proceedings of the PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL POWER CONVERSION CONFERENCE, F, 1993 [C]. INTERTEC INTERNATIONAL, INC.
- [17] VS POWER P S T, MODE P-D. 8-CHANNEL, 12-/10-/8-BIT, 2.7-V TO 5.5-V LOW POWER DIGITAL-TO-ANALOG CONVERTERS WITH POWER DOWN AND INTERNAL REFERENCE [J]. Interface, 12: 8.
- [18] O'REILLY P, EL-KHOURY C. Modern DACs and DAC buffers improve system performance, simplify design [J]. Analog Dialogue, 2012, 46
- [19] MANUAL L U. National Instruments [J]. Austin, TX, 1998,

第3章 HUSY 沸石催化剂预处理温度对聚丙烯催化热解的影响

3.1 引言

城市固体废弃物 (MSW) 的管理是当今众多国家面临的重大挑战。新兴经济的崛起,城市的快速发展以及人口的不断增长,对本就难以承重的城市固体废弃物管理系统施加了更大的压力。据世界银行组织估算,2010年,全世界城市固体废弃物接近13亿吨,这个数字在2025年将达到22亿吨^[1]。塑料作为石油化工的重要产物,自出现以来就因其低廉的价格,优良的性能,以及轻便、寿命长等特性,得到了广泛、大量的应用,城市生活对塑料制品的高度依赖性以及塑料本身稳定的化学性质,使得近年来产生了大量的塑料废弃物。根据世界银行组织提供的数据^[1],塑料废弃物在全球城市固体废弃物的占比约为8-12%。2012年,国内城市产生的塑料固体废弃物约为2000万吨;2010年,欧盟城市产生的塑料废弃物约为2470万吨;在美国,近些年城市产生的塑料废弃物年均均为3000万吨左右。在这些庞大的数字背后,对环境的破坏、对人类健康的危害更是无可估量的。

在常见的塑料制品中,以聚丙烯为原料制成的产品具有较高的耐冲击性,耐高温,无毒无害,且抗多种有机溶剂和酸碱腐蚀,这些优势使得聚丙烯发展成为一种较为常见的塑料制品。在美国,大约14%的塑料制品的原料都是聚丙烯,这些生活用品包括塑料袋、电脑配件、汽车零部件、管材以及收纳盒等^[2]。然而,低廉的价格在一定程度上也促使大多数聚丙烯塑料产品使用寿命极短,在短时间内即转化为塑料废弃物。

通常来讲,塑料固体废弃物的处理方式包括填埋、焚烧、生物降解以及回收利用等^[3]。鉴于塑料制品难以降解的特性,填埋并不能从本质上解决环境污染问题。焚烧是将塑料废弃物中蕴藏的化学能转化为热能,这种方式虽然可以较好的处理废弃物,但在焚烧过程中会产生大量的废气,造成二次污染。回收可以较好的处理塑料废弃物,通常回收的塑料废弃物会与新的原料混合制成新的产品,是一种较为经济合理的处理方式,但这样处理并不能减少环境中的塑料污染物,并且不能对所有的塑料废弃物都适用。催化热解可以从聚合物中获取有用的化学品^[4-7]或者燃料^[5,8-17],是一种经济有效的处理塑料废弃物的方法,受到诸多研究人员的重视^[5,18-23]。探究聚丙烯的催化热解过程,对于获取所需的产物,以及催化剂的制备都有重要的意义。在本章中,主要针对沸石催化剂的预处理温度对聚丙烯

烯催化热解的影响开展详尽的实验研究。

聚丙烯的催化热解过程较为复杂,包含多种物理变化和化学反应过程。通常来讲,聚丙烯催化热解为非均相过程,聚丙烯颗粒首先熔化为液态,增加与催化剂的接触面积,继而在催化剂的作用下发生热解反应。这一过程中,物理变化速度快,色谱等传统手段无法精确捕捉反应过程中产物的变化,在这方面质谱仪器显示出巨大的优势,结合单光子电离技术,可以大大减少产物碎片的干扰,为实验结果分析提供良好的环境。分子筛催化热裂解的机理众说纷纭,由于其活性中间体为碳正离子,且存在于催化剂表面,不能如气相反应通过超声分子束取样后进入质谱进行探测。同时,聚合物热解产物包含大量的长链烷烃及大质量芳烃,极易污染质谱,因此,实验中采用了滤片与毛细管取样的组合,一方面可以实时在线采样反应产物,另一方面保证仪器可以长时间正常运转。

对于沸石分子筛而言,使用前的热处理是必要的步骤。前人针对煅烧对沸石催化性能的影响做出过一系列的工作^[24-29]。一方面,适当温度的热处理可以促使沸石孔道内吸附的杂质气体,以及模板剂脱出,增加孔容,使孔道内的酸性位点充分暴露,增加催化的活性;另一方面,在焙烧过程中,沸石晶体会发生骨架脱铝、孔道坍塌等变化,这些变化将导致沸石晶体晶胞尺寸的变化以及结构的重整等,将大大影响催化效果。因此,不同温度下焙烧沸石,将对其催化活性以及产物选择性等方面产生影响。在本章中,选用沸石分子筛的典型代表——超稳 Y 型沸石分子筛(HUSY)催化剂为研究对象,研究了不同的预处理温度对催化剂催化裂解聚丙烯的影响。

3.2 常压热解-单光子电离质谱平台

研究聚合物热解以及催化热解常用的实验手段包括热重分析、气相色谱及色质联用^[21,30-37]等。其中,热重分析可以给出表现的热失重曲线,进而获得热解体系活化能方面的信息;色谱方法可以较为准确的确定产物的类型及种类,并且可以进行定量分析。尽管这两类实验手段十分强大,前人也基于这两种方法完成了大量的工作,但其缺点也十分明显:热重分析方法缺少对产物类型的鉴定,热重结合红外光谱方法虽然可以一定程度上解决这个问题,但也仅限于对官能团的鉴别,无法确定产物种类;色谱方法难以快速实现实时在线分析,实验流程复杂,且耗时长。本文中所使用的常压热解-单光子电离质谱实验平台^[38-40]为解决传统实验方法中遇到的问题进行了针对性的设计,可以基本弥补传统实验手段的不足。

常压热解-单光子电离质谱实验平台的热解炉采用了自行研制的管式热解炉,配合使用商业化控温仪可以实现程序升温、固定温度等功能;取样方面采用了毛

细管取样；电离源为真空紫外放电灯，其光子能量适当，可以很好地满足实验需求；分析手段为自制的飞行时间质谱仪，分辨率约为 1400，为实验结果分析提供了优越的条件且实现了实时在线分析。本文中的实验主体均是在常压热解光电离质谱上完成的，接下来将针对实验装置的各个部分做详细的介绍。

3.2.1 管式热解炉

管式裂解炉^[41,42]作为一种传统的固体热解装置，具有进样量大，温度范围宽，操作方便以及成本低等优势。该热解炉包括进样系统、炉体、载气系统、过滤装置、传输管线、毛细管连接装置以及铝型材支架，如图 3.1 所示。炉体由耐高温的 310S 不锈钢制成，内部由保温层、铁铬铝加热丝、氮化硼套管、石英管组成。置于加热丝附近的 K 型热电偶用于反馈炉子加热区温度，控温仪（BCHYXMT-420，北京市朝阳区自动化仪表厂）根据设定，调控热解实验的温度。过滤器中装配孔径 1.2 μm 的玻璃纤维滤片（英国 whatman 公司）滤掉颗粒物，防止堵塞传输线内的取样用石英毛细管（内径 100 μm ，长度 18 cm，郑州英诺生物科技有限公司）。

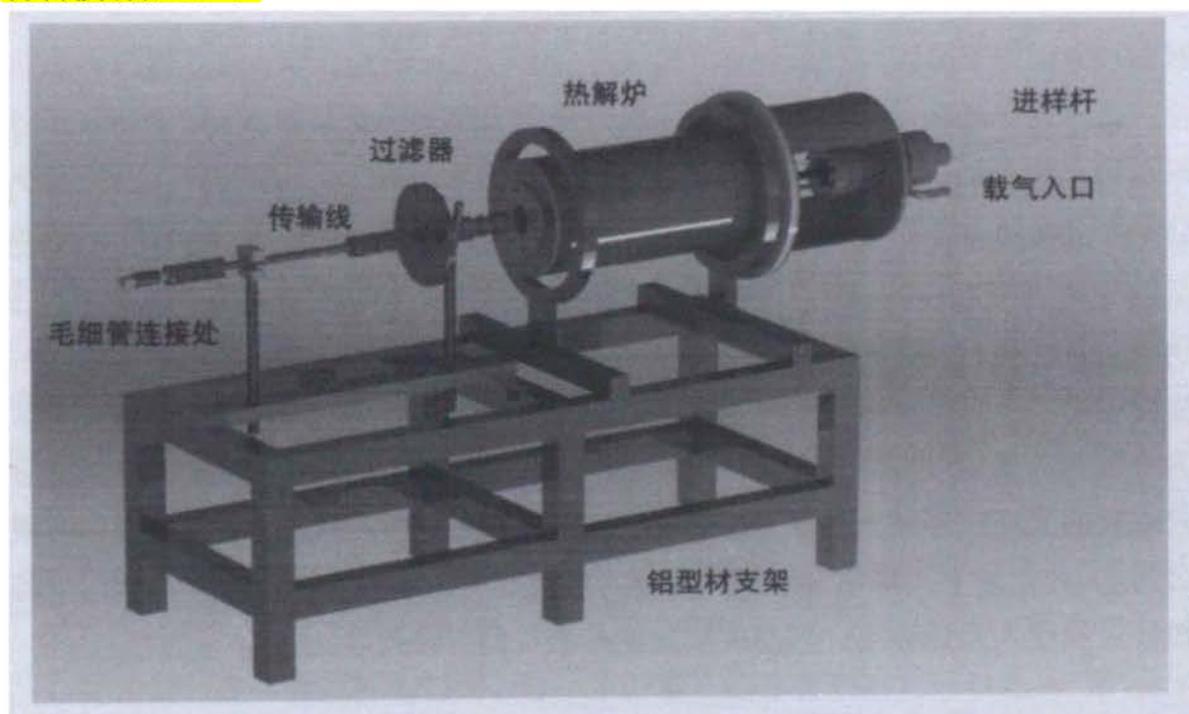


图 3.1 管式裂解炉 3D 结构图

3.2.2 单光子电离反射式飞行时间质谱

图 3.2 给出了本工作中使用的实验装置示意图。样品置于进样舟内，放入热解炉进行热解反应，热解产物在载气的带动下，经滤片过滤，进入到被加热至 250 $^{\circ}\text{C}$ 的毛细管传输线，经毛细管取样，在电离区由氮气放电灯电离，再经过离

子导入区调整,最终进入采用了垂直引入技术的反射式飞行时间质谱仪进行检测。实验中共使用两根热电偶,其中一根位于炉子加热丝附近,用于反馈热解炉温度给控温仪,另外一根 K 型热电偶紧邻进样舟的外壁,与进样舟中心距离约为 5 mm,由于放置进样舟处的温度较为平缓,温度梯度很小,因此可以认为这根热电偶测得的温度即为进样舟内样品所处环境的温度,将这根热电偶命名为 2 号热电偶。这里 2 号热电偶测得的温度在后续的实验结果分析中将是一个关键的参数。

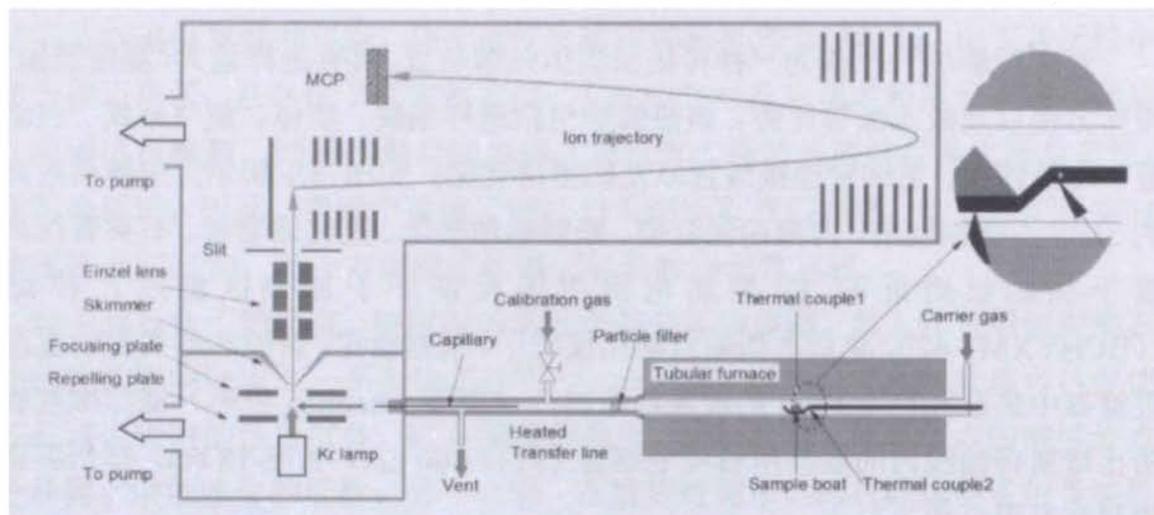


图 3.2 常压热解-单光子电离反射式飞行时间质谱平台结构示意图

本工作中使用了贺利氏公司的直流真空紫外放电灯作为电离源,放置在垂直于进样毛细管的方向,其外形和特征波长如图 3.3 中所示,为 124 nm (10 eV) 和 117 nm (10.6 eV),使用 MgF_2 作为窗片材料。放电灯产生的真空紫外光虽然能量不可调,但已可以电离绝大多数聚丙烯的裂解产物,可以满足热解实验的需求。由于窗片污染、灯自身寿命等问题,放电灯发出的光会减弱,为了校正质谱信号,实验前后,我们在传输线毛细管前端处,通入定量的乙烯来标定光强的变化,认为光强与乙烯信号成线性关系。具体操作为,在质谱信号采集完成后,自毛细管前端处的支路位置通入浓度为 2.9% 的乙烯(纯度 99.999%,南京特种气体有限公司),并记录下质谱信号的积分面积,最后在处理实验数据时,以乙烯信号的积分面积作为光强标志,对热解实验信号进行归一化处理。

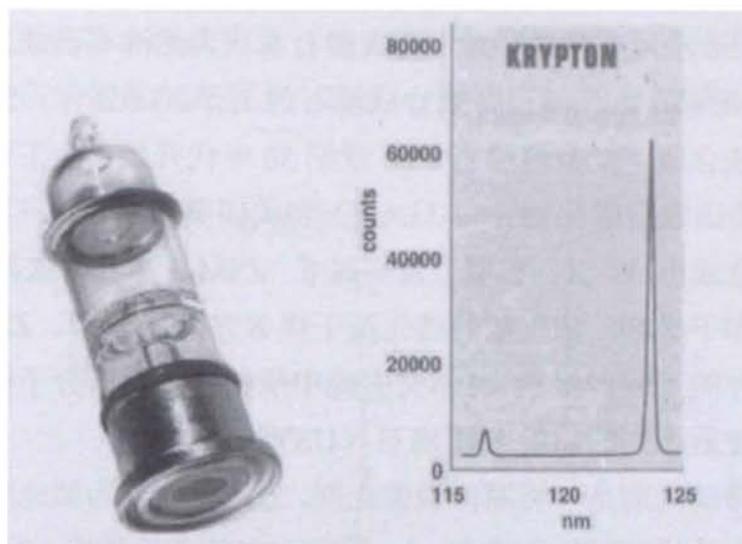


图 3.3 氪气直流放电灯图样及其特征波长

3.2.3 常压热解实验模式

为了从多个角度研究催化剂与 PP 相互作用的规律，设计了多种热解实验模式，具体分为以下三种：定温热解获取所有组分的总量；定温热解获取产物随时间变化趋势；程序升温热解获取产物随温度变化趋势。其中第一种，定温热解获取所有产物总量，可以获得与色谱实验相似的实验结果，优势在于质谱实时在线检测，更有效、准确地分析实验产物的构成。采集产物随时间及温度变化的趋势更体现了质谱快速实时在线分析的优势，可以获得产物的起始生成时间，分析催化剂在 PP 的催化热解过程中，裂解活化能的降低程度，从而更直接地反映催化剂对裂解的影响，评价催化剂的效果。程序升温热解实验与热重分析的实验模式相似，设置一定的升温速率，随着反应区温度的升高，热解反应按活化能由低到高次序发生，在升温热解过程中，用质谱仪实时探测产物的生成，这样即可以获得与活化能相关的信息，这一点也是色谱等检测手段无法达到的。

3.3 沸石分子筛催化剂

分子筛，是一类具有均匀的、分子水平微孔的多孔材料，可以起到“筛”分子的作用，包括碳、玻璃、磷铝酸盐和沸石等多种多孔材料，其中最主要的代表是沸石，因此沸石和分子筛两个名词经常被混用。

最早发现沸石的是瑞典矿物学家 Cronstedt^[43]，他发现有一类天然硅铝酸盐矿物在灼烧时会产生泡沸现象，因此称之为沸石。如今，沸石已广泛用于气体液体的干燥和分离、硬水软化、污水处理、土壤改良等方面，工业上亦用精选过或经过处理的天然沸石作为催化剂或催化剂载体。但由于天然沸石的性能等因素制

约,无法满足工业应用上需求,人工合成沸石替代天然沸石已成为生产中的迫切需求。自 19 世纪起,人们就已开始合成沸石的工作,1862 年,St. Claire-Deville 首次用水热方法合成了插晶菱沸石。20 世纪 30 年代开始,人工合成沸石开始大量的出现。以美国联合碳化物公司(UCC)和美国莫比尔石油(Mobil Oil)为代表,分别成功合成出 A、X、Y 型以及高硅 β 、ZSM-5 沸石,这其中 A 型沸石主要用做吸附剂和干燥剂,如气液的纯化及干燥等方面,Y 型、ZSM 系列沸石则大量应用于当今的工业催化领域。本文实验中所使用的沸石分子筛催化剂就是经由水蒸气热处理后得到的超稳 Y 型沸石(USY)。

沸石分子筛催化剂是一类固体酸催化剂,之所以能成为如此广泛使用的工业催化剂,主要由于其如下几个特点:1、具有一定的骨架结构;2、具有很高的比表面,吸附容量很高;3、骨架周围存在很多活性酸位点,并且酸位点的数量和强度均可以修饰及控制;4、微孔孔壁上由骨架原子形成很强的静电场,可以预活化进入其中的反应物分子;5、孔径大小接近分子尺寸,可以进行分子筛选及选择性吸附与催化转化;6、具有很高的热稳定性、水热稳定性,能在较苛刻的环境下使用。

3.3.1 沸石分子筛催化剂基本作用方式

沸石催化剂中的有效活性位点通常为酸性位点,不同强度和数量的酸性位点,结合不同的孔道、孔径等结构,可以达到不同的催化活性以及对产物不同的选择性。Haag^[44]于 1984 年提出了沸石中酸性位点与烷烃相互作用的机理,数十年来,众多研究人员对沸石分子筛的酸性酸性、酸量以及孔道在催化反应中的作用作了深入的研究^[45-47]。

对于特定类型的沸石,通过掺杂不同的金属离子可以控制其酸性位点的强弱和数量,并且可以形成金属-酸的双功能催化剂;通过水蒸气环境加热或者直接加热可以改变沸石的结构,如孔径,并且在一定程度上改变酸的数量和强度。目前应用广泛的酸碱理论主要有四种^[48]:酸碱电离理论,酸碱质子理论,酸碱电子理论和软硬酸碱理论。其中适用于固体酸碱分析的理论是酸碱质子理论和酸碱电子理论。酸碱质子理论由 Brönsted 提出^[49-51],该理论认为凡是能提供质子的物质称为酸(B 酸);凡是能接受质子的物质都称之为碱(B 碱)。酸碱电子理论是 Lewis^[52]提出的,该理论认为能接受电子对的物质为酸(L 酸);能提供电子对的物质为碱(L 碱)。B 酸 L 酸以及与其共轭的碱是在固体酸催化反应中最常用的概念。

沸石中有催化效果的酸性位点的产生机制可以描述如下。硅酸铝中,硅和铝都是四配位,他们分别与四个阳离子配位,形成四面体结构,但由于 Al^{3+} 形成的

四面体缺少一个正电荷，因此需要一个 H^+ 来平衡负电荷，此种情况下，氢离子作为 B 酸中心存在于催化剂表面上，Thomas 提出^[49-51]的 B 酸结构如图 3.4 中所示：

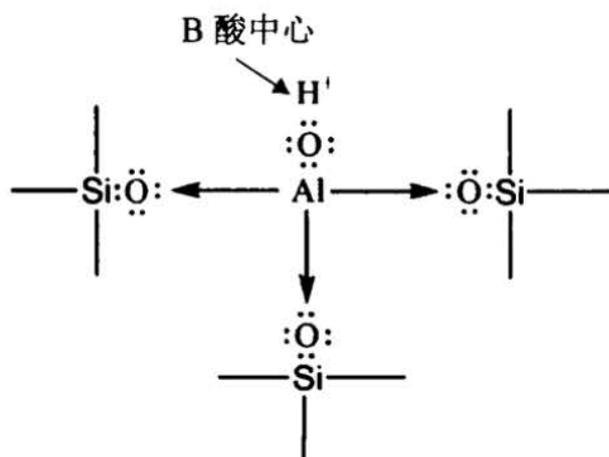


图 3.4 沸石中形成 B 酸中心的结构

当 B 酸中心的 OH 与相邻的 OH 共同脱掉一个水分子时候，即形成图 3.5 中所示的 L 酸中心。从这一转变中可以看出，B 酸和 L 酸之间是可以相互转化的。当在较高温度对沸石进行焙烧时，就会发生脱水作用，一部分 B 型酸会向 L 型酸进行转化；如果降低温度，并在含水的氛围中，又会发生 L 型酸向 B 型酸转化的逆过程。

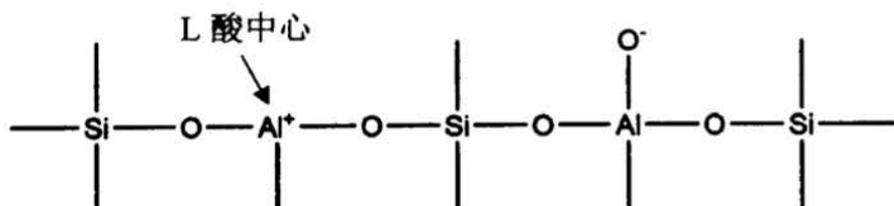


图 3.5 沸石中形成 L 酸中心结构

在沸石中酸性位点的作用下，烃类会首先生成碳正离子，沸石催化裂解的过程主要就是以碳正离子机理进行的。催化产生的活性中间体为碳正离子。烃类分子首先与催化剂表面的酸中心生成碳正离子，再继续发生裂解、异构化、烷基化、歧化、水合和脱水等反应。沸石催化剂表面酸位与反应物分子作用后，可按下列三种反应机理形成碳正离子。

1、由不饱和烃和质子加成形成碳正离子（图 3.6）

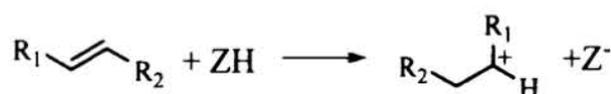


图 3.6 由不饱和烃生成碳正离子

2、由饱和烃和质子加形成碳正离子 (图 3.7)

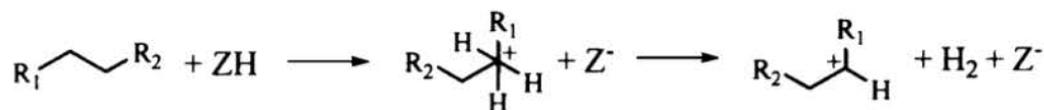


图 3.7 由饱和烃生成碳正离子

3、沸石上的非质子酸位使电中性的反应物分子脱去一个负氢离子形成碳正离子 (图 3.8)。



图 3.8 饱和烃与非质子酸作用生成碳正离子

机理 3 的另一种情况是吸附在沸石孔内的 R^+ 与反应物分子发生双分子脱氢负反应 (图 3.9)。



图 3.9 双分子脱氢反应生成碳正离子

上述各种机理形成的碳正离子不稳定, 易发生 C—C 断键。烃类在沸石催化剂上的裂解反应就是按这样的机理进行。

3.3.2 Y 型分子筛催化剂与其衍生催化剂

催化裂化使用的催化剂均为酸催化剂, 它的发展可分为三个阶段。1936 年开始采用天然粘土催化剂, 它的催化性能较差。40 年代后, 使用了无定形硅铝类催化剂 (又称硅铝胶 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), 它较前者有了较大改进, 如抗硫性能、机械性能较好, 生产汽油的辛烷值较高, 但催化剂结焦率较高。60 年代沸石分子筛催化剂被用到该过程中, 催化性能有了很大的提高。

不同类型的沸石分子筛催化剂在工业上的应用也不尽相同。不同的沸石分子筛酸性位点的位置、强度、酸量都不相同, 孔道类型也有很大差异。如碱镁沸石, 其晶胞中有十元环也有八元环, 而几乎 3/4 的酸都位于八元环孔道内, 这样, 那些尺寸大于八元环直径的分子就没法接近酸位, 无法进行有效反应。有研究人员

针对不同类型的催化剂与各种聚合的作用做了较为详尽的研究^[21, 53, 54], 结果发现, 热解结果与聚合物的单体结构, 交联方式以及催化剂的孔道结构, 孔径等均有密切的关系。

Y 型沸石具有与 X 型沸石相同的晶体结构, 为八面沸石, 结构单元为 α 笼和 β 笼, β 笼按金刚石晶体样式排列, 此时将围成一个二十六面体笼, 称为八面沸石笼或超笼, 其直径为 1.8 nm, 是八面沸石的主要孔笼。八面沸石的晶体结构如图 3.10 所示, 这里面的十二元环是主要窗口, 其孔径大约为 0.74 nm。Y 型沸石与 X 型沸石的差异为硅铝比不同, 通常 Si/Al 比大于 1.5 的称之为 Y 型沸石, Si/Al 比小于 1.5 的称为 X 型沸石。Y 型沸石的理想晶胞组成为 $Na_{56}[Al_{56}Si_{136}O_{384}] \cdot 216H_2O$ 。

