

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 在线光电离质谱技术研究  
生物质模型化合物的催化热解

作者姓名 李亚敏

学科专业 核科学与技术

导师姓名 潘洋 教授 张国斌 教授

完成时间 二〇二〇五月

中国科学技术大学  
博士学位论文



在线光电离质谱技术研究  
生物质模型化合物的催化热解

作者姓名： 李亚敏  
学科专业： 核科学与技术  
导师姓名： 潘洋 教授 张国斌 教授  
完成时间： 二〇二〇年五月

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



**Catalytic Pyrolysis of Biomass  
Model Compounds as Revealed  
by on-line Photoionization  
Mass Spectrometry**

Author: Yamin Li

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Yang Pan, Prof. Guobin Zhang

Finished time: May, 2020

## 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: 李业勤

签字日期: 2020.07.03

## 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: 李业勤

导师签名: 陈云 张同斌

签字日期: 2020.07.03

签字日期: 2020.07.03

## 摘 要

化石能源是当今世界能源消费的主力，然而全球化石能源储量面临着枯竭，且化石能源的使用带来严重的环境污染，因此亟需寻找替代能源。生物质能是自然界中唯一含碳的可再生能源，是一种环境友好型的能源且来源广泛。热解作为一种成熟的生物质能转化技术，可以高效率地将生物质转化为燃料及高附加值的化工产品。在热解过程中加入催化剂，可以实现产物的定向调控。由于生物质组分复杂，研究困难，因此选择探讨生物质模型化合物的催化转化，有助于研究生物质催化转化的机理，进而合理地设计催化剂，实现对催化过程的调控，最终指导实际的催化生产过程，最大限度地提高生物质的利用率，促进能源可持续发展。本论文主要利用同步辐射光电离质谱对碱金属盐催化木聚糖、分子筛催化糠醛和分子筛催化呋喃进行了系统的研究。论文的主要内容包括以下章节：

第一章阐明了开发生物质能的必要性，概述了生物质能及其转化利用方法，介绍了催化生物质热解常用的催化剂和光电离质谱技术的相关应用，并介绍了本论文研究工作的目标和意义。

第二章主要介绍了本论文研究工作所依托的实验装置和数据分析方法。详细介绍了同步辐射光电离质谱装置和反应装置，并介绍了具体的实验参数。此外，本章还简要地介绍了主成分分析法（PCA）、多元曲线分辨-交替最小二乘法（MCR-ALS）和量子化学计算方法。

第三章主要介绍利用同步辐射光电离质谱，使用毛细管取样技术，对碱金属盐催化木聚糖热解进行了研究。碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的加入，可以降低木聚糖热分解的温度及热解速率，改变热解产物分布。为了进一步探究碱金属盐种类及碱金属盐含量在催化木聚糖热解方面的不同之处，本章采用 PCA 和 MCR-ALS 对质谱图做进一步处理分析。结果显示，PCA 可以清晰地鉴别出两种碱金属盐催化木聚糖在产物分布方面的区别。碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的含量小于 5% 时， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的变化对木聚糖热解产物分布影响显著，碱金属盐促进木聚糖发生开环、脱羧等反应，从而有利于低分子质量物种的生成。

第四章主要介绍了利用同步辐射光电离质谱，使用超声分子束取样技术，对糠醛的热解及分子筛催化糠醛的热解进行了研究。同步辐射光电离质谱检测到糠醛热解的产物有 20 多种，包含重要产物乙烯基乙烯酮。我们结合理论计算得到 H 原子进攻糠醛的热分解路径。同步辐射光电离质谱检测出  $\text{H}\beta$  和  $\text{HY}$  分子筛催化糠醛热解的产物主要包含烯烃、芳烃和含氧化合物。程序升温实验中，

H $\beta$  和 HY 分子筛催化糠醛的同一种热解产物随温度的变化趋势相似。分子筛 H $\beta$  催化糠醛热解的产物中检测到大量苯并呋喃，但是 HY 分子筛催化糠醛热解的产物中未检测到苯并呋喃，这是由于 H $\beta$  和 HY 分子筛在孔道和酸性上存在差别。通过分析产物随温度的变化曲线，发现呋喃是最早生成的产物，说明糠醛在 H $\beta$  和 HY 分子筛上的初始转化是脱羰生成呋喃。

第五章主要介绍了利用同步辐射光电离质谱研究分子筛催化呋喃热解，还利用商用固定床与 GC/MS 联用装置研究了低温下分子筛催化呋喃转化成苯并呋喃的收率。在程序升温过程中，利用同步辐射光电离质谱研究了 H $\beta$ 、HY 和 HZSM-5 分子筛催化呋喃的热解，发现温度低于 300 °C 时，只检测到产物苯并呋喃，这提供了一种可能的生产苯并呋喃的方法。接着，在相对较低的温度下，优化反应条件以提高苯并呋喃的收率。

第六章简要地总结本论文的研究工作，并对未来的工作进行展望。

**关键词：**同步辐射光电离质谱 催化热解 碱金属盐 分子筛 木聚糖 糠醛 呋喃

## ABSTRACT

Fossil energy still supports the main energy consumption in the world today. However, the wide use of fossil energy brings about depletion of global fossil resources and serious pollution of the environment, thus it is of great importance and urgency to find alternative energy sources. As the only renewable carbonaceous resource in nature, biomass is an environmentally friendly energy and a widespread material all over the world. Biomass pyrolysis is a commercialized technology, which can efficiently convert biomass into fuel and chemical products with high added value. The products can be regulated flexibly by adding catalysts during the pyrolysis process. Owing to the complexity of the biomass, biomass model compounds have been used as agents to simplify the study, which is beneficial to investigate the catalytic conversion mechanism of biomass at a molecular level. In addition, the unraveled catalytic process of model compounds can be utilized to design the appropriate catalysts rationally and control the catalytic reactions precisely, thus guiding the actual reaction and maximizing the utilization rate of biomass. In this dissertation, we have mainly used synchrotron radiation photoionization mass spectrometry to systematically investigate the catalytic pyrolysis of xylan by alkali metal salt, the catalytic pyrolysis of furfural, and furan by zeolites. This dissertation includes the six chapters as listed below.

In the first chapter, the necessity of the development of biomass energy is discussed; the biomass and its conversion methods are summarized; the catalysts for biomass catalytic pyrolysis and the application of photoionization mass spectrometry are clarified; the aim and significance of the research work are introduced.

The second chapter mainly illuminates the experimental equipments and data analysis methods. The mechanism of synchrotron radiation photoionization mass spectrometry and reactor are presented in detail. In addition, principal component analysis (PCA), multivariate curve resolution alternate least squares (MCR-ALS), and quantum chemical calculation methods are introduced briefly.

In the third chapter, the catalytic pyrolysis of xylan by alkali metal salts has been studied with synchrotron radiation photoionization mass spectrometry and capillary sampling technique. The addition of alkali metal salts ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) reduces the temperature and reaction rate of xylan pyrolysis. The addition of alkali

metal salts has an influence on the product distribution. In order to explore the difference of alkali metal salt types and alkali metal salt concentrations in the catalytic pyrolysis of xylan, PCA and MCR-ALS were utilized to process and analyze the mass spectra. The results show that the difference in the product distributions under the influence of two alkali metal salts are identified clearly by PCA; when the content of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  is less than 5%, the variation of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  content has a significant effect on the pyrolysis products. The alkali metal salts promote the ring-opening and decarboxylic reactions of xylan, thus enhancing the formation of products with low mass-to-charge ratio.

The fourth chapter mainly presents the furfural pyrolysis and the catalytic pyrolysis of furfural by synchrotron radiation photoionization mass spectrometry and molecular beam sampling technology. More than 20 kinds of furfural pyrolysis products were detected, including the significant product vinylketene. The possible paths of H atom attacking furfural were studied by theoretical calculation. The catalytic pyrolysis products of furfural by HY and H $\beta$  mainly contain alkenes, aromatics and oxygen compounds. The trends of identical species catalyzed by HY is similar to H $\beta$  in the temperature-programmed experiments. However, benzofuran was detected in the catalytic pyrolysis product of furfural by H $\beta$ , but not detected by HY, due to their difference in pore channel and acidic property. The formation temperature of furan is the lowest in all products, which indicates that the initial reaction of furfural on zeolites is decarbonylation to yield furan.

In the fifth chapter, the catalytic pyrolysis of furan was studied by zeolites with synchrotron radiation photoionization mass spectrometry, and the catalytic conversion of furan by zeolites under low temperatures was investigated in a commercial fixed bed device. The temperature-programmed processes of furan conversion was monitored by synchrotron radiation photoionization mass spectrometry. It was found that only benzofuran was detected when temperature was lower than 300 °C, which provides a possible method for the industrial production of benzofuran. Then, the yield of benzofuran was optimized and evaluated by using a commercial fixed bed device and GC/MS at low temperatures.

The sixth chapter summarizes the research work of this dissertation briefly and gives a prospect for the future works.

**Key Words:** synchrotron radiation photoionization mass spectrometry, catalytic pyrolysis, alkali metal salts, zeolites, xylan, furfural, furan

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 生物质能及其转化利用方法 .....	2
1.2.1 生物质的组成 .....	2
1.2.2 生物质的转化利用方法 .....	6
1.2.3 生物油的组成 .....	7
1.3 催化生物质热解的催化剂类型 .....	8
1.3.1 金属盐类 .....	8
1.3.2 金属氧化物类 .....	8
1.3.3 分子筛类 .....	9
1.4 同步辐射光电离技术的应用 .....	10
1.4.1 同步辐射光电离质谱技术的应用 .....	11
1.4.2 光电子-光离子符合光谱成像技术的应用 .....	13
1.5 本论文研究工作的目标和意义 .....	14
<b>参考文献</b> .....	16
<b>第 2 章 实验装置和数据分析方法</b> .....	21
2.1 同步辐射光源及光束线简介 .....	21
2.1.1 同步辐射光源简介 .....	21
2.1.2 光束线简介 .....	22
2.2 光电离/分子束质谱简介 .....	23
2.2.1 质谱简介 .....	23
2.2.2 分子束取样技术简介 .....	23
2.2.3 光电离/分子束质谱简介 .....	25
2.3 实验装置 .....	25
2.3.1 生物质热解光电离质谱 .....	25
2.3.2 原位热解光电离质谱 .....	28
2.3.3 原位催化光电离质谱 .....	30
2.3.4 商用固定床与 GC/MS 联用装置 .....	32
2.4 数据分析方法 .....	33
2.4.1 主成分分析法 .....	34

2.4.2 多元曲线分辨-交替最小二乘方法 .....	34
2.4.3 理论计算方法 .....	34
参考文献 .....	36
<b>第3章 碱金属盐催化木聚糖热解研究 .....</b>	<b>39</b>
3.1 引言 .....	39
3.2 实验材料与方法 .....	39
3.2.1 样品准备 .....	40
3.2.2 热重分析实验 .....	40
3.2.3 生物质热解光电离质谱分析实验 .....	40
3.2.4 数据分析方法 .....	41
3.3 结果与讨论 .....	41
3.3.1 TG /DTG 分析 .....	41
3.3.2 木聚糖热解产物的鉴定 .....	42
3.3.3 碱金属盐催化木聚糖热解产物分析 .....	45
3.3.4 碱金属盐催化木聚糖热解产物随时间变化特性 .....	48
3.4 本章小结 .....	49
参考文献 .....	51
<b>第4章 糠醛的热解和催化热解研究 .....</b>	<b>55</b>
4.1 引言 .....	55
4.2 实验材料与方法 .....	57
4.2.1 样品准备 .....	58
4.2.2 原位热解光电离质谱分析实验 .....	58
4.2.3 原位催化光电离质谱分析实验 .....	58
4.2.4 理论计算方法 .....	59
4.3 结果与讨论 .....	59
4.3.1 糠醛热解产物的鉴定 .....	59
4.3.2 糠醛的热解路径 .....	63
4.3.2.1 糠醛的单分子解离反应路径 .....	63
4.3.2.2 糠醛的氢原子加成反应路径 .....	64
4.3.2.3 糠醛的氢原子提取反应路径 .....	66
4.3.3 H $\beta$ 催化糠醛热解 .....	68
4.3.3.1 H $\beta$ 催化糠醛热解产物鉴定 .....	68
4.3.3.2 H $\beta$ 催化糠醛程序升温谱图分析 .....	70

4.3.4 HY 催化糠醛热解.....	71
4.3.4.1 HY 催化糠醛热解产物鉴定.....	71
4.3.4.2 HY 催化糠醛程序升温谱图分析.....	73
4.3.5 分子筛催化糠醛热解路径.....	74
4.4 本章小结.....	75
参考文献.....	77
<b>第 5 章 呋喃的催化热解研究.....</b>	<b>83</b>
5.1 引言.....	83
5.2 实验材料与方法.....	84
5.2.1 样品准备.....	84
5.2.2 原位催化光电离质谱分析实验.....	84
5.2.3 商用固定床与 GC/MS 联用装置分析实验.....	84
5.3 结果与讨论.....	85
5.3.1 H $\beta$ 催化呋喃热解.....	85
5.3.1.1 H $\beta$ 催化呋喃热解产物鉴定.....	85
5.3.1.2 H $\beta$ 催化呋喃程序升温谱图分析.....	86
5.3.2 HY 催化呋喃热解.....	88
5.3.2.1 HY 催化呋喃热解产物鉴定.....	88
5.3.2.2 HY 催化呋喃程序升温谱图分析.....	89
5.3.3 HZSM-5 催化呋喃热解.....	90
5.3.3.1 HZSM-5 催化呋喃热解产物鉴定.....	90
5.3.3.2 HZSM-5 催化呋喃程序升温谱图分析.....	91
5.3.4 分子筛催化呋喃热解路径.....	92
5.3.5 低温下分子筛催化呋喃制备苯并呋喃.....	92
5.3.5.1 分子筛催化呋喃热解产物的鉴定.....	92
5.3.5.2 优化苯并呋喃收率.....	93
5.4 本章小结.....	98
参考文献.....	100
<b>第 6 章 结论与展望.....</b>	<b>103</b>
附录.....	107
致 谢.....	115
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	117

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

全球经济的快速发展及 GDP 持续稳定的增长加剧了全球能源需求，而当今化石能源在全球能源消耗中占据主导地位<sup>[1,2]</sup>。化石能源所包含的煤炭、石油和天然气是生物质经过上千万年的演变，在复杂的地质变化过程中形成的非可再生能源，随着人类不断大规模的开采和使用，化石能源面临着消耗殆尽<sup>[3,4]</sup>。英国石油公司（BP）2019 年发布的世界能源统计年鉴和世界能源展望的数据显示，在现有经济和作业条件下，按照当前化石能源的探明储量和消耗速度，煤炭、石油和天然气分别可开采 135、55 和 51 年<sup>[5,6]</sup>。化石能源不仅面临枯竭，而且化石能源的大规模开采和使用中带来的全球变暖、环境污染、大气污染等环境问题无法避免<sup>[1,2,7-13]</sup>。因此人类对开发和寻找可再生、可持续和环境友好型的可替代能源的需求日益增长<sup>[3,4,14-16]</sup>。

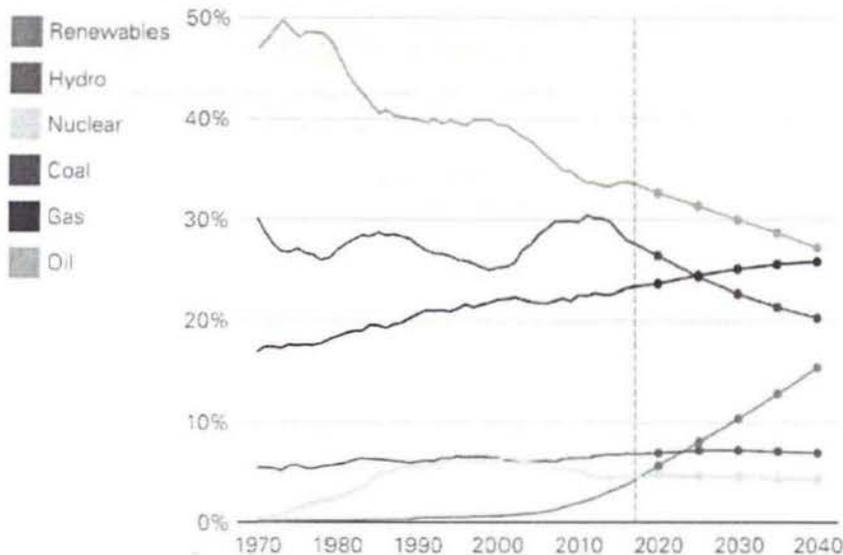


图 1.1 世界能源消费趋势<sup>[5]</sup>

图 1.1 为英国石油公司公布的 1970-2040 年世界能源消费趋势图，可再生能源和天然气相比煤炭和石油的重要性逐渐提高，能源系统转变的趋势将会持续<sup>[5]</sup>。英国石油公司对 20 年内世界能源的发展趋势进行了预测，可再生能源将是增长最快的能源来源（年均 7.1%），贡献全球能源增量的一半。到 2040 年，可再生能源的占比将升至 15%，可再生能源逐渐占据主导地位。

生物质是指利用大气、水、土地等经过光合作用产生的有机物质，是太阳能的吸收器和存储器。有机质经过分解（如燃烧）又可以转化成大气、水、无机盐等成分，可以实现资源的闭路循环，是目前唯一含碳的可再生能源。生物质资源在自然界中广泛存在，目前生物质能源的主要来源是农作物、树木、草和农林废弃物<sup>[2,17]</sup>。生物质能源不仅是人类生存的必要物资基础，还是仅次于煤炭、石油、天然气的第四大能源。生物质能源是环境友好型、原料丰富、资源分布广泛及可再生的清洁能源，可以通过汽化、液化、燃烧、热解、水解等方法转化成热、电、燃油及化学品等，具有巨大的发展潜力<sup>[18,19]</sup>。据估计，全球生物质每年产量约为 1000 亿吨，但是其很低的利用效率限制了生物质能源的广泛应用，如何高效地利用和开发生物质能源，对人类社会经济可持续发展有着极其重要的意义<sup>[2]</sup>。因此，发展生物质能源不仅可以解决能源与生态环境的问题，还可以促进社会经济的健康可持续发展。

## 1.2 生物质能及其转化利用方法

### 1.2.1 生物质的组成

表 1.1 常见生物质组分含量<sup>[2,14]</sup>

生物质	组分 (wt%)			
	纤维素	半纤维素	木质素	无机物
玉米芯	37.6	31.6	20.8	3.2
玉米秸秆	43.1	31.8	11.0	0.8
小麦秸秆	39.0	26.1	21.8	4.2
麦麸	31.4	20.3	22.3	0.5
甘蔗	49.5	24.4	22.7	0.3
甘蔗渣	45.9	28.0	20.7	2.7
云杉	47.2	13.3	36.0	0.2
松木	35.8	23.0	39.1	0.7
杨树	49.7	24.1	23.6	0.4
柳树	41.7	16.7	29.3	2.5
花生藤	45.0	18.2	11.8	5.8
桦树	47.0	25.9	22.0	0.3
山毛榉	45.0	33.0	20.0	0.2
芒草	45.2	33.8	10.3	3.0

生物质主要成分是纤维素、半纤维素、木质素及微量的提取物和无机物。一般来说，生物质中纤维素的含量在生物质中占 40-60%，半纤维素的含量占 15-30%，木质素的含量占 10-25%。玉米芯、玉米秸秆、松木、芒草等常见生物质的组分含量如表 1.1 所示<sup>[2,14]</sup>。

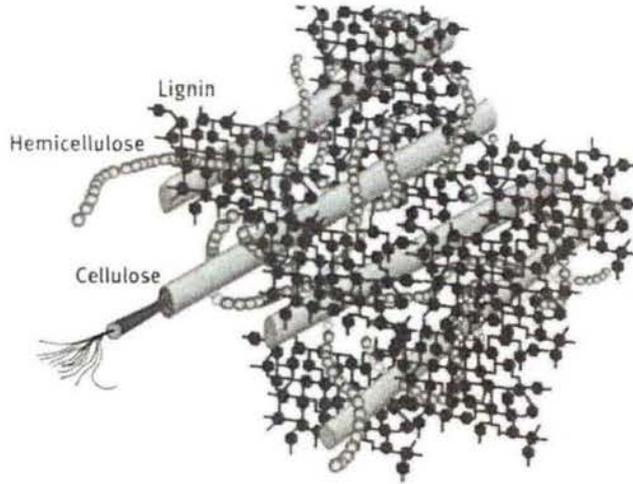
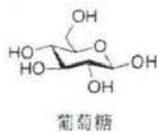


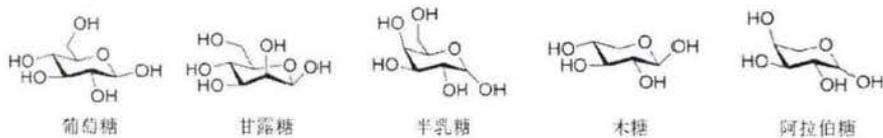
图 1.2 植物细胞中的纤维素、半纤维素和木质素<sup>[2]</sup>

纤维素、半纤维素和木质素的连接如图 1.2 所示，纤维素内部的空间则由无定形的半纤维素和木质素填充<sup>[20]</sup>。纤维素与半纤维素或木质素分子主要通过氢键紧密连接，而半纤维素与木质素分子间的连接既包括氢键也包括共价键（主要是 R-苯基醚键）。

(a) 纤维素



(b) 半纤维素



(c) 木质素

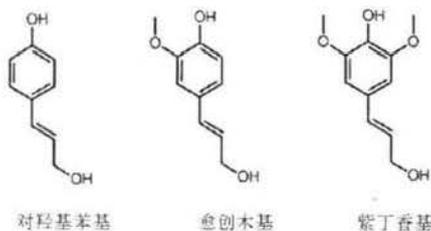


图 1.3 纤维素、半纤维素和木质素的基本单元<sup>[2]</sup>

## (1) 纤维素

纤维素是一种线性大分子多糖，由葡萄糖单元（图 1.3a）通过  $\beta$ -1,4-糖苷键连接而成，是地球上最丰富的有机多糖<sup>[2,20]</sup>。纤维素的化学式通常记为  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，其中  $n$  为聚合度，纤维素的平均聚合度为 9000-10000。纤维素作为大分子聚合物规则地聚集排列，形成坚硬的微纤维，是细胞壁的骨架材料。纤维素难溶于常见有机溶剂且不溶于水，但可以通过热解、氧化和酸水解等技术进行降解。

## (2) 半纤维素

半纤维素是短链的杂多糖，其聚合程度在 200 左右。组成半纤维素的单糖（图 1.3b）主要包括甘露糖、葡萄糖、半乳糖、木糖和阿拉伯糖，以及少量的醛酸和乙酰基，常见生物质各单糖组分含量如表 1.2 所示。这些单糖构建成木聚糖、甘露聚糖、木葡聚糖和  $\beta$ -1,3;1,4-葡聚糖等多糖，这些多糖的物理化学性质是不一样的，半纤维素则由这些多糖组建形成。半纤维素多糖易被弱酸或弱碱降解或水解，易溶于碱性物质，因此半纤维素是易提取的多糖<sup>[14]</sup>。

表 1.2 半纤维素中各单糖组分含量<sup>[14]</sup>

生物质	单糖组分 (wt%)				
	甘露糖	葡萄糖	半乳糖	阿拉伯糖	木糖
<b>硬木</b>					
杨木	2.2-9.3	3.5-7.2	1.9-2.8	0.9-1.3	78.7-88.8
水曲柳	8.0	2.7	7.0	3.2	62.7
柳叶桉	6.2	6.7	7.2	3.8	54.4
<b>软木</b>					
云杉	49.0	19.0	19.0	5.0	<1.0
樟子松	29.9	22.9	9.4	8.0	18.4
铁杉	39.4	21.6	11.8	7.5	10.0
<b>草本植物</b>					
稻秆	5.1	5.0	7.5	8.3	61.0
玉米秆	5.4	7.2	7.9	9.9	59.9
芒草	0.2	1.1	1.2	11.1	86.2

表 1.2 中显示木糖单体作为主要的单糖成分存在于硬木和草本植物中。由木糖单体构建成的木聚糖 (xylan) 是硬木和草本植物中主要的半纤维素多糖，还作为森林、农业、木材、纸浆和造纸业的副产品大量存在，因此被广泛地当作半纤维素的模型化合物，其结构如图 1.4 所示<sup>[14]</sup>。木聚糖的骨架由木糖单体组成，根据侧链上是否存在官能团，可以进一步分为同类木聚糖 (homoxylan,

图 1.4a-c) 和异类木聚糖 (heteroxylan, 图 1.4d)。木聚糖之间都是通过  $\beta$ -1,4-糖苷键连接的, 但是异类木聚糖被不同的官能团修饰着, 如 4-O-甲基葡萄糖醛酸、葡萄糖醛酸、阿拉伯糖、木糖、半乳糖和葡萄糖。根据侧链上修饰官能团的结构和丰度, 异类木聚糖可以进一步分为葡萄糖醛酸木聚糖、阿拉伯木聚糖、阿拉伯葡萄糖醛酸木聚糖、葡萄糖醛酸阿拉伯糖木聚糖等<sup>[14]</sup>。

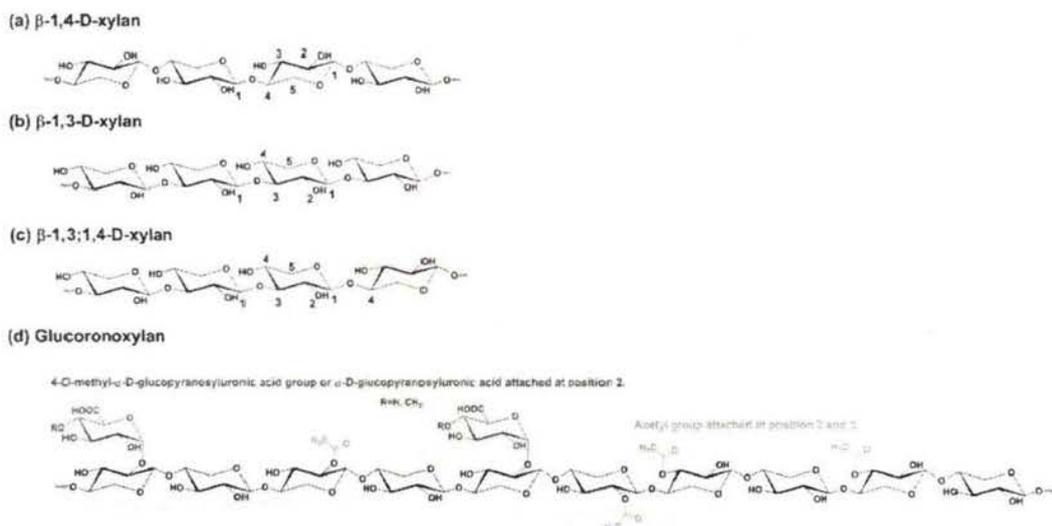


图 1.4 不同类型木聚糖的结构<sup>[14]</sup>

### (3) 木质素

木质素是一种交联的酚类聚合物, 主要由对羟基苯基、愈创木基和紫丁香基 (图 1.3c) 组成, 通过醚键或碳碳键相互无规则地紧密连接, 形成三维网状聚酚化合物。木质素原本呈白色, 分离得到木质素呈淡黄色至深褐色, 与分离条件有关<sup>[17]</sup>。木质素结构中较多的羟基等极性基团的存在, 使得分子内和分子间存在很强的氢键, 因此木质素难溶于常见溶剂。

### (4) 提取物和无机物

生物质中含有微量的提取物, 包含树脂、蜡、脂肪、果胶和色素等, 相对于三种主要组分 (纤维素、半纤维素和木质素), 这些成分的含量较低, 它们对生物质转化的影响往往被忽略<sup>[17]</sup>。

表 1.3 生物质燃烧得到的灰烬中各无机物成分<sup>[2,14,21]</sup>

生物质	组分 (wt%)										
	Cl	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
橄榄皮	0.2	32.7	8.4	6.3	4.2	14.5	26.2	4.3	0.3	2.5	0.6
小麦秸秆	3.6	48.0	3.5	0.5	1.8	3.7	14.5	20.0	0.0	3.5	1.9
橄榄核	0.0	67.7	20.3	0.1	0.1	0.5	11.2	0.2	0.1	0.0	0.0
松木	0.6	45.8	4.6	2.9	3.6	25.7	0.6	8.2	0.3	3.4	4.2