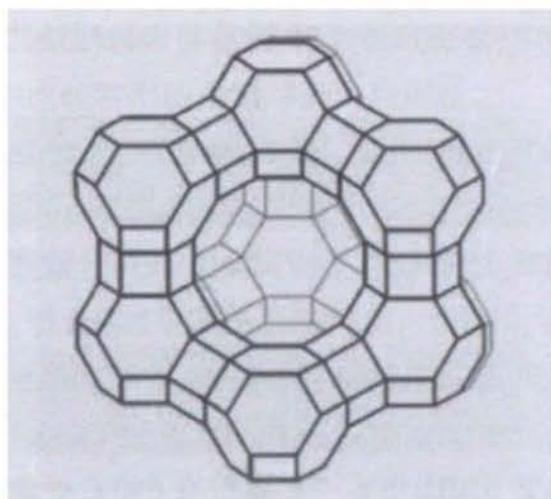


图 3.10 Y 型分子筛单元结构

本实文中所使用的沸石分子筛催化剂为 HUSY 沸石分子筛, 由基本的 Y 型^[55]沸石分子筛处理加工而得。Y 型沸石依据不同的处理改性方式, 有着不同的功能和特性^[56]。USY(ultra stabilized Y zeolite)分子筛是通过水热脱制方法制备得到的骨架结构超稳定化的 Y 型分子筛。超稳 Y 型沸石分子筛具有更高的热稳定性和水热稳定性, 为工业上常用的催化剂之一。催化剂购买自天津南开催化剂厂, 硅铝比约为 5.2。

3.4 样品制备方案与方法

本工作中使用的样品包括 HUSY 沸石和纯聚丙烯粉末 (全同立构型, 分析纯, $\rho=0.91 \text{ g/cm}^3$, 软化温度为 $161 \text{ }^\circ\text{C}$, 粒径 $< 180 \mu\text{m}$, 上海阳励机电有限公司), 制备和准备工作包括对沸石的预处理以及制作沸石与聚丙烯的混合样品。HUSY 沸石分子筛的预处理方式共 5 种, 后续的实验针对这 5 种不同方式处理过的沸石

进行了表征,并研究了它们在聚丙烯催化裂解过程中的催化效果。具体处理过程如下:首先将沸石进行研磨,以破除结块的部分,之后取适量放置于马弗炉中,分别在 200、350、500、650、800 °C 下焙烤 2 小时,在 200 °C 左右时取出装入样品瓶中,减少吸水的可能;之后,将处理过的沸石催化剂与聚丙烯(PP)粉末按 1:1 的质量比充分混合,即得到试验中所需的几种样品。实验中用到的样品代号及对应的处理方式如表 3.1 中所示。接下来将对几种不同条件处理的催化剂进行多方面的表征,并进行分析。

表 3.1 样品处理方式及代号

编号	代号	处理方式
1	100%PP	纯 PP 微粉样品
2	50%PP_000HUSY	PP 微粉与未处理过的 HUSY 催化剂质量比 1:1 混合
3	50%PP_200HUSY	PP 微粉与 200°C 处理 2 小时的 HUSY 催化剂质量比 1:1 混合
4	50%PP_350HUSY	PP 微粉与 350°C 处理 2 小时的 HUSY 催化剂质量比 1:1 混合
5	50%PP_500HUSY	PP 微粉与 500°C 处理 2 小时的 HUSY 催化剂质量比 1:1 混合
6	50%PP_650HUSY	PP 微粉与 650°C 处理 2 小时的 HUSY 催化剂质量比 1:1 混合
7	50%PP_800HUSY	PP 微粉与 800°C 处理 2 小时的 HUSY 催化剂质量比 1:1 混合

3.5 催化剂表征

催化剂的表征是催化研究中必不可少的一部分工作,从多方面表征催化剂可以帮助我们了解催化剂的微观宏观结构、性质,为理解和发展催化机理奠定必要的基础。常用的针对沸石分子筛催化剂的表征包括对酸位点、催化剂晶型、比表面积等方面,具体方法包括: NH₃-TPD (氨程序升温脱附)、原位吡啶吸附红外光谱、XRD (X 射线衍射)、BET 比表面分析和核磁共振^[57]。在本章节中将对其部分实验方法进行描述并分析实验结果。

3.5.1 NH₃-TPD (氨程序升温脱附)

氨程序升温脱附实验 (NH₃-TPD)^[58-60]是表征沸石分子筛表面强酸弱酸量的方法。吸附在固体表面的分子在受热至能够克服逸出所需要越过的能垒时,就会产生脱附,由于吸附物质和表面的性质不同,分子与固体表面的结合能力不同,脱附所需的能量也不同,因此,程序升温脱附实验既反映了吸附质与固体表面的结合能力,也反映了脱附发生的温度和表面覆盖度下的动力学行为。

对于具有酸性位点的沸石分子筛而言,当碱性气体分子接触催化剂时,除发生气-固物理吸附外,还会发生酸碱结合的化学吸附。吸附作用首先从从催化剂的强酸位开始,逐步向弱酸位发展,而脱附则正好与此相反,弱酸位上的碱性气体分子脱附的温度低于强酸位上的碱性气体分子脱附的温度,因此对于某一给定催化剂,可以选择合适的碱性气体,利用各种测量气体吸附、脱附的实验技术表征其酸量和酸强度,其中比较常用的是程序升温脱附法。

程序升温脱附法 (Temperature Programmed Desorption, TPD)就是把预先吸附了某种气体分子的催化剂,在程序加热升温下,通过稳定流速的气体(通常利用惰性气体,如 He 气),使吸附在催化剂表面上的分子在一定温度下脱附出来,随着温度升高,脱附速度增大,经过数个脱附峰后,脱附完毕。通过测定不同温度下脱附出来的碱性气体的量,从而得到催化剂的总酸量。通过计算各脱附峰的面积,可得到各种酸位的酸量。通常 200 °C 以下脱附的认为是弱酸中心,400 °C 左右的脱附对应强酸中心。

常用的吸附脱附仪器通常使用热导检测器,采用氦气作为载气,以增加热导变化率,这类仪器成本较低,但需要在前处理中保证无任何杂质气体吸附,对操作流程要求比较高,一旦有未脱附干净的水汽等杂质气体,将会对实验结果造成干扰。采用质谱作为检测器则可以避免这一问题,与热导检测器相比可以排除水等杂质的干扰,并且对吸附气与载气无严苛要求,缺点是需要配备完整的真空系统及电源系统,成本较高。在本工作中,用于进行实验的管式热解炉以及光电离时间飞行质谱仪可以满足进行脱附吸附实验的条件,即可以进行定温加热并可以程序升温,氨气可以被放电灯电离,并被质谱仪探测,检测结果可以进行定量比较。

在本工作中开展的氨气程序升温脱附实验的操作流程描述如下:称取 60 mg 待测催化剂,装于进样舟中,放进热解炉内加热至 150 °C,辅以 200 sccm 的 N₂ 吹扫,脱除水等物理吸附的杂质,持续时间 30 min;降温至 80 °C,通入 7 sccm 氨气,200 sccm 的 N₂,同时用质谱采集监测氨气信号变化趋势,直至氨气信号上升至平稳,整个吸附过程约持续 45 min;升温至 120 °C,同时用 500 sccm 的 N₂ 吹扫,脱除物理吸附的 NH₃,持续 30 min;降温至 80 °C,以 10 °C/min 的升

温速率，程序升温至 650 °C，同时采集 NH₃ 的质谱信号，这里所得信号即为氨程序升温脱附的实验结果；升温结束后，温度降至 150 °C 左右时，取出样品，称重并记录。

图 3.11 为 NH₃-TPD 实验归一化处理后的结果。其中 200 °C 左右的峰代表弱酸性位点，400 °C 左右的峰代表强酸性位点^[61]。比较几种不同条件处理的催化剂的 NH₃-TPD 曲线，可以发现，随着焙烤温度升高，总酸量在持续下降。酸量最高的是在 200 °C 处理的沸石催化剂，而在焙烧温度升高至 350 °C 之后，弱酸性位点的酸量有了一定幅度的下降，强酸性位点的酸量无明显变化。沸石置于空气中储存时，由于其多孔结构，会吸附空气中的水，水在硅铝酸盐的硅原子上形成硅羟基，这部分硅羟基会呈现出一定的弱酸性，但其稳定性差，在温度较高时即会发生分解，同时也说明 200 °C 焙烧时催化剂并没有达到稳定的状态，在焙烧温度继续升高时，不稳定的部分会发生分解，从而达到一个更稳定的状态。在 350、500 °C 下焙烧的催化剂酸性位点数量无明显变化，说明催化剂在这一温区内表现较为稳定，酸性位点数量无明显损失。当焙烧温度升高到 650 °C 以上时，酸性位点的数量开始有了明显的下降，650 °C 焙烧时强酸和弱酸的量均有了较大幅度的下降，而在焙烤温度达到 800 °C 时，弱酸量继续下降，强酸量出现了骤减情况。其中的原因可能是，在焙烧温度较高时，沸石本身脱水严重，导致酸量大幅减少，而构成强酸性位点的结构更容易发生脱水，因而损失的量更大。

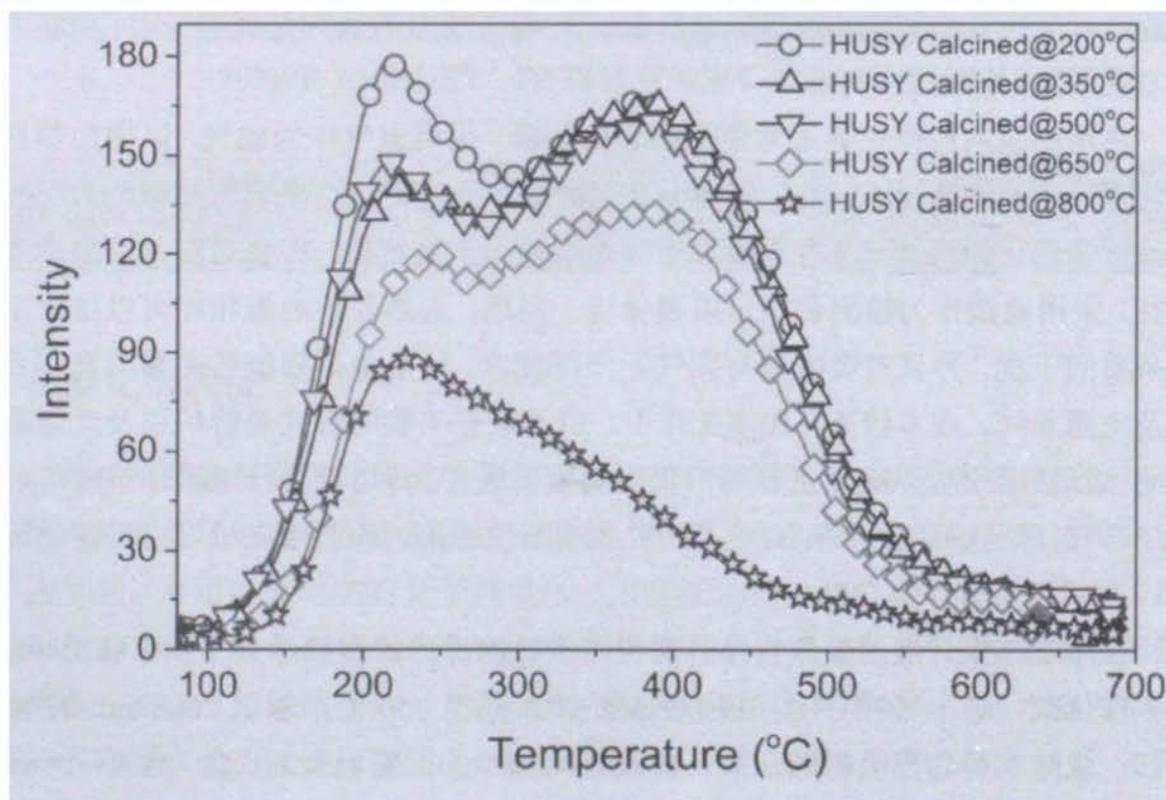


图 3.11 NH₃-TPD 实验结果

总体而言，HUSY 催化剂的酸性位点数量会随着焙烧温度的提高而减少，酸

量的减少过程会分为几个阶段发生，第一阶段发生在 200-350 °C，这一阶段主要发生硅羟基分解，表现为弱酸位点数量减少；第二阶段为 350-500 °C，这一阶段催化剂酸量变化很小，处于比较稳定的状态；第三阶段为 650-800 °C，在这一阶段内，催化剂酸量发生大幅减少，尤其是强酸性位点的数量，其源于沸石表面的脱水作用，以及沸石内孔道的坍塌。沸石催化剂的酸性与催化效果息息相关，这一点也将在后面的热解实验中得到印证。

3.5.2 吡啶吸附红外光谱

测定沸石分子筛表面酸性的方法有很多，比如碱滴定法、碱性气体吸附法、热差法等，但这些方法对于区别 B 酸 L 酸都无能为力，而红外光谱^[62-66]法则是有效的广泛被用来表征沸石分子筛表面 B 酸、L 酸的方法。吸附吡啶的红外光谱可测定 B 酸和 L 酸。吡啶与 B 酸形成吡啶鎓盐，而与 L 酸形成配位键。红外光谱上 1540 cm^{-1} 峰是吸附在 B 酸中心上的吡啶特征吸收峰，1450 cm^{-1} 峰是吸附在 L 酸中心上的吡啶特征吸收峰，1490 cm^{-1} 峰是代表两种酸中心的总和峰。

本实验中红外表征的步骤如下：1、各样品置于真空干燥箱中抽真空并加热至 150 °C，脱除水等吸附的杂质 2 h；2、将装有吡啶的锥形瓶与样品一同放入真空干燥箱，真空常温吸附 24 h；3、取出装有吡啶的锥形瓶，吸附好吡啶的样品抽真空加热至 150 °C，维持 2 h，脱除物理吸附的吡啶；4、装瓶密封；5、各样品分别称取 10 mg，于 13 mm 压片模具，10 t 保持 10 min 压制薄片；6、将压好片的样品置于红外吸收池内，测定中红外光谱。扫描分辨设定为 4 cm^{-1} ，共重复扫描 128 次。

图 3.12 中展示了六种样品的红外吸收谱，其中 1442 cm^{-1} 附近的吸收峰为 L 酸的吸收峰，1544 cm^{-1} 附近的为 B 酸吸收峰，1488 cm^{-1} 处的为两种酸的叠加峰。从这一组谱图中可以看出，随着催化剂焙烤温度的提高，B 酸于 L 酸的量都在减少。

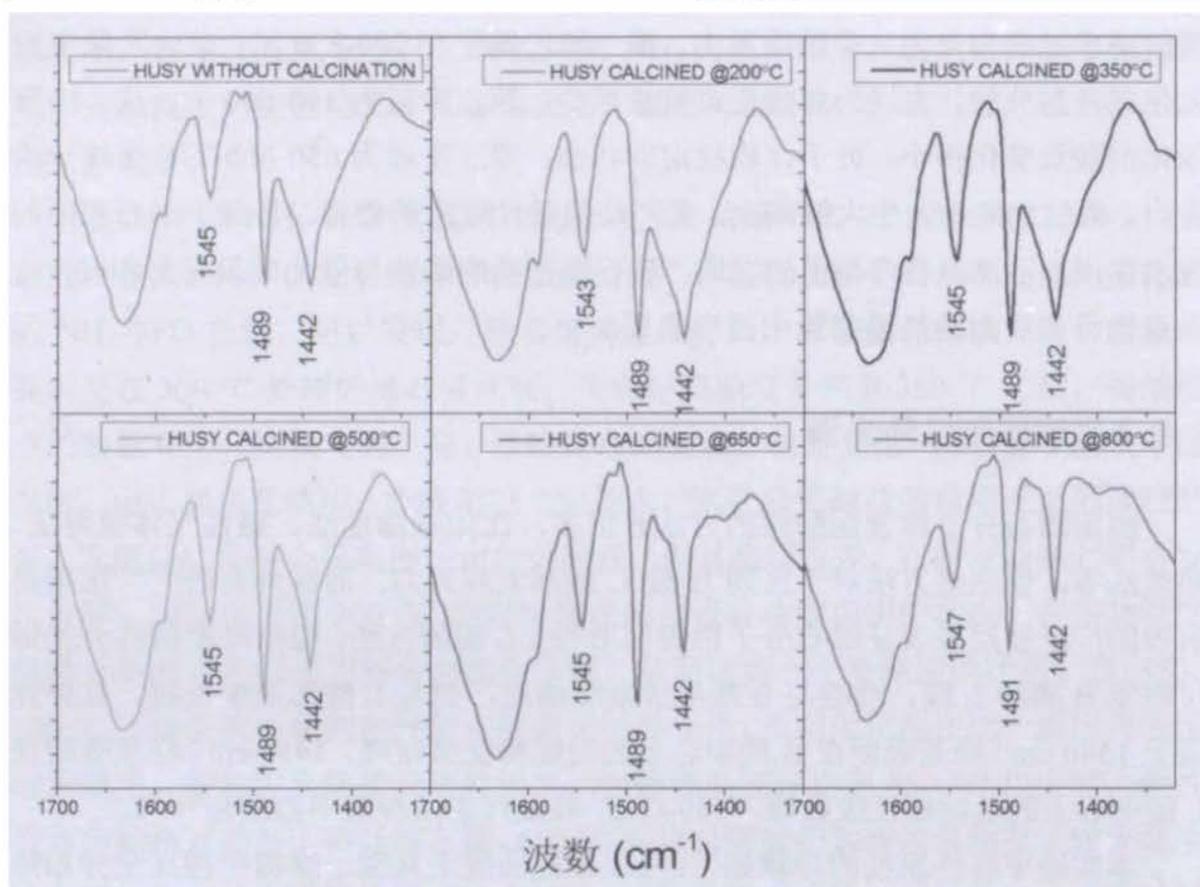


图 3.12 HUSY 催化剂吡啶吸附红外光谱

3.5.3 XRD X 射线衍射

X 射线晶体成像 (XRD) 是一种用来确定原子与分子晶体结构的工具, 通过测量角度和衍射射线的强度, 可以获得与晶体结构相关的信息, 进而可以确定晶体的结构以及晶胞的大小等参数。本实验中所使用的 XRD 衍射仪型号为 TTR-III 生产厂商是日本的理学电机公司 (Rigaku), X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$, 电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描范围设定为 $5\text{--}80^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描步长设定为 0.02° 。

不同温度处理的 HUSY 沸石的 XRD 表征结果如图 3.13 中所示。几种不同样品之间的主要差异为峰位置轻微的变动, 在峰型等方面几乎无变化。图 3.13 b 给出了其中一个主要衍射峰, 从中可以发现, 五种样品在峰位置方面大体可以分为三组, 其中 200°C 焙烧的沸石角度最小, 800°C 焙烧的角度最大, 中间三个焙烧温度的样品差异比较小, 并集中在中间位置。根据布拉格公式: $2d\sin\theta = n\lambda$ (d 为平行原子平面的间距, λ 为入射波波长, θ 为入射光与晶面之夹角), 衍射角度变大意味着晶胞体积的缩小。XRD 实验结果的规律与 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 实验中酸量变化的结果相似, 200°C 度和 800°C 焙烧的沸石均表现出与其他几种较大的差异, 在接下来的热解实验中可以得除与此相印证的结论。

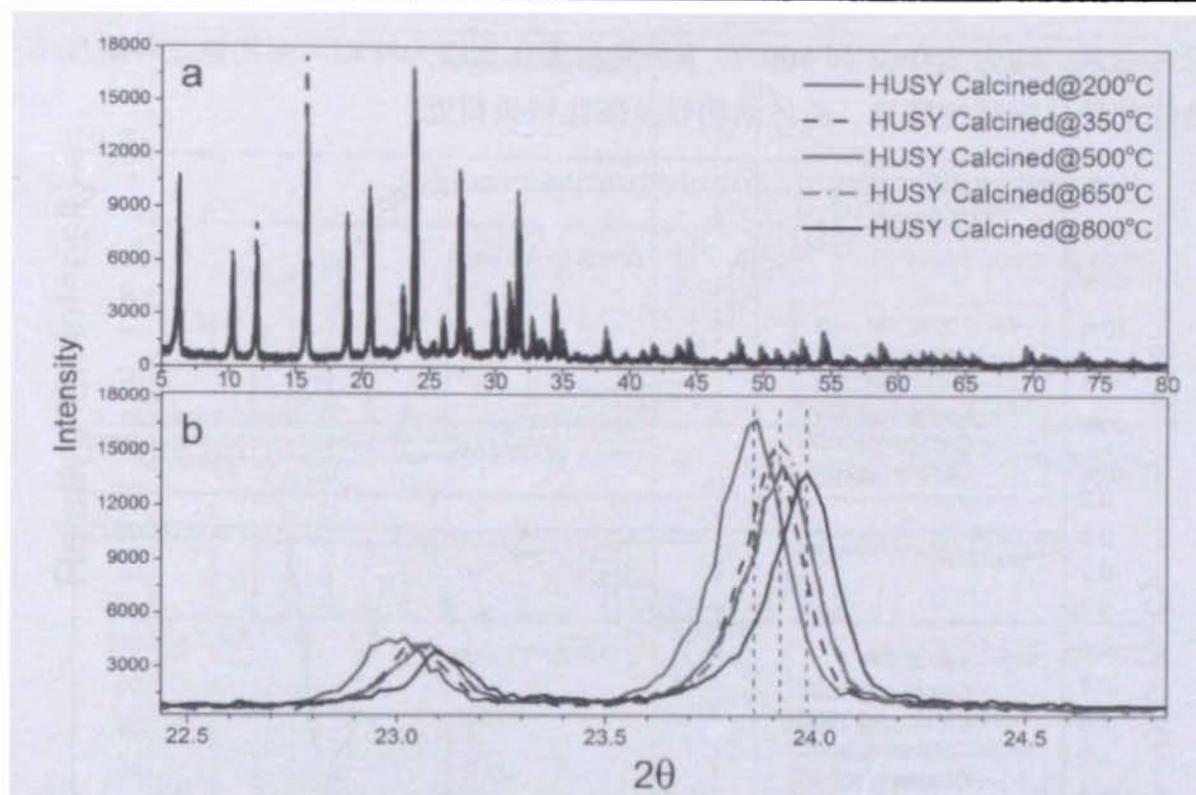


图 3.13 XRD 实验结果

3.6 热解实验结果

以实验结果来验证表征催化剂的实际效果是最为直接的方式,下面将结合热重分析,程序升温热解实验及固定温度热解实验几种实验模式,对几种不同预处理温度得到的催化剂的催化热裂解聚丙烯的实验结果进行分析。

3.6.1 热重分析

热重分析是在程序控制温度下测量样品与温度变化关系的一种热分析技术。本工作中的热重实验是在 NETZSCH STA 449 C 热重分析仪上完成的,设定的升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围 $50\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$,样品质量 20 mg 。图 3.15 中给出了几种样品的热重曲线以及微分热重曲线结果,从实验结果中可以清楚看出,掺加了催化剂的样品反应温度较纯 PP 的有明显降低,最大降低幅度近 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,几种预处理条件处理的催化剂催化效果都十分明显。但同时,不同预处理条件处理的催化剂的表现又不尽相同, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理的催化剂起始反应温度较其他四种温度处理的催化剂要高 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,并且其微分热重曲线的斜率较大,说明该样品开始分解后,反应速率较大。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂表现出的催化效果也与 $350\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂略有区别,其起始反应温度更高一些,但没有 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂那么明显。整体来讲,热重分析的实验结果规律性与 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和 XRD 实验的结

果相一致，均为 200 °C 和 800 °C 下焙烧的催化剂较为特别，而其他三种温度下焙烧的催化剂酸性酸量、晶体结构以及催化效果相近。

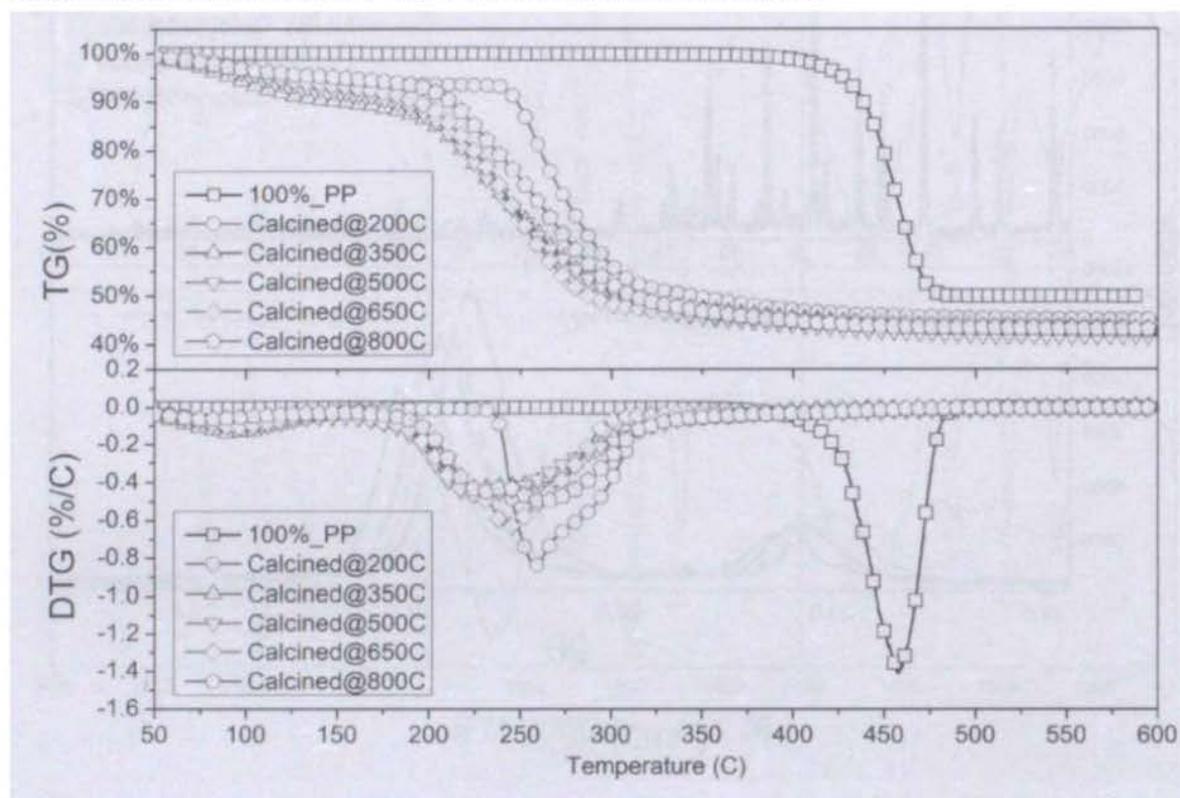


图 3.14 热重实验结果

3.6.2 质谱分析

本文的主要工作均是利用飞行时间质谱仪完成的，质谱图是质谱仪直接输出的原始数据，其中蕴含着丰富的信息。图 3.15 中给出了纯 PP 热解和 PP 掺混 500 °C 焙烧的 HUSY 沸石催化的定温热解实验质谱图。其中 a、b、c、d 四张为纯 PP 在 300、400、500、600 °C 四个热解温度下热解的质谱图，e、f、g、h 四张为 HUSY 催化 PP 热解的质谱图。对比相同热解温度下，纯 PP 热解和催化热解的质谱图可以发现，催化裂解的产物更简单，并且分布更偏向于低质量物种。纯 PP 热解的实验结果随热解温度升高，产物分布有向低质量变化的趋势，说明在纯 PP 热解中，生成小质量产物所需的能量较高，在较高温度下更易发生。掺加了 HUSY 作为催化剂的样品热解产物更简单，起始反应温度更低，并且产物分布随热解温度变化不大，说明有催化剂参与的 PP 热解温度依赖效应并不明显。表 3.2 给出了本实验中主要热解产物的鉴别结果。接下来将对几种热解实验模式的实验结果做详细分析。

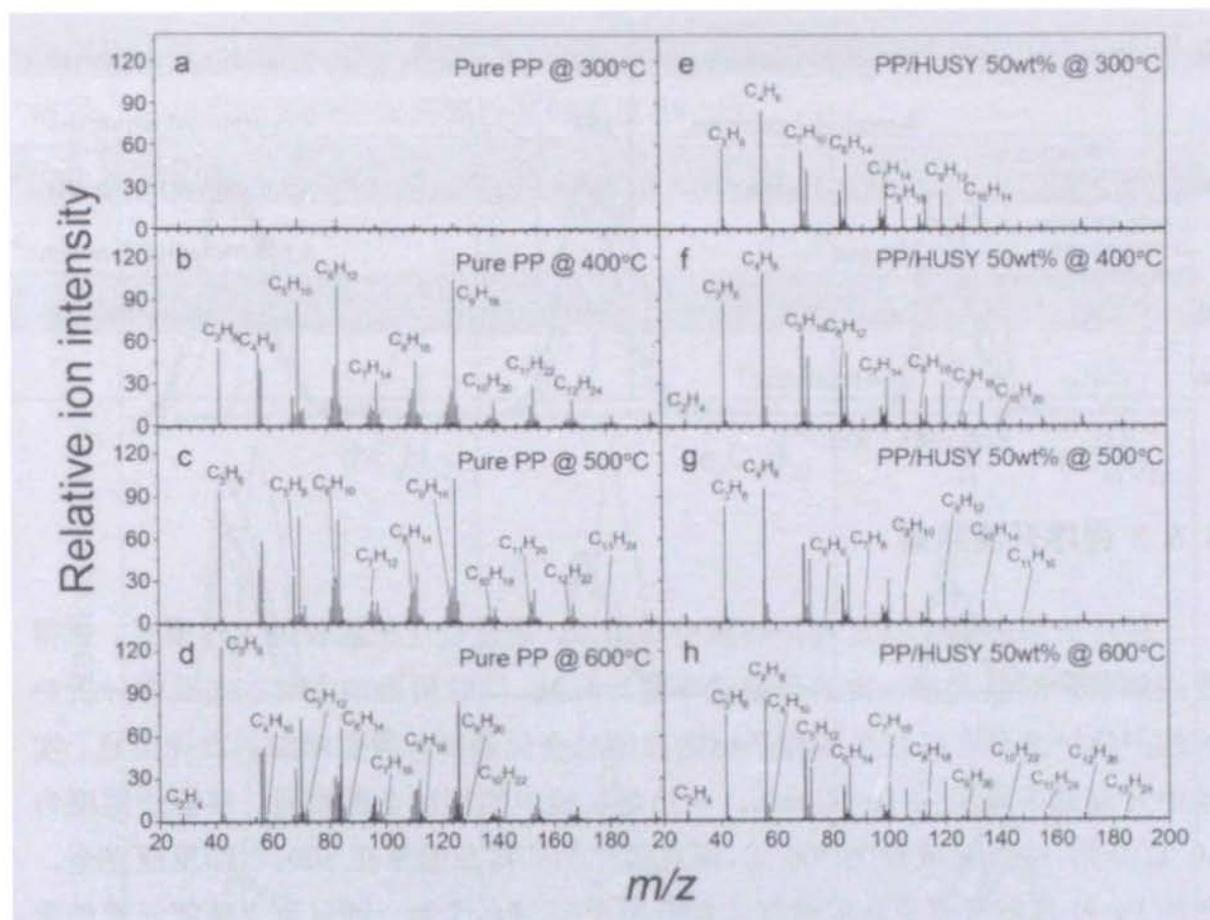


图 3.15 不同温度 PP 和 PP/HUSY 热解产物光电离质谱图。

图注: a、b、c、d 四幅质谱图为纯 PP 样品, 分别在 300、400、500、600 °C 下的热解结果; e、f、g、h 四幅质谱图为 HUSY 沸石参与的催化热解分别在 300、400、500、600 °C 下的热解结果, 其中 HUSY 沸石的预处理温度为 500 °C。

表 3.2 PP 热解主要产物鉴别

M/Z	FORMULA	SPECIES	M/Z	FORMULA	SPECIES
28	C ₂ H ₄	Ethylene ^b	98	C ₇ H ₁₄	1-Heptene ^a
42	C ₃ H ₆	Propylene ^b	100	C ₇ H ₁₆	Heptane
54	C ₄ H ₆	1,3-butadiene ^b	106	C ₈ H ₁₀	Xylene ^b
56	C ₄ H ₈	2-methyl-1-propene ^b	112	C ₈ H ₁₆	4-methyl-2-heptene ^b
68	C ₅ H ₈	1,4-Pentadiene ^a	114	C ₈ H ₁₈	Octane
		2-Methyl-1,3-butadiene	120	C ₉ H ₁₂	Mesitylene ^c
70	C ₅ H ₁₀	1-pentene ^a	124	C ₉ H ₁₆	2,6-Dimethyl-2,4-heptadiene
72	C ₅ H ₁₂	2-Methyl-butane ^a	126	C ₉ H ₁₈	2,4-dimethyl-1-heptene ^b
78	C ₆ H ₆	Benzene ^b			4,6-dimethyl-2-heptene ^b
82	C ₆ H ₁₀	1,3-Pentadiene ^a	128	C ₉ H ₂₀	Nonane

84	C_6H_{12}	2-methyl-1-pentene ^b	140	$C_{10}H_{20}$	2,4,6-trimethyl-1-heptene ^b
		4-methyl-2-pentene ^b	154	$C_{11}H_{22}$	4,6-trimethyl-2-nonene ^b
86	C_6H_{14}	2-Methyl pentane ^a	168	$C_{12}H_{24}$	2,4,6-trimethyl-1-nonene ^b
		Hexane ^a			4,6,8-trimethyl-2-nonene ^b
92	C_7H_8	Toluene ^b	182	$C_{13}H_{26}$	2,4,6,8-tetramethyl-1-nonene
96	C_7H_{12}	2,4-Hexadiene ^a			

^a Ref. [67], ^b Ref. [38], ^c Ref. [68].

3.6.3 程序升温热解

程序升温热解实验过程与热重分析相似,通过设定控温仪的工作模式,使得管式热解炉的温度按一定的升温速率进行升温,同时用质谱实时在线采样分析热解的产物,进而可以获得各种产物随温度的变化趋势,得到精细的物种信息。实验中升温速率设定为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,与热重实验中的常用设置相同。热解炉温度自 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始,终止温度设为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。混有催化剂的样品通常在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即反应完全,而纯 PP 样品则需要更高的温度才能开始反应。PP 作为一种只包含碳氢元素的聚合物,烷烃、烯烃、二烯烃、芳烃可以占到其热解产物的绝大多数,因此接下来的产物分析只针对这四类产物。

烷烃类产物。聚丙烯直接断键的产物为烯烃,烷烃的生成需要额外的氢加成。图 3.16 展示了从 C4 到 C13 几种烷烃的程序升温热解产物随温度变化的曲线。不添加催化剂的热解中,烷烃的产量非常低,说明在聚丙烯热裂解过程中缺少氢供体;而添加了沸石催化剂的实验中则探测到了一定量的烷烃,说明沸石分子筛以某种方式为烯烃提供了 H 源,从而使烯烃通过加氢生成烷烃。一种可能是从沸石表面的酸性位点上获取 H,加成为烷烃,而失去 H 的酸性中心又从烯烃中夺取 H,进而生成不饱和度更高的产物,如芳烃、多环芳烃等。实际上,添加了催化剂的聚丙烯热解也的确生成了更多的芳烃。不掺加催化剂的纯 PP 热解烷烃产量很小,因此烷烃的生成过程中,催化剂的作用更明显。掺加催化剂对烷烃类产物的生成一方面是使得起始生成温度大大提前,另一方面可以促进烷烃的生成。对比几种预处理温度的催化作用,可以发现, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理的催化剂参与的反应中,烷烃的起始生成温度较高,产物存在温区较窄,这与热重分析实验中的结果有一定相似性,其余几种催化剂作用下的起始反应温度相近,但其中 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烤的催化剂作用生成的烷烃总量小,且偏向于生成较大质量的物种。与 C10 以上碳数拥有相同整数质量的物种还有如萘及其同系物等多环芳烃,从程序升温的实验结果中也可以观测到该类产物。在图 f、g、h、i 中,可以观察到信号随温度升高

有两处峰值，结合原始质谱图可以知道，温度较高的信号峰值处即为多环芳烃的信号，这与多环芳烃生成需要较高的温度相一致。

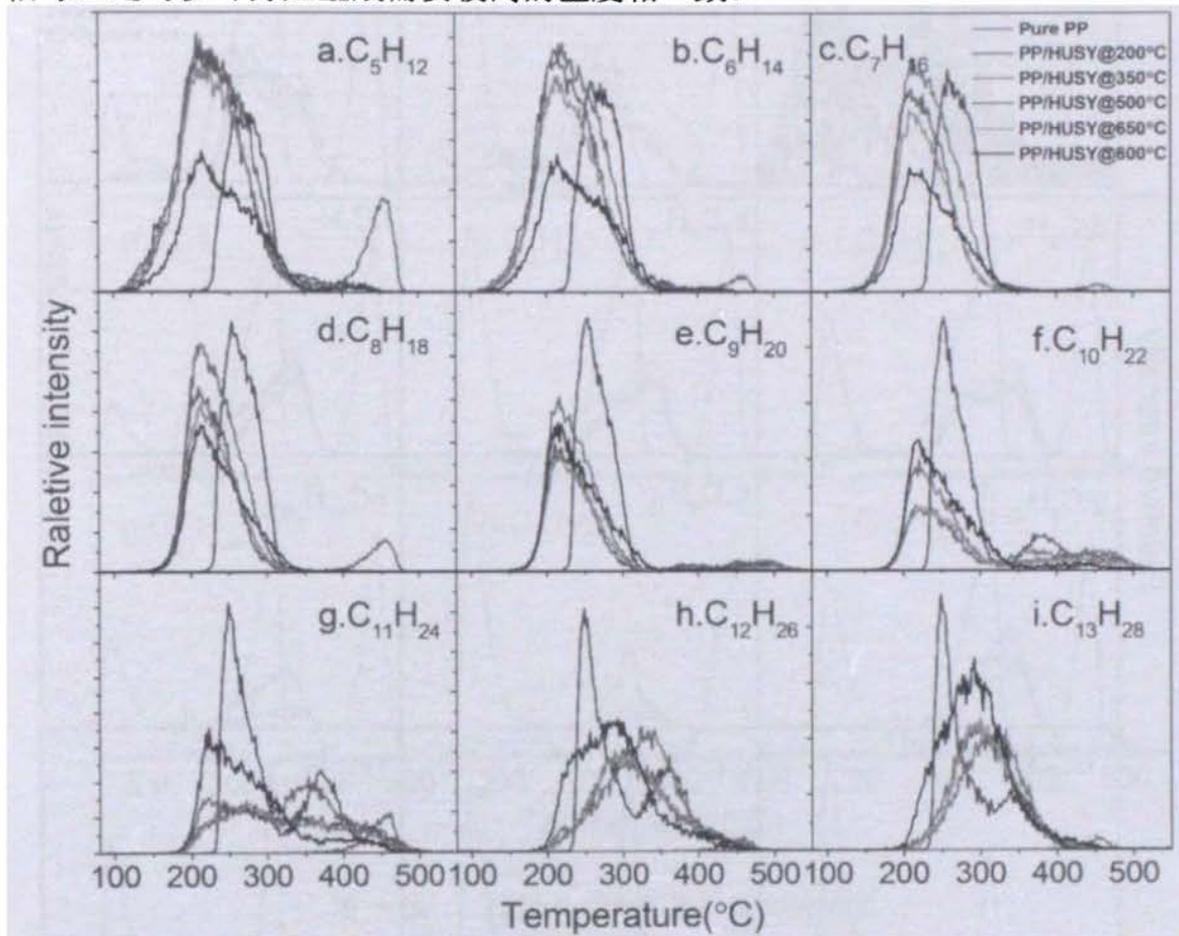


图 3.16 烷烃类产物程序升温实验结果

从烯烃类产物的实验结果上看（图 3.17），6 种样品可以分为三类：一类是纯 PP 的热解，第二类是 200 °C 焙烤过的催化剂参与的 PP 热解，第三类是 350、500、650、800 °C 焙烤过的催化剂参与的 PP 热解。这里面最先开始反应的是第三类，起始反应温度大约在 150 °C，远远低于纯 PP 的热解起始反应温度，第二类的起始反应温度较第三类高，大约在 225 °C，但其产物生成速率很大。造成这种结果的原因是，较高温度焙烤过的催化剂对烯烃生成反应的活化能降低程度最明显。低温焙烤的催化剂也表现出明显的活化能降低效果，但比起高温焙烤的样品，效果略差一些。低温焙烤的催化剂催化 PP 热解所产生的烯烃生成速率很快，并且量也更大，这一点在固定温度累加采谱的实验中也得到了印证。

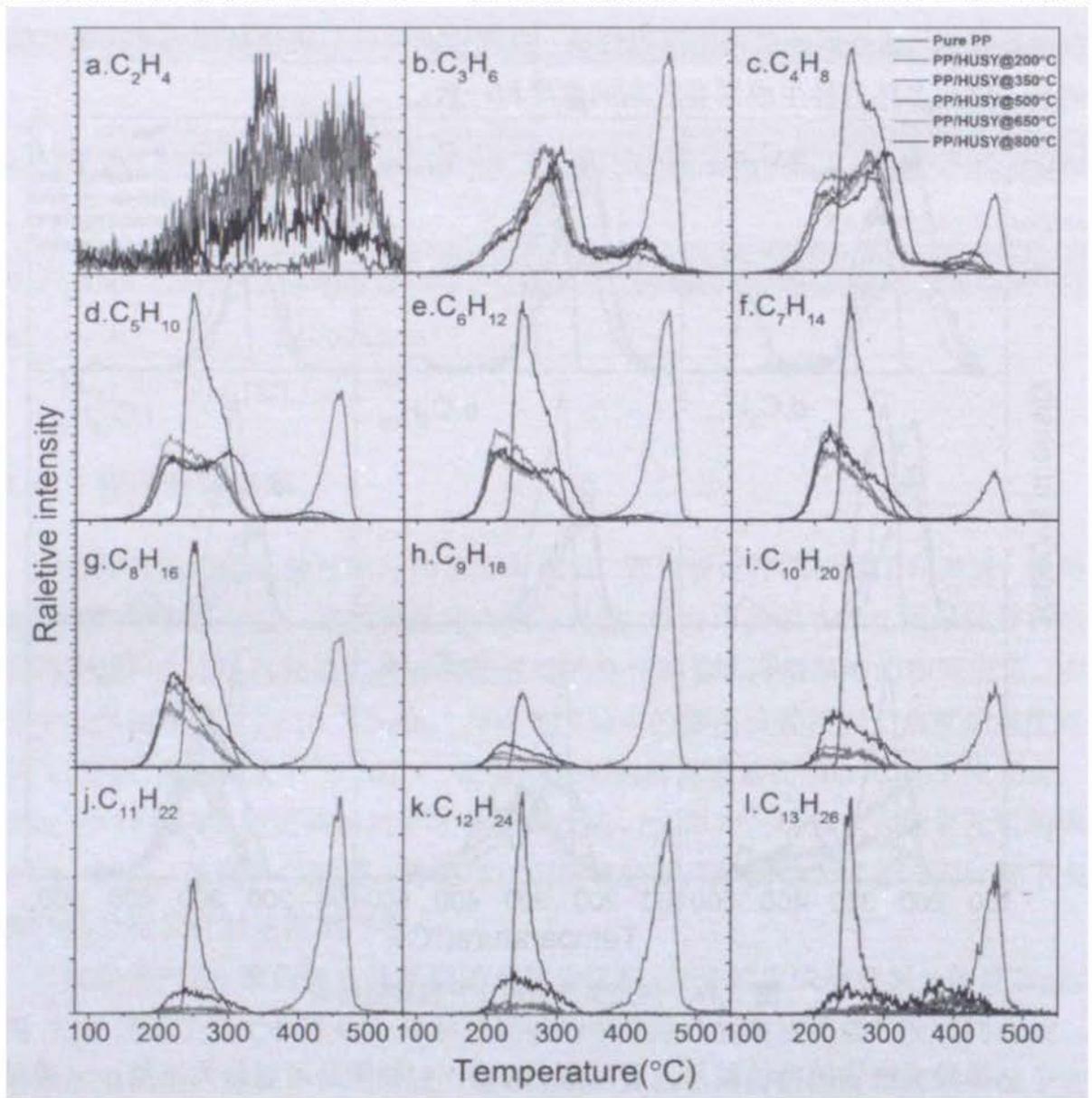


图 3.17 二烯烃类产物程序升温实验结果

图 3.18 给出了几种样品生成二烯烃类产物的情况。纯 PP 的热裂解中会产生较多的二烯烃类产物，而添加了催化剂的二烯烃产量极大减少。纯 PP 热解中二烯烃产量大，说明二烯烃可以通过自由基反应生成，而添加了催化剂的热裂解产物中则很少，说明在催化剂表面的反应不利于二烯烃的生成。或者在掺加了催化剂之后，生成的二烯烃大量转化为了其他三类产物。

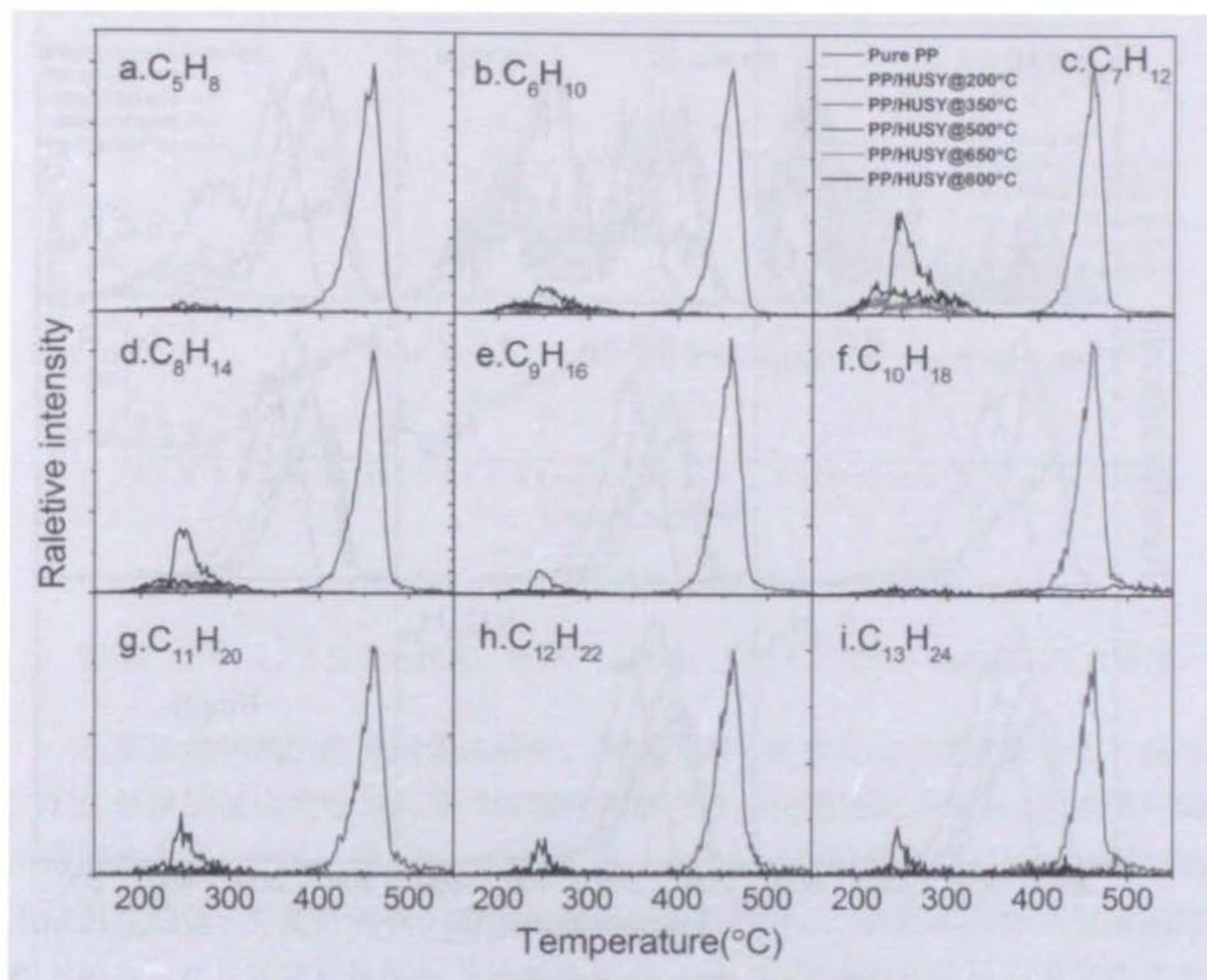


图 3.18 二烯烃类产物程序升温实验结果

图 3.19 中列出了芳烃类产物的结果，从中可以看出，含苯环的几种产物的生成曲线均表现出多个过程，即有多个峰出现。在不添加催化剂的 PP 热裂解实验中，几乎没有芳烃类产物的生成，并且在添加了催化剂的热解实验中，没有在气相产物中探测到生成芳烃所必需的前驱体，因此可以推断，所有的芳烃生成都是在催化剂表面进行的。芳烃作为不饱和度较高的产物可以把 H 归还给催化剂表面的酸性位点，从而使催化剂恢复活性，继续发挥作用。

从以上实验结果中可以得到的总体规律为，200 °C 焙烤的催化剂催化热解的起始反应温度要高于其他几种预处理条件的催化剂，并且产物生成趋势也体现出明显的不同，反应速率大，产物分布偏向大质量物种；350、500、650 °C 焙烤的催化剂催化效果十分接近，这一点与 NH_3 -TPD 和 XRD 实验中的结果相符合；800 °C 焙烤的催化剂在两种表征实验及热解实验中均表现出不同的特点，一个可能的原因是，由于焙烤温度较高，致使沸石内部的孔道结构遭到破坏。

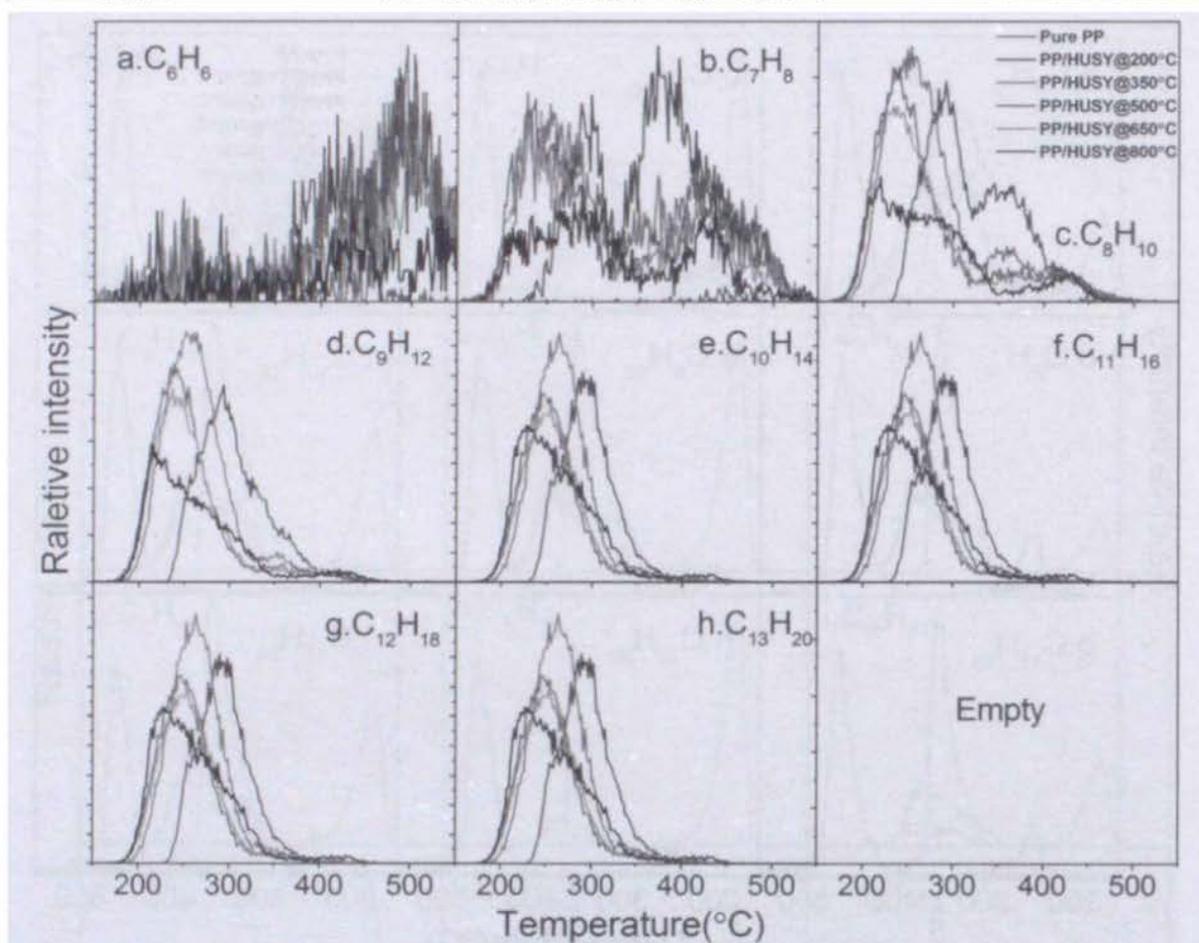


图 3.19 芳烃类产物程序升温实验结果

从上面的几幅趋势图中可以观察到不同类型、不同碳数的产物起始生成温度是有差异的，按照一定的标准，将各产物的起始生成温度取出来，并以碳数为 X 轴，即得到了图 3.20 中的起始生成温度曲线。由图 3.20 可以看出各个样品开始反应生成产物的温度规律性明显，其中纯 PP 热解所需反应温度最高，由 200 °C 焙烤的催化剂催化裂解的反应温度较纯 PP 热解有大幅度降低，但仍高于其他几种温度下焙烤的催化剂催化裂解的反应温度，这种现象说明，纯聚丙烯热解的反应活化能最高，添加了催化剂之后裂解反应活化能大幅降低，并且催化剂焙烤温度对活化能的降低有影响，较低的焙烤温度无法使催化剂充分活化，体系反应活化能降低较少些。