生物质中存在的无机物，主要由钾、钙、钠、镁、硅、铁、钛等无机元素组成<sup>[21]</sup>。虽然这些无机物含量极少，但他们通过改变生物质分解的反应途径，对生物质热解转化有显著的影响，影响热解温度、热解时间和产物分布等，尤其是其中含量丰富的钾钠碱金属和钙镁碱土金属。小麦秸秆、松木等常见生物质燃烧得到的灰烬中各无机物成分如表 1.3 所示<sup>[2,14,21]</sup>。

### 1.2.2 生物质的转化利用方法

生物质作为目前唯一含碳的可再生能源，可以被加工成气态、液态和固态的产品，用于城市燃气、交通运输、电力等方面<sup>[2,7]</sup>。图 1.5 是目前的生物质转化利用方法，主要采用固体成型法、直接燃烧法、生物化学法、热化学转化法等方式将生物质转化成热能、电能、燃油或者高附加值的化工产品<sup>[22]</sup>。

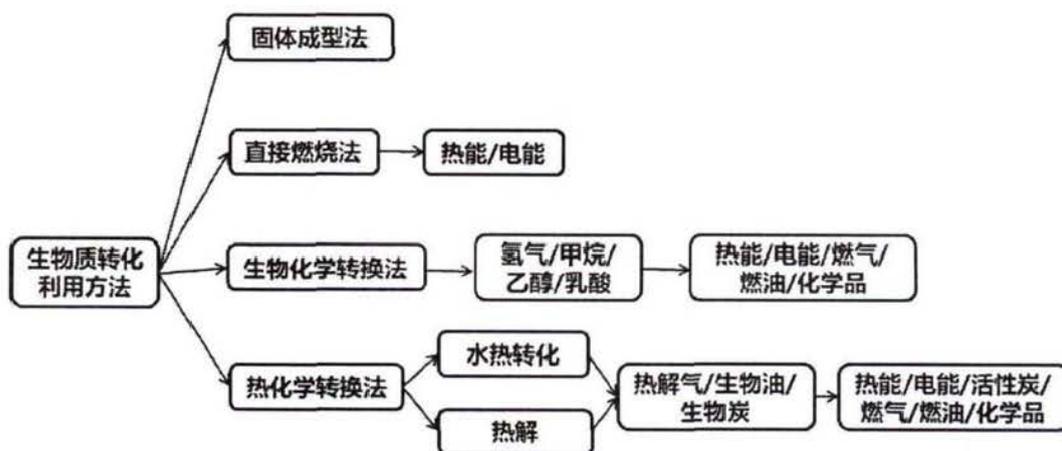


图 1.5 生物质转化利用方法

#### (1) 固体成型法

固体成型法是指在一定压力与温度下，无定形且分散的生物质被压制成高密度有形状的成型燃料的物理转化技术，此技术降低了生物质运输和储存成本，便于生物质原料的推广使用。目前生物质固体成型产品的应用范围相对较小，主要应用在小型发电站、小型热水炉和家庭取暖炉等。

#### (2) 直接燃烧法

生物质直接燃烧法是最传统的生物质利用方法，可以快速地实现生物质转化成热能和电能等，用于取暖、烹饪等，但生物质的利用率较低。生物质作为炉灶的燃烧材料，其燃烧效率为 20%-30%；生物质用于燃烧发电的净转化效率可达 40%，且生物质直接燃烧释放的  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  等对环境污染较大<sup>[23]</sup>。

#### (3) 生物化学转换法

生物化学转化法主要是利用细菌或生物酶在温和的条件下把生物质分解的

过程, 包含厌氧发酵有机制氢、光合微生物制氢、发酵制沼气(甲烷)、水解发酵制备乙醇和乳酸等<sup>[1]</sup>。生物化学转化法可以准确地得到有特定分子结构的化合物, 产物产率较高, 但反应条件相对苛刻、副产物较多、转化选择性较差。

#### (4) 热化学转换法

热化学转化法主要是水热转化、热解等。热化学转化因其转化速度快、转化成本低、易于工业化生产而成为最具开发潜力的生物质利用方式<sup>[22]</sup>。①水热转化是在一定温度(200-600 °C)和压力(5-25 MPa)下使生物质与液体介质发生反应的过程<sup>[22]</sup>。②热解是指生物质在高温(300-1500 °C)及缺少氧气或无氧的环境下受热分解的过程<sup>[22]</sup>。水热转化法和热解法都可以将生物质分解为热解气、生物油和焦炭, 是制备燃油、燃气、活性炭和高附加值化工产品的重要方法。

在生物质能源转化利用的方法中, 热解因为其工艺成熟、转化效率高、可生产燃料及化学品而受到广泛的关注, 也因此被认为是最具潜力的一种生物质转化方法。在热解过程中加入催化剂, 进一步提升热解产品品质并对产物进行定向调控而成为当前的研究热点<sup>[1,2,7,8,14]</sup>。由于生物质的复杂性, 许多研究人员选择使用模型化合物来开发成功的生物质转化技术。

### 1.2.3 生物油的组成

生物质热解是在缺氧或无氧的环境下通过加热使生物质分解产生生物油及副产物气体( $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等)和焦炭的过程<sup>[1,7]</sup>。生物质热解技术已经商业化, 目前最大的商业工厂是2007年由DynaMotive公司建造的, 生物油产量是200吨/天<sup>[24]</sup>。生物油通常是深褐色的、流动的液体, 并带有独特的烟熏气味, 当前主要用于窑炉或锅炉燃烧供热。生物质原料的类型和质量(包括灰分和水分)的区别, 及生物质中纤维素、半纤维素和木质素含量的变化, 导致生物油的成分、含氧量、粘度、热值等方面有所区别<sup>[25]</sup>。

Huber 等人报道了不同类型的生物质, 产生的生物油都包含酚类(如酚、甲基酚、二甲基酚)、酸类(如乙酸、丙酸)、醇类(如甲醇、乙二醇、乙醇)、醛类(如甲醛、乙醛)、呋喃类(如呋喃、糠醛)、酯类、酮类、糖类和木质素衍生的低聚物(如愈创木酚、丁香酚)等, 因此生物油是复杂混合的有机化合物<sup>[26]</sup>。生物油混合物主要来源于生物质的三种基本组分(纤维素、半纤维素和木质素)的解聚和裂解反应。酚类、愈创木酚类和丁香酚类是由木质素的分解产生的, 而其他的氧化物、糖类和呋喃是由纤维素和半纤维素分解产生的<sup>[1]</sup>。酯类、酸类、醇类、酮类和醛类由各种氧化物、呋喃和糖分解形成的。

生物油是一种可再生的液体燃料, 具有良好的储运性能, 被认为是液体燃

料的最佳替代品，但是生物油含氧量高、粘度高、热值低、不稳定等缺点，限制了生物油的利用。这些缺点又可全部归结为生物油的高含氧量(35-40%)<sup>[27,28]</sup>。因此生物油脱氧变成高热值的燃油或高附加值的化工产品的研究极具前景。

### 1.3 催化生物质热解的催化剂类型

生物质作为世界上最丰富的资源之一，同时也是世界上唯一含碳的可再生资源，至今尚未被人类充分地利用。如何经济高效地利用生物质依然是现今的重大挑战<sup>[2,4]</sup>。催化热解是将生物质转化成高品质液体燃料和高附加值化工产品的重要方法，但由于生物质组分和催化机理复杂，及催化剂易积碳失活，制约着生物质催化转化的发展。研究生物质模型化合物的催化反应机理，进一步分析出生物质各组分原料的催化转化过程和对目标产物生成的影响，进而有效改进催化剂，调控目标产物的选择性和产率，最终应用到具体生物质上。目前国内用于生物质催化热解的催化剂主要包含金属盐类、金属氧化物类和分子筛类等。

#### 1.3.1 金属盐类

在生物质催化热解过程中，金属盐可以提供活性位点，应用于催化热解产物的调控，尤其是天然生物质中所含的金属盐，对生物质的热解行为有着至关重要的影响，广泛应用于生物质的催化热解研究<sup>[21,29]</sup>。天然生物质金属盐主要包含钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、铁盐、铝盐等，尤其是碱金属钠盐和钾盐对生物质热分解具有意义深远的催化影响效应<sup>[29-31]</sup>。钾盐和钠盐通过降低反应活化能垒，可以使生物质热解的初始分解温度和总反应时间下降<sup>[31,32]</sup>。Eom 等人在杨木中加入了 0.05-1 wt% 的 KCl，分析了 KCl 对杨木木质部组织的热解产物分布的影响<sup>[33]</sup>。结果表明，钾盐 KCl 可以抑制左旋葡聚糖、呋喃类和吡喃类的形成，并有助于低质量化合物（含 2-4 个碳原子的产物）的生成。Hwang 等人对在 0.5-2 wt% KCl 溶液中浸泡过的黄杨木进行了热分解研究，发现碱金属离子在反应中起着举足轻重的作用，钾离子作为碱金属离子起着 Lewis 酸的作用，促进热分解中的脱水、二次热裂解和缩合反应，进而改变产物的分布<sup>[34]</sup>。

#### 1.3.2 金属氧化物类

金属氧化物类催化剂具有多价态、酸性位点多等特性，成为生物质催化热解领域中的重要催化剂，主要包含酸性金属氧化物（SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等）、碱性金

属氧化物 (MgO、CaO 等) 和过渡态金属氧化物 (TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等) [22]。Li 等人在 500 °C 下对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 催化玉米芯热解进行了研究, 结果表明这三种金属氧化物都促进纤维素和半纤维素单体脱水反应的发生, 进而促进呋喃类化合物的生成。除此之外, TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还抑制醛酮类化合物的生成, 促进芳香族化合物的生成<sup>[35]</sup>。Lin 等人利用流化床反应器研究了 520 °C 下 CaO 催化白松热解, 研究显示 CaO 在生物质热解过程中具有脱氧作用, 有效降低生物油的含氧量, 尤其是生物油中甲酸、乙酸、D-阿洛糖和左旋葡萄糖的含量大幅下降, 而羟基丙酮、糠醛和苯酚等的含量有所增加<sup>[36]</sup>。

### 1.3.3 分子筛类

近几十年来分子筛因其良好的脱氧性能和对高附加值烃类的选择性, 在催化生物质热解方面得到了广泛的研究<sup>[2]</sup>。分子筛催化生物质热解转化的主要产物是芳烃和烯烃, 目前这两类碳氢化合物是石油化工业的基础, 其传统来源是化石燃料<sup>[37]</sup>。通过催化热裂解使生物质转化为高附加值的芳烃和烯烃是可行的。

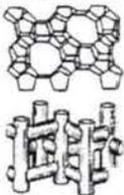
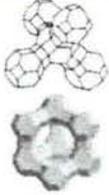
分子筛是结晶态的硅酸铝盐是由硅氧四面体 SiO<sub>4</sub> 及铝氧四面体 [AlO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 通过氧桥键相连而成的三维多面体结构。分子筛催化剂具有高比表面积、高吸附能力及优异的酸催化活性 (Bronsted 酸和 Lewis 酸)。此外, 分子筛具有丰富、独特的孔道结构, 其孔道具有择形催化作用。不仅如此, 分子筛还能够通过改变合成方法来控制催化性能, 通过选择合适的有机模板剂和合成条件, 可以直接对孔的大小和形状进行调控, 其酸性还可以通过改变硅铝比、离子交换和煅烧条件等方法来控制。分子筛通常具有多维的微孔结构, 使得小分子反应物可以扩散到分子筛催化剂的内部酸性位点上。此外, 分子筛的高热稳定性允许它们在高温下使用。分子筛的以上特性, 特别是对结构和酸性的调控, 使得分子筛很适合作为生物质热解转化的催化剂, 生产类似于精炼石油燃料的液体燃料或高附加值的化工产品<sup>[38,39]</sup>。

在过去的几十年里, 大量的研究也证明了分子筛是适合提升生物质热解产品品质的催化剂<sup>[9,40-51]</sup>。在众多的分子筛催化剂中, HZSM-5 表现出优异的稳定性, 可以催化生物质转化成芳烃和烯烃, 其中芳烃比重较高, HZSM-5 已被认为是生产芳烃最有效的催化剂。芳烃是价值很高的产品, 因为它有很高的辛烷值, 可以作为辛烷值增强剂在汽油中使用甚至作为燃油的替代品。此外, 芳烃作为化工产品原料可以用于制备高附加值的化学品 (如对苯二甲酸) 和聚合物 (如聚酯)。

HZSM-5 具有三维微孔结构, 由两个垂直相交的十元环通道组成, 孔径尺寸为 5.5×5.1 Å 和 5.6×5.3 Å, HZSM-5 孔内最大直径为 6.36 Å。HZSM-5 的孔

隙开口、内部孔隙空间和空间位阻及它的孔径与苯环分子尺寸（苯、甲苯和对二甲苯的动力学直径：5.85 Å，邻二甲苯和间二甲苯的动力学直径：6.8 Å）相近等，使其成为石油化工产品加工的理想选择<sup>[50]</sup>。但是生物油含有许多带有侧链的大分子，因此，也要考虑其它较大孔径的沸石分子筛<sup>[50,51]</sup>。除了 HZSM-5 分子筛，具有更大孔径的 H $\beta$  和 HY 分子筛也被证明是非常有效的制备芳烃的催化剂。H $\beta$  分子筛也是由 12 元环组成的，其孔径尺寸为 6.6 $\times$ 6.7 Å 和 5.6 $\times$ 5.6 Å，孔内最大直径为 6.68 Å；HY 分子筛是由 12 元环组成的三维结构，孔径尺寸为 7.4 $\times$ 7.4 Å，孔内最大直径为 11.24 Å。HZSM-5、H $\beta$  和 HY 三种分子筛的结构特性如表 1.4 所示<sup>[51]</sup>。

表 1.4 HZSM-5、H $\beta$  和 HY 三种分子筛的结构特性<sup>[51]</sup>

	HZSM-5	H $\beta$	HY
Schematic diagram of pore structure			
Description of pore structure			
IZA code	MFI	BEA	FAU
Dimension	3	3	3
Ring size	10	12	12
Pore size(Å)	5.1 $\times$ 5.5 5.3 $\times$ 5.6	6.6 $\times$ 6.7 5.6 $\times$ 5.6	7.4 $\times$ 7.4

## 1.4 同步辐射光电离技术的应用

生物质是世界上含量丰富、原料来源广泛的可再生能源，至今尚未被人类充分地利用。催化热解是将生物质转化为精细化学品和燃料的一种非常有前途的方法，但目前此方法对产物的选择性不高。在分子水平上理解催化热解反应机理有助于调控催化产物，进而促进生物质能源的可持续发展。反应过程中出现的中间体和产物的实时检测方法是研究反应机理和调控反应路径的关键，但是短寿命中间体的检测较为困难及传统实验方法（如热重、红外、色谱等）不能在分子水平上提供产物的实时信息，而依托同步辐射光源建立的相关装置可以有效地检测到活泼的中间产物，并可以在分子水平上实现产物的实时在线检测分析<sup>[52-55]</sup>。

## 1.4.1 同步辐射光电离质谱技术的应用

## (1) 费托合成 (FTS)

烯酮 ( $R_2C=C=O$ ; R 为氢原子、烷基等) 是有机化学中的重要中间体, 如醋酸酐和醋酸纤维素的工业化生产、合成气制烃, 但是由于烯酮类存活时间较短, 在实验研究中很难被检测到, 所以针对烯酮作用的研究甚少。近年来, 烯酮类化合物被证明在分子筛催化过程中起着控制产物选择性的作用。

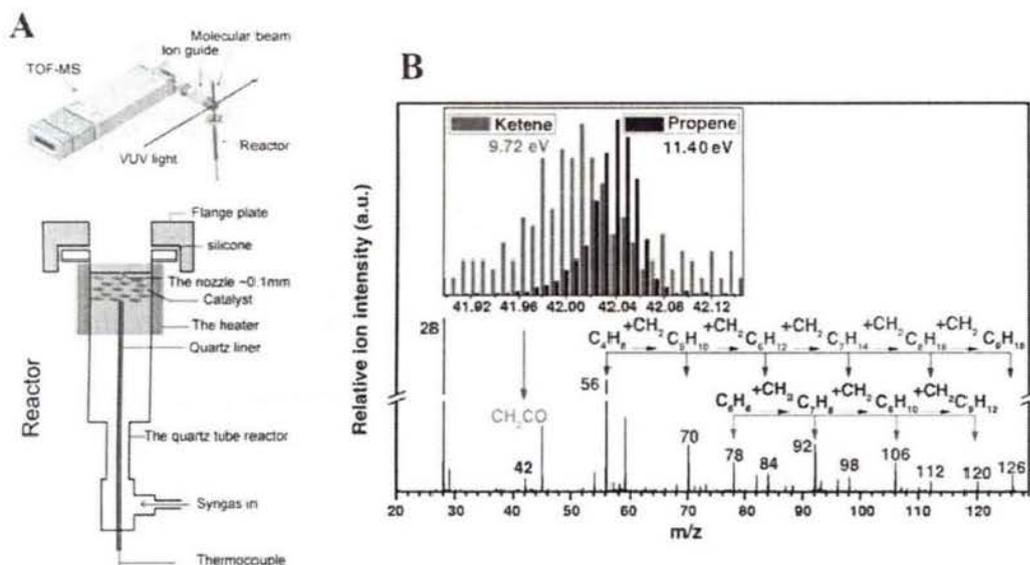


图 1.6 (A) SVUV-PIMS 与催化反应器装置示意图; (B)  $ZnCrO_x/MSAPO$  催化合成气转化的质谱图, 及  $h\nu = 9.72$  和  $11.40$  eV 时分别检测到的乙烯酮和丙烯的信号分布<sup>[54]</sup>

2016 年焦峰等人研究了合成气通过双功能催化剂 ( $ZnCrO_x/MSAPO$ ) 制备低碳烯烃, CO 的转化率 17% 时, 产物中  $C_2=C_4$  和  $C_2-C_4$  的选择性分别高达 80% 和 94%, 而  $C_2-C_4$  的理论选择性在费托合成中的上限为 58%<sup>[54]</sup>。此实验借助国家同步辐射实验室燃烧线站的石英喷嘴进行超声分子束“冷冻”取样技术并结合同步辐射光电离质谱 (SVUV-PIMS), 检测到活泼中间体乙烯酮的存在, 为合成气制备烯烃相关反应路径的探讨提供实质性证据。图 1.6 为 SVUV-PIMS 与催化反应器装置示意图和依托此装置检测到的质谱图及乙烯酮的信号。通过对照实验, 发现乙烯酮在 MSAPO 上有选择性地转化为烯烃。由此提出乙烯酮是由 CO 和  $H_2$  在  $ZnCrO_x$  上反应后形成的关键中间体, 而乙烯酮在 MSAPO 上进一步转化为烯烃, 此外, 密度泛函理论计算结果支持此反应机理。

## (2) 甲烷氧化偶联/乙烷氧化脱氢 (OCM/ODHE)

甲烷作为天然气、页岩气和可燃冰的主要成分, 储量丰富, 也是清洁的化石能源, 广泛用于制备高附加值的化工产品和燃料开发的研究。Keller and

Bhasin 通过甲烷氧化偶联 (OCM) 反应制备  $C_{2+}$  的烃类产物, 随后 OCM 反应得到了广泛关注<sup>[56]</sup>。相关动力学模型预测了气相中甲基自由基( $CH_3$ )、乙基自由基( $C_2H_5$ )、甲基过氧化物自由基( $CH_3OO$ )和乙基过氧化物自由基( $C_2H_5OO$ )等不稳定中间体在 OCM 反应中起关键作用<sup>[57,58]</sup>。

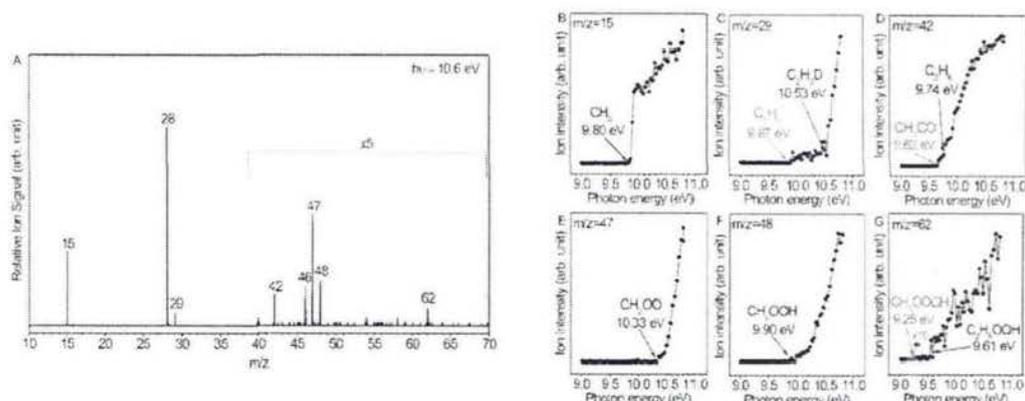


图 1.7 (A) 750 °C、10.6 eV 和 137 mm 的取样距离(石英喷嘴与催化剂床层的距离)下, 5.6%-Li/MgO 催化甲烷氧化偶联反应的质谱图;  $m/z = 15$  (B)、29 (C)、42 (D)、47 (E)、48 (F) 和 62 (G)的光电离效率谱<sup>[59]</sup>

罗亮峰等人首次在甲烷氧化偶联体系中检测到甲基自由基、烯酮和过氧化物等活泼中间体, 实验依托国家同步辐射实验室燃烧线站的催化反应器和 SVUV-PIMS 装置, 利用 Li/MgO 催化甲烷转化, 通过光电离效率谱准确鉴定出  $m/z = 15$  (甲基自由基  $CH_3$ ),  $m/z = 29$  ( $C_2H_5^+$ 和乙烯同位素峰  $C_2H_3D$ ),  $m/z = 42$  (烯酮  $CH_2CO$  和丙烯  $C_3H_6$ ),  $m/z = 46$  (二甲醚  $CH_3OCH_3$ ),  $m/z = 47$  (过氧甲基自由基  $CH_3OO$ )和  $m/z = 62$  (过氧二甲醚  $CH_3OOCH_3$  和过氧乙醇  $C_2H_5OOH$ ) 等稳定产物和活泼中间体, 如图 1.7 所示<sup>[59]</sup>。此外, 罗亮峰等人将国家同步辐射实验室燃烧线站的催化实验平台, 应用到乙烷氧化脱氢 (ODHE) 的体系, 并对活泼中间体 (如甲基、乙基、丙基等) 和稳定产物 (如乙烯、丙烯等) 进行了准确鉴定<sup>[59]</sup>。罗亮峰等人对这些反应中间体在气相中的后续反应进行了分析, 建立了 OCM 和 ODHE 反应网络, 极大地加深了对 OCM 和 ODHE 反应机理的理解, 对开发高效催化剂和设计合适的反应器具有重要价值。

### (3) 甲醇制烃 (MTH)

甲醇制烃 (MTH) 是煤化工产业重要技术路线之一, 也是我国实现非石油路线制取低碳烯烃或芳烃等化工原料的关键环节, 目前已成功应用于工业化生产中。在 MTH 反应过程进行中, 催化剂易积碳失活。甲醛是 MTH 反应的中间体, 但其容易发生二次反应而转化为后续产物, 所以在 MTH 反应过程中甲醛的平衡浓度极低, 而传统方法很难捕捉到甲醛的信号。潘洋课题组研发了原位低压催化反应器结合同步辐射光电离飞行时间质谱的实验装置, 可实现 MTH

反应产物的原位、快速质谱探测及定性和定量分析，此催化反应器提供的低压环境可以避免甲醛发生二次反应，该装置还对甲醛有很好的信号响应，从而可以观察和揭示 MTH 反应及相应的失活机理。

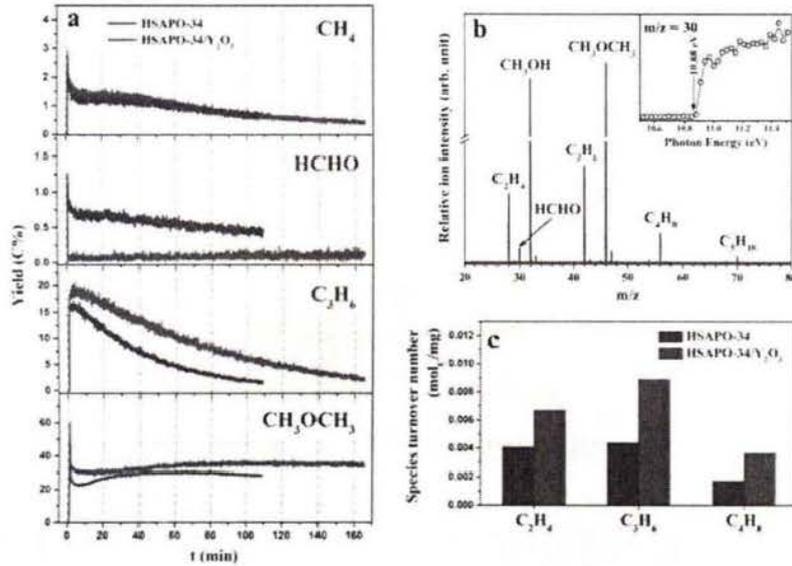


图 1.8 (a) 450 °C 下，HSAPO-34 和 HSAPO-34/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化甲醇转化的产物产率随时间变化谱；(b) HSAPO-34 催化甲醇热解产物鉴定；(c) 产物在催化剂上的转化率<sup>[60]</sup>

文武等人研究了沸石分子筛下 MTH 的完整反应过程中（诱导期、稳定期和失活期）甲醛以及其他产物实时的产量变化，如图 1.8 所示。甲醛主要由甲醇在酸性位点上发生歧化反应产生，加入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以消除反应中产生的甲醛，进而影响反应中烯烃到芳烃和芳烃到积碳的氢转移过程。此外，甲醛产量的变化会影响到反应中芳烃循环的贡献和乙烯的产量，进一步证实了乙烯主要来源于烃池中的芳烃循环。这些研究成果更加明确了 MTH 反应中甲醛的形成和演化机理，有助于新型催化剂的设计和改良<sup>[60]</sup>。

#### 1.4.2 光电子-光离子符合光谱成像技术的应用

Hemberger 等人依托瑞士光源，利用光电子-光离子符合光谱成像 (iPEPICO) 装置对分子筛 HUSY 催化木质素模型化合物—愈创木酚热解的活性中间体进行了鉴定，确定了环戊二烯 ( $m/z = 66$ )、亚甲基环戊二烯 ( $m/z = 78$ )、甲基环戊二烯 ( $m/z = 80$ )、2,4-环戊二烯-1-烯酮 ( $m/z = 92$ ) 等活性中间体，并以 2,4-环戊二烯-1-烯酮为反应中心建立了 HUSY 催化愈创木酚的反应路径<sup>[55]</sup>。从图 1.9a 中可以看出 iPEPICO 可以检测到 HUSY 催化愈创木酚的活泼中间体和稳定产物，而 1.9b 显示气相色谱/质谱联用 (GC/MS) 只检测气相和表面反应结合产生的最终产物，1.9c 为建立的 HUSY 催化愈创木酚的新反应路径，1.9d 为  $m/z$  92 的阈值光电子谱，由此鉴定出 2,4-环戊二烯-1-烯酮活性中间体。

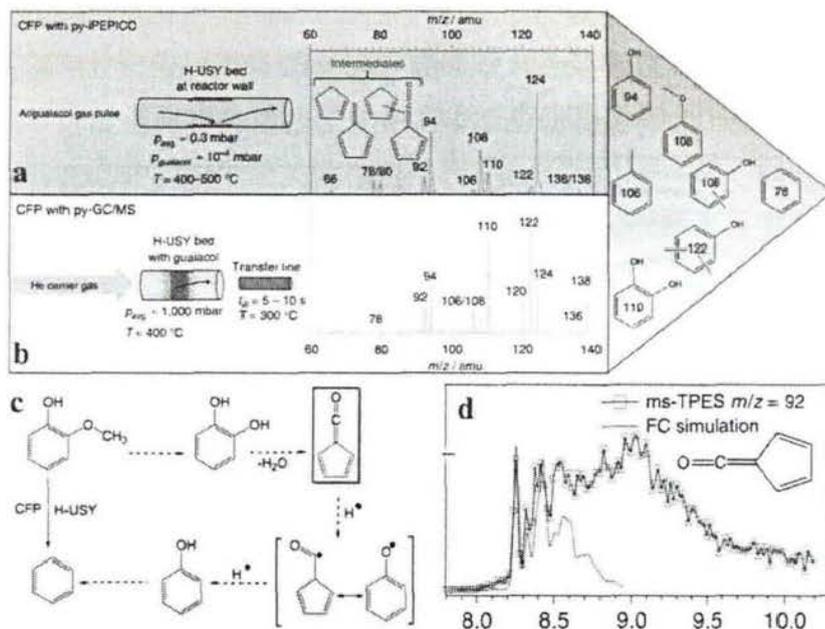


图 1.9 (a) py-iPEPICO 实验与质谱图; (b) py-GC/MS 实验; (c) HUSY 催化愈创木酚的反应路径; (d)  $m/z$  92 的阈值光电子谱<sup>[55]</sup>

以上两种依托同步辐射光源的技术 (SVUV-PIMS 和 iPEPICO) 在催化领域活性中间体的探测和催化机理的研究中发挥着重要作用, 并有着广阔的应用前景。

## 1.5 本论文研究工作的目标和意义

生物质是世界上唯一含碳的可再生能源, 且资源丰富, 生物质热裂解产生的生物油更被认为是传统燃料的潜在替代品。生物质组分复杂, 通常选择生物质模型化合物作为研究对象。研究生物质模型化合物的催化转化机理, 进而合理且有依据地调控催化过程, 最终应用到实际的生物质, 实现生物质的高效利用率, 促进能源可持续发展。依托同步辐射光源建立的相关装置可以实时在线监测中间体和产物的变化过程, 对在分子水平上理解反应机理具有重要意义。

在生物质热解过程中, 生物质内在金属盐可以提供活性位点, 尤其是碱金属钠盐和钾盐对生物质的热解行为有着至关重要的影响<sup>[21,29-31]</sup>。半纤维素是生物质的三大主要成分之一, 研究表明碱金属钠盐和钾盐对半纤维素的热解有显著的影响<sup>[61-64]</sup>。木聚糖是硬木和草本植物中半纤维素的主要成分, 以木聚糖为模型化合物进一步详细分析碱金属盐的催化影响, 为更好地利用半纤维素资源提供指导<sup>[61]</sup>。本文利用同步辐射光电离质谱, 使用毛细管取样, 对产物进行实时在线的分析, 研究了碱金属盐 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 对木聚糖热解温度、速率

及产物分布等的影响，深入探讨并完善了碱金属离子催化木聚糖的热解研究。

糠醛不仅是木聚糖热解的重要产物，而且是生物油的重要组分<sup>[65,66]</sup>。目前，糠醛的工业化生产是通过玉米芯中的戊聚糖（如木聚糖）在酸的作用下水解生成戊糖，再由戊糖脱水环化制成，是有广阔发展前景的生物燃料。热解是燃烧过程中必然经过的阶段，因此研究糠醛的热解机理对生物质的热解和生物油的燃烧具有重要意义，且糠醛热解机理的研究是糠醛催化热解的对照组<sup>[67-70]</sup>。本文利用同步辐射光电离质谱对糠醛热解产生的稳定产物（如乙烯、苯）、不稳定产物（如自由基、烯酮）、同分异构体等进行原位检测，尤其是检测到乙烯基乙炔酮（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ ）的存在，并结合理论计算完善了糠醛的热解路径，对糠醛热转化系统的合理设计和糠醛的潜在应用的开发提供指导。

在糠醛热解过程中加入分子筛催化剂，可以促进糠醛脱氧转化成高附加值的化工产品和燃料，对生物油的脱氧研究和提高生物质的利用效率具有重要意义<sup>[2,8,10,11]</sup>。本文利用同步辐射光电离质谱对程序升温过程中 H $\beta$  和 HY 分子筛催化糠醛的转化进行了实时在线的研究，并对糠醛热解和催化热解路径进行对比分析。

分子筛催化糠醛热解的研究中，发现产物呋喃是由糠醛在分子筛酸性位点上脱羰形成的，而其他产物（如烯烃和芳烃）来自于呋喃在分子筛上进一步催化转化。此外，呋喃还是木聚糖热解的重要产物和生物油的主要成分之一。因此研究分子筛催化呋喃转化成高附加值的化工产品和燃料，对研究分子筛催化糠醛和生物油/生物质的脱氧研究具有重要意义<sup>[47-49,71-72]</sup>。本文利用同步辐射光电离质谱对 HZSM-5、H $\beta$  和 HY 分子筛催化呋喃的转化进行了实时在线的研究，发现低温下可以实现苯并呋喃的选择性达到 100%。为了进一步提高苯并呋喃的产率，本文利用商用固定床与 GC/MS 联用装置对反应条件进行优化，显著地提高了苯并呋喃的产率，为苯并呋喃的工业化生产提供一种可行的方法。

## 参考文献

- [1] Jacobson K, Maheria KC, Dalai AK. Bio-oil valorization: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23: 91-106.
- [2] Wang SR, Dai GX, Yang HP. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [3] Venderbosch RH. A critical view on catalytic pyrolysis of biomass[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8: 1306-1316.
- [4] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 38: 68-94.
- [5] 英国石油公司, BP 世界能源展望[J]. 2019.
- [6] 英国石油公司, BP 世界能源统计年鉴[J]. 2019.
- [7] Xiu SN, Shahbazi A. Bio-oil production and upgrading research: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16: 4406-4414.
- [8] Dickerson T, Soria J. Catalytic fast pyrolysis: A Review[J]. *Energies*, 2013, 6: 514-538.
- [9] Asadieraghi M, Daud WMAW, Abbas HF. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 22234-22255.
- [10] Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WMAW. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469: 490-511.
- [11] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood biomass for bio-oil: A critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 848-889.
- [12] Lup ANK, Abnisa F, Daud WMAW, Aroua MK. A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds[J]. *Applied Catalysis A General*, 2017, 541:87-106.
- [13] Gollakota ARK, Reddy M, Subramanyam MD, Kishore N. A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1543-1568.
- [14] Zhou XW, Li WJ, Mabon R, Broadbelt LJ. A critical review on hemicellulose pyrolysis[J]. *Energy Technology*, 2017, 5:52-79.
- [15] Stas M, Kubicka D, Chudoba J, Pospisil M. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Chemicke Listy*, 2015, 109: 499-506.

- [16] Louwes AC, Basile L, Yukananto R, Bhagwandas JC. Torrefied biomass as feed for fast pyrolysis: An experimental study and chain analysis[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2017, 105: 116-126.
- [17] Girio FM, Fonseca C, Carneiro F, Bogel LR. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 4775-4800.
- [18] 唐勇, 朱莉伟, 邢杨, 孙润仓, 蒋建新. 生物质化学转化产品谱系及研究进展[J]. *化工时刊*, 2011, 25: 49-66.
- [19] 齐立. 探讨秸秆生物质转化为燃料化学品的工艺技术进展[J]. *工艺管控*, 2020, 166-167.
- [20] 王树荣, 骆仲浚. 生物质组分热裂解[M]. 北京: 科学出版社. 2013.
- [21] Nunes LJR, Matias JCO, Catalao JPS. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 235-242.
- [22] 仇利, 姚宗路, 赵立欣, 李志合, 易维明, 付鹏, 袁超. 生物质热化学转化提质及其催化剂研究进展[J]. *化工学报*, 2020.
- [23] Saidur R, Abdelaziz EA, Demirbas A, Hossain MS, Mekhilef S. A review on biomass as a fuel for boilers[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15: 2262-2289.
- [24] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18: 590-598.
- [25] Xiong WM, Fu Y, Lai DM, Guo QX. Upgrading of bio-oil via esterification catalyzed with acidic ion-exchange resin[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2009, 30: 1754-1758.
- [26] Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106: 4044-4098.
- [27] Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end-users[J]. *Energy and Fuels*, 1999, 13: 914-21.
- [28] Scholze B, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction for pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR and functional groups[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 60: 41-54.
- [29] Xu Q, Ma XQ, Yu ZS, Cai ZL. A kinetic study on the effects of alkaline earth and alkali metal compounds for catalytic pyrolysis of microalgae using thermogravimetry[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 73: 357-361.
- [30] Yildiz G, Ronsse F, Venderbosch R, Van DR, Kersten SRA, Prins W. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168:

203-211.

[31] Zhao DQ, Dai Y, Chen KF, Sun YF, Yang F, Chen KY. Effect of potassium inorganic and organic salts on the pyrolysis kinetics of cigarette paper[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 102: 114-123.

[32] Guo FQ, Liu Y, Wang Y, Li XL, Li TT, Guo CL. Pyrolysis kinetics and behavior of potassium-impregnated pine wood in TGA and a fixed-bed reactor[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 130: 184-191.

[33] Eom IY, Kim JY, Kim TS, Lee SM, Choi D, Choi IG, Choi JW. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 687-694.

[34] Hwang H, Choi JW. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolytic products[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 150: 359-366.

[35] 李文斌, 郑云武, 李水荣, 卢怡, 朱泳峰, 王继大, 郑志锋. 玉米芯热解催化转化制备呋喃类化合物工艺优化[J]. *农业工程学报*, 2019, 35: 256-261.

[36] Lin YY, Zhang C, Zhang MC, Zhang J. Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 5686-5695.

[37] Graca I, Lopes JM, Cerqueira HS, Ribeiro MF. Bio-oils upgrading for second generation biofuels[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 275-287.

[38] Taarning E, Osmundsen CM, Yang XB, Voss B, Christensen CH. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 793-804.

[39] Perego C, Bosetti A. Biomass to fuels: the role of zeolite and mesoporous materials[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2011, 144: 28-39.

[40] Du SC, Valla JA, Bollas GM. Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15: 3214-3229.

[41] Cheng YT, Huber GW. Chemistry of furan conversion into aromatics and olefins over HZSM-5: a model biomass conversion reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1: 611-628.

[42] Du SC, Gamliel DP, Giotto MV, Valla JA, Bollas GM. Coke formation of model compounds relevant to pyrolysis bio-oil over ZSM-5[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 513: 67-81.

[43] Liang TY, Chen JL, Qin ZF, Li JF, Wang PF, Wang JG. Conversion of methanol to olefins over H-ZSM-5 zeolite: reaction pathway is related to the framework aluminum siting[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 7311-7325.

- [44] Yang HP, Coolman RP, Karanjkar PP, Huber G. The effects of contact time and coking on the catalytic fast pyrolysis of cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 286-297.
- [45] Gou JS, Wang ZP, Li C, Qi XD, Mountziaris TJ. The effects of ZSM-5 mesoporosity and morphology on the catalytic fast pyrolysis of furan[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 3549-3557.
- [46] Do PTM, McAtee JR, Watson DA, Lobo RF. Elucidation of Diels–Alder reaction network of 2,5-dimethylfuran and ethylene on HY zeolite catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3: 41-46.
- [47] Carlson TR, Cheng YT, Jae J, Huber GW. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 145-161.
- [48] Cheng YT, Jae J, Shi J, Huber GW. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 1387-90.
- [49] Cheng YT, Huber GW. Production of targeted aromatics by using Diels–Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14: 3114-3125.
- [50] Jae J, Tompsett GA, Foster A, Huber GW. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279: 257-268.
- [51] Shao SS, Xiao R, Li XH, Cai YX. Catalytic conversion of biomass derivatives by in situ DRIFTS: Evolution of coke[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127: 258-268.
- [52] Chowdhury AD, Gascon J. The curious case of ketene in zeolite chemistry and catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 14982-14985.
- [53] You R, Huang WX. Photoionization mass spectrometry for online detection of reactive and unstable gas-phase intermediates in heterogeneous catalytic reactions[J]. *Chemcatchem*, 2020, 12: 675-688.
- [54] Jiao F, Li JJ, Pan XL, Pan Y, Bao XH. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351: 1065-1068.
- [55] Hemberger P, Custodis VBF, Bodi A, Bokhoven JA. Understanding the mechanism of catalytic fast pyrolysis by unveiling reactive intermediates in heterogeneous catalysis[J]. *Nature communication*, 2017, 8: 15946.
- [56] Keller GE, Bhasin MM. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. 1. Determination of active catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 73: 9–19.
- [57] Simon Y, Baronnet F, Marquaire M. Kinetic modeling of the oxidative coupling of methane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 1914–1922
- [58] Farooji NR, Vatani A, Mokhtari SMS. Kinetic simulation of oxidative coupling of methane over perovskite catalyst by genetic algorithm: mechanistic aspects[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19: 385–392.

- [59] Luo LF, You R, Liu YM, Yang JZ, Pan Y, Huang WX. Gas-phase reaction network of Li/MgO-catalyzed oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9: 2514–2520.
- [60] Wen W, Yu SS, Zhou CQ, Yang JZ, Pan Y. Formation and fate of formaldehyde in the methanol-to-hydrocarbons reaction: an in situ synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study[J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020, 59: 4873–4878.
- [61] Rutkowski P. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the  $K_2CO_3$  and  $ZnCl_2$  addition for bio-oil production[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92: 517–522.
- [62] Saddawi A, Jones JM, Williams A. Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 104: 189–197.
- [63] Zhang YY, Liu C. A new horizon on effects of alkalis metal ions during biomass pyrolysis based on density function theory study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 297–304.
- [64] Patwardhan PR, Brown RC, Shanks BH. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4: 636–643.
- [65] Lange JP, Heide E, Buijtenen J, Price R. Furfural a promising platform for lignocellulosic biofuels[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5: 150–166.
- [66] Urness KN. A molecular picture of biofuel decomposition: pyrolysis of furan and select furanics[D]. University of Colorado at Boulder. 2014.
- [67] Grela MA, Amorebieta VT, Colussi AJ. Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2, 5-dimethylfuran. The stability of the furan ring[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89: 38–41.
- [68] Charoenwiangnuea P, Maihom T, Kongpracha P, Sirijaraensre J, Limtrakul J. Adsorption and decarbonylation of furfural over H-ZSM-5 zeolite: a DFT study[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 105888–105894.
- [69] Fanchiang WL, Lin YC. Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 419: 102–110.
- [70] Zhang HY, Shao SS, Xiao R. An experimental and kinetic modeling study including coke formation for catalytic pyrolysis of furfural[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 173: 258–265.
- [71] Gilbert CJ, Espindola JS, Conner WC, Trierweiler JO, Huber GW. The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2497–2500.
- [72] Foster AJ, Jae J, Cheng YT, Huber GW, Lobo RF. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 423: 154–161.

## 第2章 实验装置和数据分析方法

本论文主要依托同步辐射光电离质谱装置,进行生物质模型化合物木聚糖、糠醛和呋喃的催化热解研究,辅以热重(TG)、气相色谱/质谱(GC/MS)、理论计算方法和相关数据处理方法进一步深入探讨木聚糖、糠醛和呋喃的催化热解。本章主要从同步辐射光源及光束线、光电离/分子束质谱、实验装置和数据分析方法展开介绍。

### 2.1 同步辐射光源及光束线简介

#### 2.1.1 同步辐射光源简介

1947年美国通用电器公司首次观测到高能电子在同步加速器上发生弯曲轨道运动时能产生一种电磁辐射,并称其为同步加速器辐射,简称同步辐射(Synchrotron Radiation, SR)<sup>[1]</sup>。随后一些物理学家在同步辐射理论方面进行了系统完善的研究,直至法国 Orsay 在 1963 年建成了世界上第一台电子储存环,并发现同步辐射是一种性能优良的光源。随着同步辐射光源相关研究的不断深入,经过半个多世纪的发展,同步辐射先后经历了三代快速发展阶段。第一代同步辐射光源是寄生于高能物理实验专用的对撞机,如北京光源(BSR)。第二代是基于同步辐射专用储存环的专用同步辐射光源,如合肥光源(HLS)。第三代同步辐射光源是基于插入元件的同步辐射专用储存环,如上海光源(SSRF)。

同步辐射是一种“神奇”的人工光源,具有常规光源无可比拟的优良性能,是研究材料科学、凝聚态物理学、化学、生物学、医学、能源环境科学等领域的重要工具。同步辐射光的主要特性<sup>[2-4]</sup>如下:①光谱范围宽且连续可调:同步辐射光谱从毫米波至 X 射线,波长连续可调,利用单色仪可实现波段的单色输出。②准直性高:同步辐射光的发射聚集在以电子运动方向为中心的非常窄的圆锥内,辐射发散角很小,几乎是平行光束,能与激光相媲美。③辐射强度大:同步辐射光源是高强度光源,具有很高的辐射功率,总辐射功率一般在千瓦量级以上,单色化的光强甚至能达到  $10^{16}$  phs/s。④偏振性好:在电子运动轨道平面上的同步辐射光是线偏振光,通过特殊设计的插入件能得到任意状态的偏振光。⑤高纯净:同步辐射光于超高真空环境中产生,是非常洁净的光。⑥窄脉冲:同步辐射光是脉冲光,脉冲宽度由储存环中的电子束团结构决定的,脉冲宽度一般在  $10^{-11}$ - $10^{-8}$  秒。⑦可精确计算:同步辐射光的波谱分布、亮度、光子

通量、角分布等均可根据电子储存环的物理参数进行精确计算。⑧稳定性高，光源尺寸小。

国家同步辐射实验室 (NSRL) 的同步辐射光源，简称合肥光源 (HLS)，是我国第一台以真空紫外和软 X 射线为主的专用同步辐射光源。合肥光源于 1989 年建成出光，之后经历了 1999 年的二期建设和 2010-2014 年的重大升级改造，降低了合肥光源的储存环束流发散度，显著改善了光源稳定性。电子源是由传统的直流热阴极电子枪产生。电子束随后经过行波直线加速器，注入到能量为 800 MeV、平均束流流强为 300 mA 的电子储存环。产生同步辐射的核心设备是电子储存环，合肥光源电子储存环的相关参数如表 2.1 所示。

表 2.1 合肥光源电子储存环的主要参数

参数	数值
束流能量 (GeV)	0.8
高频频率 (MHz)	204
谐波数	45
辐射能量损失 (keV)	16.73
自然束流发射度 (nm · rad)	<40
注入流强 (mA)	300
自然能散 (rms)	0.00047
束流寿命 (hours)	>5
自然束团长度 (mm)	14.8

### 2.1.2 光束线简介

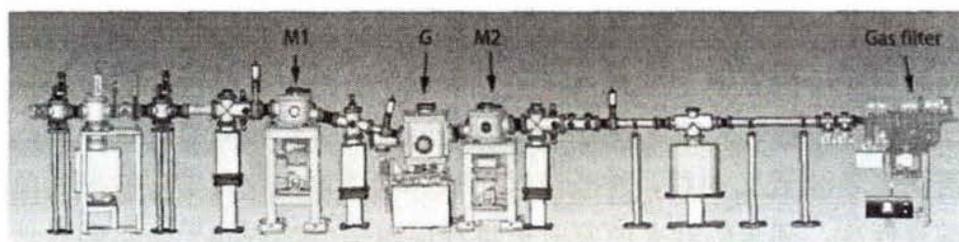


图 2.1 燃烧光束线结构示意图

本论文的实验工作主要在国家同步辐射实验室 BL03U 燃烧光束线上完成<sup>[2-7]</sup>。燃烧光束线主要由波荡器、前置镜 (M1)、光栅 (G)、后置镜 (M2) 和气体滤波池 (Gas Filter) 组成，如图 2.1 所示。前置镜和后置镜都是曲面镜，安装入射角是  $83^\circ$ ，通过改变同步辐射光束的传播方向，达到反射和聚焦光束的作用；光栅用于获得单色的真空紫外光，其安装入射角是  $76^\circ$ ；气体滤波池

的主要作用是消除高次谐波的影响,本论文的实验,气体滤波池充入的是氩气。光束线分布在电子储存环外侧,在波荡器的作用下,高能电子发生偏转,发射出光子,产生同步辐射光。然后同步辐射光依次经过前置镜、光栅、后置镜和气体滤波池,获得同步辐射真空紫外光。BL03U 燃烧光束线的性能指标如表 2.2 所示,能量可调范围为 7-20 eV, 10.5 eV 下能量分辨率 ( $E/\Delta E$ ) 为 2000, 300 mA 的束流下光通量约为  $10^{13}$  phs/s, 光斑尺寸约  $1.6 \times 0.5 \text{ mm}^2$ , 燃烧光束线的宽能量范围、高分辨率和高光通量,及实验中近阈值的光子能量,使其适用于探测生物质热解体系中的产物和中间体,并对同质异素体和同分异构体进行辨别,从而为生物质的热解及催化热解过程和反应机理的探讨提供实质性证据。

表 2.2 合肥光源 BL03U 燃烧线站性能指标

参数	数值
能量范围	7-20 eV
能量分辨 ( $E/\Delta E$ )	2000 @10.5 eV
光通量	$\sim 1 \times 10^{13}$ phs/s @ 300 mA
真空度	$5 \times 10^{-10}$ Torr
光斑尺寸 (H×V)	$1.6 \times 0.5 \text{ mm}^2$

## 2.2 光电离/分子束质谱简介

### 2.2.1 质谱简介

质谱是一种测定分子质荷比实现产物分析的装置,其核心是离子源、质量分析器和离子检测器,辅以进样系统、真空系统及数据采集与处理系统<sup>[6,8]</sup>。离子源是使中性分子或原子电离,并将离子引出的装置。质量分析器是将离子源产生的离子按质荷比 ( $m/z$ ) 进行分离的仪器,质量分析器有很多种,典型的质量分析器是本论文利用的飞行时间质谱,原理是速度为零的离子在电场加速后进入无场漂移管,并以一定速度飞向离子接收器,离子质量越大,飞行时间越长,以此将不同质量的离子分开。检测器是质谱仪的重要组成部分,能实现离子信号准确、可靠、灵敏的探测,广泛用于飞行时间质谱的检测器是微通道板。微通道板是通过入射离子产生二次电子,二次电子在通道壁上不断反射碰撞,电子成倍增加,使得信号被放大万倍以上。检测器获得的电信号经过数据采集与处理后以质谱图的形式呈现出来。

### 2.2.2 分子束取样技术简介

在热解实验中，电离区的气压相对较高，而同步辐射光需要在超高真空环境中才能传播，为了解决这个问题，本实验过程中利用毛细管或石英喷嘴，将气相样品和产物引入电离区。毛细管引入气相样品的方法，可以使样品在热解反应区域获得高压，缺点是产物在引入过程中易发生二次反应，且在研究室温下的反应时，可能会出现热带，给光谱的标识带来困难。

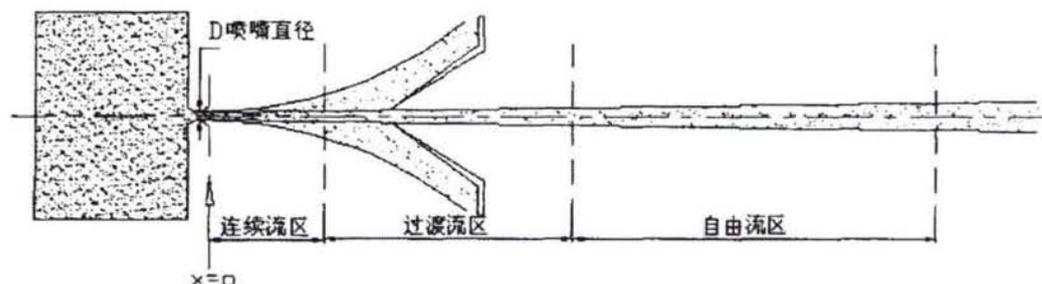


图 2.2 分子束结构示意图<sup>[2-4]</sup>

分子束是在利用石英喷嘴引入气相产物时，储气室内的气体从石英喷嘴向真空室中喷射，再经过漏勺（skimmer）准直而形成的一束分子。分子束取样技术可“冻结”产物的化学结构，能够同时对稳定的和活泼的产物进行原位检测。图 2.2 为分子束结构示意图，根据气体在膨胀过程中表现出的不同性质，把膨胀的气流分成三个区域，包括连续流区、过渡流区和自由流区<sup>[2-4]</sup>。

连续流区中分子的数密度很高并频繁碰撞，流体力学方程适用于此区域，分子的速率按麦克斯韦方程分布，平动自由度按玻尔兹曼方程分布。连续流区域的降温属于气体动力学过程，服从绝热方程，经过计算后得到，在此区域内，气体的温度会下降，且气体越是接近理想气体，温度就降得越低。连续流区中气体近似为理想气体，束流近似为等熵流，气体的压力、温度、密度和马赫数间的关系为：

$$T/T_0 = (P/P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} = (\rho/\rho_0)^{\gamma-1} = [1 + (\gamma-1) M^2/2]^{-1} \quad (2.1)$$

式 2.1 中  $T_0$ ,  $P_0$  和  $\rho_0$  分别为储气室中气体的温度、压力和密度； $\gamma = C_p/C_v$ ,  $C_p$  为恒压比热容， $C_v$  为恒容比热容； $M = u/a$ ,  $M$ 、 $u$  和  $a$  分别是马赫数、束流速度和局部声速。在大于数个喷嘴直径处的连续流处，马赫数按下式方程决定：

$$M = A(x/D)^{\gamma-1} \quad (2.2)$$

式 2.2 中， $A$  为常数且与  $\gamma$  有关， $x$  代表与喷嘴下游的距离， $D$  为喷嘴直径。

对比连续流区，过渡流区域的分子数密度下降，分子间碰撞显著减少，除绝热膨胀降温外，还存在几何降温，导致分子在垂直和平行于束流轴线方向的速度分量是不相等的，分子速率不再按麦克斯韦方程分布，也不服从绝热方程。随着气体发生膨胀，气体数密度越来越低，当气体数密度低至不足以发生二体

碰撞，此时分子间不发生能量交换，膨胀气体的温度会保持不变，此时气体的马赫数达到极大值，称为极限马赫数  $M_T$ ，由下式决定。

$$M_T = 133 (P_0 \cdot D)^{0.4} \quad (2.3)$$

极限马赫数是由温度降低引起局部声速下降实现的，距喷嘴越远，流速越接近极限，最大流速  $u_m$  为：

$$u_m^2/2 = [1/(\gamma-1)]a_0^2 \quad (2.4)$$

式 2.4 中  $a_0$  为滞止声速。

自由流区中距喷嘴越远，分子数密度越低，当分子数密度低至气体分子之间不足以发生碰撞时，分子束流则维持在过渡流的极限状态，此时的马赫数和平动温度不发生变化。由于实验装置在几何空间上的约束，实际应用中的相互作用区主要在自由流区，此区域分子的温度范围大致为  $1 \text{ K} < T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}} < 30 \text{ K}$ ，实际的温度与气体的种类、温度、压力及喷嘴的形状、尺寸和距喷嘴的距离有关。

### 2.2.3 光电离/分子束质谱简介

研究生物质催化热解常用的方法主要是热重 (TG)、傅里叶红外 (FTIR)、气相色谱质谱 (GC/MS) 等传统分析方法<sup>[9,10]</sup>。热重仅能提供宏观上的失重率和特征温度；红外仅能获得笼统的官能团信息；色谱则需要对产物进行分离，不能得到产物的实时信息；与色谱联用的质谱，使用的电离源常为电子轰击电离，电离源的能量为 70 eV，能量较高，产物碎片太多。因此，传统分析方法不能在分子水平上满足生物质催化热解产物实时在线检测分析的需求。

分子束取样技术与光电离质谱结合形成分子束/光电离质谱。在光电离质谱中，真空紫外光作为电离源，气相分子在光子作用下发生光电效应而电离。由同步辐射产生的真空紫外光具有分辨率高、光子能量范围宽、波长连续可调等优点，满足几乎所有生物质催化热解产物检测的需要。石英喷嘴在催化热解反应体系的出口进行取样，产物进入电离区被同步辐射发出的真空紫外光电离后，由质谱进行检测分析。同步辐射光电离质谱可以弥补传统分析方法的不足，可以实现生物质催化热解产物的近阈值电离，大大减少产物碎片，产物进入质谱前不需要分离，且可以在分子水平上对产物进行实时在线分析<sup>[9,10]</sup>。