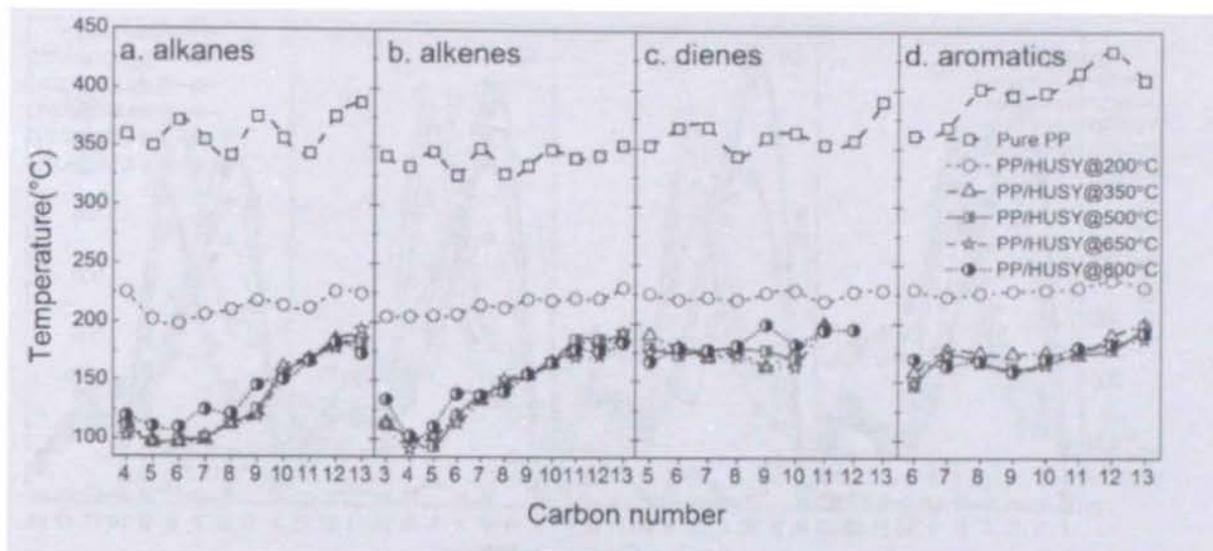


图 3.20 各产物起始生成温度分析。

图注：a、b、c、d 分别为烷烃、烯烃、二烯烃、芳烃不同碳数产物的起始生成温度。

不添加催化剂的纯聚丙烯热解中，各类产物随碳数变化的趋势不明显，经过 200 °C 焙烧的催化剂参与的聚丙烯催化热解产物变化趋势也不明显，且各类产物生成温度相近。350, 500, 650 °C 焙烧的三个样品的实验结果中，烷烃和烯烃的生成温度较低，并随产物碳数增加呈现出增长的趋势，二烯烃和芳烃的生成温度相对较高，并且其随碳数变化的趋势不明显。800 °C 焙烧的样品反应温度略高于之前所诉的三种样品。这种规律与前面叙述的催化剂表征结果规律相一致，说明实际催化裂解反应对催化剂酸性酸量和结构的依赖性很强。

烷烃和烯烃类产物起始生成温度随碳数的增加而增加，并且最低的反应温度低于 PP 的熔化温度很多。这一现象说明在 PP 未完全熔化之前，裂解反应已开始进行，并且在 PP 中聚合度较低的部分，在温度较低时首先发生软化，进入到分子筛孔道内部，接触更多的酸性位点，更易发生反应，而进入到孔道内的分支长度有限，故而较易生成短链产物，而随着温度升高，聚丙烯逐渐开始融化，更长的链与酸性位点充分接触，逐渐开始生成长链产物。聚合物的支链可以进入到沸石孔道内部发生反应，这一现象在前人的研究也有发现^[14, 69-71]。

3.6.4 产物总量分析

产物总量分析的实验模式及结果与色谱实验类似，即固定热解炉于某一特定温度，不同的样品等量进样，采谱直至几乎无产物生成，可以获得产物的总量。相较于色谱，光电离飞行时间质谱技术可以帮助更加明确的判别产物的分子式。接下来将给出并分析不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解，产物随产物碳数变化趋势。同样将产物分为四类分别进行分析。

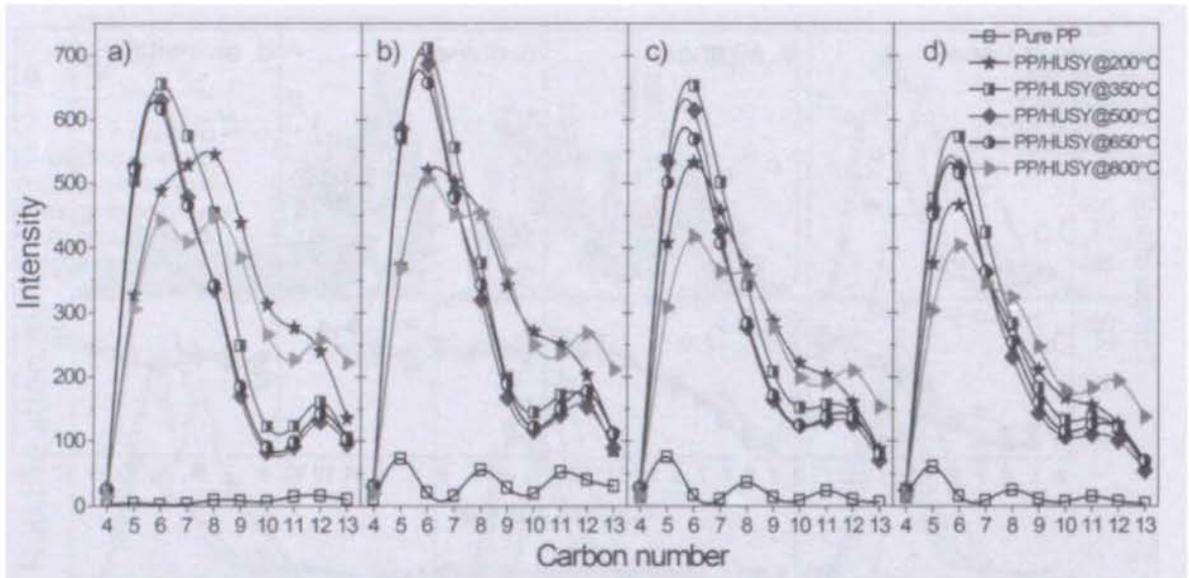


图 3.21 不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解，烷烃类产物总量随碳数变化

图注：a, b, c, d 分别为热解温度为 300, 400, 500, 600 °C 时的热解产物信号

图 3.21 给出了烷烃类产物随产物碳数变化的趋势。纯 PP 的热解中生成的烷烃量很小，并且在能发生反应的几个热解温度下，烷烃的产量变化不大。从碳数分布上可以看出，戊烷、辛烷、十一烷的产量呈现出峰值，峰值的碳数为聚丙烯二聚体、三聚体、四聚体的碳数减一。在添加了沸石作为催化剂之后，反应生成的烷烃量大大增加。350, 500, 650 °C 三个样品产物碳数分布更靠近低碳物种，并且随着热解温度的提高产物分布比例几乎没有变化。200 和 800 °C 的样品在不同热解温度下热解时，产物碳数分布有变化，且热解温度越高，与其他三个添加了催化剂的样品越接近，从上一节的分析可以知道这两个样品中催化剂的活性略低，催化反应所需的能量较高，较高的反应温度刚好弥补了催化效果的不足。从产量上看，350, 500, 650 °C 三个样品的产量较大，并且在 400 °C 热解时烷烃类产物达到最大值；当热解温度提高到 500 °C 和 600 °C，产物产量反而有所下降。

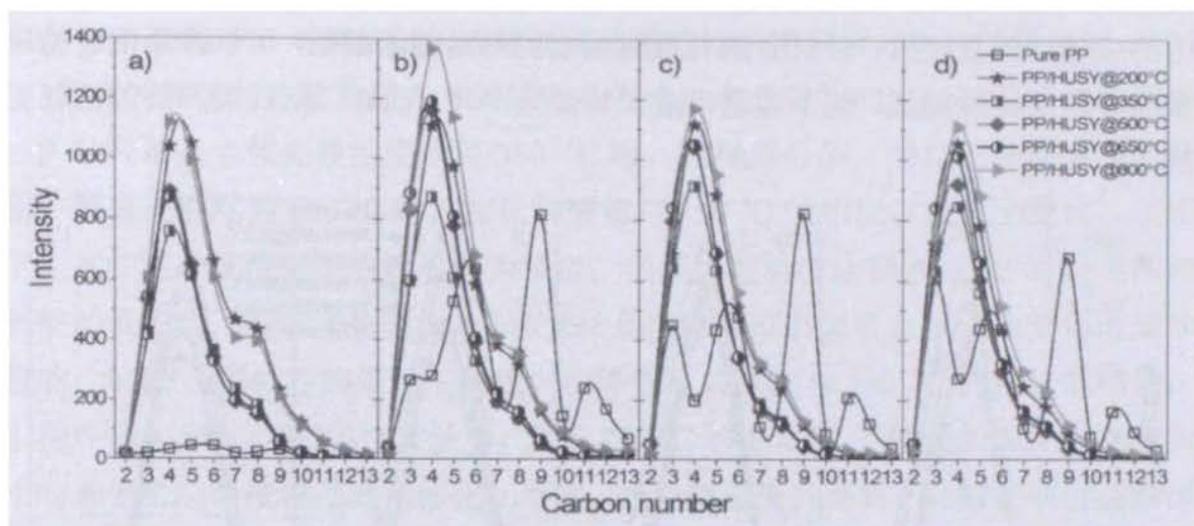


图 3.22 不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解，烯烃类产物总量随碳数变化

图注：a, b, c, d 分别为热解温度为 300, 400, 500, 600 °C 时的热解产物信号

烯烃作为重要的化工原料，其产量一直备受关注，图 3.22 中给出了烯烃类产物随碳数变化的趋势。不添加催化剂的纯 PP 热解在热解温度为 300 °C 时几乎没有产物生成；在温度达到反应温度之后，在 3、6、9、12 个碳数的产物上出现了峰值，并且随着热解温度的提高，更偏向生成碳数更低的产物。添加了催化剂的几组样品中，350 °C、500 °C、650 °C 处理过的多数产物总量相近，其他三组则有明显差异。催化活性较低的两组样品的烯烃产量更高。

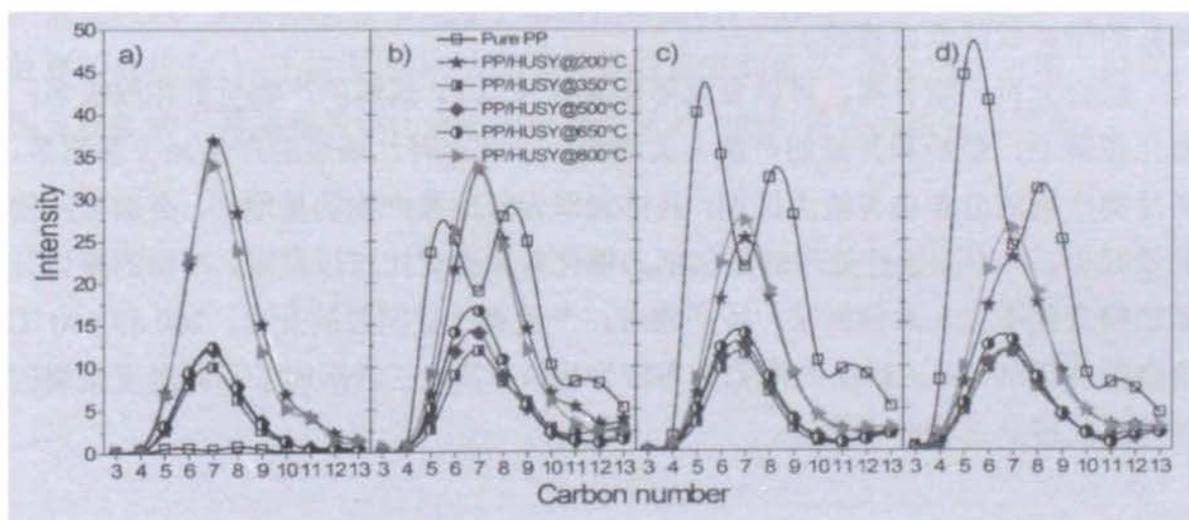


图 3.23 不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解，二烯烃类产物总量随碳数变化。

图注：a, b, c, d 分别为热解温度为 300, 400, 500, 600 °C 时的热解产物信号。

纯聚丙烯热解过程中会生成大量的二烯烃，并且随着反应温度的升高，产量越来越大。与烷烃和烯烃的碳数分布相似，纯 PP 热解中二烯烃类产物的碳数分布也有三处峰值，分别在 6, 9, 12 个碳数的产物附近。添加了催化剂之后的热解反应生成的二烯烃量大大减少，并且没有多个峰值出现，活性较低的两个催化剂产

生的二烯烃的量较大，并且会随着反应温度的升高逐渐减低，可以推断混合物体系的裂解活化能越低，越不容易生成二烯烃类产物，或者二烯烃类产物的消耗更快。

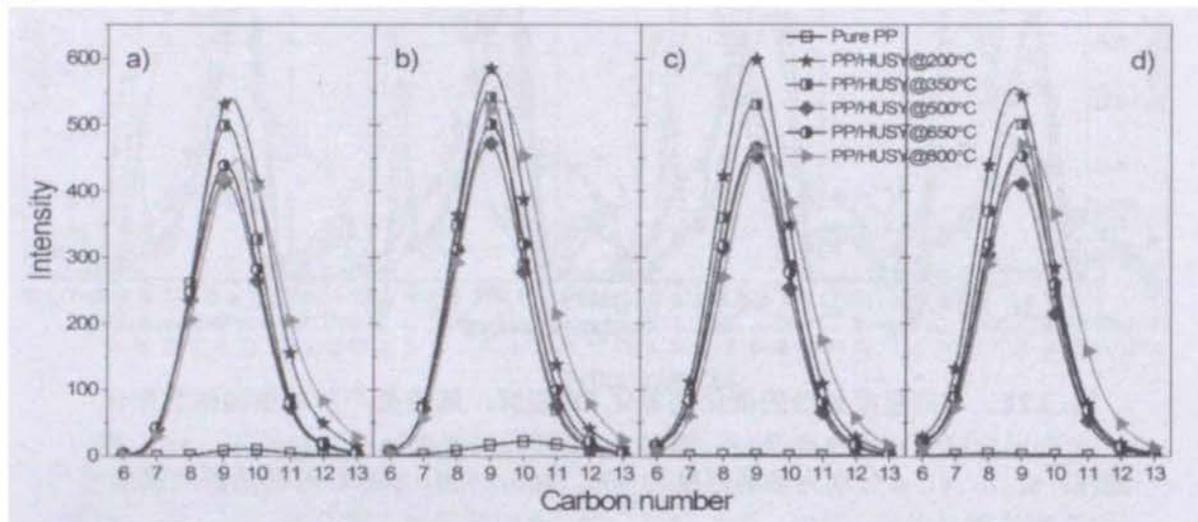


图 3.24 不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解，芳烃类产物总量随碳数变化。

图注：a, b, c, d 分别为热解温度为 300, 400, 500, 600 °C 时的热解产物信号。

纯 PP 热解产生的芳烃类产物很少，而催化裂解反应则有较大量的生成，与烷烃生成相呼应，可以认为烯烃生成烷烃所需的 H 来自于烯烃生成芳烃时脱去的 H。催化裂解反应的产物分布以 C9 产物为最多，其他碳数的芳烃产物均随着碳数的增加或降低而减少。

综合分析产物分布，可以发现催化裂解和纯 PP 热解的产物总量相差很多；催化裂解中，烷烃和芳烃的产量大大增加，于此同时二烯烃的产量减少非常多，烯烃类产物的分布也有较大区别，具体表现为低碳数产物的量增加，高碳数产物的量减少。将不同条件处理的催化剂的催化效果做对比可以发现，产物的整体分布趋势变化不大，具体到某一种产物时，产量有比较明显的变化。200 和 800 °C 焙烧的催化剂，对应样品的产物分布较为相似，其他三种参加了不同温度焙烧的催化剂的样品产物分布接近。

3.7 预处理温度对催化裂解的影响总结

本章中主要研究了不同温度处理过的 HUSY 沸石催化剂催化 PP 热解的不同表现。实验主要分为催化剂表征和热解实验两部分，其中催化剂表征包括 NH₃-TPD 实验，XRD 实验和红外光谱实验，热解实验包括热重分析，程序升温热解以及固定温度热解三部分。

催化剂表征主要为针对催化剂的酸性和结构进行定性、定量的分析。在

NH₃-TPD 实验中,对催化剂的强酸弱酸的量进行了半定量分析,结果发现,200 °C 焙烧的催化剂总酸量最大,其原因是催化剂表面吸附的水与硅原子形成弱酸性的硅羟基;当预处理温度达到 350 °C 时,硅羟基分解,表现出弱酸减少的现象;预处理温度为 500 °C 时,催化剂酸量与 350 °C 的相比,几乎无变化,说明催化剂在这个温度区间内性质较为稳定;当预处理温度达到 650 °C 时,强酸和弱酸的量均有不同程度的减少,这种变化是由催化剂表面脱水或结构受热坍塌导致的;800 °C 预处理的催化剂酸量大幅降低,其原因与 650 °C 的催化剂相似,但程度更加严重。在 XRD 实验中,发现 200 °C 和 800 °C 预处理的催化剂晶胞大小与其他三种温度预处理的催化剂不同,当焙烧温度升高时,晶胞呈现出逐渐减少的趋势,但在 350-650 °C 的温度区间内,晶胞大小比较稳定。在红外实验中,主要研究 B 型酸和 L 型酸量的变化,结果表明,随着预处理温度的升高,B 型酸和 L 型酸的量均在不同程度的降低。

不同预处理温度的催化剂催化热解的实验结果与催化剂的表征结果相似,200 和 800 °C 处理的两种样品表现出与其他三种较大的不同,无论是在程序升温实验,还是在产物的总量分析上。200 °C 处理的样品需要较高的温度才能发生催化热解反应,其他几种样品的起始反应温度几乎相同。与表征结果不同的是,200 和 800 °C 预处理的两种催化剂的表现,在某些产物的产量上相似,产生这种结果的原因可能是,200 °C 处理的催化剂未能完全活化,虽然在表征中显示出大量的酸性位点,但实际有很多是处于未活化状态的,因此催化活性较低,而 800 °C 处理的催化剂,由于温度过高,大量强酸性位点受到破坏,催化活性也随之降低,因此在某些不需要强的催化活性的产物产量上,他们表现出相似的效果。

参考文献

- [1] DANIEL HOORNWEG P B-T. WHAT A WASTE A Global Review of Solid Waste Management [J]. The World Bank, 2012.
- [2] 530-R-02-001 E. Solid Waste Management and Greenhouse Gases: A Life-Cycle Assessment of Emissions and Sinks [J]. 2010,
- [3] CHUA K, SAHID E J M, LEONG Y. Sustainable municipal solid waste management and GHG abatement in Malaysia [J]. ST-4: Green & Energy Management, 2011, 4(02):
- [4] AGUADO J, SERRANO D P, SAN MIGUEL G, et al. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2007, 79(1-2): 415-423.
- [5] SERRANO D P, AGUADO J, ESCOLA J M. Developing Advanced Catalysts for the Conversion of Polyolefinic Waste Plastics into Fuels and Chemicals [J]. ACS Catal, 2012, 2(9): 1924-1941.
- [6] AL-SALEM S M, LETTIERI P, BAEYENS J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals [J]. Prog Energy Combust Sci, 2010, 36(1): 103-129.
- [7] BOCKHORN H, HORNING A, HORNING U. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1998, 46(1): 1-13.
- [8] DE LA PUENTE G, KLOCKER C, SEDRAN U. Conversion of waste plastics into fuels - Recycling polyethylene in FCC [J]. Appl Catal B-Environ, 2002, 36(4): 279-285.
- [9] ARANDES J M, ERENA J, BILBAO J, et al. Valorization of polyolefins dissolved in light cycle oil over HY zeolites under fluid catalytic cracking unit conditions [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(17): 3952-3961.
- [10] ROOZBEHANI B, SAKAKI S A, SHISHESAZ M, et al. Taguchi method approach on catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into gasoline [J]. Clean Technol Environ Policy, 2015, 17(7): 1873-1882.
- [11] BUEKENS A G, HUANG H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes [J]. Resources, Conservation and Recycling, 1998, 23(3): 163-181.
- [12] ARANDES J M, ABAJO I, LOPEZVALERIO D, et al. Transformation of several plastic wastes into fuels by catalytic cracking [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(11): 4523-4529.
- [13] PINTO F, COSTA P, GULYURTLU I, et al. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1999, 51(1-2): 39-55.

- [14] PINTO F, COSTA P, GULYURTLU I, et al. Pyrolysis of plastic wastes: 2. Effect of catalyst on product yield [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1999, 51(1-2): 57-71.
- [15] KIRAN N, EKINCI E, SNAPE C E. Recycling of plastic wastes via pyrolysis [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, 29(4): 273-283.
- [16] PANDA A K, SINGH R K, MISHRA D K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 233-248.
- [17] DEMIRBAS A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2004, 72(1): 97-102.
- [18] AKPANUDOH N S, GOBIN K, MANOS G. Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts - Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, 235(1-2): 67-73.
- [19] ALI S, GARFORTH A A, HARRIS D H, et al. Polymer waste recycling over "used" catalysts [J]. *Catal Today*, 2002, 75(1-4): 247-255.
- [20] GARFORTH A, FIDDY S, LIN Y H, et al. Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis [J]. *Thermochim Acta*, 1997, 294(1): 65-69.
- [21] ATES F, MISKOLCZI N, BORSODI N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 133: 443-454.
- [22] SIDDIQUI M N, REDHWI H H. Catalytic coprocessing of waste plastics and petroleum residue into liquid fuel oils [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2009, 86(1): 141-147.
- [23] NAMIOKA T, SAITO A, INOUE Y, et al. Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst [J]. *Appl Energy*, 2011, 88(6): 2019-2026.
- [24] XU B, ROTUNNO F, BORDIGA S, et al. Reversibility of structural collapse in zeolite Y: Alkane cracking and characterization [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 241(1): 66-73.
- [25] CRUCIANI G. Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes [J]. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67(9-10): 1973-1994.
- [26] LIU H Y, SHEN T, LI T S, et al. Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature [J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 90: 53-60.
- [27] KUNKELER P J, ZUURDEEG B J, VAN DER WAAL J C, et al. Zeolite Beta: The relationship between calcination procedure, aluminum configuration, and Lewis acidity [J].