## 2.3 实验装置

### 2.3.1 生物质热解光电离质谱

本论文所采用的生物质热解光电离质谱装置结构示意图如图 2.3 所示，生物质热解光电离质谱主要由管式炉、加热传输线和光电离质谱仪组成<sup>[9-13]</sup>。

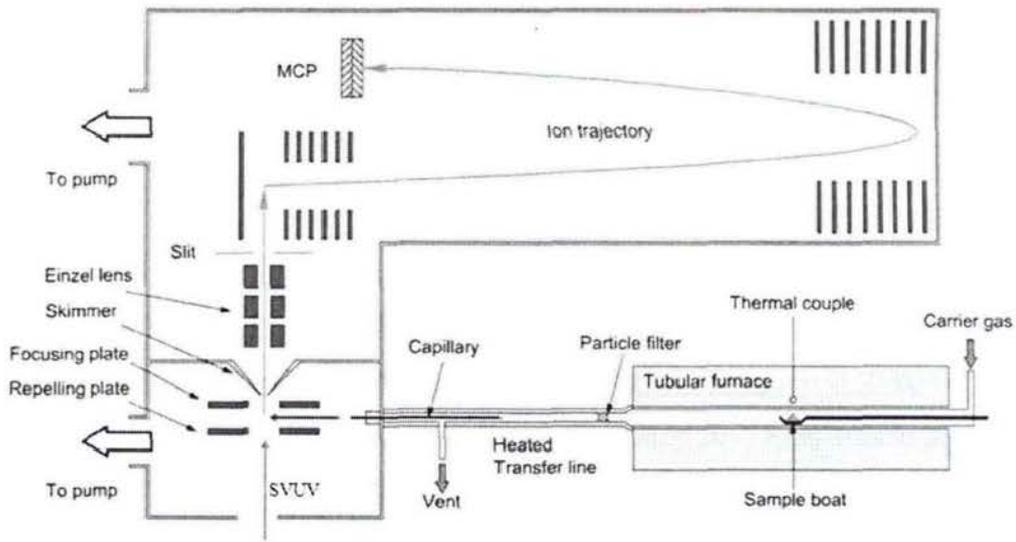


图 2.3 生物质热解光电离质谱装置结构示意图

本论文所采用的生物质热解光电离质谱装置结构示意图如图 2.3 所示<sup>[9-13]</sup>。生物质热解光电离质谱主要由管式炉、加热传输线和光电离质谱仪组成。管式炉具有进样量大、温区宽、成本低、操作简便等优良特性，是生物质热解领域常用的装置。该管式炉的炉体长 180 mm，其内管以高纯石英为原料，以降低管壁的催化影响，石英管的内径为 18 mm，外径为 20 mm；内径 21 mm 的氮化硼管套在石英管外；线径为 1 mm 的抗氧化的铁铬铝加热丝均匀地缠绕在氮化硼管上；石棉保温材料将加热丝和氮化硼管紧紧包裹住；石棉的外层套着耐高温的不锈钢外壳。管式炉的温度由北京朝阳自动化仪表厂生产的数字式控温仪控制，此管式炉的温度最高可达 1000 °C，管式炉的温度由 K 型热电偶测得并实时反馈给控温仪。热电偶的位置在加热丝与石棉保温材料之间，靠近加热丝的位置。实验中样品通过石英进样舟被送入到管式炉的热解区域，一个 K 型热电偶安放在石英进样舟的内部，接近样品表面的位置，用于监测样品所在处的温度。实验时，从管式炉入口的支路处引入高纯度氮气（纯度 99.999%，南京特种气体有限公司）作为载气，流速由质量流量控制计（美国 MKS 公司）控制为 200 标准毫升/分钟（SCCM）。管式炉加热到指定温度后，用石英舟将反应样品送入热解区域。热解产物由载气带出管式炉，随后通过出口处的过滤器，过滤器内装填孔隙为 1.2 μm 的玻璃纤维滤片（英国 Whatman 公司），以过滤掉颗粒状物质。一部分产物由不锈钢传输管（内径 6 mm，美国 Swagelok 公司）内的熔融石英毛细管（内径 250 μm，长度 40 cm，郑州英诺生物科技有限公司）取样，然后进入光电离质谱；另一部分产物通过传输线末端的排废气管道排出。

为了避免产物冷凝而堵塞毛细管, 不锈钢传输线的温度由加热带维持在 250 °C。

为了精确获得样品的实际热解温度, 利用一根单独的 K 型热电偶对管式炉的轴向温度进行测量, 温度曲线分布如图 2.4 所示, 横坐标 0 mm 代表靠近管式炉进样口的一端, 180 mm 代表靠近管式炉出口的一端。从图 2.4 可以看出, 管式炉轴线的温度分布大致呈抛物线型, 最高温在距管式炉进样口 110 mm 处, 实验中热解区为距管式炉进样口 105-115 mm 处, 此区间温度分布较均匀且接近设定值。实验时, 为保证实验的重复性和可靠性, 石英进样舟放置在热解区的固定位置。

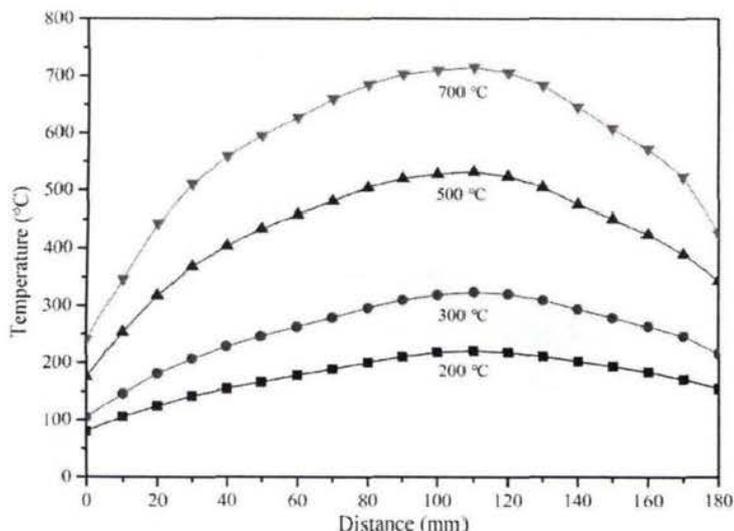


图 2.4 管式炉内部轴线温度分布曲线

光电离质谱主要由电离室、离子传输系统和反射式飞行时间质谱仪组成。本论文依托生物质热解光电离质谱装置的相关实验是在固定温度下开展的, 管式炉的炉温达到设定值后, 迅速将装载样品的石英进样舟推送至热解区域, 热解产物经过加热的传输线到达电离区 (真空度 0.75 Pa) 的推斥和聚焦板中间, 被入射方向垂直于推斥聚焦板的同步辐射真空紫外光电离。推斥板和聚焦板为一对圆形平板电极, 中心开有圆孔, 同步辐射真空紫外光通过圆孔引入。产物被电离后产生的分子离子束团在电场的作用下聚焦, 进入镍制 skimmer (孔径 1 mm, 美国 Beam Dynamics 公司), 通过 skimmer 的离子束团由一组电学透镜进一步优化其形状, 以获得能量和空间分散度较小的离子束团。然后, 离子束团在反射式飞行时间质谱腔 (真空度  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa) 中依次经过离子引出、加速、自由飞行、反射和自由飞行, 最终到达检测器。检测器由一对微通道板 (MCP) 和收集极组成, 每片微通道板的分压为 1000 V, 增益大于  $1 \times 10^6$  倍。离子碰撞 MCP 产生的电子发生雪崩效应, 由此产生的电流经过 50  $\Omega$  的电阻转变成电压, 随后由预放大器 (VT120C, 美国 ORTEC 公司) 进行 20 倍的信号放大, 然后由多路数据采集卡 (P7888, 德国 FAST ComTec 公司) 记录, 最后得到离子飞

行时间对应的质谱信号。飞行时间通过换算转化成离子质荷比，从而得到横坐标为质荷比、纵坐标为信号强度的质谱图。通过质荷比的精确数值和同位素峰的分布对产物进行初步的定性分析，通过光电离效率谱（PIE）对产物进行精确定性。由于同步辐射光的高能量分辨率和较大范围的能量可调性，用光子通量校正某个物种的离子强度，并以光子能量为变量，得到相应物种的离子强度随电离能（IEs）变化的精确信息，即光电离效率谱。

### 2.3.2 原位热解光电离质谱

原位热解光电离质谱装置主要由流动管热解腔体、差分室、电离室和反射式飞行时间质谱仪组成<sup>[14-18]</sup>，如图 2.5 所示。

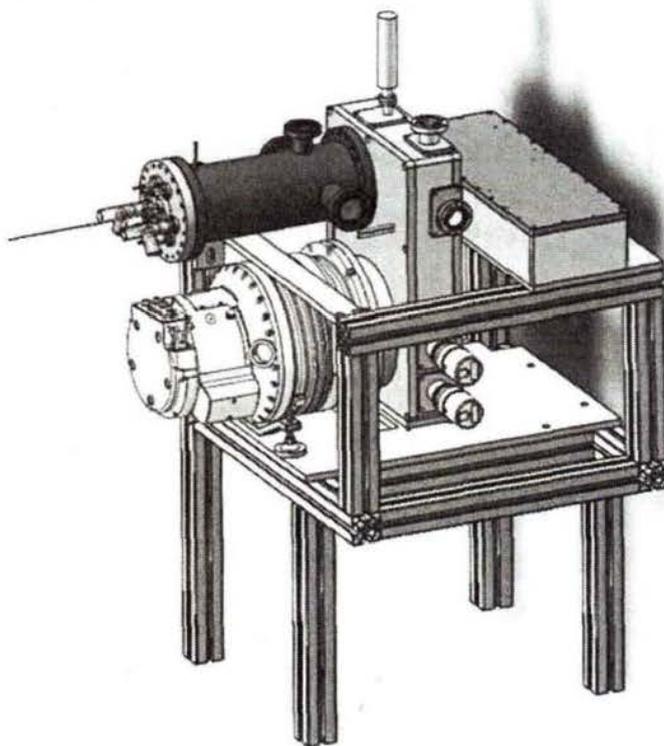


图 2.5 原位热解光电离质谱装置示意图

流动管热解腔体是由流动管反应器和水冷外壳组成的。水冷外壳上焊有两根不锈钢管，分别用于进水和出水；此外还焊有四个法兰，分别用于压力测量、尾气排放和视觉观察等。流动管热解腔体的压力由一台油泵、一台罗茨泵、抽气管道上的蝶阀（美国 MKS 公司）和热解腔外壳上的真空规（德国 Pfeiffer Vacuum 公司）控制。实验时，高压液相色谱进样泵（杭州福立公司）控制液体样品进入自制气化罐的进样量，气化罐内装满不锈钢钢珠（直径 5 mm）以加快传热速率。气化罐的温度由加热带控制，比液体样品沸点大致高 30 °C。液体样

品在气化罐内气化后与高纯氩气（纯度 99.999%，南京特种气体有限公司）均匀混合，氩气的流量由质量流量控制计（美国 MKS 公司）控制，混合气经过一段与气化罐温度相同的加热管道后到达流动管内。样品在流动管腔体中发生热分解反应，在压差的作用下，热解产物由石英喷嘴取样，并形成超声分子束，随后经过差分室和镍制 skimmer，到达电离室被垂直正交的同步辐射真空紫外光电离，随后分子离子被脉冲发生器（美国 Stanford Research Systems 公司）推斥到反射式飞行时间质谱仪的飞行管中，然后被反射极推斥，最终到达检测器。由 MCP 产生的电信号通过信号放大器（美国 ORTEC 公司）增益后，信号被多通道数据采集卡（德国 FAST 公司）记录后得到光电离质谱图。原位热解光电离质谱下的实验主要有两种模式：（1）固定光子能量，改变热解温度，可以获得热解产物信号强度随温度变化的曲线；（2）固定热解温度，扫描光子能量，可以得到热解产物的光电离效率谱，对产物进行准确的定性。

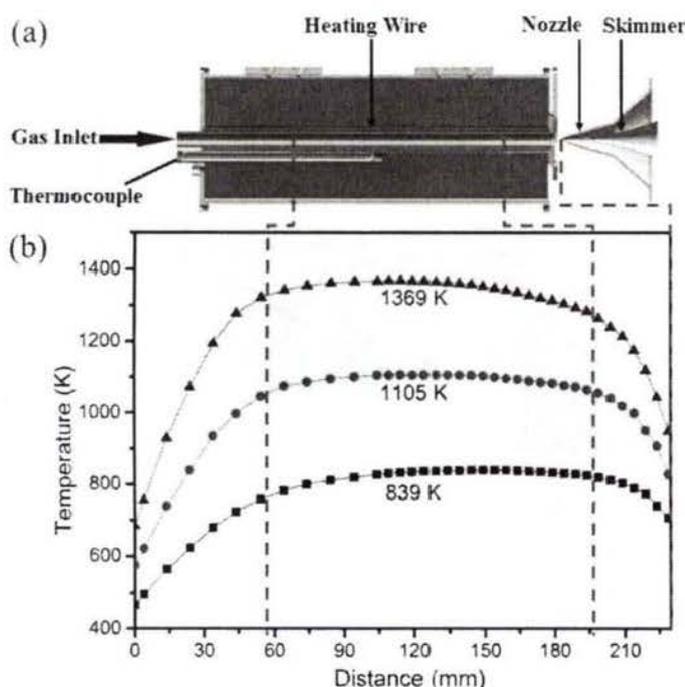


图 2.6 (a) 流动管热解装置示意图；(b) 热解装置内部温度分布曲线

为了降低流动管内壁对热解的催化影响，流动管的内管（内径 7 mm）选取几乎没有催化效应的刚玉（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ），刚玉管的内径为 7 mm，小内径反应管可以降低产物浓度梯度和温度梯度在径向上的分布。流动管反应器的结构如图 2.6a 所示，其构成部分从内到外依次是  $\alpha$ -刚玉管、氮化硼管、加热钼丝、石棉保温材料和不锈钢外壳，此管式炉的使用温度最高可达 1200 °C。流动管的温度由控温仪（北京朝阳自动化仪表厂）控制，一根钨铼热电偶安装在加热钼丝和石棉保温材料之间，并深入到流动管中间位置，测量得到的温度用于反馈给控

温仪。氮化硼管外特刻有螺纹，钼丝嵌入螺纹，以避免缠绕在氮化硼管外的加热钼丝之间接触，出现短路现象；加热丝在氮化硼管的两端缠绕较密集，中间缠绕较稀疏，以增大流动管入口和出口的热流密度，并降低入口和出口处的温度梯度，获得更宽广的高温区。

流动管加热区域的长度为 224 mm，一根 S 型热电偶对流动管轴线温度进行测量，结果如图 2.6b 所示，流动管进样口处的位置标记为 0 mm，出口处的位置标记为 224 mm，喷嘴距流动管出口约 10 mm。从图 2.6b 中可以看出，流动管高温区的范围较宽，距进样口 55-200 mm 区间的温度分布较均匀，且温度曲线的最高值与设定值的误差约为  $\pm 30$  K。实验时，使用的石英喷嘴直径为 50  $\mu\text{m}$ ，热解室的压力被控制在 30 Torr。

### 2.3.3 原位催化光电离质谱

图 2.7 为原位催化光电离质谱装置示意图，由催化反应器、电离室和反射式飞行时间质谱仪组成<sup>[19-22]</sup>。

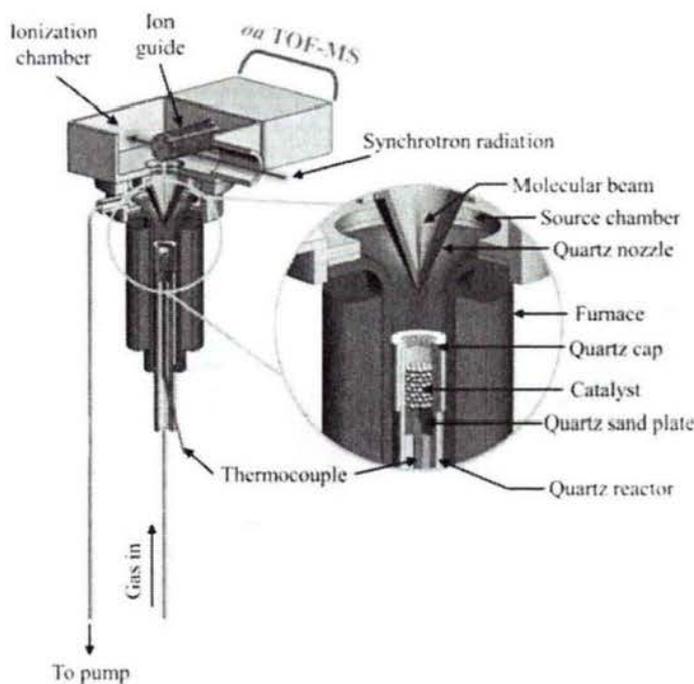


图 2.7 原位催化光电离质谱装置示意图

催化反应器主要由主腔体和石英反应器组成。主腔体包含束源室、石英套管、管式加热圈和固定架。管式加热圈的长度为 100 mm，自带热电偶监测并反馈加热圈温度，管式加热圈的温度由控温仪（北京朝阳自动化仪表厂）调控，此加热圈的最高使用温度为 700  $^{\circ}\text{C}$ 。束源室采用石英喷嘴进行超声分子束取样，可以原位监测催化热解产生的活泼中间体及稳定产物。束源室的径向侧与真空

规和抽气管连接，真空规用于监测反应室的压力，抽气管的另一端与真空泵连接，用于改变反应室的压力。石英反应器由石英反应管、管帽、石英砂芯和热电偶套管组成。石英砂芯焊在石英反应管上，石英管一端为进样口，另一端为产物出口。实验时，催化剂颗粒装载在石英砂芯上，为防止催化剂粉末进入后续系统，催化剂上盖一层石英棉，并在石英反应器上盖一个石英帽，石英帽上设有均匀分布的筛孔。在紧靠着石英砂芯的位置放置热电偶，为了避免热电偶引起催化效应，热电偶套在石英管内。

实验时，管式炉加热至设定温度，气相反应物穿过石英反应管，与催化剂发生催化反应，产物随后由超声分子束取样进入电离腔，被同步辐射真空紫外光电离后，形成分子离子。然后，脉冲发生器（美国 Stanford Research Systems 公司）将其推送至反射式飞行时间质谱仪的飞行管中，经过加速、自由飞行、反射和自由飞行的过程后，离子信号被 MCP 和放大器进行转换与增益后，由 P7888 多通道数据采集卡（德国 FAST 公司）记录，得到飞行时间对应信号强度的质谱图。

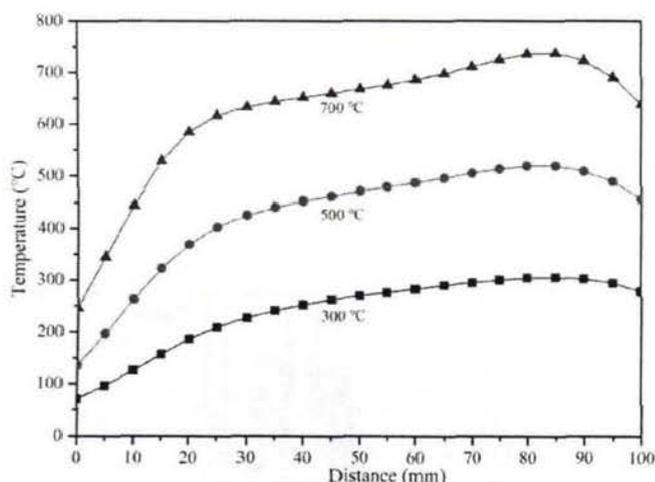


图 2.8 管式加热圈轴线温度分布曲线

管式加热圈的入口和出口处的热损耗带来温度梯度，用一根 K 型热电偶对管式加热圈的轴线温度进行测量，其温度分布曲线如图 2.8 所示，图中 0 mm 代表靠近进样口的一端，100 mm 代表靠近石英喷嘴的一端。从图 2.8 可以看出，反应的高温区在 85 mm 附近，曲线上最高温的值比设定值要高，且二者的温差随设定温度值升高而增大；设定温度为 700 °C 时，最高温与设定温度的差约为 40 °C。实验时，催化剂床层的中间位置约在最高温处。

呋喃在光电离质谱上的稳定性分析如图 2.9 所示，呋喃进样量恒定时，光电离质谱检测到呋喃的信号值一直在波动，可以看出实验结果重复性相对较好，误差约为 ±5%。

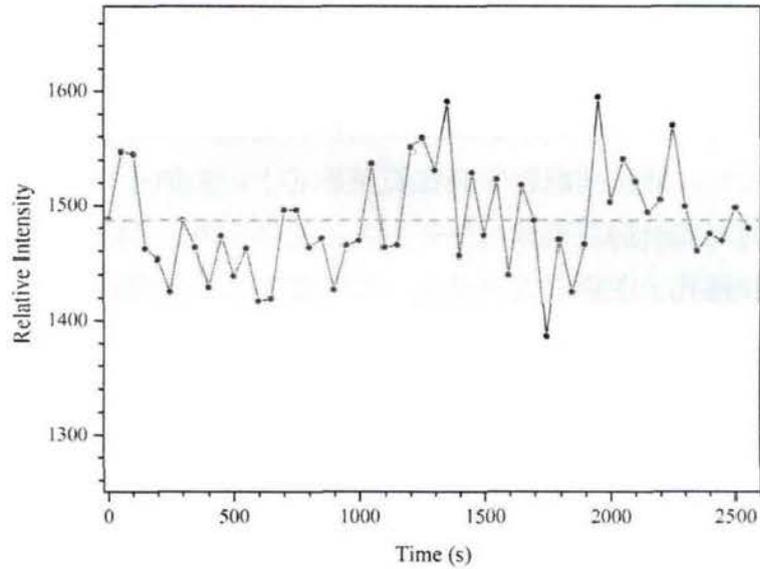


图 2.9 呋喃进样稳定性谱图

### 2.3.4 商用固定床与 GC/MS 联用装置

图 2.10 为商用固定床装置示意图，是浙江 VODO 公司生产的，有两条反应通道，且共用一个热解炉。商用固定床主要由竖式管式炉、石英反应管、进样泵、气化罐和加热传输线构成。

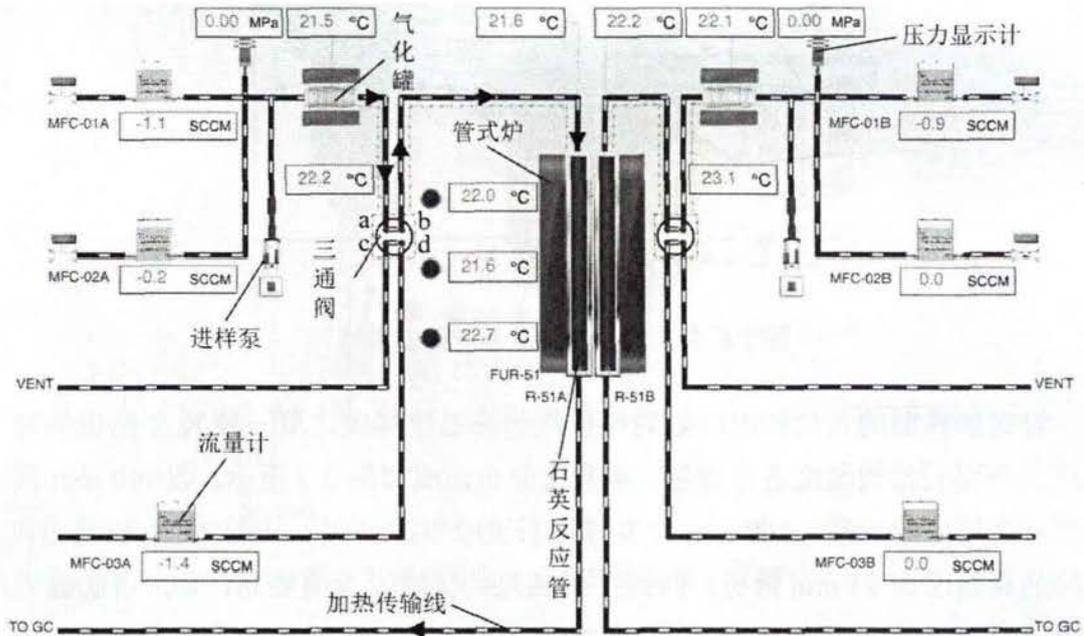


图 2.10 商用固定床装置示意图

管式炉为三段式加热炉，以获得宽范围的高温区，每段加热炉有一个独立的控温系统并配置一根加热电阻丝和一根热电偶，加热炉之间相互独立，此管式炉的最高使用温度可至 800 °C，高温区的温度与设定温度的误差为 ±0.1 °C。

传输线为不锈钢材质，由加热带供热。管式炉、气化罐及传输线的温度都由集成电路控制，进样泵和流量计的流量也都通过集成电路进行调控。

此商用固定床有两条单独的反应通道，以左侧反应通道为例作为介绍，右侧反应通道与左侧一样。石英反应器是内径 8 mm、长度 40 mm 的石英管，石英管中间部位焊有石英砂芯。实验前，在石英管砂芯上装入一层石英棉，阻挡催化剂粉末进入后续传输线。接着装入分子筛催化剂，随后在分子筛催化剂的上层也铺上一层石英棉，防止催化剂被吹散。最后石英管式反应器被装入竖式管式炉内，用于石英管与传输线连接的密封件为 O 型氟橡胶圈。此固定床用于本论文中分子筛催化呋喃热解相关的实验。实验时，流量计 MFC-01A、MFC-02A 和 MFC-03A 所对应的气体分别为氩气(纯度 99.999%，南京特种气体有限公司)、呋喃混合气(呋喃摩尔分数为 0.5%，其余 99.5%为氩气，南京特种气体有限公司)和空气(纯度 99.999%，南京特种气体有限公司)，气体先后依次经过传输线、石英管反应器和传输线，最终到达 GC 的排气系统作为废气排出或者气体进入 GC 的色谱柱由 GC/MS 的检测器进行检测。在催化剂活化的实验中，三通阀的连接状态为 ac 连接和 bd 连接，打开 MFC-03A 流量计通入 60 sccm 的空气，反应炉的温度由室温以 20 °C/min 的升温速率加热到 500 °C，在 500 °C 下活化 2 h 后，冷却到所需反应温度。随后关闭 MFC-03A 流量计，三通阀的状态改至如图 2.10 所示状态(ab 连接，cd 连接)，打开 MFC-01A 流量计通入氩气，以排出反应管内残留的空气。呋喃混合气和作为稀释气的氩气分别由 MFC-02A 和 MFC-01A 流量计调控，随后呋喃混合气和氩气的流向如图 2.10 中黑色箭头所指路线，气体经过加热的传输线进入反应器，呋喃与催化剂接触反应后，产物经过传输线进入色谱柱由 GC/MS 检测，传输线的温度设置为 220 °C。

实验中所用的 GC/MS 为 Bruker 450GC-300MS。反应器与 GC/MS 之间通过加热传输线连接，产物先进入六通阀的定量环中，再进入进样口，并在进样口内进行分流，随后进入色谱柱，在色谱柱内完成产物分离过程，最终通过 GC/MS 的检测器获得产物的滞留时间和电子轰击质谱图。GC/MS 优化后的实验条件如下：毛细管色谱柱型号为 HP-5ms，传输线的温度为 220 °C，六通阀的温度为 220 °C，进样口的温度为 270 °C，采用分流模式，分流比为 1: 20；升温程序为：初始温度 40 °C 维持 2 min，随后以 20 °C/min 的速率升温至 200 °C，在 200 °C 维持 5 min，总测试时间为 15 min。GC 的检测器为氢火焰离子检测器(FID)，MS 的电离方式为电子轰击电离(70 eV)，选择质量测量范围为 40-300 amu，通过色谱峰与 NIST11 标准谱图对比，进行产物鉴定。