- Journal of Catalysis, 1998, 180(2): 234-244.
- [28] SERRANO D P, GARCIA R A, LINARES M, et al. Influence of the calcination treatment on the catalytic properties of hierarchical ZSM-5 [J]. *Catal Today*, 2012, 179(1): 91-101.
- [29] LU J, ZHAO Z, XU C, et al. Effects of calcination temperature on the acidity and catalytic performances of HZSM-5 zeolite catalysts for the catalytic cracking of n-Butane [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2005, 14(4): 213.
- [30] LOPEZ-URIONABARRENECHEA A, DE MARCO I, CABALLERO B M, et al. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor [J]. *Chem Eng J*, 2011, 173(1): 62-71.
- [31] ABBAS-ABADI M S, HAGHIGHI M N, YEGANEH H, et al. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2014, 109: 272-277.
- [32] JUNG S H, CHO M H, KANG B S, et al. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor [J]. *Fuel Process Technol*, 2010, 91(3): 277-284.
- [33] DONAJ P J, KAMINSKY W, BUZETO F, et al. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery [J]. *Waste Manage*, 2012, 32(5): 840-846.
- [34] LEE H W, CHOI S J, JEON J K, et al. Catalytic conversion of waste particle board and polypropylene over H-beta and HY zeolites [J]. *Renew Energy*, 2015, 79: 9-13.
- [35] ACHILIAS D S, ROUPAKIAS C, MEGALOKONOMOS P, et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 536-542.
- [36] KAMINSKY W, ZORRIQUETA I-J N. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, 79(1-2): 368-374.
- [37] MERAN C, OZTURK O, YUKSEL M. Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene [J]. *Materials & Design*, 2008, 29(3): 701-705.
- [38] WANG Y, HUANG Q, ZHOU Z Y, et al. Online Study on the Pyrolysis of Polypropylene over the HZSM-5 Zeolite with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(2): 1090-1098.
- [39] ZHU Y, CHEN X, WANG Y, et al. Online Study on the Catalytic Pyrolysis of Bituminous Coal over HUSY and HZSM-5 with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. *Energy Fuels*, 2015,
- [40] ZHU Z X, WANG J, QIU K Q, et al. Note: A novel vacuum ultraviolet light source assembly

- with aluminum-coated electrodes for enhancing the ionization efficiency of photoionization mass spectrometry [J]. *Rev Sci Instrum*, 2014, 85(4): 3.
- [41] POLLARD R. Influence of the cooling section on vapor-phase pyrolysis in laminar-flow reactors [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1997, 39(2): 145-160.
- [42] PARK S S, SEO D K, LEE S H, et al. Study on pyrolysis characteristics of refuse plastic fuel using lab-scale tube furnace and thermogravimetric analysis reactor [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2012, 97: 29-38.
- [43] LOBO J A C. Heterogeneous asymmetric epoxidation of cis-ethyl cinnamate over Jacobsen's catalyst immobilized in inorganic porous materials [J]. 2005, § 2.4.1 Zeolites p. 37 [thesis p. 28].
- [44] HAAG W O, LAGO R M, WEISZ P B. THE ACTIVE-SITE OF ACIDIC ALUMINOSILICATE CATALYSTS [J]. *Nature*, 1984, 309(5969): 589-591.
- [45] KATADA N, SUZUKI K, NODA T, et al. Correlation between Bronsted Acid Strength and Local Structure in Zeolites [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(44): 19208-19217.
- [46] WILLIAMS B A, BABITZ S M, MILLER J T, et al. The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 177(2): 161-175.
- [47] MATIAS P, LOPES J M, LAFORGE S, et al. n-Heptane transformation over a HMCM-22 zeolite: Catalytic role of the pore systems [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 351(2): 174-183.
- [48] 王桂茹, 王祥生. 催化剂与催化作用 [M]. 2000.
- [49] MASTERTON W H, CECILE; NETH, EDWARD. *Chemistry: Principles and Reactions* [M]. Cengage Learning, 2011.
- [50] EBBING D G, STEVEN D. *General Chemistry, Enhanced Edition* [M]. 2010.
- [51] WHITTEN K D, RAYMOND; PECK, LARRY; STANLEY, GEORGE. *Chemistry* [M]. 2013.
- [52] LEWIS G N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* [J]. 1923,
- [53] 曾拥军, 于海江, 施力. Y 型分子筛催化剂的表面酸性及其催化性能 [J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 34(5): 635-640.
- [54] 黄曜, 朱崇业, 李全芝, et al. 不同超稳 Y 沸石的酸性质及其催化性能 [J] [J]. *分子催化*, 1993, 7(5): 347-354.
- [55] FARNETH W E, GORTE R J. Methods for characterizing zeolite acidity [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 615-635.
- [56] HENSEN E J, PODUVAL D G, DEGIRMENCI V, et al. Acidity characterization of amorphous silica-alumina [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(40):

- 21416-21429.
- [57] ZHANG W, SMIRNIOTIS P G, GANGODA M, et al. Brønsted and Lewis Acid Sites in Dealuminated ZSM-12 and β Zeolites Characterized by NH_3 -STPD, FT-IR, and MAS NMR Spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(17): 4122-4129.
- [58] 吴伟, 郑文涛, 刘文勇. NH_3 -TPD 表征结果影响因素的分析 [J]. *化学与粘合*, 2004, (1): 17-19.
- [59] TOPSØE N-Y, PEDERSEN K, DEROUANE E G. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 1981, 70(1): 41-52.
- [60] 张平. 原位红外光谱考察分子筛表面酸性质 [J]. *广州大学学报: 自然科学版*, 2004, 3(1): 20-23.
- [61] BILLINGHAM J, BREEN C, YARWOOD J. In situ determination of Bronsted/Lewis acidity on cation-exchanged clay mineral surfaces by ATR-IR [J]. *Clay Min*, 1996, 31(4): 513-522.
- [62] HUGHES T R, WHITE H M. A study of the surface structure of decationized Y zeolite by quantitative infrared spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71(7): 2192-2201.
- [63] 唐庆余. 红外光谱测定固体酸催化剂表面酸性 [J]. *炼油与化工*, 2005, 15(4): 28-29.
- [64] DEKA R C. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods [J]. *Indian J Chem Technol*, 1998, 5(3): 109-123.
- [65] BALLICE L, REIMERT R. Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis [J]. *Chem Eng Process*, 2002, 41(4): 289-296.
- [66] SAKAKI S A, ROOZBEHANI B, SHISHESAZ M, et al. Catalytic degradation of the mixed polyethylene and polypropylene into middle distillate products [J]. *Clean Technol Environ Policy*, 2014, 16(5): 901-910.
- [67] SAKATA Y, UDDIN M A, MUTO A. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1999, 51(1-2): 135-155.
- [68] MARCILLA A, GOMEZ A, GARCIA A N, et al. Kinetic study of the catalytic decomposition of different commercial polyethylenes over an MCM-41 catalyst [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2002, 64(1): 85-101.
- [69] MARCILLA A, BELTRAN M I, HERNANDEZ F, et al. HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 278(1): 37-43.

第4章 局部中毒的催化剂催化热解聚丙烯实验研究

4.1 引言

对于酸催化反应而言，酸的强度和数量无疑是非常重要的，在催化剂结构确定的情况下，酸的性质更是成为决定性的因素。引起催化作用需要某一最低的酸强度，所需酸强度的起点随反应而异，在期望获得某类产物时，强酸可能会引起不希望发生的副反应，导致产物产量下降。在沸石催化剂中掺加金属离子是对催化剂改性的一种常规手段，通过掺加交换金属离子，可以改变酸的强度和数量，同时，也引入了额外的金属或金属氧化物催化，使之成为双功能催化剂。由于这个原因，离子交换的方式无法单纯研究酸强度和数量对催化反应的影响。局部中毒处理可以控制催化剂中酸的强度和酸的总量，从而控制反应的进程和对产物的选择性。局部中毒处理可采用积碳或者碱性物质吸附等方式。表 4.1 中给出了不同程度吸附吡啶的沸石催化剂在催化不同类型反应时的催化活性，表中 100 为最大活性，0 为无催化活性，吡啶吸附量越大，催化剂中的有效酸强度越弱。结果显示，不同类型的反应所需的酸的强度是不同的，其中，骨架异构化对酸中心强度的要求最高，脱水反应所需的酸强度最低。此外，还有许多实验表明，在一定酸强度范围内，催化剂中酸浓度与催化活性有很好的对应关系^[1]。

表 4.1 各类反应在局部中毒的沸石催化剂的反应活性^[1]

局部中毒吡啶吸附量 (毫克分子·克 ⁻¹)	反应				
	脱水	裂化 (A)	双键转移及顺、反异构化	裂化 (B)	骨架异构化
	异丁醇→丁烯	二异丁烯→丁烯等	正丁烯→异丁烯	异丁基苯→苯+丁烯	异丁烯→正丁烯
0.000	100				
0.053	100	100	100	1	微量
0.106	100	100	100	微量	0
0.149	100	22	1-10	微量	0
0.289	100	微量	微量	0	0
0.451	100	微量	微量	0	0
0.531	100	0	0	0	0

积碳会覆盖催化剂的活性位点,导致催化剂失活,轻微的积碳也可以作为局部中毒催化剂的手段。前人针对积碳的研究主要集中在积碳对催化反应的影响^[2-5]以及催化剂失活的模式和原因^[6-8]等。对于碱性分子毒化催化剂的影响,前人也有一定的研究。Borgna^[9]利用 3,5-2 甲基吡啶作为碱性分子,研究了碱土金属交换后的 Y 型分子筛催化反应,结果发现催化剂毒化前后产物类型发生了较大改变,并以此为依据判别了催化反应中所必须的活性位点的特征。Caeiro^[10-12]利用气相色谱研究了碱性分子对 H-MFI 催化剂的毒化作用,该催化剂常被用作工业催化裂解制备汽油,研究发现碱性分子的加入可降低汽油的产率,增加氢气和焦炭的产量。Choudhary^[13]研究了包括氢交换、预处理、毒化强酸位点在内的各种因素对 H-GaMFI 型催化剂催化效果的影响。本章中的实验利用氨气作为碱性分子,对 HUSY 催化剂做系列预处理,探究不同酸量的催化剂对聚丙烯裂解的影响。

4.2 实验方案及方法

碱性气体 NH_3 与 HUSY 催化剂酸性位点的吸附包含物理吸附和化学酸碱吸附两部分,其中物理吸附的 NH_3 在加热至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 即可完全去除。而化学酸碱吸附的氨气的去除温度与酸性位点的酸强度有关,酸性越强的位点越容易吸附氨气,需要更高的温度才可能去除,酸性弱的位点则不容易吸附氨气,去除所需的温度较低。由于化学吸附和解吸附所需的温度与活化能相关,固而在特定温度下焙烧,只可能去除活化能较低部分的氨气,即暴露出部分弱酸性位点,强酸位点吸附的氨气则几乎不会受影响。在不同温度下焙烧吸附满 NH_3 的 HUSY 催化剂,可以使吸附在酸性位点上的氨气分子不同程度地释放出来,以此来控制催化剂的酸量以及酸强度,进而得到具有不同酸强度的 HUSY 催化剂。实验中选择的焙烧温度分别为 200 、 300 、 400 、 500 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$,经过这样一系列处理,即可以得到有效酸强度不同的沸石分子筛催化剂。

依上所述,在实验选定的一系列温度下焙烧满吸附氨气的 HUSY 催化剂时,不同温度暴露出来的酸性位点的数量可以近似由图 4.1 中标示的五个区域表示。I 区部分的积分表示 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧催化剂暴露出的酸性位点,这一段主要是弱酸位点;I 区与 II 区的积分总和可以代表 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧催化剂暴露出的酸性位点,该段仍主要为弱酸位点,相较于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下催化剂的酸量更多,酸性更强; $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧所能获得的酸性位点数量为 I、II、III 区域的积分总和,其中,区域 III 已包含了部分中强酸位点; $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧催化剂几乎可以令所有氨气脱附,此时所有的酸性位点暴露出来; $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得到的催化剂较 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 更加“干净”,酸

性位点数量更多、酸强度更大。由此可得到一系列具有不同有效酸性位点数量和强度的催化剂。

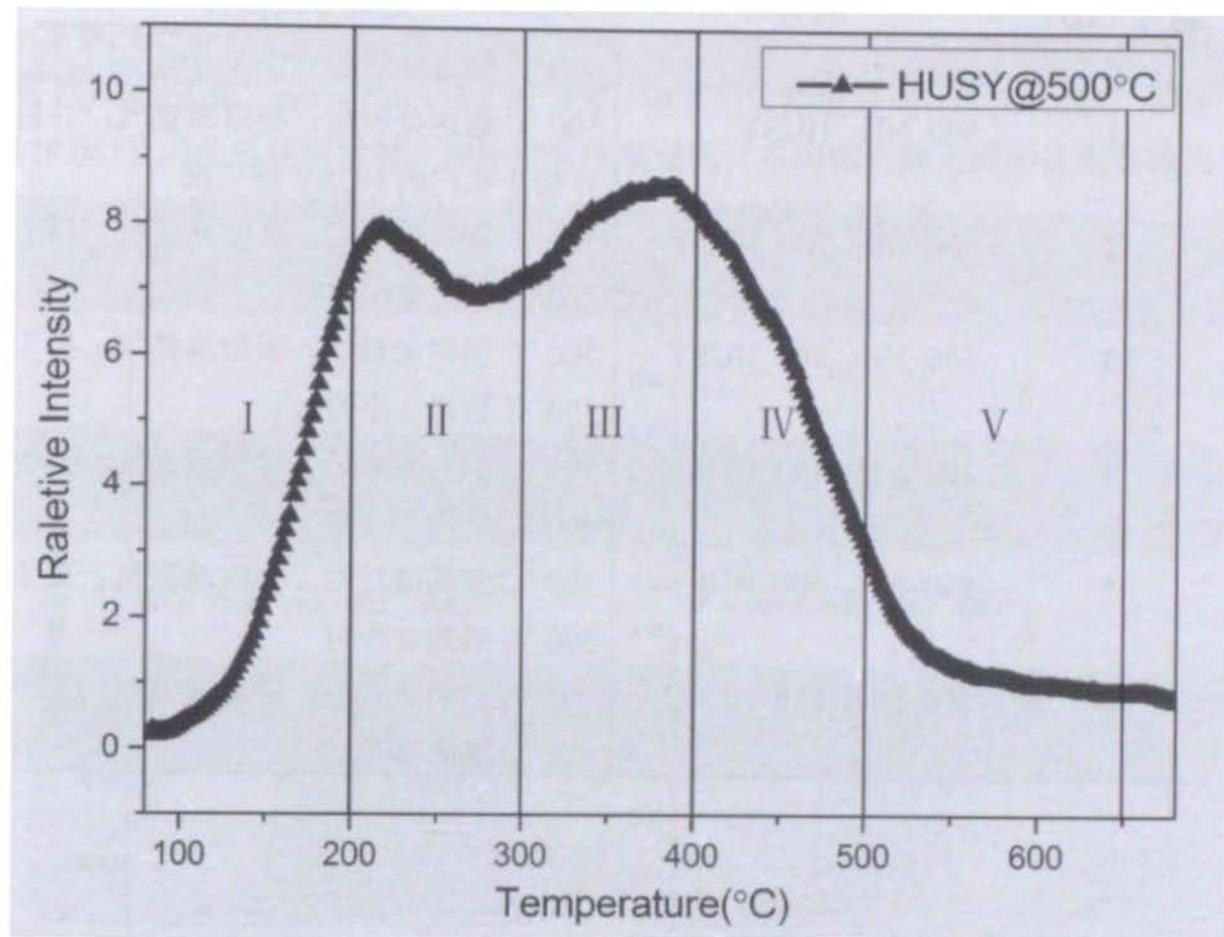


图 4.1 NH_3 -TPD 实验结果。

图注：该结果中所检测的催化剂为经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烤 2 小时的 HUSY 催化剂。

本章中所涉及的实验模式可以分成两种，即固定热解温度采集产物随时间变化谱图和固定热解温度采集累加谱图。所有实验均采用质谱仪作为检测器，电离源为真空紫外直流放电灯，实验装置与第三章中所使用的一致。

鉴于纯 PP 的热解实验结果已在第三章中详细论述，这里只探究不同程度中毒的催化剂对 PP 热解的影响。催化剂的处理过程如下：首先，将购买的 HUSY 催化剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、空气气氛下焙烧 2 小时，充分去除表面吸附的碱性气体、烃类、空气和水等杂质；然后对焙烧过的催化剂进行氨气吸附处理，在室温下，通入浓度为 5% 的氨气（氮气作为稀释气体），吸附时间设定为 6 小时，以保证催化剂吸附氨气至饱和，随后用纯氮气吹扫 1 小时，去除物理吸附的氨气；最后将吸附了氨气的 HUSY 催化剂取出，分为 6 份，分别进行不同的热处理（具体的处理方式及代号见表 4.2）。经过热处理的催化剂与 PP 微粉充分混合后，放入试剂瓶内备用。实验时，称取 40mg 样品置于进样舟内，手动将进样舟推入至热解炉指定位置进行反应，生成的产物经由毛细管取样，最后由质谱仪进行检测。

表 4.2 催化剂编号及对应的处理方式

编号 (ID)	代号	处理方式说明
0	500_HUSY	500 °C 焙烤处理的 HUSY 催化剂
1	500_NH ₃ _HUSY	500 °C 焙烤处理后, 吸附满氨气, 并进行初步吹扫的 HUSY 催化剂
2	500_NH ₃ _200_HUSY	500 °C 焙烤处理后, 吸附满氨气, 再于 200 °C 焙烤 2 小时
3	500_NH ₃ _300_HUSY	500 °C 焙烤处理后, 吸附满氨气, 再于 300 °C 焙烤 2 小时
4	500_NH ₃ _400_HUSY	500 °C 焙烤处理后, 吸附满氨气, 再于 400 °C 焙烤 2 小时
5	500_NH ₃ _500_HUSY	500 °C 焙烤处理后, 吸附满氨气, 再于 500 °C 焙烤 2 小时
6	500_NH ₃ _650_HUSY	500 °C 焙烤处理后, 吸附满氨气, 再于 650 °C 焙烤 2 小时

4.3 实验结果分析

4.3.1 产物产量分析

由第三章的实验结果可以知道, 添加了催化剂的聚丙烯发生热解反应的起始温度在 150~250 °C 之间, 因此将热解实验的最低温度设置为 300 °C; 在 600 °C 下, 热解反应进行非常迅速, 故选择 600 °C 作为最高的热解温度。在此温度区间内, 设定温度间隔为 100 °C。

由于反应物只包含碳、氢两种元素, 通过质量数基本可以推断出相应的分子式, 大部分物种的结构也可以推定。本章中的主要产物鉴别结果与上一章一致, 见表 3.2。热解中生成的主要产物按不饱和度可以分为四类: 烷烃、烯烃、二烯烃和芳烃。下面将就这四类热解主要产物的产量进行分析。

不饱和度为 0 的烷烃与不饱和度为 7 的萘及其衍生物具有相同的整数质量, 通过它们烷烃类物种的质量较同整数质量的萘衍生物仅大 0.0939 amu, 受限于质谱分辨率, 要想将二者在质谱图中完全分离是比较困难的。因此, 下面依据质谱图, 分析烷烃类产物以及多环芳烃产物的产量及分布规律。图 4.2-4.6 展示了质量数分别为 128、142、156、170、184 的产物信号, 其中, 质量较小的峰为萘及

其衍生物的信号，质量数较大的峰为烷烃类产物的信号。a、b、c、d 均分别代表热解温度为 300、400、500、600 °C。

图 4.2 展示了质量数为 128 的产物。可以看出，在 300 °C 热解时，基本只有 C_9H_{20} （壬烷， $m/z = 128.155$ ）的信号，随着反应温度升高， $C_{10}H_8$ （萘， $m/z = 128.062$ ）的信号逐渐增强，烷烃信号逐渐减弱。不同催化剂之间的区别也较为明显，其中信号强度最大的是 2 号样品，4 号样品的产量最低。

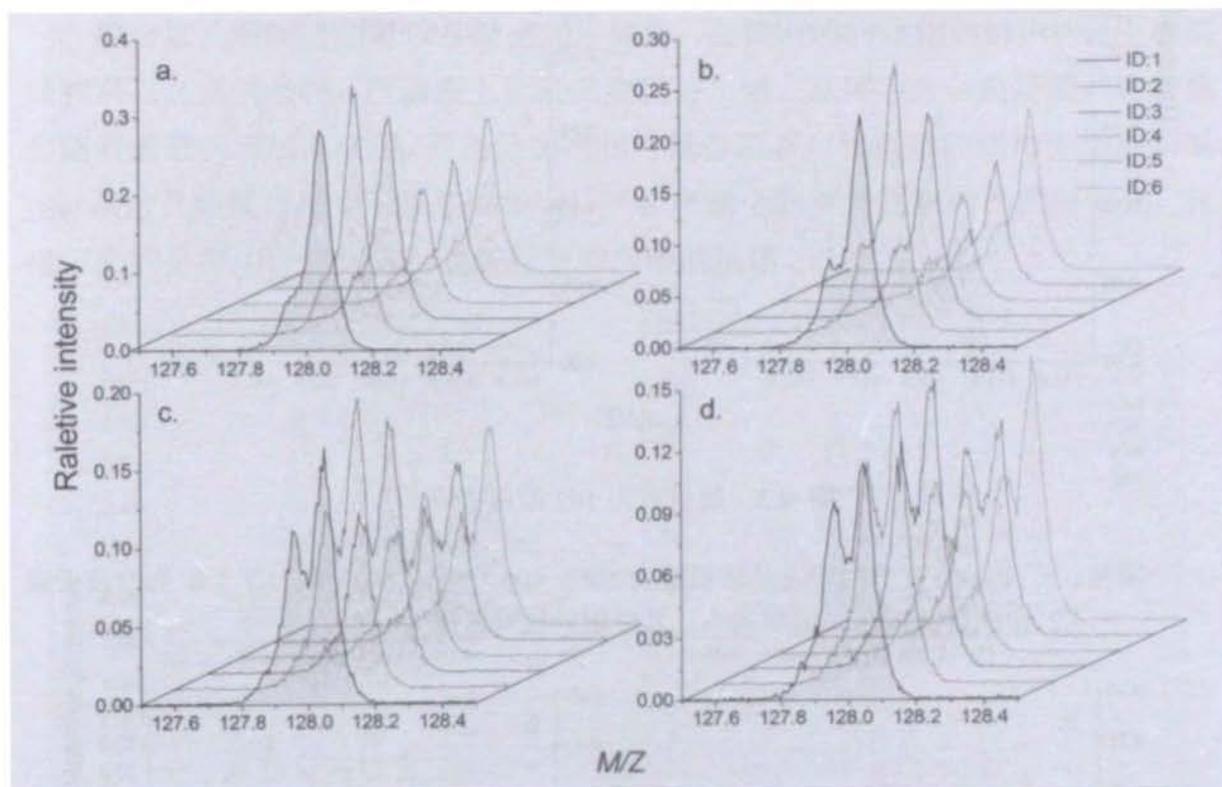


图 4.2 不同热解温度下，质量数为 128 的质谱峰。

图注：a, b, c, d 分别代表热解温度为 300、400、500、600 °C；ID 1-6 为对应于表 4.2 中的样品编号，编号越小，其吸附的氨气量越大。

图 4.3 展示了质量数为 142 的产物包含了 $C_{10}H_{22}$ （十烷， $m/z = 142.171$ ）和 $C_{11}H_{10}$ （甲基萘， $m/z = 142.078$ ）两种。对比发现，在各个热解温度下，芳烃的比例均较高，即使在 300 °C 下，也有较明显的芳烃产物信号，且反应温度越高，芳烃比例越高。

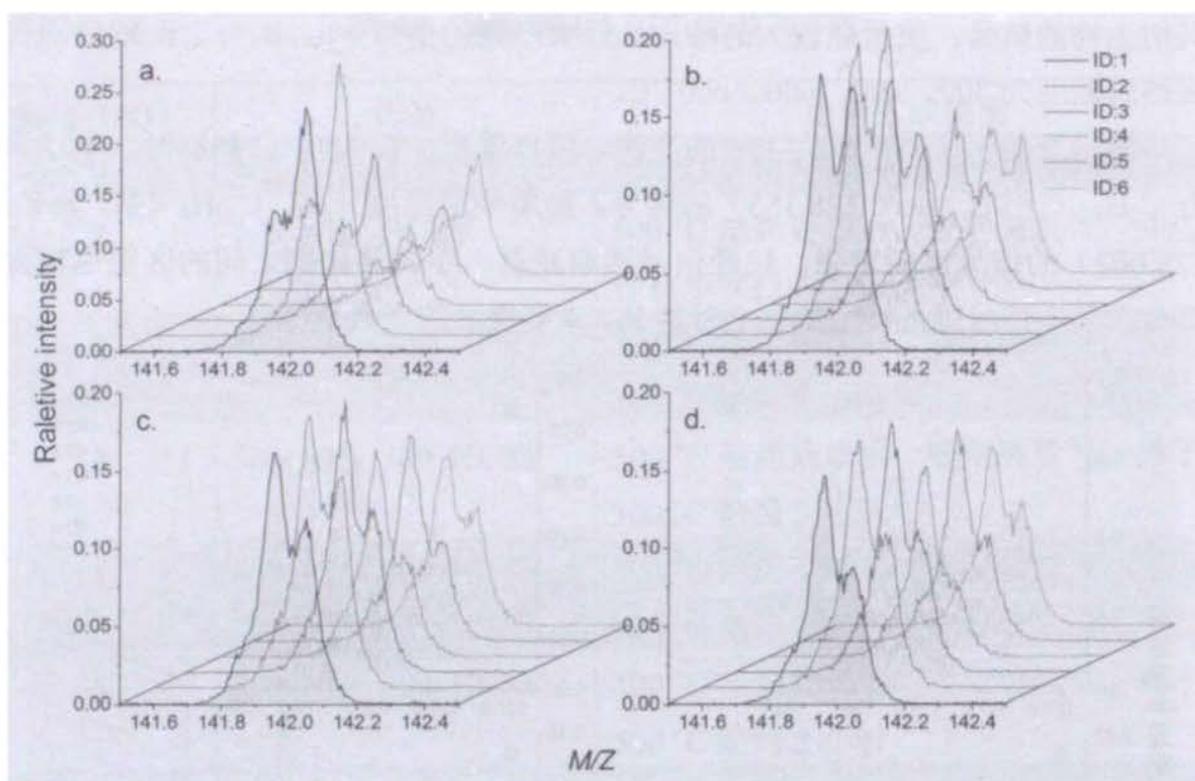


图 4.3 质量数为 142 的质谱峰。

图注：a, b, c, d 分别代表热解温度为 300、400、500、600 °C；ID 1-6 为对应于表 4.2 中的样品编号，编号越小，其吸附的氨气量越大。

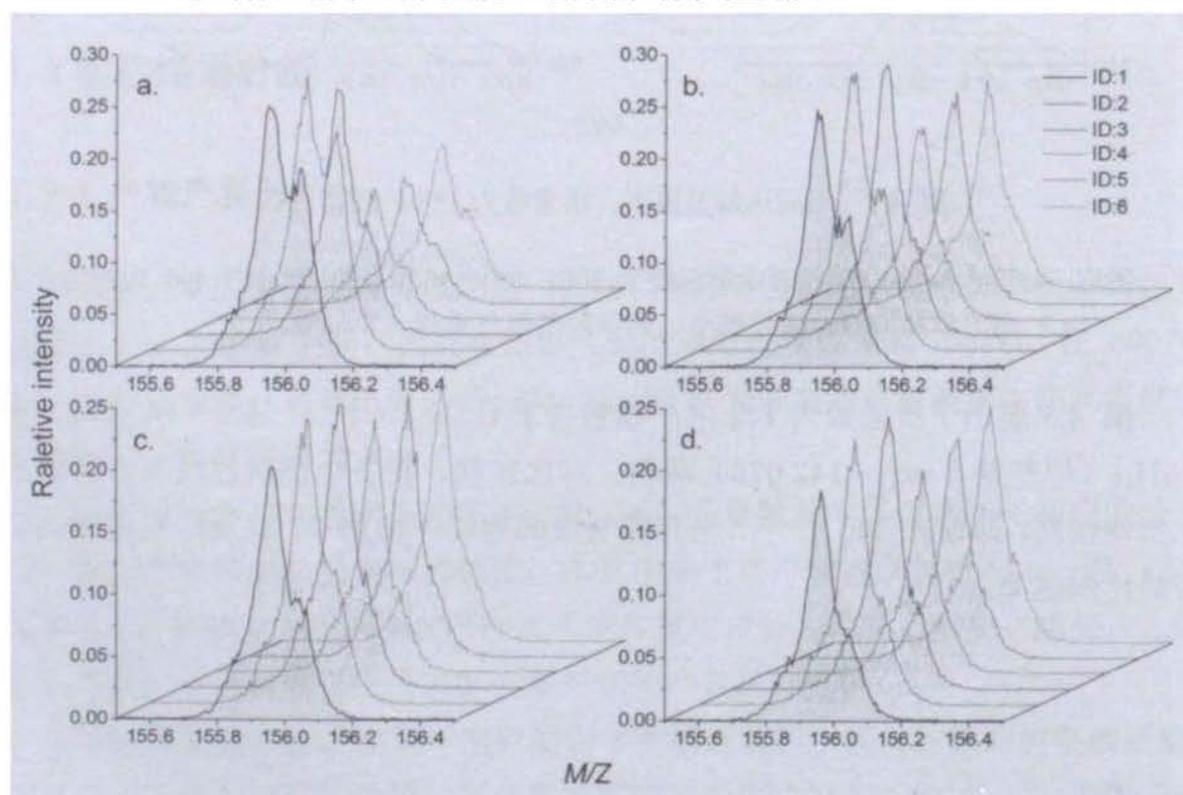


图 4.4 质量数为 156 的质谱峰。

图注：a, b, c, d 分别代表热解温度为 300、400、500、600 °C；ID 1-6 为对应于表 4.2 中的样品编号，编号越小，其吸附的氨气量越大。

质量数为 156 的产物质谱图如图 4.4 中所示。这里萘同系物 ($C_{12}H_{12}$) 所占的比例进一步增加, 烷烃 ($C_{11}H_{24}$) 的比例进一步减少, 在热解温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 烷烃已几乎观测不到。

图 4.5 和图 4.6 分别展示了质量数为 170 和 184 的产物质谱信号图, 其结果较为相似, 规律性也很明显, 即芳烃产物 ($C_{13}H_{14}$ 、 $C_{14}H_{16}$) 比例继续增加, 烷烃产物 ($C_{12}H_{26}$ 、 $C_{13}H_{28}$) 比例降低, 且温度越高芳烃类产物比例越高。

综合这几组质谱图可以总结出如下规律: 在聚丙烯的催化热解中, 会生成烷烃和萘及其同系物, 质谱图上无法完全区分二者。总体看来, 烷烃类产物产量会随着碳数的增加而减少, 而芳烃类产物产量会随着产物碳数的增加先增加后减少。从这几组质谱图中可以粗略发现, 产物产量会随着催化剂的不同而变化, 在接下来的分析中, 将对这一点进行更加清晰的描述。

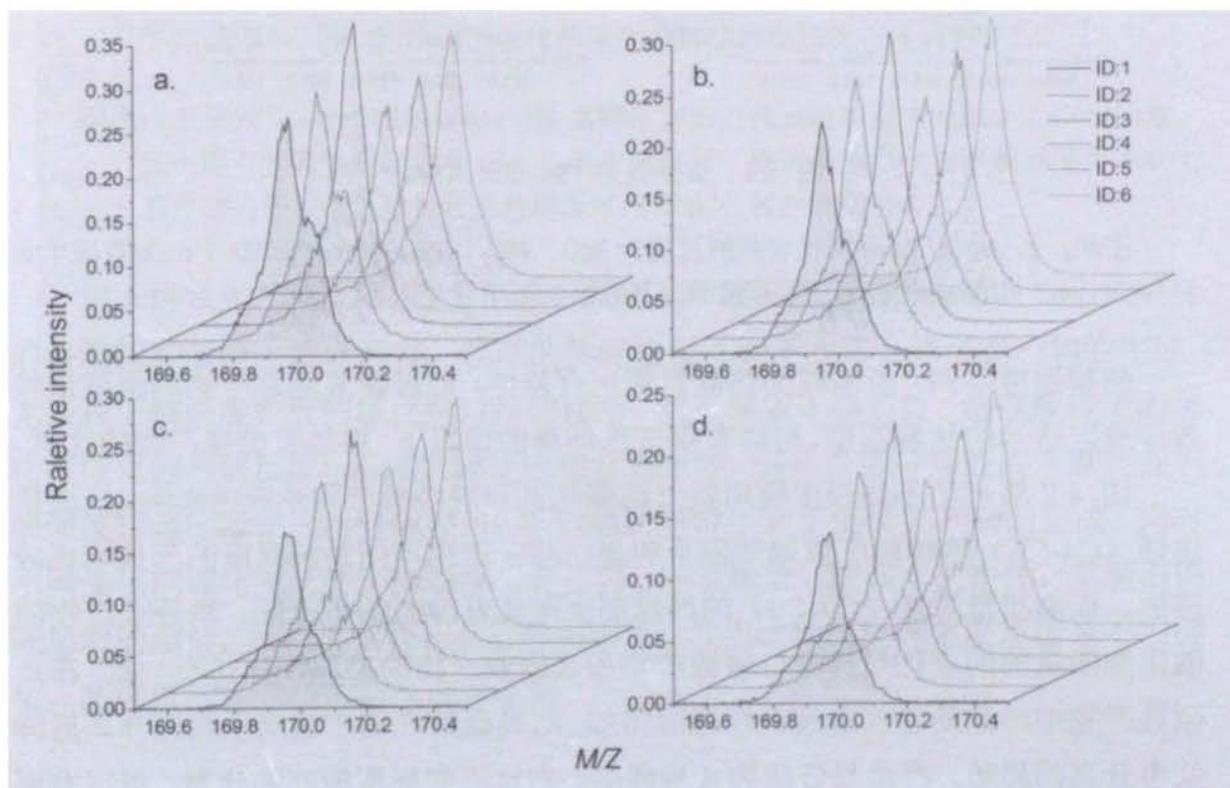


图 4.5 质量数为 170 的质谱峰。

图注: a, b, c, d 分别代表热解温度为 300 、 400 、 500 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; ID 1-6 为对应于表 4.2 中的样品编号, 编号越小, 其吸附的氨气量越大。

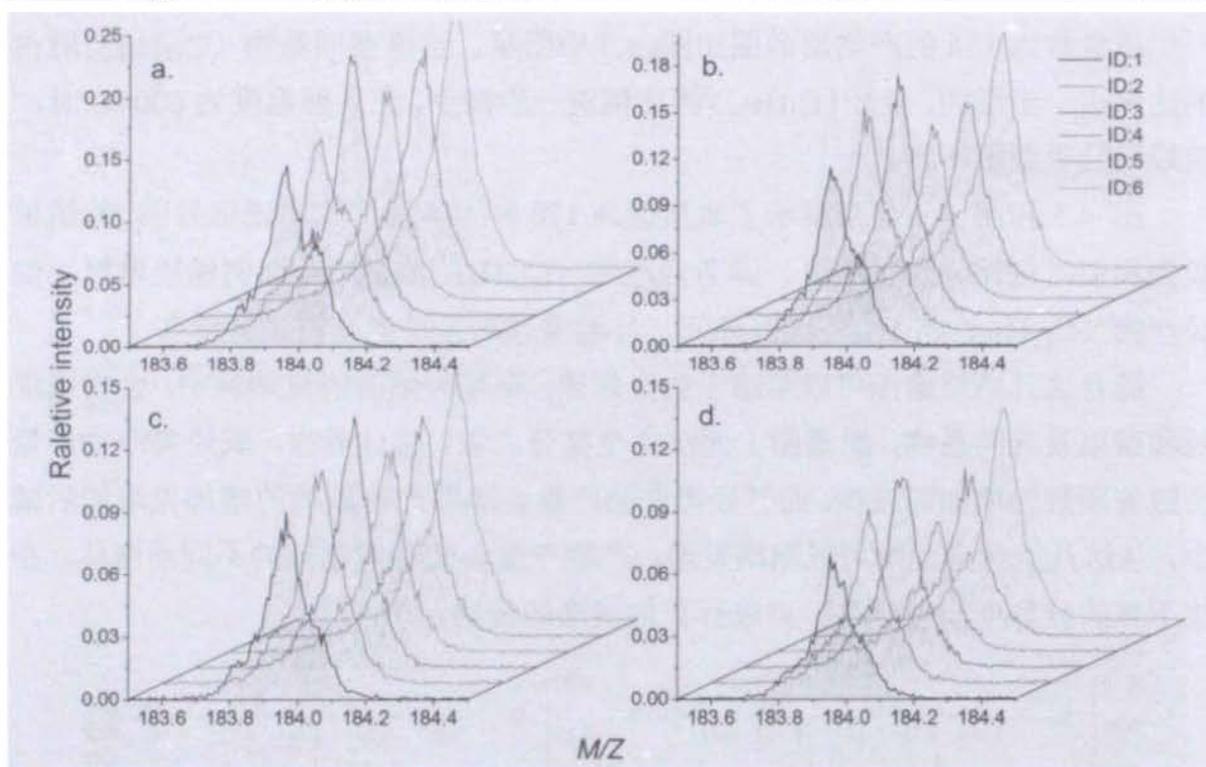


图 4.6 质量数为 184 的质谱峰。

图注：a, b, c, d 分别代表热解温度为 300、400、500、600 °C；ID 1-6 为对应于表 4.2 中的样品编号，编号越小，其吸附的氨气量越大。

热解温度不同，所需要的热能自然也有差异，通过探究热解产物的温度依赖效应选取适当的热解温度，可以在保证低能耗的情况下，增加有价值产物的比例。

图 4.7 展示了不同程度吸附氨气的催化剂对烷烃类产物生成的影响。低质量烷烃（C4-C6）热解温度依赖效应不明显，同一产物不同热解温度的产量均比较接近，而高质量烷烃（C7-C9）的产量则会随着温度的升高降低。烷烃类产物随催化剂酸量的的变化趋势在低碳数产物和高碳数产物的表现规律并不一致，在低碳数产物中产量随着酸强度的增强而增加，而高碳数产物产量则呈现先升高后降低再升高的趋势，产量最低的为 4 号样品。对比不同温度的产物分布，可以发现当热解温度升高时，长链的烷烃产量会减少，短链烷烃产量会略有增加，这一结论符合热裂解的规律。

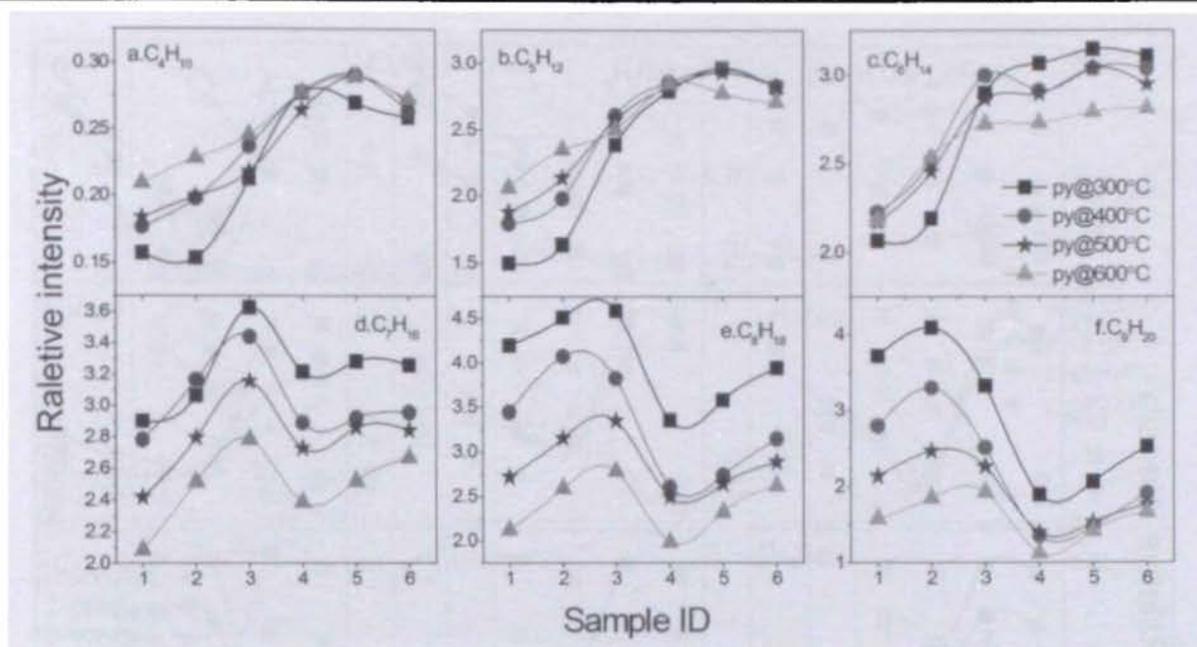


图 4.7 不同程度吸附氨气的催化剂对烷烃类产物生成的影响

图注: a-f 分别为 4-9 个碳的烷烃产物, 黑色正方形点代表热解温度为 300 °C 产物的量, 红色圆点代表热解温度为 400 °C 的产物信号, 蓝色星形点代表热解温度为 500 °C 的产物信号, 橙色三角代表热解温度为 600 °C 的产物信号。

对于烯烃类产物 (图 4.8) 而言, 催化剂的酸强度会影响热解反应生成烯烃的温度依赖效应。整体而言, 较高的热解温度不利于大部分烯烃类产物的生成, 尤其对于酸强度较弱的催化剂对应的样品, 这一现象十分明显。酸强度较大的催化剂催化的热解反应, 温度依赖效应相对弱很多, 并且大部分烯烃的产量会低于酸强度较弱的催化剂所对应样品, 即较强的酸性不利于烯烃类产物的生成。同时不同催化剂催化生成的产物的量又有不同, 随着酸量、酸强度的增加, 呈现出先减后增的趋势, 最低值出现在 3 号样品附近, 发生这种情况的主要原因是不同酸量、酸强度催化反应的路径选择不同。

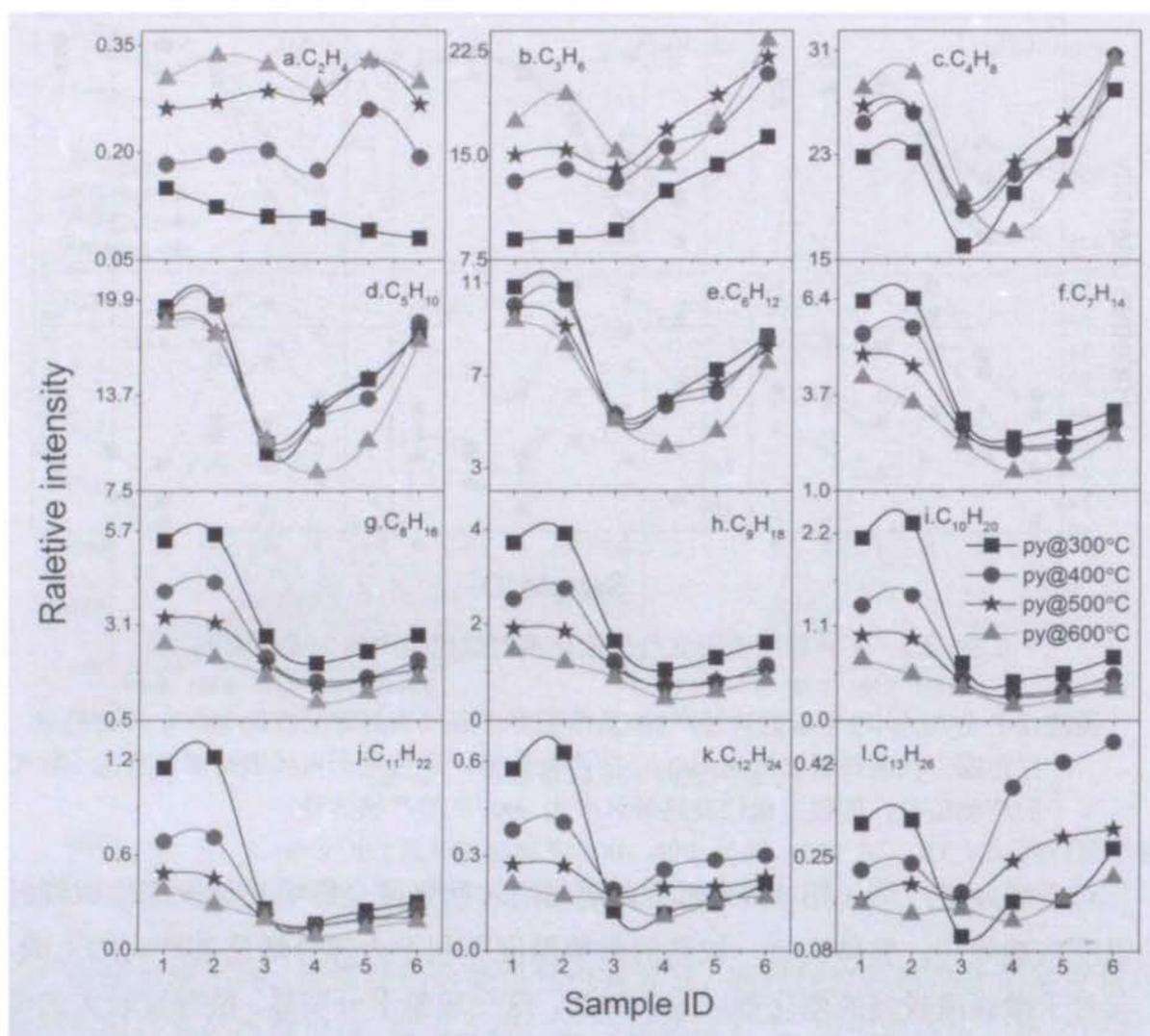


图 4.8 不同程度吸附氨气的催化剂对烯烃类产物生成的影响。

图注：a-i 分别为 2-13 个碳的烯烃产物，黑色正方形点代表热解温度为 300 °C 产物的量，红色圆点代表热解温度为 400 °C 的产物信号，蓝色星形点代表热解温度为 500 °C 的产物信号，橙色三角代表热解温度为 600 °C 的产物信号。

在催化热解中，二烯烃的产量很低。由图 4.9 可以看出，不同的催化剂在二烯烃类产物产量的影响较大，酸性较弱的催化剂催化裂解产生的二烯烃多于酸性强的。较强的酸性会促使二烯烃类产物转化为其他类型的产物，如烷烃等。对大部分二烯烃类产物而言，温度依赖效应均比较弱，对比不同催化剂之间差异，可以发现依然是酸性弱的样品产物的温度依赖效应更强一些

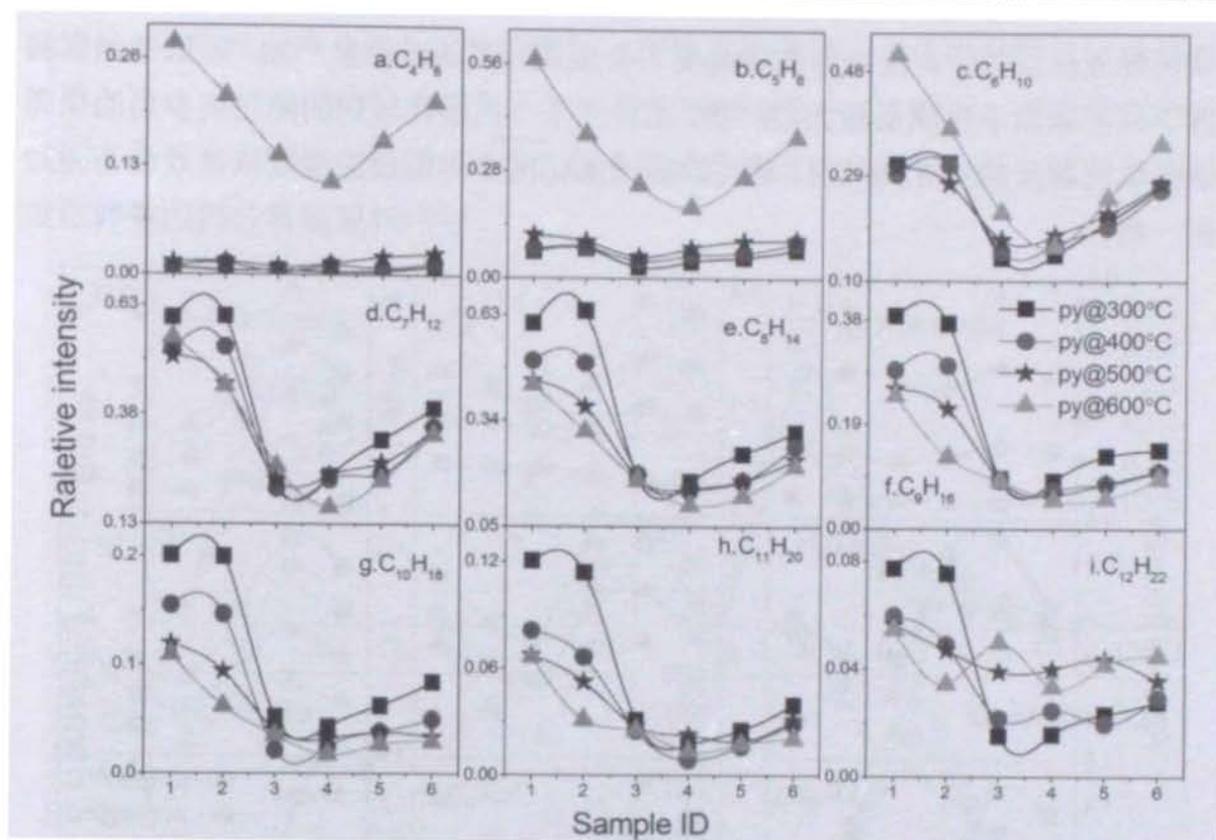


图 4.9 不同程度吸附氨气的催化剂对二烯烃类产物生成的影响。

图注：a-i 分别为 4-12 个碳的二烯烃产物，黑色正方形点代表热解温度为 300 °C 产物的量，红色圆点代表热解温度为 400 °C 的产物信号，蓝色星形点代表热解温度为 500 °C 的产物信号，橙色三角代表热解温度为 600 °C 的产物信号。

图 4.10 里列出的芳烃均为单苯环芳烃，差异在于苯环上支链碳数的多少。芳烃类产物的温度依赖效应较为明显，尤其是酸性较弱的催化剂所对应样品。以 C9 的芳烃为分界，低于 C9 的温度依赖关系和高于 C9 的温度依赖关系截然相反。C6-C8 的产物随着热解温度的升高，其产量逐渐增加；C10-C13 的产物随着热解温度的升高，其产量逐渐降低。由此可以推断，在催化裂解中，芳烃的生成可能是由长链产物成环、脱氢而来，对于高碳数的产物，需要更高的反应温度使其断支链或脱支链，形成低碳数的芳烃，较低的反应温度无法提供足够多的能量断键，因而在较低温度热解时，高碳数的芳烃产物得以保留下来，而低碳数的芳烃产物量则会减少，反应温度更高时，情况则相反，而这一过程的平衡点恰好在 C9 产物上，从后面的产量随产物碳数变化的分析上也可以得到印证。由于聚丙烯裂解产物多为带支链的烃类，所以其进一步发生成环反应时，支链多的芳烃量更大。从这张图中也可以发现，芳烃类产量比较大的为 300 °C 焙烧的催化剂对应的样品，这也解释了减少的烯烃的去向。

催化剂的酸强度会影响各类产物的产量，对于大多数产物来说，这种影响并不是线性的，如果想要获取较多的某一种产物，则需要选择合适酸强度的催化剂。

聚丙烯催化裂解中,较高的热解温度下会生成较多的低质量产物,较低的热解温度下则更倾向于生成质量大的产物,这种先下后上在酸性较弱的催化剂参与的聚丙烯催化裂解反应中尤为明显,酸性较强的催化剂参与的反应温度依赖效应会相对弱一些。

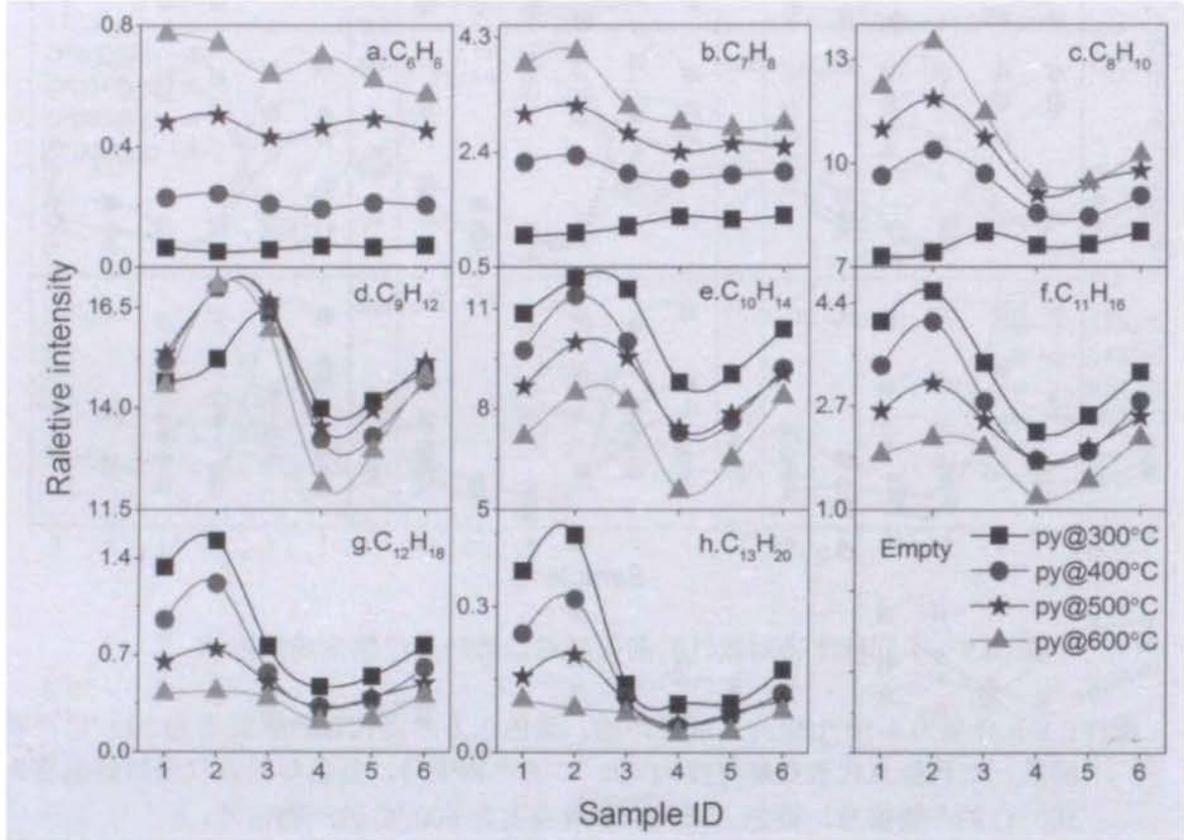


图 4.10 不同程度吸附氨气的催化剂对芳烃类产物生成的影响。

图注: a-h 分别为 6-13 个碳的芳烃产物,黑色正方形点代表热解温度为 300 °C 产物的量,红色圆点代表热解温度为 400 °C 的产物信号,蓝色星形点代表热解温度为 500 °C 的产物信号,橙色三角代表热解温度为 600 °C 的产物信号。