## 2.4 数据分析方法

### 2.4.1 主成分分析法

主成分分析 (PCA) 也称主分量分析, 是利用降维的思想, 达到把多个指标转化为少数几个综合指标的目的。在实际问题研究中, 由于影响因素众多, 需要系统、全面地分析问题, 在多元统计分析中所涉及的因素称为变量, 每个变量都不同程度地反映了所研究问题的某些信息, 并且变量彼此之间有一定的相关性, 统计方法对多变量进行研究时, 变量多增大问题分析的难度, 主成分分析是解决此问题的理想方法<sup>[13,23-27]</sup>。

主成分分析法是一种数学变换的方法, 它把给定的一组相关变量通过线性变换转成另一组不相关的变量, 这些新的变量按照方差依次递减的顺序排列, 这组转换后的变量称为主成分 (PCs) <sup>[13,23-27]</sup>。在数学变换中保持变量的总方差不变, 使第一变量具有最大的方差, 称为第一主成分, 第二变量的方差次大, 并且和第一变量不相关, 称为第二主成分。依次类推,  $s$  个变量就有  $s$  个主成分。主成分分析法能从不同实验条件下的质谱中提取出有代表性的、对谱图影响较大的不同质荷比 ( $m/z$ ) 的物种。

### 2.4.2 多元曲线分辨-交替最小二乘方法

多元曲线分辨-交替最小二乘方法 (MCR-ALS) 以渐进因子分析得到的分析结果为交替最小二乘进一步迭代优化的初始值, 能对多个数据矩阵进行同时分析, 在 MCR 迭代过程中, 消除空间分布中的微小波动或噪点后, 再将平面展开成曲线形式, 继续 MCR 的迭代直至收敛<sup>[28-30]</sup>。

多元曲线分辨-交替最小二乘方法能方便地根据已知信息对模型进行约束, 以便得到更精确的解或唯一的解。非负约束是最常见的约束, 主要应用于质谱、色谱、光谱等数据的分辨。多元曲线分辨-交替最小二乘方法基于双线性的数据矩阵解析方法, 能够将具有相关性的产物峰进行分类, 并得到主要的 PCs 随变量的变化趋势<sup>[13,31,32]</sup>。

### 2.4.3 理论计算方法

量子化学计算方法是采用量子力学原理, 基于薛定谔方程, 对原子或分子中的电子及原子核进行处理, 为预测原子或分子的反应机理、势能面等提供理论支持, 主要有半经验方法、从头计算法和密度泛函方法<sup>[33]</sup>。半经验方法是结合实验得到的参数进行分子或离子结构的粗略优化, 不能处理氢键和过渡态等。从头计算法是基于 Born-Oppenheimer 近似、单电子近似和非相对论近似, 分子轨道用原子轨道或基函数的线性组合近似表达, 则分子体系的表达演变为

Roothaan 方程，是精确求解 Roothaan 方程的计算方法，也是一种较精确的量化计算方法。密度泛函方法（DFT）利用电子密度的相关函数对电子能的动能、电子与核相互作用、库仑力等进行计算，此方法能达到很高的精度。

本论文中所用的量子化学计算都是在高斯 09 程序运行出来的<sup>[34]</sup>。反应物、过渡态、中间体和产物先采用 cc-pVTZ 基组的 M06-2X 密度泛函方法进行结构优化，再用高精度计算方法 CBS-QB3 进行能量优化。计算得到的过渡态具有一个合理的结构，有且只有一个虚频。过渡态的确定主要采用视觉检查验证原子振动是否近似于期望的反应坐标，还辅以内禀反应路径分析（IRC）检查鞍点与局部最小值的关系。

## 参考文献

- [1] Elder F, Gurewitsch A, Langmuir R, Pollock H. Radiation from electrons in a synchrotron[J]. *Physical Review*, 1947, 71: 829.
- [2] 杨斌. 苯/氧气及丁醇/氧气火焰的 VUV 光电离研究[D]. 中国科学技术大学, 2006.
- [3] 卫立夏. 几种 C<sub>3</sub> 含氧化合物的真空紫外光电离及燃烧研究[D]. 中国科学技术大学, 2006.
- [4] 田振玉. 含氮化合物的燃烧研究[D]. 中国科学技术大学, 2008.
- [5] 李天宇. 热解气氛下若干关键芳烃生成的燃料协同效应研究[D]. 中国科学技术大学, 2012.
- [6] Zhou ZY, Du XW, Yang JZ, Wang YZ, Li CY, Wei S, Du LL, Wang QP. The vacuum ultraviolet beamline/endstations at NSRL dedicated to combustion research[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2016, 23: 1035-1045.
- [7] 周忠岳. 宽压力层流预混火焰实验平台研制[D]. 中国科学技术大学, 2012.
- [8] 刘成园. 超声雾化萃取/光电离质谱方法学及应用研究[D]. 中国科学技术大学, 2018.
- [9] 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.
- [10] 陈夏敏. 在线光电离质谱研究 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对松木热解的影响[D]. 中国科学技术大学, 2017.
- [11] Wang Y, Huang Q, Zhou ZY, Yang JZ, Qi F, Pan Y. Online study on the pyrolysis of polypropylene over the HZSM-5 zeolite with photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29: 1090-1098.
- [12] Zhu YN, Chen XM, Wang YZ, Wen W, 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*, 2016, 30: 1598-1604.
- [13] Li YM, Wang JL, Chen XM, Cheng ZJ, Yang JZ, Pan Y. Catalytic pyrolysis of xylan over alkali metal salts as revealed by synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 135: 94-100.
- [14] 张言. 丁基苯同分异构体热解实验和动力学模型研究[D]. 中国科学技术大学, 2018.
- [15] Zeng MR, Li YY, Yuan WH, Zhou ZY, Wang YZ, Zhang LD, Qi F. Experimental and kinetic modeling investigation on decalin pyrolysis at low to atmospheric pressures[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 167: 228-237.
- [16] Zhang XY, Yang B, Yuan WH, Cheng ZJ, Zhang LD, Li YY, Qi F. Pyrolysis of 2-methyl-1-butanol at low and atmospheric pressures: Mass spectrometry and modeling

- studies[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35: 409-417.
- [17] Zhang Y, Cao CC, Li YY, Yuan WH, Yang JZ, Qi F, Lee YY. Pyrolysis of n-butylbenzene at various pressures: influence of long side-chain structure on alkylbenzene pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2017, 31: 14270-14279.
- [18] 曹创创. 异戊醇热解动力学及戊醇燃料同分异构体效应研究[D]. 中国科学技术大学, 2018.
- [19] Wen W, Yu SS, Zhou CQ, Yang JZ, Pan Y. Formation and fate of formaldehyde in the methanol-to-hydrocarbons reaction: an in situ synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study[J]. Angewandte Chemie International Edition. 2020, 59: 4873-4878.
- [20] Jiao F, Li JJ, Pan XL, Pan Y, Bao XH. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. Science, 2016, 351: 1065-1068.
- [21] Hemberger P, Bokhoven JA, Perez RJ, Bodi A. New analytical tools for advanced mechanistic studies in catalysis: photoionization and photoelectron photoion coincidence spectroscopy[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10: 1975-1990.
- [22] You R, Huang WX. Photoionization mass spectrometry for online detection of reactive and unstable gas-phase intermediates in heterogeneous catalytic reactions[J]. Chemcatchem, 2020, 12: 675-688.
- [23] 张敏, 李深, 钟淑瑛. 基于 Matlab 的主成分分析方法(PCA)的实现[J]. 广西大学学报, 2005, 30: 74-77.
- [24] Kelkar S, Li ZL, Bovee J, Thelen KD, Kriegel RM, Saffron CM. Pyrolysis of North-American grass species: Effect of feedstock composition and taxonomy on pyrolysis products[J]. Biomass & Bioenergy, 2014, 64: 152-161.
- [25] Jia LY, Le BY, Shrestha B, Ehlert S, Mauviel G, Zimmermann R, Dufour A. Fast pyrolysis in a microfluidized bed reactor: effect of biomass properties and operating conditions on volatiles composition as analyzed by online single photoionization mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2015, 29: 7364-7374.
- [26] Fendt A, Streibel T, Sklorz M, Richter D, Dahmen N, Zimmermann R. On-line process analysis of biomass flash pyrolysis gases enabled by Soft photoionization mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2012, 26: 701-711.
- [27] Eide I, Neverdal G. Fingerprinting bio-oils from lignocellulose and comparison with fossil fuels[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 2617-2623.
- [28] 张欣, 卓勇. 形状平滑约束在多元曲线分辨-交替最小二乘(MCR-ALS)解析高光谱成像中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36: 449-450
- [29] 张方, 李华. 多元曲线分辨-交替最小二乘方法在联用数据分辨中的应用[J]. 分析化学

研究报告, 2007, 35: 520-524.

[30] 张方. 多元曲线分辨等化学计量学方法在分析化学中的应用研究[D]. 西北大学, 2006.

[31] Jia LY, Raad M, Hamieh S, Toufaily J, Hamieh T, Mauviel G, Pinard L, Dufour A. Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 5442-5459.

[32] Mukarakate C, Zhang XD, Stanton AR, Nimlos MR. Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 1444-1461.

[33] 孟庆慧. 生物柴油替代分子反应动力学的理论研究[D]. 中国科学技术大学, 2019.

[34] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Rega N, Salvador P, Dannenberg JJ, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Laham MA, Peng CY, Nakayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzalez C, Head GM, Replogle ES, Pople JA. *Gaussian 03*, revision C, 2nd ed, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2004.

## 第3章 碱金属盐催化木聚糖热解研究

### 3.1 引言

生物质作为世界上最丰富的资源之一，同时也是世界上唯一含碳的可再生资源，至今尚未被人类充分地利用。如何经济高效地利用生物质依然是现今的重大挑战。生物质热裂解产生的生物油更被认为是传统液体燃料的潜在替代品<sup>[1,2]</sup>。无机盐是构成生物质的重要成分之一，对生物质的热解行为有着至关重要的影响<sup>[3,4]</sup>。无机盐主要包含硅盐、钠盐、钾盐、镁盐、钙盐、磷盐、氯盐等，尤其是碱金属钠盐和钾盐对生物质热分解具有意义深远的催化影响<sup>[4-6]</sup>。

相关研究表明碱金属离子（如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ）对纤维素和半纤维素有显著的影响，但对木质素几乎没有影响<sup>[7]</sup>。Saddawi 等人把纤维二糖作为纤维素的模型化合物，结合 TG 实验及动力学计算，就  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  对纤维二糖热分解的影响进行了研究，结果表明  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  与纤维二糖的 C6-OH 和 C2-OH 基团相连，由此形成包含碱金属离子和纤维二糖的螯合离子，促进开环反应的发生<sup>[8]</sup>。Zhang 等人用理论计算解释了  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  对  $\beta\text{-D-glucopyranose}$ （纤维素的模型化合物）解离能的改变<sup>[9]</sup>。Zhang 等人发现  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  对热解中间体的结构、反应物和产物的组成有重要的影响<sup>[9]</sup>。

至今为止，只有少数的研究报道是关于碱金属离子对半纤维素热解研究的。Patwardhan 等人指出， $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  促进了半纤维素环的断裂和脱水反应，并由此改变半纤维素热解过程中产物的分布，使得反应产物中乙醛和  $\text{CO}_2$  的生成量增加，而 1-羟基-2-丙酮、甲酸和二氢吡喃木糖的产量下降<sup>[10]</sup>。木聚糖作为半纤维素中含量较多的多糖，已被广泛用作半纤维素的模型化合物。Rutkowski 等人报道了碱金属盐  $\text{K}_2\text{CO}_3$  通过促进木聚糖热解反应中的脱水和脱甲氧基反应，进而降低反应生成的生物油中氧含量<sup>[7]</sup>。

尽管已有少数报道是关于碱金属离子对半纤维素热解影响探究的，但是目前仍需进一步深入探讨及完善。本论文利用同步辐射光电离质谱，通过毛细管取样技术，系统地研究了碱金属盐（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ）对半纤维素模型化合物—木聚糖催化裂解反应的影响。

### 3.2 实验材料与方法

### 3.2.1 样品准备

木聚糖（从玉米芯中提取；纯度 95%），购买于上海麦克林生化有限公司。碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ （纯度 99.8%）和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ （纯度 99.0%）从国药集团化学试剂有限公司购买。购买的两种碱金属盐为结晶颗粒，实验前用研钵将碱金属盐磨碎，将其置于  $\text{N}_2$  氛围下，在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 1 h，除去水分，而后继续在  $\text{N}_2$  氛围下冷却到室温，将所得干燥后的碱金属盐粉末和木聚糖粉末按不同的质量比进行机械搅拌混匀，混合后的样品放入干燥器皿中保存<sup>[11]</sup>。木聚糖与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合样品中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的含量在 0.1%-20%之间。实验前，每次称量样品时，保证所称样品里木聚糖的重量为 10 mg。通过比较含量为 20%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的木聚糖混合样品的热解，进而对  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的催化效果进行了评价。

### 3.2.2 热重分析实验

木聚糖/碱金属盐混合样品的热重分析实验在 Q5000IR 热重分析仪（美国 TA Instruments 公司）上进行。每次试验样品的质量约为 3 mg，样品在 50 sccm 的高纯氮气（纯度为 99.999%）气氛下，以  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的线性升温速率，从  $50\text{ }^\circ\text{C}$  加热至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，温度精确度为  $\pm 1.0\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[11-13]</sup>。

### 3.2.3 生物质热解光电离质谱分析实验

为了确保热解实验是在惰性氛围下进行的，实验前用 200 sccm 的氮气吹扫管式炉和传输线 15 min。实验时管式加热炉的温度设定在  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ，样品由石英进样舟迅速送入管式炉热解区内，随后木聚糖热解产物通过毛细管取样进入电离区，被同步辐射真空紫外光电离，形成的分子离子随后进入光电离质谱，最终以质谱图的形式展现。真空紫外光的能量范围宽、连续可调，可以实现绝大部分有机物的近阈值电离，并减少产物碎片的生成。木聚糖热解实验是在固定温度、不同光子能量下进行的，实验中选择了 9.0、10.0、11.0 和 12.0 eV 四个光子能量。由于 11.0 eV 的光子能量可以使绝大部分产物电离且产物的碎片离子峰较少，因此后续木聚糖催化热解的实验选择在 11.0 eV 下进行。在固定温度和光子能量下，对样品的总离子流形成的谱图即累加谱或对各热解产物的信号强度随温度的变化情况即随时间变化谱进行观察分析。

固定光子能量下，可以根据  $m/z$  及同位素峰等对产物进行相对粗略的鉴定，但通过光电离效率谱可以实现产物的精确鉴定。样品在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下热解得到的产物被收集在集气袋中，收集起来的产物由室温的熔融石英毛细管（内径  $250\text{ }\mu\text{m}$ ）引入同步辐射光电离质谱。毛细管可以实现产物的连续稳定引入，集气袋中的

产物约以 15 sccm 的流速进入质谱；为了保证近阈值电离，并避免产物物种出现严重的碎片化现象，在 8.0~11.2 eV 下，以 0.04 eV 的步长对集气袋内产物进行了光电离效率 (PIE) 谱图的扫描<sup>[12-15]</sup>。

### 3.2.4 数据分析方法

为了阐明不同类型和不同配比的碱金属盐对木聚糖热解产物产生的影响，分别采用主成分分析法 (PCA) 和多元曲线分辨-交替最小二乘法 (MCR-ALS) 对热解产物进行统计分析<sup>[11,16-21]</sup>。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 TG /DTG 分析

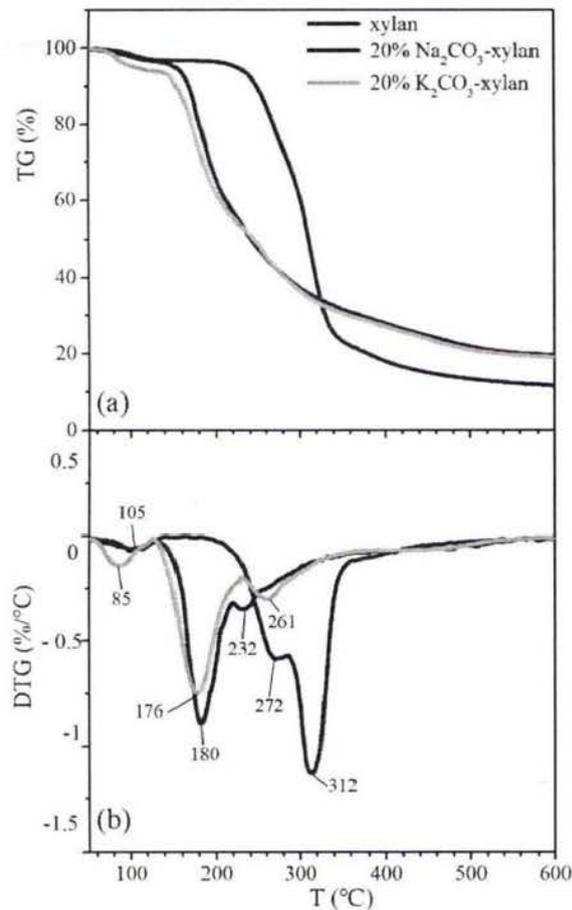


图 3.1 木聚糖、20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan 和 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan 在 20 °C /min 升温速率下的 TG/DTG 曲线

图 3.1 为木聚糖 (xylan)、木聚糖与 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合后的样品 (20%

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan)、木聚糖与 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合后的样品 (20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan) 在升温速率为 20 °C/min 的氮气氛围下得到的热重 (TG) 和微分热失重 (DTG) 曲线图。从 TG 曲线 (图 3.1a) 可以看出, 碱金属盐的加入使木聚糖热裂解产生焦炭的量增加及挥发产物的量减少, 这是由于碱金属盐中的 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>促进缩聚反应的发生<sup>[9,22,23]</sup>。DTG 曲线中 (图 3.1b), 这三种样品的第一个峰都出现在 50-150 °C, 这三个峰都对应于自由水的失水阶段, 其中 xylan 和 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan 的失水峰值大概为 105 °C, 而 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan 的失水峰值约为 85 °C, 这种差异来源于 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>比 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>具有更高的吸水特性。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的添加明显降低了木聚糖热分解的起始温度和峰值出现的温度, 这表明 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>降低了木聚糖热分解反应的活化能, 并促进了木聚糖的热分解<sup>[6,10]</sup>。从木聚糖的 DTG 曲线上来看, 碱金属盐的加入使得木聚糖热分解的峰值从 312 °C (xylan) 移动到较低的温度 180 °C (20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan) 和 176 °C (20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan)。木聚糖的 DTG 曲线中, 在 272 °C 出现了一个肩峰, 这个肩峰是由木聚糖侧链断裂引起的, 木聚糖上的分支单元大多有易断裂的键<sup>[24,25]</sup>。由此推测, 图 3.1b 中 232 °C (20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan) 和 262 °C (20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan) 处的肩峰也是木聚糖侧链断裂形成的。20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan 的 TG/DTG 曲线与 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-xylan 非常相似, 这说明 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>对木聚糖热降解过程的影响是相似的<sup>[9]</sup>。

### 3.3.2 木聚糖热解产物的鉴定

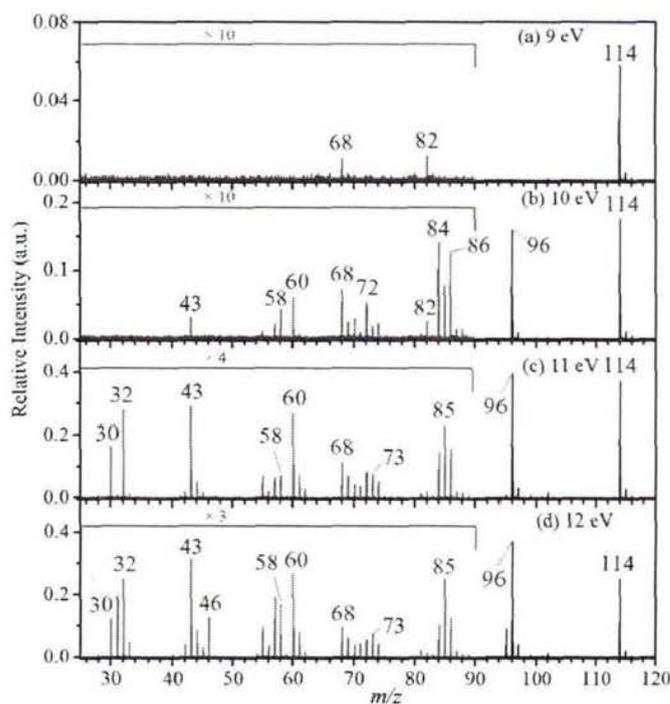


图 3.2 木聚糖在 300 °C 和不同光子能量下热分解的质谱图

图 3.2 为 9-12 eV 光子能量下, 纯木聚糖在 300 °C 时热解产物分布质谱图。本实验将实验温度选择在 300 °C, 是因为木聚糖和木聚糖-碱金属盐在 TG/DTG 曲线中热解产物最大释放量的温度大约为 312 °C 和 180 °C。为了在质谱图中更清晰地显示并便于观察各产物峰,  $m/z$  25-90 的产物峰在各能量质谱图中被放大了不同的倍数。由图 3.2 可以看出, 在纯木聚糖热解的过程中, 产物主要分布在  $m/z$  25-120。由于同步辐射真空紫外光电离的软电离及其近阈值的光解离特性, 谱图中大部分的峰可以归为几乎不含碎片的产物母体峰。在图 3.2a 中, 在 9.0 eV 的低光子能量下, SVUV-PIMS 只检测到少量的产物物种, 如  $m/z$  68、82、114, 这是由于大部分产物物种的电离能 (IEs) 比较高, 导致只有少数低电离能的物种被检测到。当光子能量调到 10.0 eV 时 (图 3.2b), 更多的物种被电离而显示在谱图中, 如  $m/z$  86、84、72、60 和 58, 同时也检测到碎片峰如  $m/z$  43。然而, 当光子能量上升到 11.0 eV 时 (图 3.2c), 高电离能的物种 (如  $m/z$  30 和 32) 出现在质谱图中, 与此同时, 更多的产物碎片峰 (如  $m/z$  55 和 85) 也出现在质谱图中。当光子能量为 12.0 eV 时 (图 3.2d), 此时过高的光子能量导致产物破碎严重, 产生更多的光电离碎片峰 (如  $m/z$  31 和 95)。对比 9-12 eV 下的产物及碎片峰, 11.0 eV 是一个非常适合检测木聚糖热解产物物种的光子能量, 11.0 eV 下大部分的产物物种都能被同步辐射光电离质谱检测到, 并且碎片峰不多, 因此, 后续实验选择在 11.0 eV 下进行。

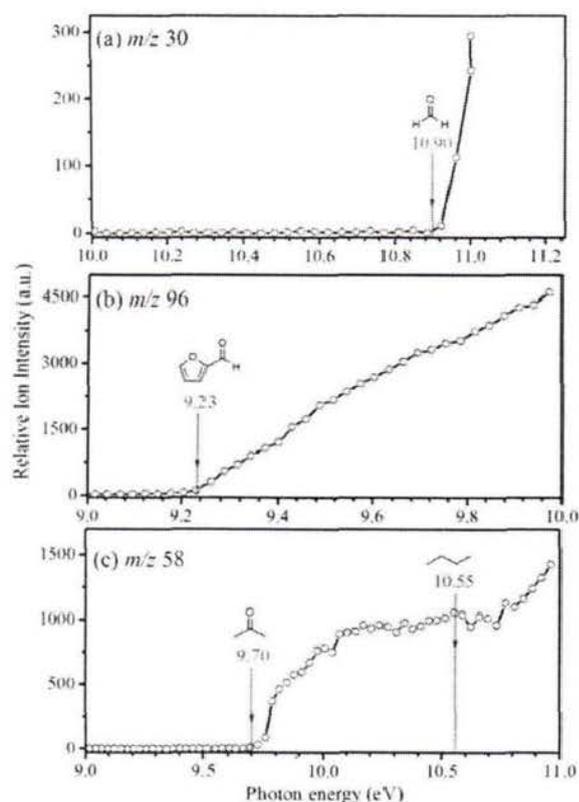


图 3.3 在 300 °C 下, 木聚糖热解产物的 PIE 曲线: (a)  $m/z$  30, (b)  $m/z$  96 和 (c)  $m/z$  58

木聚糖热解产物物种首先用  $m/z$  进行了初步识别, 然后用 IEs 对产物物种进行了筛选, 最后根据 PIE 实验结果对产物进行了准确的定性。从 PIE 曲线上所获得的热解产物物种的 IEs 与 NIST 数据库及已发表文献进行了比较, 结果只获得了  $m/z$  28-96 的 IEs, 是因为大分子产物 ( $m/z > 96$ ) 冷凝在集气袋内, 导致大分子产物无法被同步辐射光电离质谱检测到。一些代表性产物物种的 PIE 曲线展示在图 3.3。从图 3.3a 可以看到,  $m/z$  30 的 PIE 曲线中, 在 10.90 eV 处有一个非常明显的拐点, 10.90 eV 与甲醛的 IE 值几乎一致 (IE = 10.88 eV), 因此断定  $m/z$  30 就是甲醛。同样的道理, 如图 3.3b 中所示, 在 9.23 eV 处,  $m/z$  96 的 PIE 曲线的起始值与糠醛的 IE 值 (IE = 9.22 eV) 对应, 因此确认  $m/z$  96 就是糠醛。从图 3.3c 看到,  $m/z$  58 的产物存在两个拐点, 分别在 9.70 eV 和 10.55 eV 附近, 分别对应于丙酮 (IE = 9.70 eV) 和正丁烷 (IE = 10.53 eV) 的电离能, 由此确定热解产物  $m/z$  58 包含两个物种丙酮与正丁烷。此外, 在 12 eV 的高光子能量下的质谱图中 (图 3.3d) 中还检测到乙酸 ( $m/z$  46)。

表 3.1 木聚糖催化热解产物归属

$m/z$	产物	电离能 (eV)	
		NIST	实测
30	甲醛	10.88	10.9
32	甲醇	10.84	10.82
42	丙烯	9.73	9.7
44	乙醛	10.23	10.24
46	甲酸	11.33	-
56	2-丙烯醛	10.11	10.08
58	丙酮	9.7	9.68
58	正丁烷	10.53	10.56
60	乙醇醛	n.a	-
60	乙酸	10.65	10.66
68	呋喃	8.88	8.9
70	丁烯醛	9.73	9.72
72	甲基乙二醛	9.6	9.55
74	1-羟基-2-丙酮	10±0.1	10.14
82	2-甲基呋喃	8.38	8.36
84	1-戊烯-3-酮	9.5	9.51
86	乙酸乙烯酯	9.22	9.22
94	苯酚	8.49	8.5
114	4-羟基-5, 6-二氢-吡喃-2-酮	n.a	-

根据图 3.2 和图 3.3 的研究结果, 将木聚糖热解的主要产物汇总在表 3.1。从表中可以看出, 热解产物包括烃类(如  $m/z$  42)、醇类(如  $m/z$  32)、醛类(如  $m/z$  30)、酮类(如  $m/z$  58)、呋喃类(如  $m/z$  96)和脱水糖类(如  $m/z$  114)。 $m/z$  43 ( $C_2H_3O^+$ ) 可能来源于碳水化合物热分解片段和部分产物的光电离碎片, 如丙酮 ( $m/z$  58)、乙醇醛 ( $m/z$  60) 和 1-羟基-2-丙酮 ( $m/z$  74) 在 11 eV 下都可以产生碎片  $m/z$  43<sup>[17,26]</sup>。 $m/z$  85 也是一个碎片, 应该是来自碳水化合物的光电离解离, 如产物  $m/z$  114 可以产生  $m/z$  85 的光解离碎片。脱水糖  $m/z$  114 的形成是通过一个复杂的过程, 包括初始反应(木聚糖单体的开环和  $\beta$ -1,4-糖苷键的断裂), 以及随后出现的环化反应、脱水反应和烯醇互变异构反应<sup>[27]</sup>。糠醛 ( $m/z$  96) 由含有同分异构体的木聚糖产物  $m/z$  114 经过脱水、环化和烯醇互变异构后生成的<sup>[27]</sup>。甲醛 ( $m/z$  30) 和 1-羟基-2-丙酮 ( $m/z$  74) 这样的低分子量的产物, 主要是通过木聚糖单体的开环和  $\beta$ -1,4-糖苷键的断裂, 以及随后脱碳反应和 C-C 键的断裂进而形成的。此外, 烯醇互变异构反应可导致乙醛 ( $m/z$  44) 和乙醇醛 ( $m/z$  60) 的形成<sup>[27,28]</sup>。