不同热解温度下,各类产物随碳数变化的趋势几乎一致,因此这里只给出热解温度为 400 °C 时的情况,见图 4.11。对于烷烃类产物,酸性较弱的三种催化剂的表现与其他的有较为明显的差异,前者的峰物种在 C8,而后者的峰物种在 C5;酸强度较弱的催化剂催化生成的产物更偏向于更长链的烷烃,而酸性较强的催化剂催化生成的各种产物的分布比较均匀。并且这两种产量分布之间并非是缓慢变化,而是显示出突变的情况,说明只有当酸性位点的数量和强度达到一定值时,才会发生某些反应,当低于这个阈值时,反应则会沿着另一条路径进行。另外,还可以看出,所有样品在碳数较大时,产量均随着碳数的增加而降低,C11-C13 的烷烃物种由于与萘及其同系物无法完全分离,故未在图中给出,由前面所叙述的结果可以知道,C11-C13 的烷烃产量也同样随着碳数的增加而降低。所有样品的烯烃类产物分布趋势都是一致的,即多数集中在小质量段,峰值量物

种均为 C4 物种，并且随着碳数的增加，产量逐渐降低。无论哪种样品，热解温度是多少，二烯烃的产量均很低，其峰值物种的碳数在 C7 附近。产量最大的芳烃类产物为 C9 产物，更高或更低碳数的芳烃产物量均会明显降低，这与前面温度依赖效应的分析结果相印证。

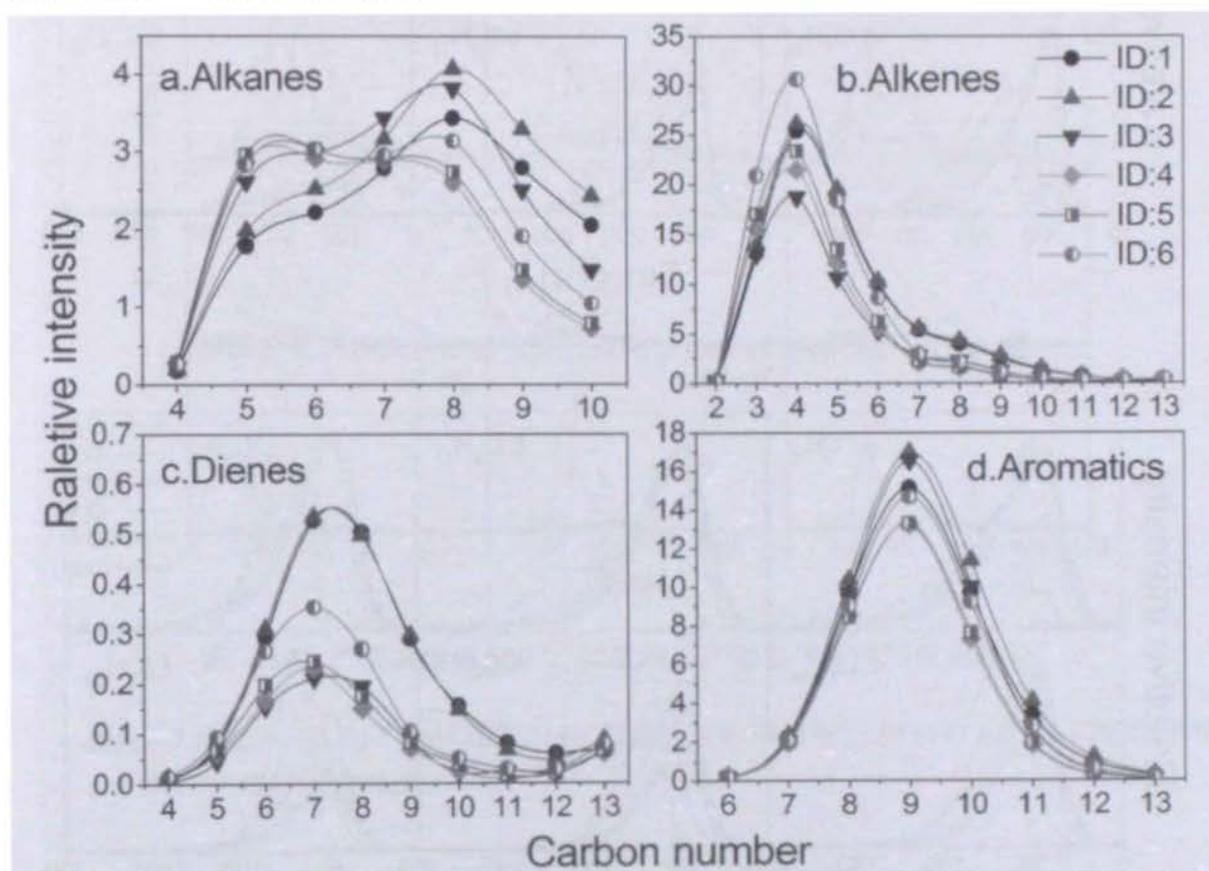


图 4.11 热解温度为 400°C 时，四类产物随碳数变化的趋势。

图注：a 为烷烃类产物，b 为烯烃类产物，c 为二烯烃类产物，d 为芳烃类产物。

4.3.2 热解产物随热解反应时间变化趋势

获取产物随热解进行时间的变化趋势，是光电离飞行时间质谱的一大优势，从时间分辨的实验结果中可以很直观地观测到哪个样品，哪种类型的产物是最先反应生成的。

图 4.12 和图 4.13 分别给出了热解温度为 300、400 °C 时烷烃类产物信号随反应时间的变化趋势。可以发现，无论哪种热解温度下，酸强度弱的样品产物生成时间都较迟，并且酸强度越弱，这一现象越明显。

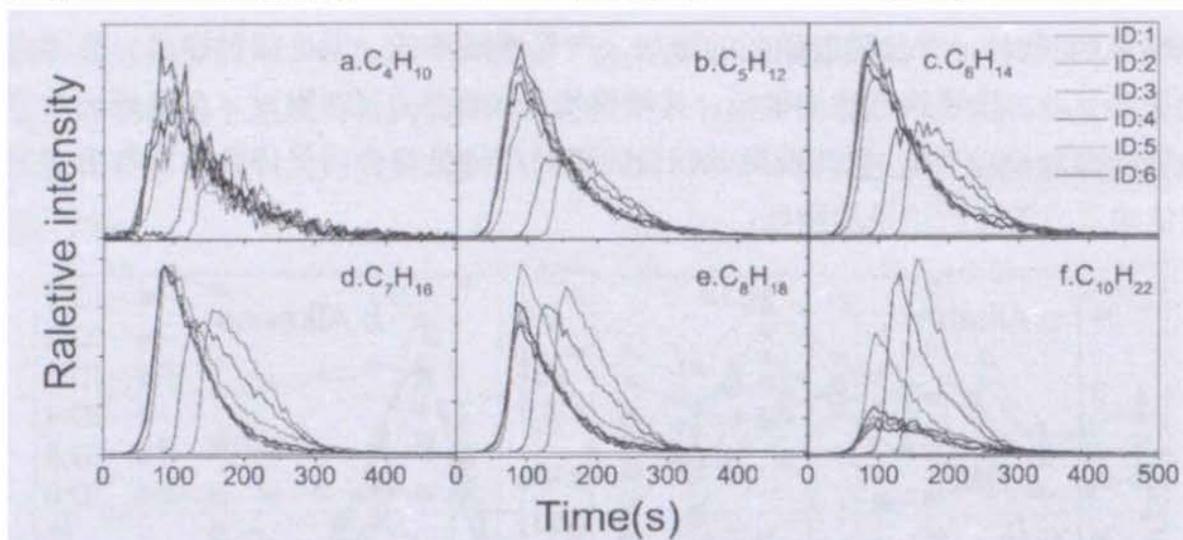


图 4.12 热解温度为 300 °C 时烷烃类产物信号随时间变化趋势

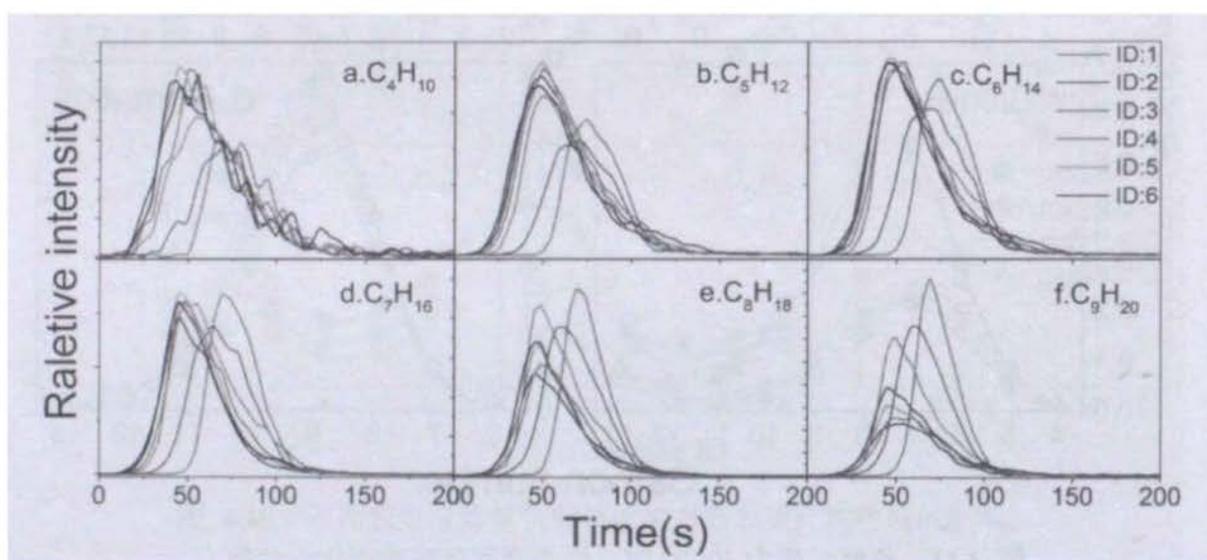


图 4.13 热解温度为 400 °C 时烷烃类产物信号随时间变化趋势

图 4.14 和图 4.15 给出的是在 300 和 400 °C 的热解温度下，烯烃类产物随时间变化的趋势。除了与烷烃相似的生成时间顺序外，酸性弱的样品还表现出更快的反应速率，产物相对的量也更大，这与前面的分析相符合。另外，通过 L1, L2, L3 三条线标记的 C_3H_6 起始生成时间，可以发现碳数越高的产物其生成越迟。反应温度的升高对上述规律的影响较小，只是由于反应变快，各样品之间的区分度变小。

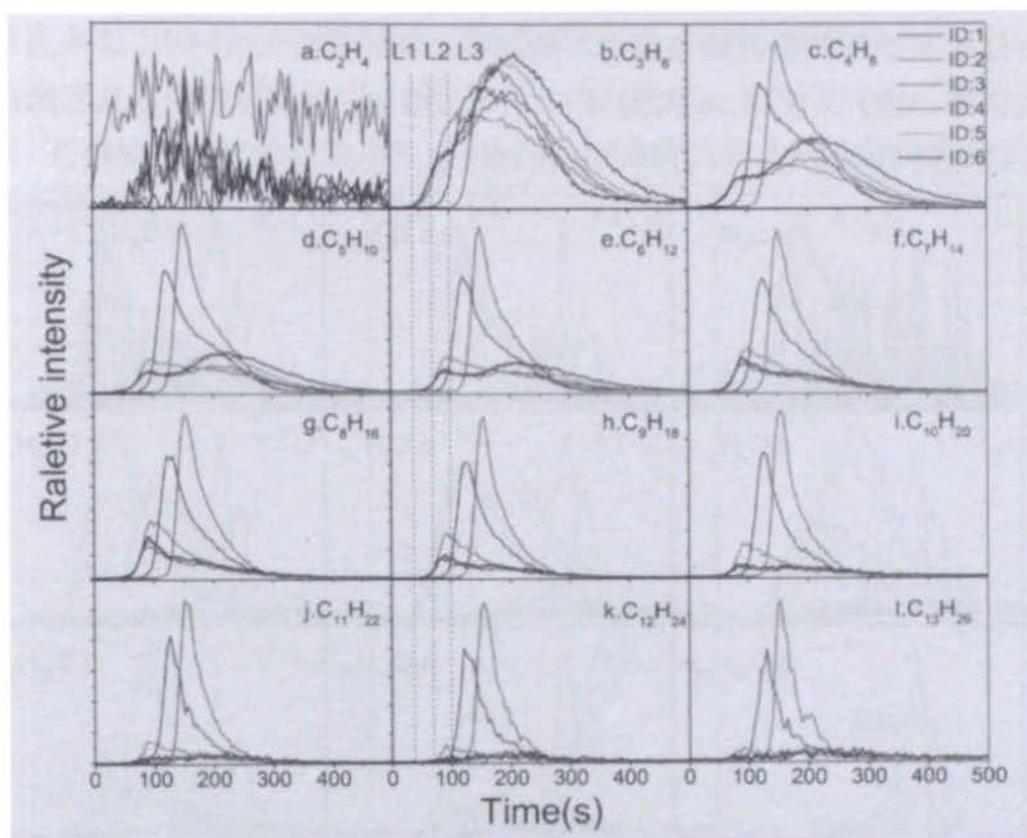


图 4.14 热解温度为 300 °C 时烯烃类产物信号随时间变化趋势

图注：L1, L2, L3 为不同样品的 C₃H₆ 起始生成时间的标记,用以对 b,e,h,k 四幅图中物种的生成时间做对比。

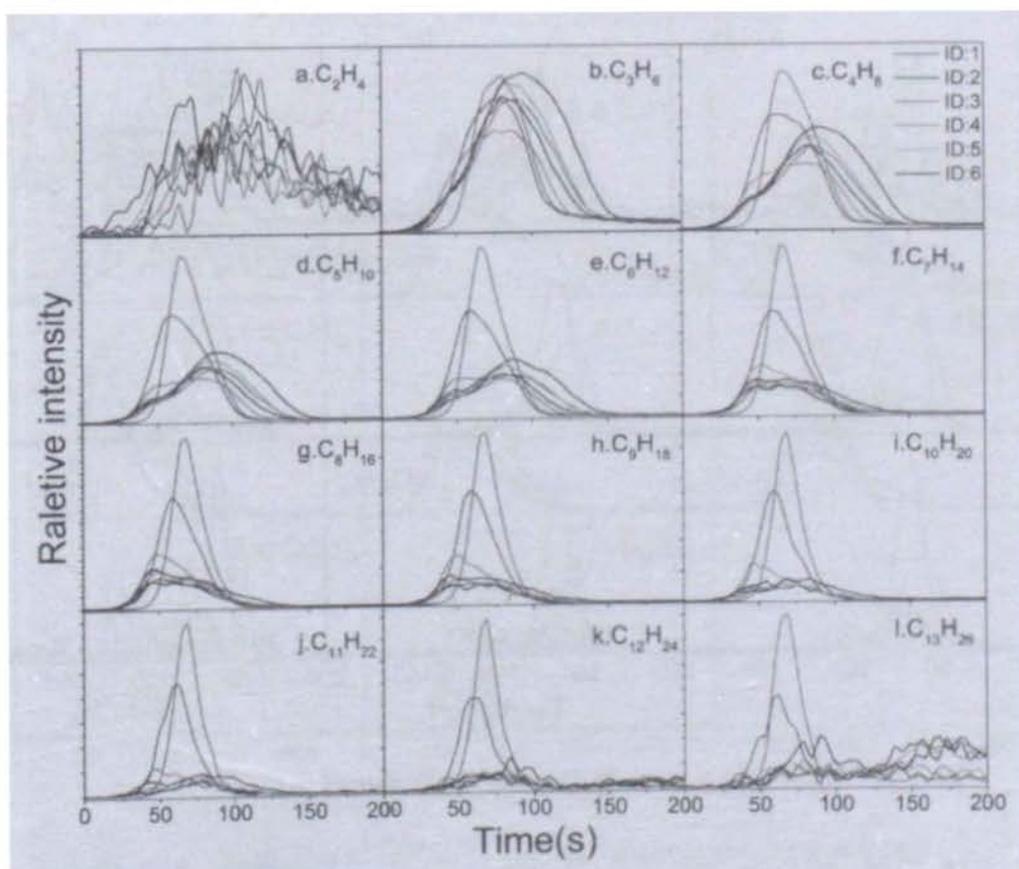


图 4.15 热解温度为 400 °C 时烯烃类产物信号随时间变化趋势。

有催化剂参与的聚丙烯热解中二烯烃类产物的量会大大减少,这一点与上一章中的结果一致。从图 4.16 和图 4.17 中可以看出,酸强度弱的样品二烯烃类产物的生成时间也会推迟,并且其产量相对较多,反应发生的也比较快。

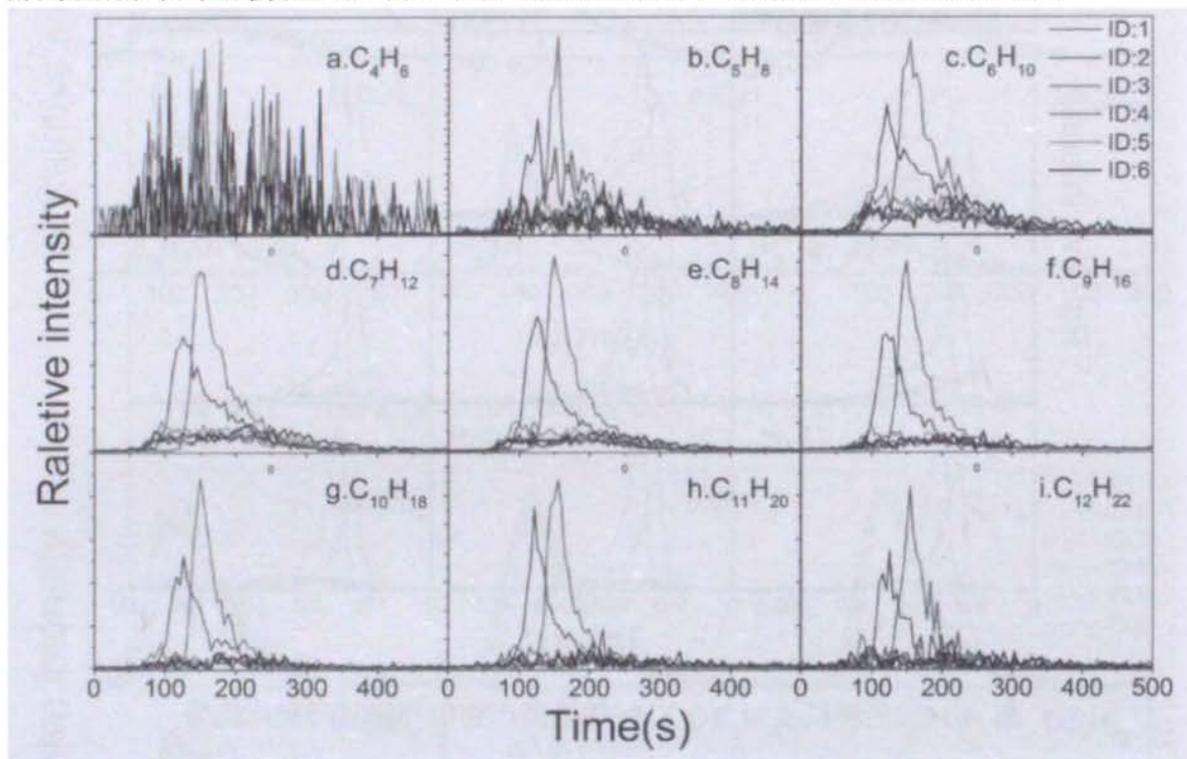


图 4.16 热解温度为 300 °C 时二烯烃类产物信号随时间变化趋势。

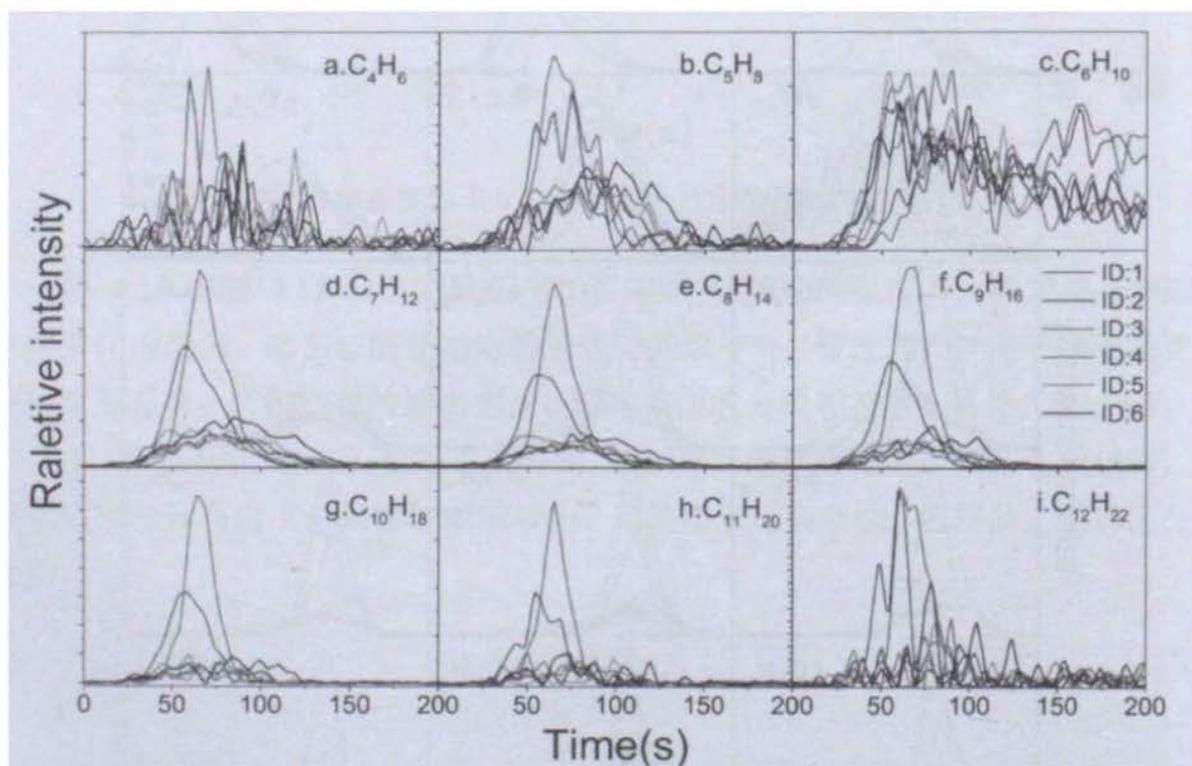


图 4.17 热解温度为 400 °C 时二烯烃类产物信号随时间变化趋势。

图 4.18 和图 4.19 分别为 300 和 400 °C 下芳烃类产物随时间变化的趋势。芳烃类产物的反应窗口比较宽,在反应时间较长时,仍有一定量的产物生成。另

外, 对比 300 °C 热解芳烃和烯烃的起始生成时间, 可以发现烯烃类产品在 40 秒时即有生成, 而芳烃则最早在 50 秒左右时才有生成, 说明芳烃类产品的生成时间较迟, 有可能是在烷烃烯烃产生, 并达到一定浓度之后才发生芳烃的生成反应。