### 3.3.3 碱金属盐催化木聚糖热解产物分析

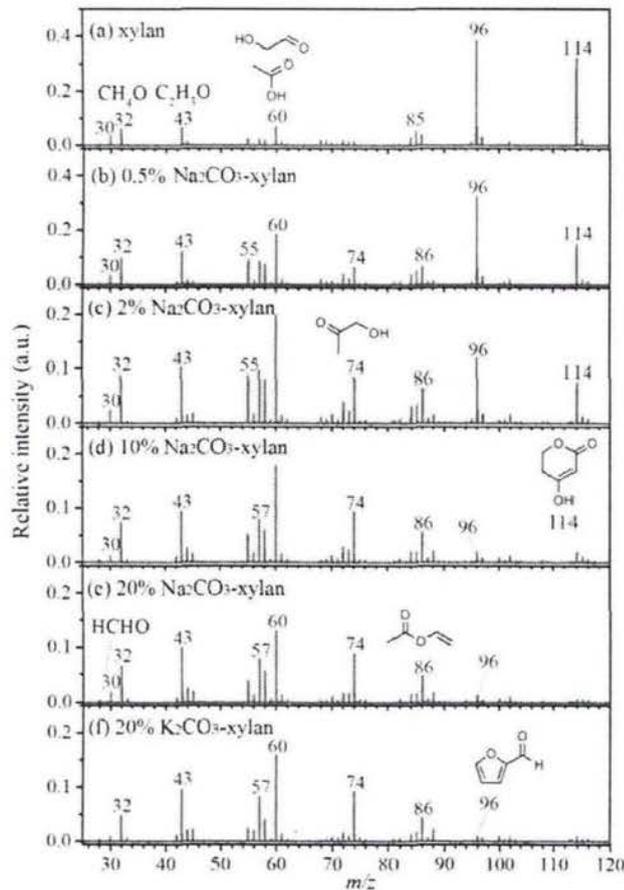


图 3.4 在 300 °C 和不同光子能量下, 碱金属盐催化木聚糖热解的质谱图

图 3.4 为 300 °C 和 11 eV 下，碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  催化木聚糖热解的质谱图。从图 3.4 看出，碱金属离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ) 的存在改变了木聚糖热解产物的信号强度，且  $\text{K}^+$  对热解产物分布的影响类似于  $\text{Na}^+$ 。图 3.4a-3.4e 为不同浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  催化木聚糖热解的质谱图，从图中可以直观地看出， $m/z$  96 和 114 的相对信号强度随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的增加而降低，而  $m/z$  60 和 74 的相对信号强度则呈现相反的趋势。

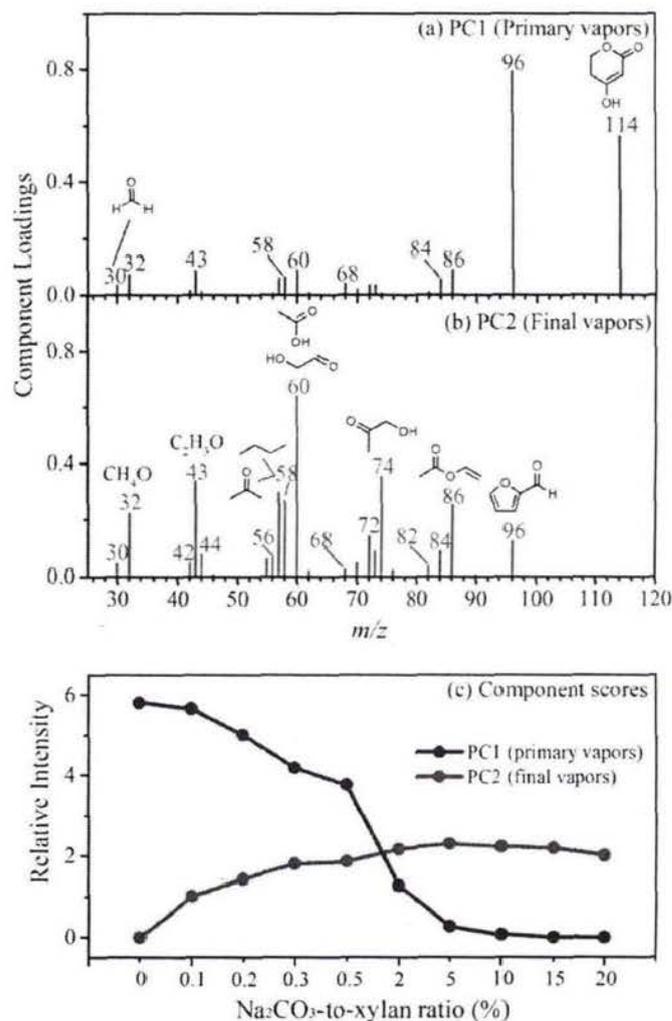


图 3.5 MCR-ALS 对不同比值的  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{xylan}$  热解产物的分析

图 3.5 是不同浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  催化木聚糖热解的质谱图经过多元曲线分辨-交替最小二乘法 (MCR-ALS) 分析后得到的结果。通过 MCR-ALS 的分析，生成了两个主成分 (PC1 和 PC2)。重建了的 PC1 质谱图 (图 3.5a) 与纯木聚糖热解的质谱图极为相似，也就是与木聚糖热解的初始挥发产物类似。PC1 主要包含  $m/z$  96 (糠醛) 和  $m/z$  114 (4-羟基-5,6-二氢-吡喃-2-酮)。Patwardhan 等人指出  $m/z$  114 是由糖苷键的断裂和木糖基阳离子的脱水形成的<sup>[10]</sup>。然而，Li 等人报道了木聚糖倾向于经历  $\beta$ -1,4-糖苷键的断裂和脱水反应而形成  $m/z$  114 和 96 的物

种, 中间通过  $m/z$  132 的中间体<sup>[27]</sup>。糠醛 ( $m/z$  96) 是木糖中间体  $m/z$  132 的双脱水产物。PC2 主要包括  $m/z$  32 (甲醇)、 $m/z$  43 ( $C_2H_3O^+$ )、 $m/z$  44 (乙醛)、 $m/z$  58 (丙酮和正丁烷)、 $m/z$  60 (乙醇醛和乙酸)、 $m/z$  74 (1-羟基-2-丙酮) 和  $m/z$  86 (乙酸乙烯酯)。重建的 PC2 质谱图 (图 3.5b) 与 20%  $Na_2CO_3$ -xylan 热解产生的质谱图极为相似。在以往的研究中, 甲醛、丙酮、乙醇醛和 1-羟基-2-丙酮等化合物的形成主要源于中间体  $m/z$  132 发生脱羰反应和 C-C 键的断裂<sup>[27]</sup>。此外, 烯醇互变异构反应可以生成乙醛 ( $m/z$  44) 和乙醇醛 ( $m/z$  60)。因此, 碱金属盐的存在促进了脱羰反应和 C-C 键的断裂, 形成了类似于 PC2 质谱中低分子量的产物。图 3.5c 是 PC1 和 PC2 两个主成分的得分图。从图 3.5c 可以看出, 在纯木聚糖热解过程中只观察到 PC1。当  $Na_2CO_3$ /xylan 的比值增加到 5%, PC1 的相对信号强度急剧下降。当  $Na_2CO_3$ /xylan 的比值大于 5%, PC1 的相对信号强度缓慢下降, 直至逼近于零。这表明, 当  $Na_2CO_3$ /xylan 的比值小于 5%,  $Na_2CO_3$  含量越高, 催化效果越好, 越抑制  $m/z$  96 和 114 物种的形成; 当  $Na_2CO_3$ /xylan 的比值大于 5%, 物种  $m/z$  96 和 114 的形成几乎完全被  $Na_2CO_3$  的催化效果抑制了。与 PC1 的得分曲线对比后, PC2 则呈现出相反的趋势, 说明碱金属盐  $Na_2CO_3$  的存在有利于 PC2 的生成, 因为  $Na^+$  对木聚糖的脱羰反应和 C-C 键断裂反应具有促进作用<sup>[9]</sup>。

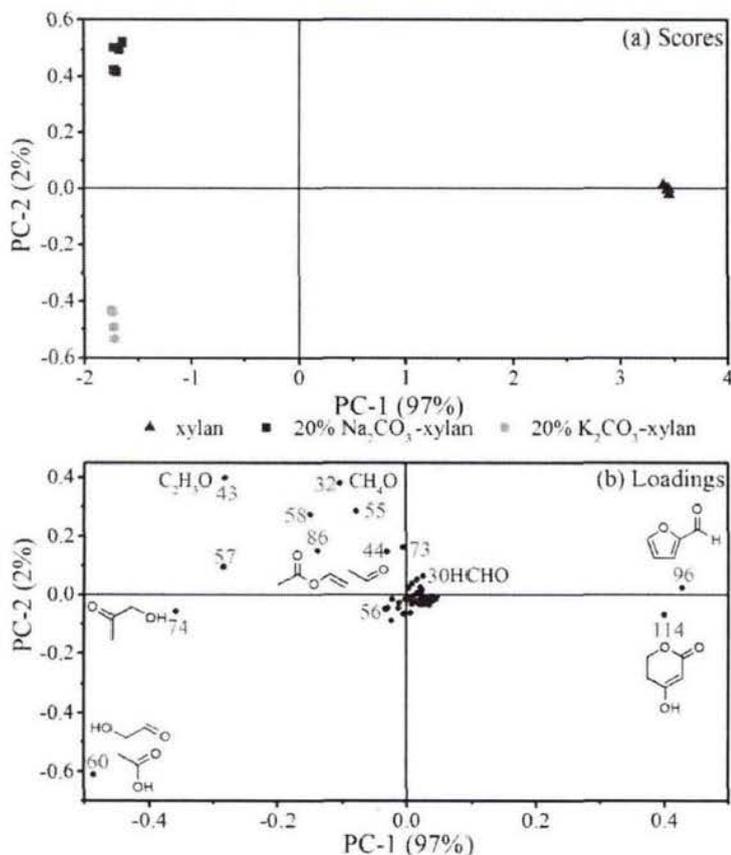


图 3.6 PCA 分析 xylan、20%  $Na_2CO_3$ -xylan 和 20%  $K_2CO_3$ -xylan 产物的区别

利用主成分分析法 (PCA) 来判定碱金属盐对木聚糖热解过程中产物分布的差异。本研究主要用 PCA 对 xylan、20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -xylan 和 20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -xylan 的质谱数据进行了分析。每种样品在 300 °C 和 11 eV 下重复 4 次, 结果如图 3.6 所示。图 3.6a 是对主成分的得分, 两个主成分 PC1 (横向坐标) 和 PC2 (纵向坐标)。PC1 占总方差的 97%。而 PC2 仅占总方差的 2%。三种样品由三个不同图标标记, 三种样品明显地被分为三组, 标记的 xylan 位于图 3.6a 右侧, 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -xylan 和 20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -xylan 位于图 3.6a 左侧且有着极其接近的横坐标, 这表明相同含量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  对木聚糖的催化效果非常相似。载荷值 (图 3.6b) 是主成分与相应的原始指标变量的相关系数, 用于反映因子和各个变量间的密切程度, 也就是反应各产物物种 ( $m/z$ ) 对应各主成分的重要方差。从图 3.6b 看,  $m/z$  96 和 114 为纯木聚糖热解的标志性产物;  $m/z$  32、43、57、58、86 则为 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -xylan 的代表性产物; 20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -xylan 的主要代表产物为  $m/z$  60 和 74。图 3.6 结果清楚地表明,  $\text{Na}^+$  与  $\text{K}^+$  在产物分子组成方面的催化作用有很大的不同。

### 3.3.4 碱金属盐催化木聚糖热解产物随时间变化特性

由于同步辐射光电离质谱装置实时在线的分析能力, 可以实时监测热解产物随时间的变化特性。在 300 °C 和 11 eV 下, 碱金属盐催化木聚糖的一些代表性产物随时间变化的曲线如图 3.7 所示。

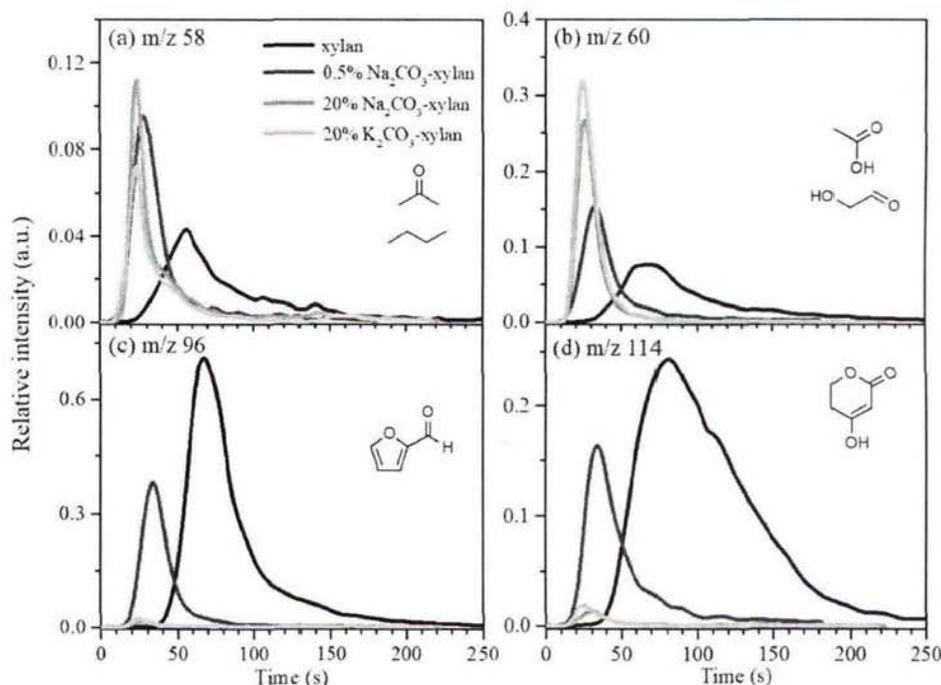


图 3.7 碱金属盐催化木聚糖热解产物随时间变化曲线

从图 3.7 可以明显看出在碱金属盐的作用下, 代表性产物的形成时间明显减少, 这是由于  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  键合到木聚糖的氧原子上, 进而降低木聚糖分解的能垒<sup>[8]</sup>。然而 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -xylan 和 20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -xylan 热分解中同一产物在时间演化上只有微弱的差异, 这很可能是由于  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  对热分解能垒的影响上是极其相似的<sup>[9]</sup>。从图 3.7 中还可以看出, 随着  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的增加, 同一产物的形成时间变得越来越短。这意味着更多的  $\text{Na}^+$  与木聚糖相结合, 促进木聚糖的分解。木聚糖热裂解过程中, 在没有  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的情况下,  $m/z$  96 和 114 的相对强度较高, 但这一趋势与  $m/z$  58 和 60 相反。

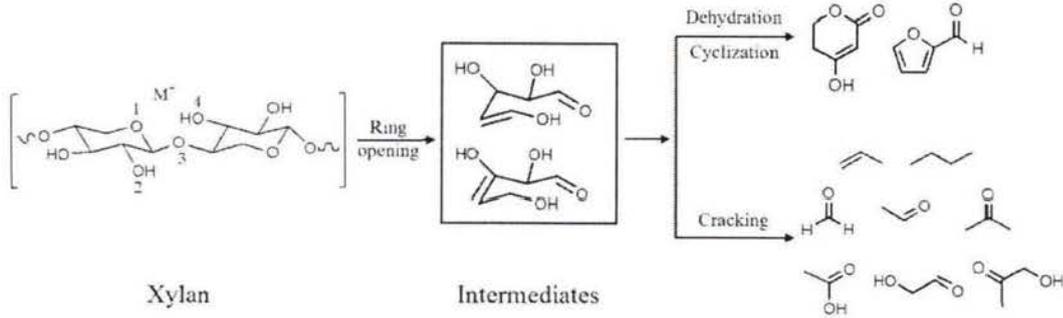


图 3.8 碱金属盐催化木聚糖热解机理

图 3.8 为木聚糖在碱金属离子上的热分解路径。碱金属离子 ( $\text{M}^+$ : 代表  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  等) 在不同位点 (如图 3.8 中 1, 2, 3, 4) 上首次与木聚糖中的氧原子结合, 促进开环反应和  $\beta$ -1,4-糖苷键的断裂, 导致了不稳定中间体 ( $m/z$  132) 的形成, 这些中间体通过脱水反应和进一步的异构化反应转化成 4-羟基-5,6-二氢-吡喃-2-酮 ( $m/z$  114)。中间体  $m/z$  132 也可以通过双脱水、环化和烯醇互变异构作用分解为糠醛<sup>[27-33]</sup>。较轻质荷比化合物 (如  $m/z$  30 和 74) 的形成主要通过中间体的多次裂解、脱羧、脱水和重排形成。

### 3.4 本章小结

本章主要利用同步辐射光电离质谱装置实时在线研究了两种碱金属盐 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 对木聚糖催化热解行为的影响。大多数产物是通过 PIE 测量和比较已发表的相关文献进行定性得到的。用主成分分析法 (PCA) 和多元曲线分辨-交替最小二乘法 (MCR-ALS) 对得到的质谱图进行了分析。主要结论总结如下:

(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  在热解温度方面的影响基本相同, 都使热解产物在更低的温度下形成。碱金属盐促进焦炭和较轻质荷比化合物的产生, 但降低了总挥发分的量。

(2) 不同碱金属盐催化木聚糖热解的质谱图通过 PCA 进行分析, 结果是  $m/z$  96 和 114 为纯木聚糖热解的标志性产物;  $m/z$  32、43、57、58、86 则为 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -xylan 的代表性产物; 20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -xylan 的主要代表产物为  $m/z$  60 和 74。不同含量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  催化木聚糖热解的质谱图由 MCR-ALS 进一步分析, 得到当  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{xylan}$  的比值小于 5% 时,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量越高, 催化效果越好, 越抑制  $m/z$  96 和 114 物种的形成。

(3) 通过分析  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  催化木聚糖热解的代表性产物随时间变化的曲线, 发现碱金属盐的加入降低了木聚糖热分解的能垒, 加快木聚糖的分解速度。

(4) 木聚糖分解形成的不稳定中间体, 很快转化为  $m/z$  96、114 和较轻质荷比的化合物。碱金属离子促进中间体的脱羰和碳碳键的断裂等, 产生较轻质量的化合物。

研究表明, 同步辐射光电离质谱对不同碱金属盐催化木聚糖热解反应的在线分析具有重要意义。本研究对生物质自身存在的碱金属离子 ( $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ ) 与生物质热解的关联提供了有价值的探索, 具有十分重要的借鉴意义, 有助于促进生物质炼制技术的发展。

## 参考文献

- [1] Wang SR, Dai GX, Yang HP, Luo ZY. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [2] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 38: 68-94.
- [3] Nunes LJR, Matias JCO, Catalao JPS. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 235-242.
- [4] Xu Q, Ma XQ, Yu ZS, Cai ZL. A kinetic study on the effects of alkaline earth and alkali metal compounds for catalytic pyrolysis of microalgae using thermogravimetry[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 73: 357-361.
- [5] Yildiz G, Ronsse F, Venderbosch R, Van DR, Kersten SRA, Prins W. Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 203-211.
- [6] Zhao DQ, Dai Y, Chen KF, Sun YF, Yang F, Chen KY. Effect of potassium inorganic and organic salts on the pyrolysis kinetics of cigarette paper[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 102: 114-123.
- [7] Rutkowski P. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the  $K_2CO_3$  and  $ZnCl_2$  addition for bio-oil production[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92: 517-522.
- [8] Saddawi A, Jones JM, Williams A. Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 104: 189-197.
- [9] Zhang YY, Liu C. A new horizon on effects of alkalis metal ions during biomass pyrolysis based on density function theory study[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 297-304.
- [10] Patwardhan PR, Brown RC, Shanks BH. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4: 636-643.
- [11] Li YM, Wang JL, Chen XM, Cheng ZJ, Xu MG, Yang JZ, Jia LY, Pan Y. Catalytic pyrolysis of xylan over alkali metal salts as revealed by synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 135: 94-100.
- [12] Zhu YN, Chen XM, Wang YZ, Wen W, Wang Y, Yang JZ, Pan Y. Online study on the catalytic pyrolysis of bituminous coal over HUSY and HZSM-5 with photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30: 1598-1604.

- [13] Wang Y, Huang Q, Zhou ZY, Yang JZ, Qi F, Pan Y. Online study on the pyrolysis of polypropylene over the HZSM-5 zeolite with photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29: 1090-1098.
- [14] 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.
- [15] 陈夏敏. 在线光电离质谱研究  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  对松木热解的影响[D]. 中国科学技术大学, 2017.
- [16] 张敏, 李深, 钟淑瑛. 基于 Matlab 的主成分分析方法(PCA)的实现[J]. *广西大学学报*, 2005, 30: 74-77.
- [17] Jia LY, Buendia KF, Dumarcay S, Poirot H, Mauviel G, Gerardin P, Dufour A. Fast pyrolysis of heartwood, sapwood, and bark: a complementary application of online photoionization mass spectrometry and conventional pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 4078-4089.
- [18] Fendt A, Streibel T, Sklorz M, Richter D, Dahmen N, Zimmermann R. On-line process analysis of biomass flash pyrolysis gases enabled by Soft photoionization mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 701-711.
- [19] Eide I, Neverdal G. Fingerprinting bio-oils from lignocellulose and comparison with fossil fuels[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 2617-2623.
- [20] Jia LY, Raad M, Hamieh S, Toufaily J, Hamieh T, Pinard L, Dufour A. Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 5442-5459.
- [21] Mukarakate C, Zhang XD, Stanton AR, Robichaud DJ, Nimlos MR. Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 1444-1461.
- [22] Zhou XW, Mayes HB, Broadbelt LJ, Nolte MW, Shanks BH. Fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates with added NaCl part 1: Experiments and development of a mechanistic model[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62: 766-777.
- [23] Zhou XW, Mayes HB, Broadbelt LJ, Nolte MW, Shanks BH. Fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates with added NaCl part 2: Validation and evaluation of the mechanistic model[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62: 778-791.
- [24] Hwang H, Oh S, Cho TS, Choi IG, Choi JW. Fast pyrolysis of potassium impregnated poplar wood and characterization of its influence on the formation as well as properties of pyrolytic products[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 150: 359-366.
- [25] Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Iliopoulou EF, Michailof CM. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Journal of*

Analytical And Applied Pyrolysis, 2014, 105: 143-150.

[26] Cool TA, Wang J, Nakajima K, Taatjes CA, McIlroy A. Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 247: 18-27.

[27] Li ZY, Liu C, Xu XX, Li QB. A theoretical study on the mechanism of xylobiose during pyrolysis process[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2017, 1117: 130-140.

[28] Huang JB, He C, Wu LQ, Tong H. Thermal degradation reaction mechanism of xylose: a DFT study[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 658: 114-124.

[29] Di BC, Galgano A, Branca C. Analysis of the physical and chemical mechanisms of potassium catalysis in the decomposition reactions of wood[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 3864-3873.

[30] Yang HP, Yan R, Chen HP, Lee DH, Zheng CG. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86: 1781-1788.

[31] Trendewicz A, Evans R, Dutta A, Sykes R, Carpenter D, Braun R. Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics[J]. Biomass and Bioenergy, 2015, 74: 15-25.

[32] Zhou LM, Jia YY, Tuan HN, Adesina AdA, Liu ZR. Hydrolysis characteristics and kinetics of potassium-impregnated pine wood[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116: 149-157.

[33] Banks SW, Nowakowski DJ, Bridgwater AV. Impact of potassium and phosphorus in biomass on the properties of fast pyrolysis bio-oil[J]. Energy & Fuels, 2016, 30: 8009-8018.