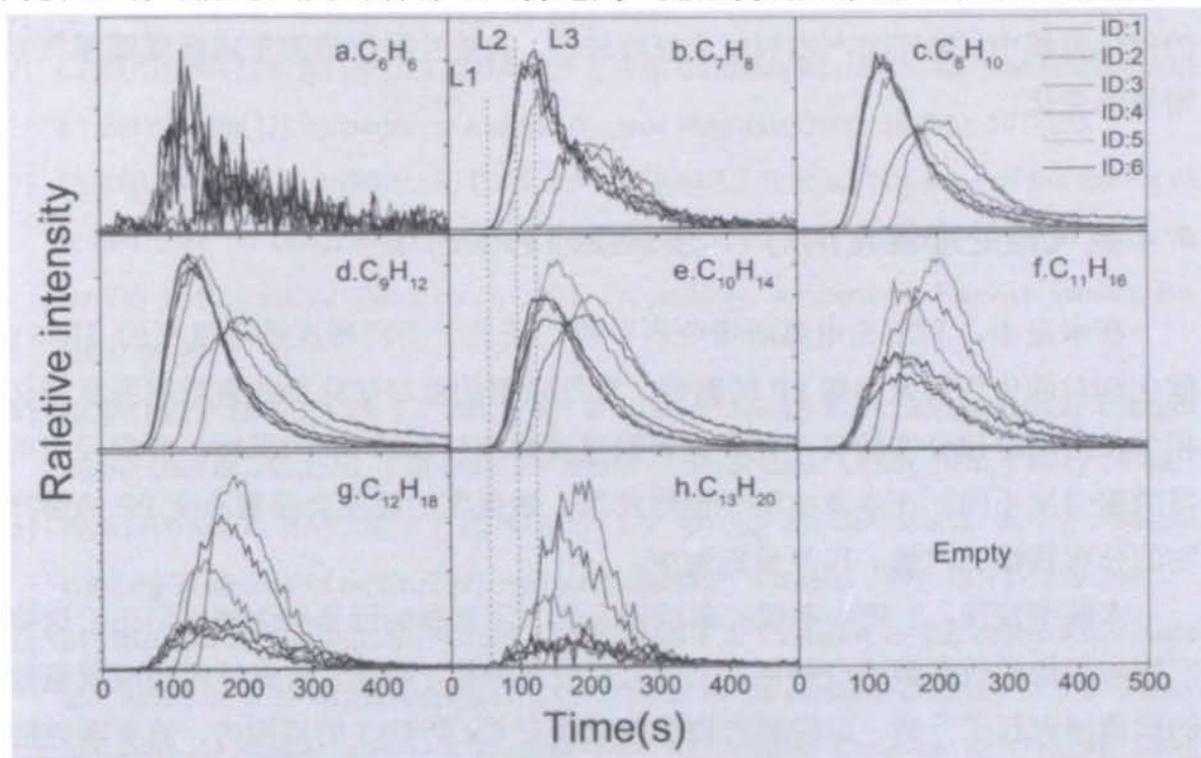


图 4.18 热解温度为 300 °C 时芳烃类产物信号随时间变化趋势。

图注: L1, L2, L3 为不同样品的 C_7H_8 起始生成时间的标记。

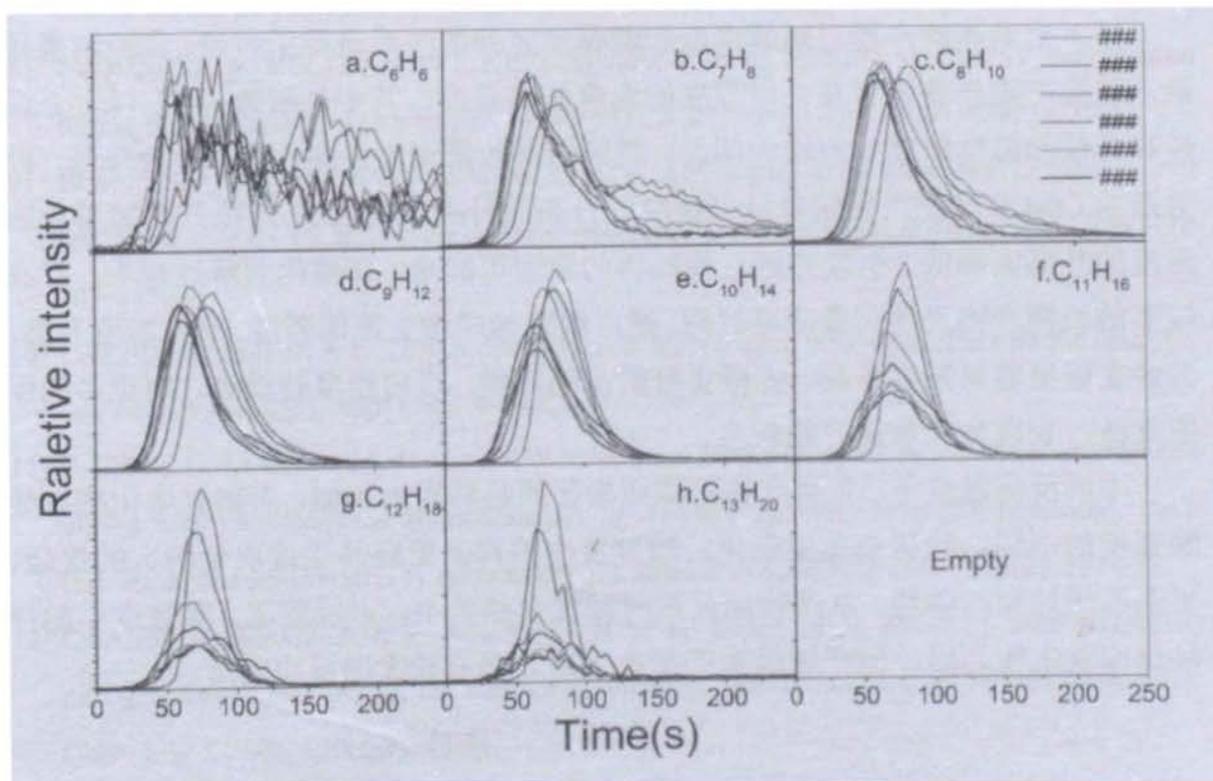


图 4.19 热解温度为 400 °C 时芳烃类产物信号随时间变化趋势。

综合以上一组实验数据,可以看出当催化剂酸性减弱时,其催化聚丙烯裂解的反应会发生推迟,当酸强度逐渐增强到一定程度时,反应起始时间的差异会变得十分不明显,对于不同类的产物,都具有这一规律。酸强度较弱的催化剂参与的催化裂解中,烯烃类产物的生成速度较快,其他几类产物的生成速度随氨气吸附量的变化。

4.4 氨气预处理催化剂对 PP 热解反应影响总结

在本章中,利用光电离质谱分析手段,研究了不同程度吸附氨气的 HUSY 催化剂对催化裂解聚丙烯 PP 的影响,氨气吸附的量与催化剂的有效酸强度密切相关,因而这部分实验又可以表述为酸强度对催化裂解 PP 的影响。各类反应所需的酸强度不同,在本章实验中同样发现,酸强度的改变会显著改变 PP 热解产物的分布规律、产量、以及反应速度。

实验中发现,产物中不仅有苯的同系物,还有萘的同系物生成,但由于这些产物与烷烃的质量数十分接近,无法完全分离分析,因此,首先针对相应质量数的质谱峰进行了分析。烷烃类产物的生成量在 C9 到 C13 的范围内,随着碳数的增加而减少,其中 C13 的烷烃已经几乎没有,而萘的同系物生成量则随着碳数的增加先增长后降低,最多的产物碳数约在 C12 或 C13 处。另外随着反应温度的增加,萘的同系物产量增加明显,而烷烃的产量则会减小。

接下来对热解产物与热解温度和酸强度之间的关系进行了讨论。实验结果显示,四类产物产量皆存在一定程度的温度依赖效应,其中高碳数(C7 以上)烷烃和芳烃的温度依赖效应较为明显,烷烃随着热解温度升高,其产量会降低。而芳烃的 C6-C8 产物产量随着反应温度的升高而升高,C10-C13 产物产量随着反应温度的升高而降低。引发芳烃这种趋势的原因可能是,在催化裂解过程中,存在较多的长链产物直接折叠成环过程,继而脱氢形成带支链的芳烃,反应温度升高,芳烃支链更容易发生断裂,生成质量较小的产物,反应温度较低时,则更多的保留支链,表现为大质量产物较多。

不同反应温度下,各类产物随碳数变化的趋势较为相似,而随着催化剂有效酸强度的不同,趋势会发生变化,酸强度小的样品更容易生成质量稍大的烷烃、更多的烯烃和二烯烃。从产物随反应时间变化趋势中,可以发现,酸强度小的样品反应发生较为迟,但在烯烃类产物的生成方面有较大的反应速度。

参考文献

- [1] 王桂茹, 王祥生. 催化剂与催化作用 [M]. 2000.
- [2] CERQUEIRA H S, AYRAULT P, DATKA J, et al. Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 38(2-3): 197-205.
- [3] CERQUEIRA H S, RABEHARITSARA A, AYRAULT P, et al. Influence of the ageing of zeolite coke on composition and deactivating effect [M]//SPIVEY J J, ROBERTS G W, DAVIS B H. *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings*. Amsterdam; Elsevier Science Bv. 2001: 29-36.
- [4] HOPKINS P D, MILLER J T, MEYERS B L, et al. Acidity and cracking activity changes during coke deactivation of ultrastable Y zeolite [J]. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 136(1): 29-48.
- [5] PAWEEWAN B, BARRIE P J, GLADDEN L F. Coking and deactivation during n-hexane cracking in ultrastable zeolite Y [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 185(2): 259-268.
- [6] MARCILLA A, GÓMEZ-SIURANA A, VALDÉS F J. Evolution of the deactivation mode and nature of coke of HZSM-5 and USY zeolites in the catalytic cracking of low-density polyethylene during successive cracking runs [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 352(1-2): 152-158.
- [7] MARCILLA A, BELTRAN M I, NAVARRO R. Study of the deactivation process of HZSM5 zeolite during polyethylene pyrolysis [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 333(1): 57-66.
- [8] MARCILLA A, BELTRAN M I, HERNANDEZ F, et al. HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 278(1): 37-43.
- [9] BORGNA A, SEPULVEDA J, MAGNI S I, et al. Active sites in the alkylation of toluene with methanol: a study by selective acid-base poisoning [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 276(1-2): 207-215.
- [10] CAEIRO G, COSTA A F, CERQUEIRA H S, et al. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 320: 8-15.
- [11] CAEIRO G, LOPES J M, MAGNOUX P, et al. A FT-IR study of deactivation phenomena during methylcyclohexane transformation on H-USY zeolites: Nitrogen poisoning, coke formation, and acidity-activity correlations [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249(2): 234-243.
- [12] CAEIRO G, MAGNOUX P, AYRAULT P, et al. Deactivating effect of coke and basic nitrogen compounds during the methylcyclohexane transformation over H-MFI zeolite [J]. *Chem Eng J*, 2006, 120(1-2): 43-54.
- [13] CHOUDHARY V R, KINAGE A K. Methanol-to-aromatics conversion over h-gallosilicate (mfi) - influence of si/ga ratio, degree of h⁺ exchange, pretreatment conditions, and

poisoning of strong acid sites [J]. Zeolites, 1995, 15(8): 732-738.

第5章 结论与展望

本文的工作中首先介绍了当今世界能源现状以及处理城市固体废弃物中所面临的问题和其能源转化的潜力,论述了进行聚合物催化热解研究的意义及其必要性。本文中的热解研究工作主要是在光电离飞行时间质谱上完成,解决了以往对聚合物催化热解研究中遇到的无法实时取样在线检测分析的问题。在接下来的几章内容中,主要论述了:1)飞行时间质谱仪电源控制系统的研制;2)催化剂 HUSY 的预处理条件对催化裂解聚丙烯的影响;3)采用氨气局部中毒后的 HUSY 催化剂在催化裂解聚丙烯时的表现。

在本文的第二章中详细描述了一套用于飞行时间质谱仪的集成化电源控制系统。该套系统整合了时序、离子导入器静电透镜电源组、高压推斥脉冲电源以及质谱内静电场电源组,包含了 15 块模块高压电源及其控制芯片等。整套系统经过了长时间的测试,高压电源输出稳定,时序系统工作正常,脉冲电源组件达到了优于国际同类产品的水平。最后,介绍了为电源系统和线站编写的 LabVIEW 上位机控制软件,通过这个软件可以方便安全地调控质谱各个电源的电压,完成燃烧热解氧化等多种类型的实验工作。

第三章中,利用真空紫外光电离结合飞行时间质谱技术,研究了改变 HUSY 催化剂预处理温度对催化热解聚丙烯的影响。实验主要分为催化剂表征和热解实验两部分,其中催化剂表征包括 NH_3 -TPD 实验、XRD 实验和红外光谱实验、热解实验包括热重分析、程序升温热解以及产物的总量分析。催化剂表征主要为针对催化剂的酸性和结构进行定性、定量的分析。在 NH_3 -TPD 实验和吡啶吸附红外光谱实验中,发现催化剂中的酸量会随着焙烧温度的提高而降低,具体分为两个阶段,第一阶段为硅羟基的分解,发生于 $200\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$;第二阶段为脱水及结构的坍塌,发生于 $650\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 XRD 实验中,发现 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理的催化剂晶胞大小与其他三种温度预处理的催化剂不同,当焙烧温度升高时,晶胞呈现出逐渐减小的趋势,但在 $350\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内,晶胞大小比较稳定。热解实验方面,在程序升温实验中,发现 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品需要较高的温度才能发生催化热解反应,其他几种样品的起始反应温度几乎相同;在产物总量方面, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 两种条件处理的催化剂所对应的样品相似,其余几种条件的相似。 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的催化剂未能完全活化,虽然在表征中显示出大量的酸性位点,但实际有很多是出于未活化状态的,因此催化活性较低,而 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的催化剂,由于温度过高,大量强酸性位点受到破坏,催化活性也随之降低,因此在某些不需要强的催化活性的产物产量上,他们表现出相似的效果。

在第四章中, 同样利用光电离质谱分析手段, 对不同程度吸附氨气的 HUSY 催化剂催化裂解 PP 的实验进行了研究。实验结果显示, 四类产物产量皆存在一定程度的对热解温度的依赖效应, 且吸附氨气量较多的样品温度依赖效应更加明显。高碳数 (C7 以上) 烷烃和芳烃的温度依赖效应较为明显, 烷烃随着热解温度升高, 其产量会降低。而芳烃的 C6-C8 产物产量随着反应温度的升高而升高, C10-C13 产物产量随着反应温度的升高而降低。在催化裂解过程中, 存在较多的长链产物直接折叠成环过程, 继而脱氢形成带支链的芳烃, 反应温度升高, 芳烃支链更容易发生断裂, 生成质量较小的产物, 反应温度较低时, 则更多的保留支链, 表现为大质量产物较多。不同反应温度下, 各类产物随碳数变化的趋势都比较相似, 而随着催化剂吸附氨气的量不同, 趋势会发生变化, 氨气吸附量较大的样品更容易生成质量稍大的烷烃、更多的烯烃和二烯烃。从产物随反应时间变化趋势中, 可以发现, 氨气吸附量大的样品反应发生较为迟, 但在烯烃类产物的生成方面有较大的反应速度。

本论文的主要创新点如下:

- 1) 自主设计和建造了一套用于飞行时间质谱仪的集成化电源系统, 提出了模块高压电源结合数字控制的方案, 实现了质谱电源的集成化、小型化和智能化, 综合性能优于国外同类产品。
- 2) 利用真空紫外光电离飞行时间质谱技术, 实现了对 HUSY 沸石分子筛催化剂预处理和局部中毒的在线表征, 该方法可推广至其他类型催化剂的表征。
- 3) 探究了预处理温度和局部中毒对 HUSY 催化剂催化裂解聚丙烯的影响, 并给出了相应的结论, 丰富了该类型催化反应机理的实验数据。

在未来的工作中, 将在质谱电源系统和固体热解两个方面做更深入的研究, 具体为两个方面:

首先是针对飞行时间质谱仪电源系统的改进, 具体包括:

1、优化电路设计, 降低信号噪声以及高压脉冲产生的噪声干扰。由于接地不良等因素, 采集卡处的信号有一定的本底噪声干扰, 这部分干扰将对信噪比产生不利的影响; 降低脉冲电源产生的干扰是进一步提高脉冲前沿速度的基础。

2、提高脉冲电源前沿的速度, 降低相对时序信号的抖动, 进而减少对质谱分辨不利的影响。

在聚合物热解的研究方面:

1、利用同步辐射光电离技术, 结合分子束取样, 探测热解过程中产生的活性中间体, 并扫描产物的光电离效率谱, 进一步确定产物结构, 为发展聚合物热

解的机理提供必要的的数据支持。

2、利用光电离飞行时间质谱技术，并结合热重分析，色谱等实验手段，研究各类聚合物的热解及催化热解过程，在实验数据分析的基础上，建立基本的热解反应模型。

图表目录

图 1.1	2015 年我国能源消费结构预测 ^[2]	1
图 1.2	1980 至 2015 年我国城市固体废弃物产量变化图 ^[5]	2
图 1.3	塑料废弃物的处理方法.....	3
图 1.4	城市塑料废弃物的组成 ^[18]	5
图 2.1	直线式正交飞行时间质谱系统原理图.....	11
图 2.2	不同的电源稳定度对质谱分辨的影响离子.....	13
图 2.3	线性电源基本拓扑结构.....	14
图 2.4	开关电源工作模式.....	15
图 2.5	用于燃烧诊断的飞行时间质谱仪电源机柜.....	15
图 2.6	德国 Fug 高压电源	16
图 2.7	ORTEC 高压电源.....	17
图 2.8	威思曼 MA 型模块高压电源.....	18
图 2.9	东文模块高压电源.....	19
图 2.10	自行研制的集成化的飞行时间质谱仪电源系统.....	19
图 2.11	质谱电源板功能分区.....	21
图 2.12	脉冲电源基本拓扑结构.....	25
图 2.13	实际 MOSFET 模型.....	26
图 2.14	脉冲电源测试结果。.....	26
图 2.15	脉冲电源输出正负脉冲同步情况.....	27
图 2.16	TMS320F28035 功能方框图	28
图 2.17	TLV5630 功能框图	29
图 2.18	AD5685R 功能框图	30
图 2.19	LabView 质谱电压控制界面	33
图 2.20	LabView 光束线控制及实验操作界面	33
图 3.1	管式裂解炉 3D 结构图.....	41
图 3.2	常压热解-单光子电离反射式飞行时间质谱平台结构示意图	42
图 3.3	氦气直流放电灯图样及其特征波长.....	43
图 3.4	沸石中形成 B 酸中心的结构.....	45
图 3.5	沸石中形成 L 酸中心结构	45
图 3.6	由不饱和烃生成碳正离子.....	46
图 3.7	由饱和烃生成碳正离子.....	46

图 3.8	饱和烃与非质子酸作用生成碳正离子.....	46
图 3.9	双分子脱氢反应生成碳正离子.....	46
图 3.10	Y 型分子筛单元结构.....	47
图 3.11	NH ₃ -TPD 实验结果.....	50
图 3.12	HUSY 催化剂吡啶吸附红外光谱.....	52
图 3.13	XRD 实验结果.....	53
图 3.14	热重实验结果.....	54
图 3.15	不同温度 PP 和 PP/HUSY 热解产物光电质谱图。.....	55
图 3.16	烷烃类产物程序升温实验结果.....	57
图 3.17	二烯烃类产物程序升温实验结果.....	58
图 3.18	二烯烃类产物程序升温实验结果.....	59
图 3.19	芳烃类产物程序升温实验结果.....	60
图 3.20	各产物起始生成温度分析。.....	61
图 3.21	不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解, 烷烃类产物总量随碳数变化	62
图 3.22	不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解, 烯烃类产物总量随碳数变化	63
图 3.23	不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解, 二烯烃类产物总量随碳数变 化。.....	63
图 3.24	不同温度处理的催化剂催化 PP 裂解, 芳烃类产物总量随碳数变化。	64
图 4.1	NH ₃ -TPD 实验结果。.....	73
图 4.2	不同热解温度下, 质量数为 128 的质谱峰。.....	75
图 4.3	质量数为 142 的质谱峰。.....	76
图 4.4	质量数为 156 的质谱峰。.....	76
图 4.5	质量数为 170 的质谱峰。.....	77
图 4.6	质量数为 184 的质谱峰。.....	78
图 4.7	不同程度吸附氨气的催化剂对烷烃类产物生成的影响.....	79
图 4.8	不同程度吸附氨气的催化剂对烯烃类产物生成的影响。.....	80
图 4.9	不同程度吸附氨气的催化剂对二烯烃类产物生成的影响。.....	81
图 4.10	不同程度吸附氨气的催化剂对芳烃类产物生成的影响。.....	82
图 4.11	热解温度为 400 °C 时, 四类产物随碳数变化的趋势。.....	83
图 4.12	热解温度为 300 °C 时烷烃类产物信号随时间变化趋势.....	84
图 4.13	热解温度为 400 °C 时烷烃类产物信号随时间变化趋势.....	84

图 4.14	热解温度为 300 °C 时烯烃类产物信号随时间变化趋势.....	85
图 4.15	热解温度为 400 °C 时烯烃类产物信号随时间变化趋势。.....	85
图 4.16	热解温度为 300 °C 时二烯烃类产物信号随时间变化趋势。.....	86
图 4.17	热解温度为 400 °C 时二烯烃类产物信号随时间变化趋势。.....	86
图 4.18	热解温度为 300 °C 时芳烃类产物信号随时间变化趋势。.....	87
图 4.19	热解温度为 400 °C 时芳烃类产物信号随时间变化趋势。.....	87
表 1.1	聚合物热解反应器设计 ^[20]	6
表 2.1	RS232 串行通讯常用接口引脚说明.....	20
表 2.2	数模转换器需求技术指标.....	29
表 2.3	通讯协议.....	34
表 3.1	样品处理方式及代号.....	48
表 3.2	PP 热解主要产物鉴别.....	55
表 4.1	各类反应在局部中毒的沸石催化剂的反应活性 ^[1]	71
表 4.2	催化剂编号及对应的处理方式.....	74

致 谢

从面试到毕业，六年间经历了很多，有欢笑，有悲伤，有迷茫，有焦躁。一路走来，没有老师同学们的帮助和支持是万万不行的。

面试。在找了两位导师都被拒的情况下，怀着忐忑的心情来到同步辐射实验室3号楼2楼，见到了齐老师。面试时间不长，印象深刻的只有两句话，第一句是看过成绩单后，齐老师说我成绩不怎么好，当时心就凉了半截；第二句是临走时，齐老师说我们不要那么聪明的，能干就行。嗯，我会的。感谢齐老师，让我加入到了这个燃烧领域世界一流的课题组。

实验。初到实验室，看什么都新鲜，却又什么都不敢动。最开始是玖重、汉锋师兄，后来是占东、占军师兄，在大家的指导下，学会了燃烧、热解、氧化、coflow 各种实验，学会了停电、漏气、信号不正常等各种状况的处理，学会了卡峰、积分、处理数据。感谢师兄们耐心的教导，让我学会了这么多。

闯祸。小到拧花一颗螺丝，大到烧坏近万元的真空规，大祸小祸都闯过，每次都没有责骂，有的只是一起找原因，一起解决问题。感谢课题组师生的包容、支撑，让我不至因噎废食，可以大步向前。

转行。研二下学期的一次与齐老师交流谈心，我任性地提出了想要做控制，学电路，当时的工作就那么扔下了，齐老师也没说什么，当即帮我联系了实验室的高辉老师，就这样开始了我电子学的学习。感谢齐老师的理解、支持，让我可以做想做的工作。

电控。在高辉老师那里的一年多，是我研究生期间第二次快速学习的时间，从懵懵懂懂，到粗通皮毛，高辉老师教给了我很多很多，多年的经验都毫无保留地传授给我。提供各种仪器设备，分析项目中遇到的问题，给出有价值的建议，每一项工作之中，都凝结着高老师的智慧。感谢高辉老师无私的教诲，在新的领域里为我指明了方向。

生活。2013年8月，我手骨折住院，惊动了课题组的每一位老师同学，大家百忙之中抽出时间来医院探望，虽然家人没在身边，但我却感受到了家的温暖，觉得我是整个病房里最幸福的。感谢每一位帮助关心我的人，陪我度过那段难熬的日子。

毕业。最终的最终，还是要面对躲不过的毕业关，因为之前的方向太杂乱，毕业成了大难题，原定的激光加热实验装置无法达到预期效果，课题临时改成固体热解。感谢潘洋老师为我提供实验的方案和素材，并在数据分析和文章写作方面给予的指导和帮助。

爱情。以不熟悉的领域作为课题，准备毕业的日子多少有些灰暗，消极想法丛生。直到我的女朋友李伟进入到我的生活中，为我的生活增添了一分色彩，为我分忧，默默支持着我，感谢有你。

感谢过去六年间遇到的每一个人，无论熟识还是陌生，感谢发生的每一件事，无论好事还是坏事。所有的所有交织在一起，化作成长的阶梯，才有了如今的我。

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

- [1] **WANG Y Z**, WANG Y, ZHU Y N, PAN Y, YANG J Z, LI Y Y, QI F. Online photoionization mass spectrometry study on the influence of thermal pretreatment of HUSY for catalytic pyrolysis of polypropylene [J] Energy Fuels, 2016 (under review)
- [2] **WANG Y Z**, WANG Y, ZHU Y N, PAN Y, YANG J Z, LI Y Y, QI F. Online photoionization mass spectrometry study on the influence of ammonia adsorbed HUSY for catalytic pyrolysis of polypropylene (in preparing)
- [3] CAI J H, YUAN W H, YE L L, CHENG Z J, **WANG Y Z**, ZHANG L D, ZHANG F, LI Y Y, QI F. Experimental and kinetic modeling study of 2-butanol pyrolysis and combustion [J]. Combust Flame, 2013, 160(10): 1939-1957.
- [4] CUOCI A, FRASSOLDATI A, FARAVELLI T, JIN H F, **WANG Y Z**, ZHANG K W, GLARBORG P, QI F. Experimental and detailed kinetic modeling study of PAH formation in laminar co-flow methane diffusion flames [J]. Proc Combust Inst, 2013(34):1811-1818.
- [5] JIN H F, **WANG Y Z**, ZHANG K W, GUO H S, QI F. An experimental study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in laminar coflow non-premixed methane/air flames doped with four isomeric butanols [J]. Proc Combust Inst, 2013(34):779-786.
- [6] LUCASSEN A, WANG Z D, ZHANG L D, ZHANG F, YUAN W H, **WANG Y Z**, QI F, KOHSE-HOINGHAUS K. An experimental and theoretical study of pyrrolidine pyrolysis at low pressure [J]. Proc Combust Inst, 2013(34):641-648.
- [7] WANG Z D, LI Y Y, ZHANG F, ZHANG L D, YUAN W H, **WANG Y Z**, QI F. An experimental and kinetic modeling investigation on a rich premixed n-propylbenzene flame at low pressure [J]. Proc Combust Inst, 2013(34):1785-1793.
- [8] 程占军, 张李东, 王占东, 苑文浩, **王轶尊**, 李玉阳, 齐飞. 富燃乙烯低压预混火焰中掺杂 CO₂ 的实验和动力学模型研究 [J]. 工程热物理学报, 2013(9):044.
- [9] CAI J H, YUAN W H, YE L L, CHENG Z J, **WANG Y Z**, DONG W L, ZHANG L D, LI Y Y, ZHANG F, QI F. Experimental and kinetic modeling study of i-butanol pyrolysis and combustion [J]. Combust Flame, 2014, 161(8): 1955-1971.
- [10] JIN H F, CUOCI A, FRASSOLDATI A, FARAYELLI T, **WANG Y Z**, LI Y Y, QI F. Experimental and kinetic modeling study of PAH formation in methane coflow diffusion flames doped with n-butanol [J]. Combust Flame, 2014, 161(3): 657-670.
- [11] WANG Z D, YE L L, YUAN W H, ZHANG L D, **WANG Y Z**, CHENG Z J, ZHANG F, QI F. Experimental and kinetic modeling study on methylcyclohexane pyrolysis and combustion

- [J]. Combust Flame, 2014, 161(1): 84-100.
- [12] ZENG M R, YUAN W H, **WANG Y Z**, ZHOU W X, ZHANG L D, QI F, LI Y Y. Experimental and kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of n-decane [J]. Combust Flame, 2014, 161(7): 1701-1715.
- [13] JIN H F, FRASSOLDATI A, **WANG Y Z**, ZHANG X Y, ZENG M R, LI Y Y, QI F, CUOCI A, FARAVELLI T. Kinetic modeling study of benzene and PAH formation in laminar methane flames [J]. Combust Flame, 2015, 162(5): 1692-1711.
- [14] JIN H F, YUAN W H, **WANG Y Z**, LI Y Y, QI F, CUOCI A, FRASSOLDATI A, FARAVELLI T. Experimental and kinetic modeling study of laminar coflow diffusion methane flames doped with 2-butanol [J]. Proc Combust Inst, 2015, 35(863-871).
- [15] ZHU Y, CHEN X, WANG Y, WEN W, **WANG Y Z**, YANG J, ZHOU Z, ZHANG L, PAN Y, QI F. Online Study on the Catalytic Pyrolysis of Bituminous Coal over HUSY and HZSM-5 with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. Energy Fuels, 2015,
- [16] 钟长胜, **王轶尊**, 高辉. 基于 CPLD 和 DS1020 的多道数字延迟脉冲发生器 [J]. 电子技术应用, 2015, 41(1): 57-59.