## 第4章 糠醛的热解和催化热解研究

### 4.1 引言

生物质不仅是一种丰富的原料，还是自然界中唯一的可再生碳源，近年来对生物质的研究已经受到了广泛的关注。生物油是生物质通过热分解转化得到的，近年来更被认为是最具潜力的液体运输燃料的化学替代品<sup>[1-3]</sup>。呋喃及其衍生物属于重要的生物燃料，其研究及应用虽处于起步阶段，但是应用前景非常广阔<sup>[4,5]</sup>。呋喃类化合物是生物油中的常见组分，而热解是燃烧过程中必然经过的阶段，因此研究呋喃类化合物的热解机理对生物油的燃烧具有重要意义<sup>[6,7]</sup>。除此之外，在催化糠醛热解的研究中，以糠醛的热解为参照，可以探究催化剂如何改变糠醛的热解路径。Grandmaison 等人进行 ZSM-5 分子筛催化糠醛热解研究时，以糠醛的热解为参照，并提出了糠醛在分子筛脱 CO 生成呋喃的路径。

目前大多数开创性研究主要集中在呋喃和甲基呋喃的热解机理上。在以往的研究中，呋喃通过单分子反应初步分解为 CO + 丙炔、乙炔 + 乙烯酮、丙炔基 + H + CO<sup>[8-10]</sup>。Cheng 等人研究了 H 原子进攻呋喃的反应，结果显示 H 原子提取和 H 原子加成反应对呋喃消耗的贡献均小于 1%<sup>[8]</sup>。而 Somers 等人和 Cheng 等人对 2-甲基呋喃热解的研究显示 H 原子加成和 H 原子提取反应是 2-甲基呋喃消耗的主要原因<sup>[8,11]</sup>。此外，苯甲醛作为苯类中最简单的醛类衍生物，其热解反应中氢原子进攻反应是苯甲醛消耗的主要路径。糠醛是呋喃类中最简单的醛类衍生物，由此推测氢原子进攻糠醛的反应在糠醛热解过程中会发挥着重要的作用。

糠醛是生物质热转化过程中的重要中间体，是生物油的重要成分，也是生产燃料和精细化学品的基础化学品，可以通过催化水解玉米芯等农副产品大量获得<sup>[1,12,13]</sup>。近几十年来，世界上只有四个研究组对糠醛的热分解机理进行了研究。1932 年 Hurd 等人首次报道，糠醛热解可以生产呋喃和 CO<sup>[14]</sup>。Grela 等人通过质谱研究了低压条件下温度高于 1090 K 时，糠醛在流动管反应器内的热解反应<sup>[15]</sup>。Grela 等人认为乙烯基乙烯酮 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ ) 和 CO 是糠醛初始热解的产物，是通过氢原子转移后开环形成的。Vasiliou 等人研究了在 75-150 Torr 的压力范围和 1200-1800 K 的温度范围内，糠醛在微流动管反应器中的热分解反应。结果显示糠醛热解的初始反应是通过单分子解离生成呋喃和 CO，生成的呋喃会进一步热解产生乙炔、乙烯、丙炔基和丙炔等产物<sup>[16]</sup>。Vermeire 等人研究了常压、900-1000K 条件下，糠醛在射流搅拌反应器中的分解反应<sup>[17]</sup>。

Vermeire 等人讨论了糠醛热解的单分子解离路径, 认为糠醛的单分子解离路径主要是通过中间体  $\alpha$ -吡喃酮的单分子非自由基解离通道分解的, 此外 Vermeire 等人还讨论了糠醛热解反应中 CO 和 CO<sub>2</sub> 的生成路径<sup>[17]</sup>。在上述四份研究中, 乙烯基乙烯酮被认为是很重要的初始产物。然而, 还没有直接的实验证据证实乙烯基乙烯酮在糠醛热分解中存在。同步辐射光具有分辨率高、波长范围宽且连续可调的特点, 使得同步辐射光电离质谱不仅可以区分同分异构体, 还能检测到自由基和不稳定的中间体。此外, 目前糠醛的热解机理仅涉及到单分子解离反应, 而氢原子进攻糠醛的反应路径却未有研究。因此, 关于糠醛热解的路径分析还有待进一步完善。

近年来, 分子筛催化生物质模型化合物得到大量研究, 研究表明分子筛对生物质脱氧重整非常有效, 但是目前其催化生物质的机理仍不完整, 因此本论文通过实验进一步探讨分子筛催化生物质模型化合物的热解机理, 帮助理解分子筛催化生物质的热解机理<sup>[18]</sup>。糠醛是简单的含有醛基的呋喃类物种, 是生物质及生物油的代表性组分之一, 适合作为生物质的模型化合物来展开研究<sup>[1,19-21]</sup>。在过去几十年间分子筛催化糠醛的研究结果表明, 分子筛良好的脱氧及择形效应, 可以将糠醛转化成烯烃、芳烃等高附加值化工产品<sup>[1,22-24]</sup>。1990 年 Grandmaison 等人研究了在不同空速比、不同压力和 350-450 °C 下, 分子筛 HZSM-5 催化糠醛的转化。Grandmaison 等人在糠醛转化产物中检测到大量的呋喃, 由此推测糠醛在 HZSM-5 催化剂的质子酸 H<sup>+</sup> 上解离成呋喃和 CO<sup>[25]</sup>。Horne 等人在 1995 年详细研究了常压、300-500 °C 下分子筛 HZSM-5 催化糠醛的转化, 产物通过冷凝收集后由 GC/MS 检测。结果显示反应温度为 500 °C 时, 液相产物收率最高, 液相有机产物主要包括苯并呋喃、甲基苯并呋喃、甲苯、二甲基苯、乙基苯、三甲基苯、萘等; 反应温度为 500 °C 时, 催化糠醛得到的液相产物中, C 含量高达 77.3%, H 含量为 5.68%, O 含量降至 16.8%。分子筛 HZSM-5 脱氧效果非常明显, 且 HZSM-5 催化糠醛转化得到的芳烃是很好的化石燃油的替代品<sup>[26]</sup>。

近些年, Huber 等人对分子筛催化生物质模型化合物开展了很多相关研究, 引起分子筛催化呋喃类化合物方面的研究掀起了热潮<sup>[27-35]</sup>。2012 年 Fanchiang 等人研究了不同反应温度和不同接触时间下分子筛 HZSM-5 催化糠醛在固定床体系中的转化。糠醛与催化剂接触时间越短, 产物呋喃的产量越高, 表明了糠醛第一步的反应是脱羰生成呋喃。糠醛与催化剂的接触时间为 1.5 s 时, 芳烃的选择性最高<sup>[20]</sup>。2015 年 Wang 等人考察官能团和分子大小不同的生物质模型化合物 (5-羟甲基糠醛、糠醛等) 在 HZSM-5 上的催化转化。在所有的模型化合物中, 糠醛的芳烃产率最高; 与 5-羟甲基糠醛 (分子动力学直径 6.2 Å) 相比,

糠醛（分子动力学直径 5.5 Å）转化产生更少的焦炭，这是因为糠醛的分子动力学直径较小，更容易进入 ZSM-5 分子筛，并在分子筛孔道内进行扩散<sup>[36]</sup>。2016 年 Zhang 等人研究了 ZSM-5 分子筛在固定床反应器中催化糠醛转化成烯烃、芳烃和焦炭的过程，考察了反应温度、空速比、糠醛分压等对产物收率和选择性的影响，并对反应后的催化剂进行了表征，还利用反应动力学模型对糠醛的转化进行了动力学模拟。结果显示，高温、高压、低空速比都会促进烯烃和芳烃的产生；催化剂上积炭量随反应时间的延长而增加。催化剂的表面积和酸度随着焦炭在酸性点上的形成而减小，焦炭堵塞了孔道，导致烯烃和芳烃化合物的减少。Zhang 等人基于实验结果，推测了糠醛的反应路径是先脱羰生成呋喃，呋喃再进行转化生成烯烃和芳烃，基于上述反应路径，建立了相关反应动力学模型<sup>[21]</sup>。2016 年 Charoenwiangnuea 等人利用密度泛函理论（DFT）理论计算方法研究了糠醛在分子筛 ZSM-5 上的吸附和脱羰过程，发现糠醛与分子筛上的活性位点进行连接，从而完成糠醛在分子筛上的吸附。糠醛最优的脱羰反应路径是糠醛上的 C2 原子在 ZSM-5 酸性位上质子化形成一个中间体，中间体随后释放 CO，完成脱羰生成呋喃<sup>[19]</sup>。目前针对分子筛催化糠醛热解的研究，所用到的催化剂基本都是 ZSM-5，Jae 等人研究不同孔径、不同形状的催化剂（ZK-5、SAPO-34、ZSM-23、MCM-22、SSZ-20、ZSM-11、ZSM-5、IM-5、TNU-9、SSZ-55、 $\beta$ 、Y）对葡萄糖转化生成芳烃的影响，结果显示分子筛 ZSM-5、 $\beta$  和 Y 催化葡萄糖得到的芳烃产率都很高，而 ZSM-5 催化葡萄糖得到的芳烃产率是最高的，这是因为 ZSM-5 的孔道尺寸与芳烃的动力学直径最为接近。但是生物油含有许多带有侧链的大分子，因此，也要考虑其它较大孔径的沸石分子筛， $\beta$  和 Y 是适合生产芳烃的孔径较大的分子筛<sup>[37]</sup>。近年来关于分子筛催化糠醛的研究主要涉及到不同反应温度、不同催化剂、不同空速比、不同分压等的情况，产物的获得基本都是通过冷凝收集后，利用 GC/MS 对产物进行检测，几乎没有糠醛及产物在催化剂上实时在线的研究。

本论文利用同步辐射光电离质谱，使用超声分子束取样技术，对 30 Torr、1023-1273 K 的低压条件下，糠醛在流管反应器中的热分解产物进行原位检测，还利用 CBS//M06-2X/ccpVTZ 的理论计算方法，详细研究了糠醛热分解过程中可能出现的氢原子加成和氢原子提取路径。本论文中还利用同步辐射光电离质谱，通过超声分子束冷冻方法进行取样，对 H $\beta$  和 HY 分子筛催化糠醛热解的产物进行原位检测，并对糠醛和产物在 H $\beta$  和 HY 分子筛上随温度的变化进行实时在线的研究。

## 4.2 实验材料与amp;方法

### 4.2.1 样品准备

实验所用的糠醛来自阿拉丁化学试剂有限公司，纯度为 99.0%。实验所用的氩气和空气购买于南京特种气体有限公司，纯度都为 99.999%。实验中所用分子筛均为南开大学催化剂厂有限公司（中国天津）生产，分子筛都是 H 型分子筛。H $\beta$  分子筛： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ，比表面积= 640  $\text{m}^2/\text{g}$ ；HY 分子筛硅铝比  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ ，比表面积= 650  $\text{m}^2/\text{g}$ 。实验时所用催化剂粒径为 40-60 目，催化剂由分析天平（AL 204, Mettler Toledo, Switzerland）称取，误差为  $\pm 0.1 \text{ mg}$ 。

### 4.2.2 原位热解光电离质谱分析实验

原位热解光电离质谱分析实验中，糠醛的进样流量由色谱进样泵（浙江福立分析仪器有限公司）控制，糠醛进入气化罐完成气化，随后被氩气稀释后并带出气化罐，进入流动管进行热解，热解产物通过超声分子束取样后进入电离区，被真空紫外光电离，得到的分子离子由光电离质谱检测。气体流量由质量流量计控制（美国 MKS 公司），氩气与气化后的糠醛总流量为 1.0 标准升/分钟（SLM），糠醛的摩尔分数为 1%（273.15 K 下换算结果）。热解温度为 1023 K 时开始检测到糠醛的热解产物，1273 K 下糠醛几乎完全分解，固定光子能量（11 eV）和反应室压力（30 Torr），改变热解温度（1023-1273 K）研究糠醛的低压热解<sup>[38,39]</sup>。选取糠醛几乎完全分解的温度 1273 K，以步长为 0.05 eV 进行能量扫描，得到燃料、中间体及产物的光电离效率谱图。为了消除光通量变化对光子能量的影响，本章通过校正光子通量对所有的离子信号进行归一化处理<sup>[40-42]</sup>。

### 4.2.3 原位催化光电离质谱分析实验

原位催化光电离质谱分析实验中<sup>[43,44]</sup>，实验前在催化反应器中装填 100 mg 的分子筛，随后往石英反应管中通入 60 sccm 的干燥空气，反应炉迅速升温至 500  $^{\circ}\text{C}$ ，在此条件下活化分子筛 2 h 以去除分子筛中的有机杂质和水分。然后反应炉的温度自然冷却至 50  $^{\circ}\text{C}$ ，并用氩气吹扫反应炉 15 min 以保证催化反应是在惰性氛围下进行的。实验时，糠醛在自制鼓泡罐中，由 100 sccm 的惰性气体氩气带入催化反应室，与分子筛接触反应，产物由超声分子束取样后被真空紫外光电离，形成的分子离子由光电离质谱记录。糠醛开始进样时，反应炉的温度开始以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率从 50  $^{\circ}\text{C}$  升到 700  $^{\circ}\text{C}$ ，与此同时，同步辐射光电离质谱也开始记录糠醛催化热解产物的谱图，每 100 s 记录一张谱图。糠醛催化热解过程中反应室的压力由机械泵和电磁阀控制，且一直维持在 2 Torr。

#### 4.2.4 理论计算方法

本章使用高斯 09 程序<sup>[45]</sup>, 先采用 cc-pVTZ 基组的 M06-2X 密度泛函方法进行反应物、过渡态、中间体和产物的结构优化, 最后用高精度计算方法 CBS-QB3 进行能量优化。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 糠醛热解产物的鉴定

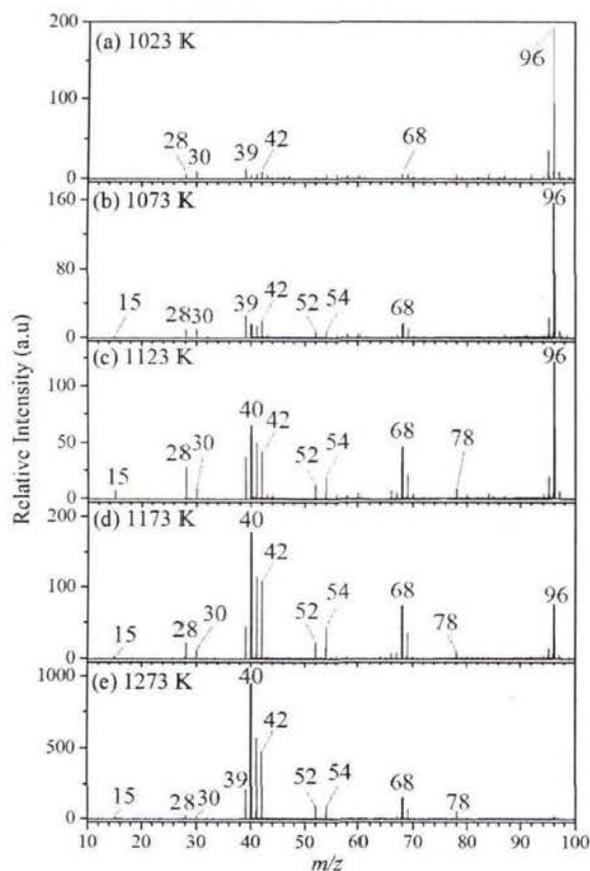


图 4.1 糠醛热解的质谱图 (图中  $m/z$  40、68 和 96 的信号强度分别为原信号强度的  $1/20$ 、 $1/10$  和  $1/100$ )

图 4.1 为糠醛在固定光电离能量 11 eV 时, 不同温度下得到的热解产物的光电离质谱图。从图中可以看出, 在 1023 K 时, 热解产物峰位于  $m/z = 68$ 、42、40、39、30、28 处, 这些产物峰是糠醛初始热解产物。随着温度的升高, 观察到新的产物峰为  $m/z = 78$ 、54、52、15 等。随温度的升高  $m/z = 96$  的信号强度明显下降, 而产物峰则呈现出不同的趋势。

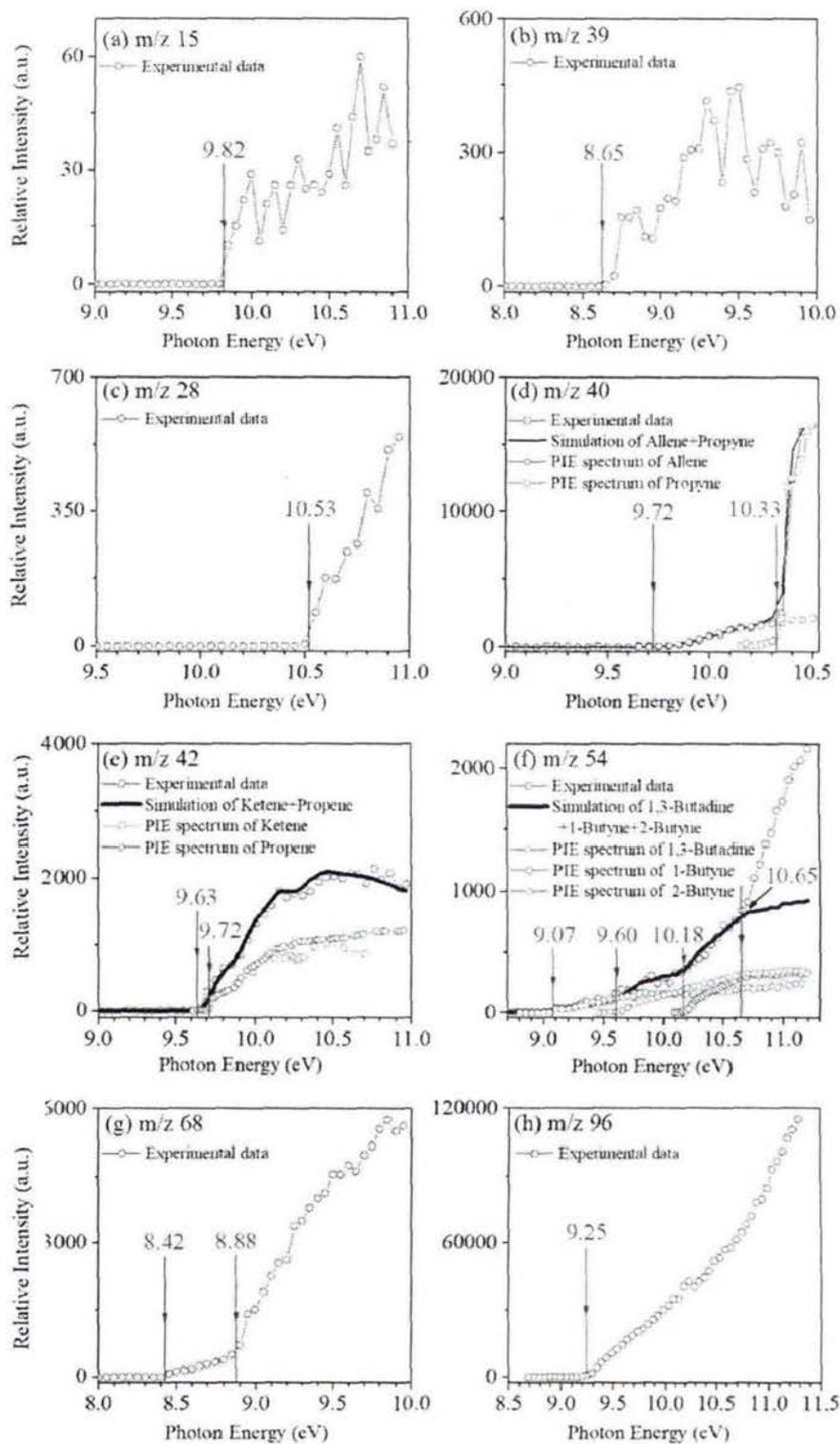


图 4.2 在 1273 K 和 30 Torr 下糠醛热解产物的 PIE 曲线

通过固定温度扫描光电离能量得到光电离效率谱，可以进一步鉴定出反应物、热解产物、中间体，并可以区分同分异构体。在 1273 K 下大部分糠醛都已经热解，产物信号强度相对较高，因此选择 1273 K 下来获取光电离效率谱，不同产物的光电离效率谱如图 4.2 所示。

表 4.1 糠醛热解产物归属

$m/z$	分子式	化合物名称	IE (eV)	
			NIST	本工作
15	CH <sub>3</sub>	甲基	9.84	9.82
16	CH <sub>4</sub>	甲烷	12.61	-
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	乙炔	11.4	-
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	乙烯	10.51	10.53
30	CH <sub>2</sub> O	甲醛	10.88	10.88
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	炔丙基	8.67	8.65
40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	丙炔	10.35	10.33
		丙二烯	9.69	9.72
42	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	乙烯酮	9.62	9.63
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	丙烯	9.73	9.72
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	1-丁烯-3-炔	9.58	9.6
54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3-丁二烯	9.07	9.07
		1-丁炔	10.18	10.18
		2-丁炔	9.58	9.6
		2-丙炔醛	10.62	10.65
68	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	呋喃	8.88	8.88
		乙烯基乙烯酮	8.4	8.42
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	富烯	8.36	8.4
		苯	9.24	9.25
96	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	糠醛	9.22	9.25

如图 4.2a 和 4.2b 所示,  $m/z$  15 和 39 的物种, 分别在 9.82 和 8.65 eV 处观察到清晰的拐点, 表明呋喃热解中存在不稳定的甲基自由基 (CH<sub>3</sub>) 和丙炔基自由基 (CH<sub>2</sub>-C≡CH)<sup>[9,46-48]</sup>。这两个自由基的生成主要来源于丙炔 (CH<sub>3</sub>-C≡CH)<sup>[46]</sup>。从图 4.2c 和 4.2e 可以看出, 10.53 eV ( $m/z$  28) 和 9.63 eV ( $m/z$  42) 是两个起点, 对应于乙烯和乙烯酮, 这两个物种均为呋喃进一步分解的产物<sup>[9,46,49,50]</sup>。在图 4.2d 中, 我们观察到两个拐点在 9.72 eV 和 10.33 eV 处, 这两个拐点值对应于丙二烯和丙炔的电离能 (IEs)<sup>[50]</sup>。在以往对糠醛的热解研究工作中, 只有丙炔一个物种被认定为属于  $m/z$  40 这个质量峰<sup>[16,17]</sup>。在本工作中, 通过丙二烯和丙炔的绝对光电离截面 (PICSS) 对实验得到的光电离效率谱进行拟合, 进一步确认  $m/z$  40 的产物除了丙炔还存在丙二烯, 还可以计算出[丙炔]/[丙二烯]的比值为 7 时拟合效果最佳。如图 4.2e 所示, 是依据乙烯酮和丙烯的绝对光电离

截面对  $m/z$  42 的光电离效率谱进行拟合的, 拟合曲线与实验数据吻合较好, 模拟曲线是由 60% 的乙烯酮和 40% 的丙烯构成的<sup>[50]</sup>。图 4.2f 为  $m/z$  54 的光电离效率谱, 此图只显示了一个在 9.07 eV 的起点, 9.07 eV 对应于 1,3-丁二烯的电离能。用已知的 PICSs 数据对图 4.2f 光电离效率谱进行拟合, 还鉴定出了 1-丁炔和 2-丁炔<sup>[50]</sup>。此外, 图 4.2f 的拟合结果还鉴别出寿命较短的物种 2-丙炔醛 (IE = 10.62 eV), 2-丙炔醛的电离能是由理论计算得出的<sup>[17,51]</sup>。更有意义的结果出现在图 4.2g 中, 通过曲线上的两个清晰的拐点可以判定出呋喃 (IE = 8.88 eV) 和乙烯基乙烯酮 (IE = 8.42 eV)<sup>[50,52]</sup>。虽然近几十年来的研究普遍认为, 乙烯基乙烯酮 ( $m/z$  68) 被认为是糠醛热解的初始分解产物, 但通过各种实验方法都未被检测到<sup>[14-17]</sup>。图 4.2h 为  $m/z$  96 的 PIE 谱图, 只有糠醛 (IE = 9.22 eV) 的电离能与  $m/z$  96 的 PIE 谱图吻合得很好, 因此确定  $m/z$  96 为糠醛<sup>[53]</sup>。除图 4.2 所述物种外, 还检测到甲醛、芳烃等, 所有物种的实验 IEs 和 NIST 数据库的 IEs 展示在表 4.1。

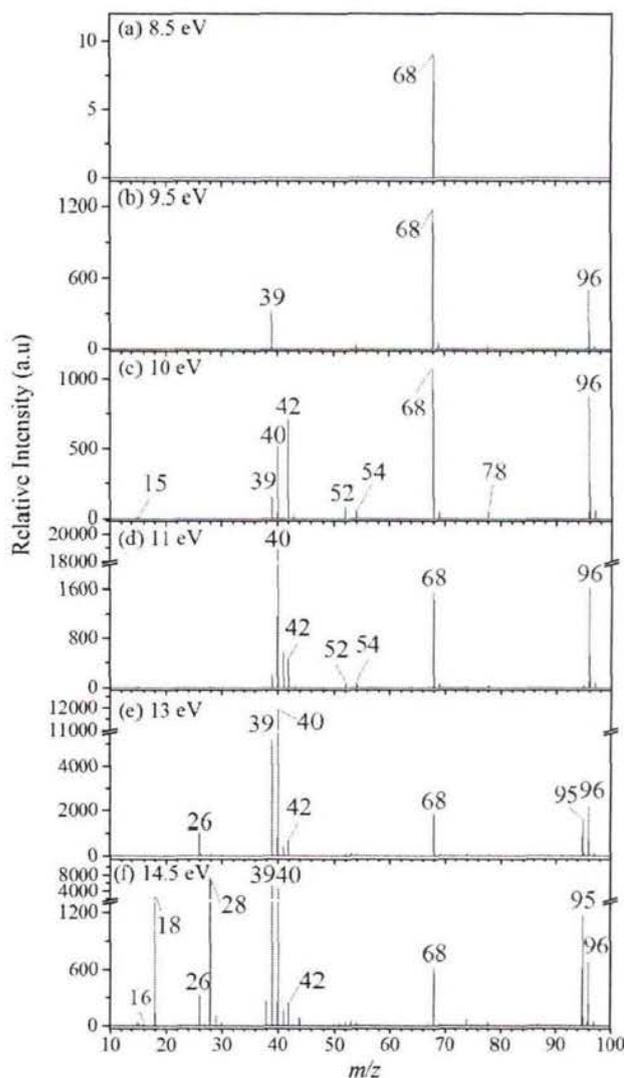


图 4.3 固定温度、不同电离能下糠醛热解的质谱图

图 4.3 为固定温度，不同光子能量下，糠醛热解的质谱图；可以看出光子能量较低时只检测出光电离能较低的少数物种；随着电离能的提高，检测到的物种就越丰富；当光子能量大于 11 eV 时，还识别出具有较高 IEs 的甲烷 ( $m/z$  16) 和乙炔 ( $m/z$  26)。

### 4.3.2 糠醛的热解路径

单分子解离反应、氢原子提取反应和氢原子加成反应在大多数燃料的热分解过程中并存，并发挥着重要作用<sup>[8,38,54-58]</sup>。在之前的研究中，关于糠醛的热解，只讨论了单分子解离反应<sup>[15-17]</sup>。这些研究中涉及的主要的糠醛单分子解离反应路径如图 4.4 所示。氢原子提取反应和氢原子加成反应可以用来完善糠醛的热解机理。不仅如此，氢原子提取反应和氢原子加成反应是糠醛热解过程中重要的一部分。后面会通过理论计算进一步详细地讨论氢原子提取反应和氢原子加成反应的路径。

#### 4.3.2.1 糠醛的单分子解离反应路径

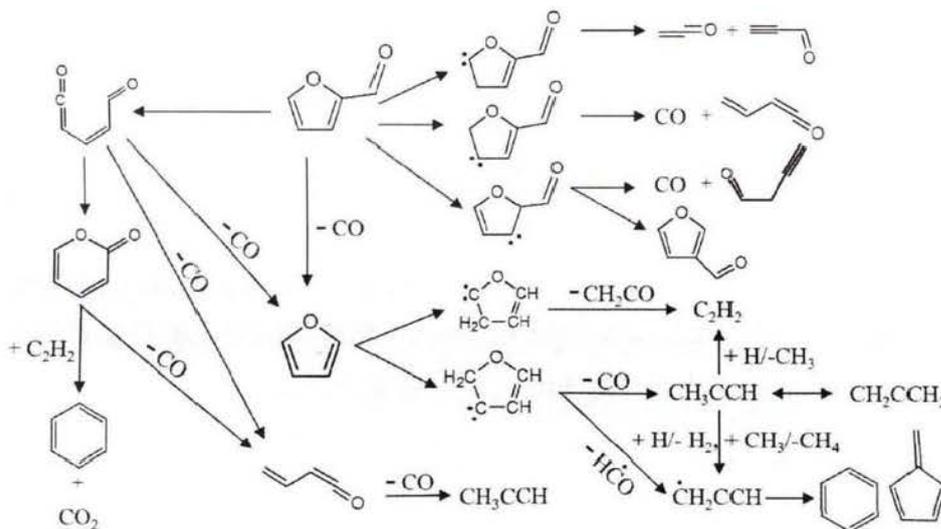


图 4.4 糠醛单分子解离路径示意图

Vermeire 等人通过理论计算研究了糠醛热解的单分子解离路径<sup>[17]</sup>。糠醛单分子解离的主要路径展示在图 4.4 中。糠醛经过异构化反应生成甲酰基乙烯基乙烯酮 ( $O=C-CH=CH-CH=O$ )，甲酰基乙烯基乙烯酮进一步解离生成呋喃和 CO。甲酰基乙烯基乙烯酮还可以发生闭环反应转换成  $\alpha$ -吡喃酮。 $\alpha$ -吡喃酮和甲酰基乙烯基乙烯酮都可以进一步分解生成乙烯基乙烯酮和 CO。 $\alpha$ -吡喃酮还可以与乙炔发生 Diels-Alder 反应生成一种加合物，这个加合物随后可以通过反 Diels-Alder 反应生成苯和  $CO_2$ 。糠醛可以通过 1,2-氢转移反应后，解离生成呋喃

喃和 CO，这条反应路径经过的能垒为 88.87 kcal/mol。糠醛发生 1,2-氢转移和异构化还可以形成三种卡宾，包含糠醛-3-卡宾、糠醛-4-卡宾和糠醛-5-卡宾，这三种卡宾作为中间体会进一步分解。糠醛-3-卡宾不仅能转换为 3-糠醛，还能分解为 1-丁醛和 CO。糠醛-4-卡宾和糠醛-5-卡宾分别能分解为乙烯基乙烯酮 + CO 和乙烯酮 + 2-丙炔醛 (CH=C-CH=O)。在本章糠醛热分解的实验结果中，准确鉴定出了呋喃、乙烯酮、乙烯基乙烯酮、2-丙炔醛和苯等化合物。

#### 4.3.2.2 糠醛的氢原子加成反应路径

在以往大多数对含氢燃料和含氧燃料的热解研究中，除重要的单分子解离路径外，氢原子提取反应在燃料热解中也占据重要地位<sup>[8,38,55-60]</sup>。如在 30 Torr、1389 K 条件下，2,5-二甲基呋喃热分解过程中，根据 ROP（产率）分析，氢原子提取反应占 2,5-二甲基呋喃消耗量的 50%；而在 760 Torr、1176 K 条件下，氢原子提取反应占 2,5-二甲基呋喃消耗量的 57%<sup>[58]</sup>。氢原子加成反应在具有碳碳双键的燃料的分解过程也起着重要作用。如 Vasiliou 等人报道在苯甲醛热解过程中，苯甲醛第一步解离生成苯基、氢原子和 CO： $C_6H_5CHO(+M) \rightarrow C_6H_5CO + H \rightarrow C_6H_5 + CO + H$ <sup>[16]</sup>。生成的氢原子进一步加成到苯甲醛的苯环上形成苯（ $C_6H_6$ ）和 CO： $C_6H_5CHO + H \rightarrow C_6H_6CHO \rightarrow C_6H_6 + CO + H$ <sup>[16]</sup>。从以上对苯甲醛热解的描述可以看出，氢原子在苯甲醛的热解过程中起到了关键的作用，促进了链式反应的进行<sup>[16]</sup>。由于糠醛的呋喃环中存在 C=C 键，所以氢原子加成反应对糠醛热解至关重要。

通过理论计算进一步得出糠醛热分解中较为可能存在的氢原子加成反应和氢原子提取反应，结果如图 4.5 和图 4.6 所示。糠醛和氢原子的总能量设为零。热分解过程中所涉及的过渡态的详细几何信息见附录。

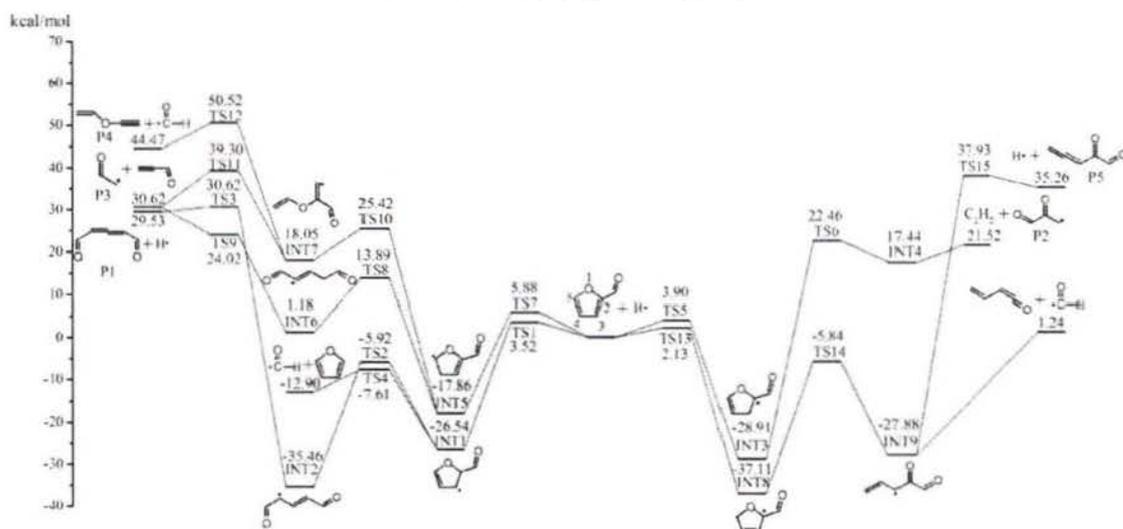


图 4.5 氢原子与糠醛加成反应在 CBS//M06-2X/cc-pVTZ 水平上构建的势能面

以 CBS//M06-2X/cc-pVTZ 水平构建的糠醛与氢原子加成反应路径的势能面如图 4.5 所示, 图中焓值是在 0 K 下计算得到的。氢原子与糠醛加成反应可以根据产物的类型分为四类: 氢原子、醛基、乙炔和 2-丙炔醛的形成。在糠醛热解过程中, 随着醛基的释放而形成的呋喃和乙烯基乙烯酮还可以发生进一步的热分解。

如图 4.5 所示, 当氢原子与糠醛加成, 发生进一步解离后, 有两条通道可以再次产生氢原子。(1) 氢原子加成在糠醛 C2 位上, 通过过渡态 TS1 转化成中间 INT1, 反应能垒是 3.52 kcal/mol。INT1 通过 TS2 发生 C2-O 键的断裂形成 INT2, 此步反应能垒为 20.62 kcal/mol。随后, INT2 发生  $\beta$ -C-H 键解离形成 P1 + H, 此步反应经过 TS3, 越过 66.08 kcal/mol 的能垒。P1 是糠醛的同分异构体之一, 但是在我们的实验中没有检测到 P1。(2) 氢原子加成到糠醛 C5 位上, 越过 2.13 kcal/mol 的能垒, 通过 TS14 转化成 INT8。下一步 INT8 发生 C5-O 键的断裂生成 INT9, 此步反应经过 TS15, 能垒为 31.27 kcal/mol。INT9 发生  $\beta$ -C-H 键解离生成 P5 (3,4-戊二烯酮) 和一个氢原子, 此步反应经过过渡态 TS16 越过 65.81 kcal/mol。在我们的实验中没有检测到糠醛的同分异构体 P5。

图 4.5 中有三种途径形成醛基 (HCO)。(1) 氢原子加成到糠醛上形成的 INT1, 通过 TS4 分解为呋喃和 HCO, 此反应的能垒为 18.93 kcal/mol。这条生成呋喃路径的能垒比报道的通过 1,2-氢转移 (88.87 kcal/mol) 将糠醛直接转化为呋喃和 CO 的能垒低很多<sup>[17]</sup>。(2) INT5 是经过氢原子加成在糠醛 C4 位上形成的加合物, 形成 INT5 需要通过 TS8 越过能垒 5.88 kcal/mol。INT5 经过 C3-C4 键的断裂进而打开呋喃环, 此步反应所需能垒为 43.28 kcal/mol, 经过过渡态 TS11 生成中间体 INT7。随后 INT7 经历  $\beta$ -C-C 键的断裂产生 HCO 和 P4 (1-乙炔基氧乙炔), 此步反应通过过渡态 TS13, 能垒为 32.47 kcal/mol。(3) 氢原子加成到糠醛 C5 位上形成 INT9, 接下来 INT9 通过  $\beta$ -C-C 键的解离生成 HCO 和乙烯基乙烯酮。虽然 Vermeire 等人报道了多条经过单分子解离产生乙烯基乙烯酮的路径, 但是本文得到的氢原子与糠醛加成路径产生乙烯基乙烯酮的能垒远低于任何一条单分子解离生成乙烯基乙烯酮途径的能垒<sup>[17]</sup>。本实验没有观察到 HCO, 是因为 HCO 在高温下会快速分解成 CO 和 H, HCO 寿命太短无法捕捉到它的信号。

图 4.5 中有两条生成 2-丙炔醛的路径, 都是由氢原子加成到糠醛的 C4 位上发生进一步解离生成的。(1) 氢原子加成到糠醛 C4 位上经过 TS4 形成 INT5。随后 INT5 上 C2-O 键的断裂形成 INT6, 此步反应经过过渡态 TS9, 所需克服的能垒为 31.75 kcal/mol。接着 INT6 发生  $\beta$ -C-C 键的断裂生成 P3 和 2-丙炔醛, 此步反应越过 22.84 kcal/mol 的能垒, 经过过渡态 TS10。(2) 中间 INT5 上 C3-C4

键断裂产生 INT7。然后 INT7 上  $\beta$ -C-O 键的断裂生成 2-丙炔醛+ P3，此步反应经过 TS12，反应能垒为 21.25 kcal/mol。2-丙炔醛虽是不稳定存在的物种，但是本实验中检测到产物中此物种的存在

本文计算得到的氢原子加成到糠醛上的路径中，有一条路径可以生成乙炔 ( $C_2H_2$ )。如图 4.5 所示，氢原子加到糠醛的 C3 位上，经过 TS5 产生中间 INT3，这步反应的能垒为 3.90 kcal/mol。随后 INT3 可以经过 C3-C4 键的断裂或 C5-O 键的断裂发生进一步解离。然而，我们的理论计算并没有得到 INT3 经过 C5-O 键断裂所经过的过渡态。INT3 经历 C3-C4 键裂解，经过 TS6 形成 INT4，能垒为 51.37 kcal/mol。INT4 经过  $\beta$ -C-O 键断裂生成  $C_2H_2$  和 P2，此步反应通过 TS7，跨越 18.79 kcal/mol 的能垒。

通过对比实验结果与理论计算结果，我们发现理论计算得到产物，只有 2-丙炔醛、呋喃、乙烯基乙烯酮少数几个物种可以在实验中鉴定出来。而表 1 中列出的糠醛热解产物有 20 种，是因为表 1 中列出的其他物种主要来自呋喃和乙烯基乙烯酮的进一步分解；前期对呋喃的研究显示呋喃的初始热分解温度 (1090-1100 K) 与糠醛的初始热分解温度相近<sup>[15,46,61]</sup>。呋喃和乙烯基乙烯酮的进一步热分解途径已经列在图 4.4 中。

#### 4.3.2.3 糠醛的氢原子提取反应路径

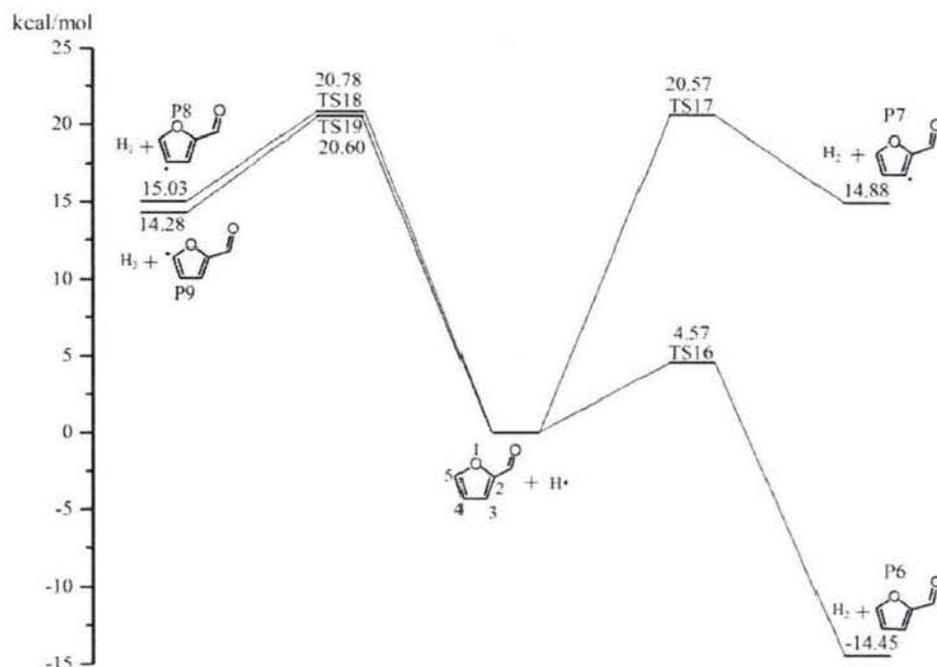


图 4.6 氢原子进攻糠醛的氢原子提取反应在 CBS//M06-2X/cc-pVTZ 水平上构建的势能面

图 4.6 展示了氢原子进攻糠醛的氢原子提取反应中初始热分解产物、过渡态和中间体的相对能量。氢原子进攻糠醛醛基上的氢原子，此步的氢提取反应

生成  $H_2$  和  $P6$  ( $C_5H_3O_2$ )；此反应为放热反应，放热速率为  $14.45 \text{ kcal/mol}$ ，并经过过渡态  $TS17$ ，越过较低的能垒  $4.57 \text{ kcal/mol}$ 。Vermeire 等人报道了糠醛可以通过醛基上 C-H 键的断裂直接生成  $P6$  和氢原子，此反应的能垒为  $90.18 \text{ kcal/mol}$ ，远高于通过氢原子提取反应生成  $P6$  的路径。氢原子进攻糠醛的 C3、C4、C5 位上进而发生的氢原子提取反应可以形成  $C_5H_3O_2$  的同分异构体和  $H_2$ ，这三种氢原子提取反应为吸热反应，吸热能分别为  $14.88$ 、 $15.03$  和  $14.28 \text{ kcal/mol}$ ，与这些反应对应的能垒分别为  $20.57$ 、 $20.78$  和  $20.60 \text{ kcal/mol}$ 。

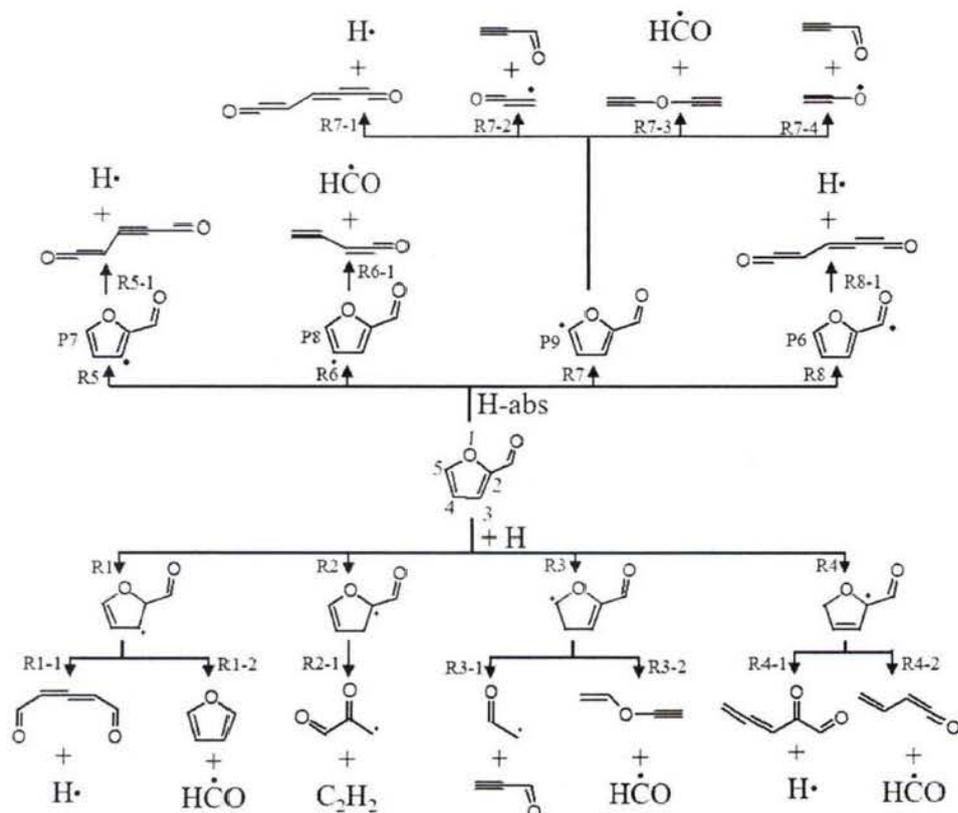


图 4.7 氢原子进攻糠醛的氢原子加成反应和氢原子提取反应

氢原子进攻糠醛所得的氢原子加成反应和氢原子提取反应的路径总结在图 4.7 中。此外，氢提取反应产生的  $P6$ 、 $P7$ 、 $P8$  和  $P9$  可以进一步发生  $\beta$  解离反应，进一步的解离路径经推测后总结在图 4.7 中。如图 4.7 所示， $P7$  上 C2-O 键的断裂形成一个开环的中间体，中间体经过  $\beta$ -C-H 键的解离生成  $O=C=CH-C\equiv C-CH=O + H$  (R5-1)。 $P8$  先经过 C5-O 键的解离形成开环的中间体，中间体经过  $\beta$ -C-C 键的断裂生成  $H-C=O + CH\equiv C-CH=C=O$  (R6-1)。通过 C2-O 键的断裂打开  $P6$  的呋喃环，开环得到的中间体经过  $\beta$ -C-H 键的解离生成  $O=C=CH-CH=C=C=O + H$  (R8-1)。反应 R7-1 是  $P9$  先经过 C2-O 键的断裂形成中间体，中间体再经过  $\beta$ -C-H 的解离，R7-1 生成的产物和  $P6$  解离得到的产物

一样。P9 的进一步热分解路径除了 R7-1, 还有 R7-2、R7-3 和 R7-4。R7-2 是 P9 上 C3-C4 键断裂形成开环的中间体, 中间体再发生  $\beta$ -C-C 键的断裂生成  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{O}$  (2-丙炔醛) +  $\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  (R7-2)。P9 上 C3-C4 键断裂形成的中间体分别经过  $\beta$ -C-C 和  $\beta$ -C-O 解离可以生成  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$  +  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{CH}$  (R7-3) 和  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{O}$  +  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{O}$  (R7-4)。反应 R7-2 得到的产物  $\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  和 R7-4 得到的产物  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{O}$  是同分异构体。氢原子进攻糠醛中的氢原子提取反应产生的产物中, 只有 2-丙炔醛在我们的实验中被检测到, 这也侧面地说明  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$  的后续分解反应可能对糠醛的消耗有较小的贡献。

### 4.3.3 H $\beta$ 催化糠醛热解

#### 4.3.3.1 H $\beta$ 催化糠醛热解产物鉴定

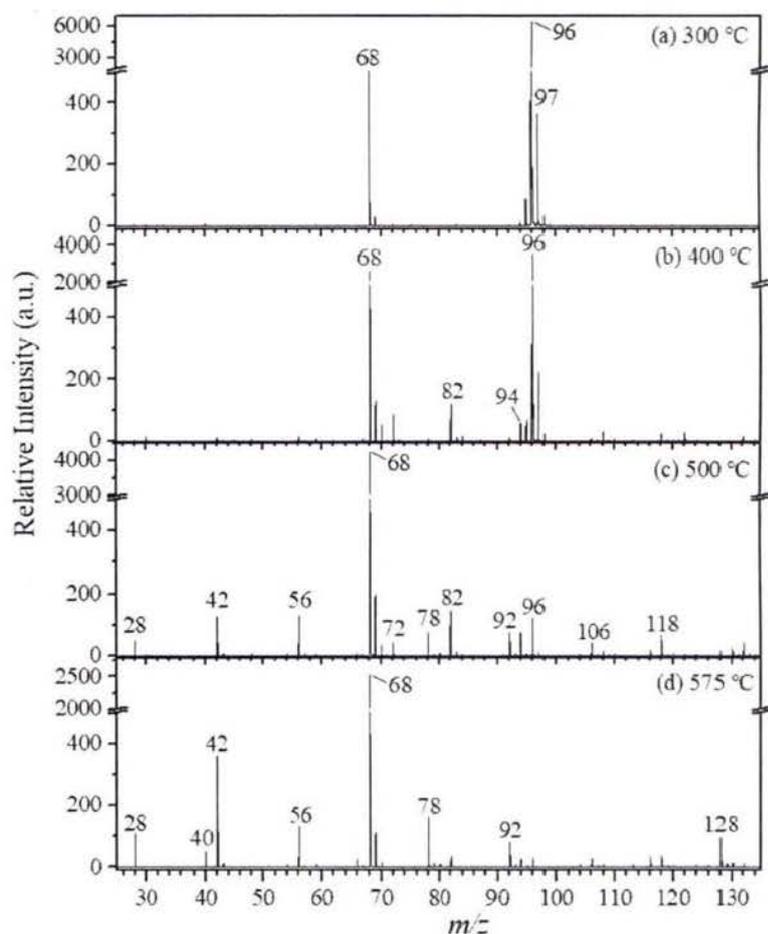


图 4.8 在 11 eV 和不同温度下 H $\beta$  催化糠醛热解产物质谱图

如图 4.8 所示为不同温度下 H $\beta$  分子筛催化糠醛热解质谱图, 实验时的光子能量为 11 eV, 反应室的压力为 2 Torr。大多数有机物的电离能小于 11 eV, 11 eV 下不仅能实现大多数有机物电离, 还能避免产物产生较多的光电离碎片, 使得

质谱图中的绝大部分峰都是母体峰。从图 4.8 可以看出, H $\beta$  催化糠醛热解产物峰主要为  $m/z$  28、42、56、68、78、82、92、118 和 128。根据精确的  $m/z$  及相关文献确定产物主要可以分为烯烃、芳烃和含氧化合物类<sup>[19-21,27,62]</sup>, 具体的产物如表 4.2 所示, 其中烯烃主要包含乙烯、丙烯和丁烯; 芳烃主要包括苯、甲苯、二甲苯和萘; 含氧化合物类主要有呋喃和苯并呋喃; 此外还检测到丙炔和少量四氢呋喃、甲基呋喃和苯酚。

表 4.2 H $\beta$  催化糠醛热解产物归属

$m/z$	分子式	产物名称
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	乙烯
40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	丙炔
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	丙烯
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	丁烯
68	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	呋喃
72	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	四氢呋喃
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	苯
82	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	甲基呋喃
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	甲苯
94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	苯酚
96	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	糠醛
106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	二甲苯
118	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	苯并呋喃
128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	萘

从图 4.8 可以看出, 随着温度的升高, 糠醛的相对强度逐渐下降, 这表明随着温度的升高, 糠醛的转化率升高。从图 4.8a 和 b 中看出, 300 和 400 °C 时, 主要产物峰是呋喃, 这是因为糠醛在分子筛上第一步反应是脱羰生成呋喃。Fanchiang 等人研究了 500 °C 和不同空速比下 ZSM-5 分子筛催化糠醛热解, 发现高空速比即糠醛与催化剂接触时间短时, 有利于糠醛脱羰产生呋喃, 提高呋喃的产率, 由此 Fanchiang 等人提出糠醛在分子筛催化剂上的第一步反应是脱羰生成呋喃<sup>[20]</sup>。此外, Charoenwiangnuea 等人通过密度泛函理论 (DFT) 对糠醛在分子筛 ZSM-5 上吸附及脱羰生成呋喃的反应进行了理论研究, 糠醛的第一步反应是糠醛吸附在分子筛酸性位点上, 糠醛被质子化, 形成类似芳基正离子的中间体, 最后通过脱羰转化为呋喃<sup>[19]</sup>。图 4.8c 和 d 中显示 H $\beta$  分子筛催化糠醛热解的产物除呋喃外, 同步辐射光电离质谱还检测到烯烃、芳烃、呋喃类和丙炔等, 这些产物是由糠醛脱羰产生的呋喃在 H $\beta$  分子筛上进一步转化形成。

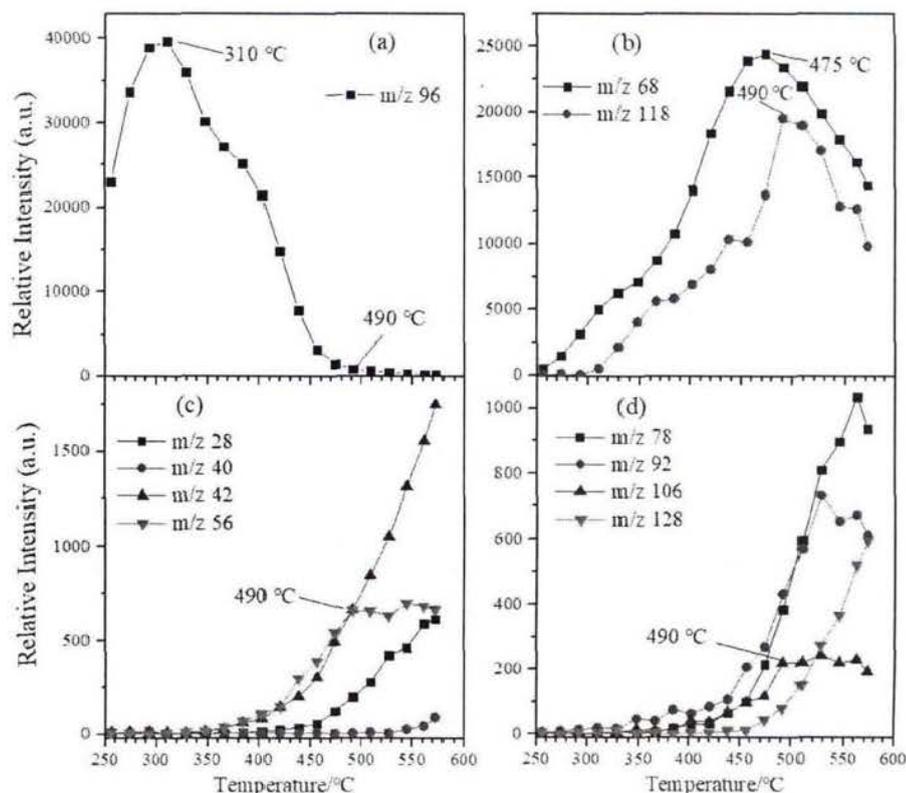
4.3.3.2 H $\beta$  催化糠醛程序升温谱图分析

图 4.9 在 11 eV 下 H $\beta$  催化糠醛热解产物随温度变化曲线 ( $m/z$  118 的信号强度放大 50 倍)

图 4.9 展示了 11 eV、程序升温下 H $\beta$  分子筛催化糠醛热解的主要产物变化曲线，升温速率为 5 °C/min。随温度的升高，H $\beta$  分子筛催化糠醛的产物先检测到呋喃，随后检测到苯并呋喃，再检测到烯烃和芳烃。图 4.9a 是反应物糠醛的信号强度随温度的变化，可以分为三个阶段：①反应温度在 250-310 °C 时，主要检测到糠醛和少量呋喃，表明在此温度段内只有少量反应物糠醛发生脱羰反应被消耗。此温度范围内糠醛的信号强度随温度升高而升高，是由于大部分的糠醛一开始主要吸附在分子筛上，稳定进样的糠醛使得分子筛吸附量趋于饱和，随后过量的糠醛被释放出来由同步辐射光电离质谱检测，温度的升高也使得糠醛的脱附量增大。②反应温度在 310-490 °C 时，糠醛的信号强度随温度升高而降低，这是由于随着温度的升高，分子筛催化糠醛的效果增强，糠醛的转化率升高。③反应温度大于 490 °C 时，糠醛信号强度逐渐下降至趋于零，此时糠醛已经基本完全转化。

H $\beta$  分子筛催化糠醛热解的产物主要分为含氧化合物、烯烃和芳烃，这三类产物随温度变化的曲线分别如图 4.9b、c 和 d 所示。由图 4.9b、c 和 d 可以看出，在 250-310 °C 时，产物主要是呋喃，其它产物的信号强度非常微弱。Fanchiang 等人研究了不同温度下分子筛 ZSM-5 催化糠醛转化，报道了 300 °C 下产物主

要是呋喃，进一步证明了低温下糠醛主要发生脱羰反应生成呋喃<sup>[20]</sup>。图 4.9b 中可以看出呋喃的生成温度在 250 °C，呋喃信号强度的峰值在 475 °C；温度从 250 °C 升至 475 °C 时，呋喃的信号强度一直升高，可能是由于在此温度范围内分子筛催化糠醛脱羰生成呋喃量大于呋喃在分子筛上继续转化消耗的量；而温度高于 475 °C 时呋喃的信号强度呈下降趋势，说明更高的反应温度则有利于加速呋喃的进一步消耗转化。苯并呋喃的生成温度在 295 °C，苯并呋喃信号强度的变化趋势是先升高后下降，峰值在 490 °C；目前的研究普遍认为苯并呋喃是源于两个呋喃分子在分子筛酸性位点上发生 Diels-Alder 反应脱水生成的，且苯并呋喃作为一种中间体，可以进一步转化生成烯烃和芳烃<sup>[19-21,27,62]</sup>，呋喃和苯并呋喃都被认为是最终产物烯烃和芳烃的前驱体，这也可能是苯并呋喃随温度变化趋势类似于呋喃的原因之一。

图 4.9c 和 d 展示了 H $\beta$  分子筛催化糠醛热解产物烯烃、芳烃和丙炔随温度的变化谱图，图中显示温度低于 500 °C 时，烯烃和芳烃的信号强度都随温度的升高而升高，即随着温度的升高，芳烃和烯烃的产率增加；当温度高于 500 °C 时，随着温度的升高，丁烯、甲苯和二甲苯的信号强度几乎不变，其他烯烃和芳烃的信号强度会随温度升高而升高；温度高于 530 °C 时检测到丙炔的信号，丙炔是产物呋喃进一步解离形成的，说明了呋喃解离生成丙炔的能垒较高。

Fanchiang 等人对 300、400 和 500 °C 下 ZSM-5 催化糠醛的转化进行了研究，研究显示 300 °C 下产物主要是呋喃和焦炭，烯烃和芳烃的产量非常少<sup>[20]</sup>。本实验中反应温度低于 300 °C 时，H $\beta$  催化糠醛的产物也主要是呋喃，而烯烃与芳烃的信号强度非常弱，趋于零。图 4.9c 和 d 中，温度低于 500 °C 时，随着温度的升高，大部分烯烃和芳烃的产率不断增加，Fanchiang 等人的研究也表明温度升高，烯烃和芳烃的产率也增加，Fanchiang 等人认为呋喃和低碳烯烃发生 Diels-Alder 环化加成反应可能是 PAHs 生成的主要来源<sup>[20]</sup>。Cheng 等人用 TGA-MS 研究了 ZSM-5 催化呋喃热解，结果显示温度低于 400 °C 时主要生成含氧化合物；温度在 400-600 °C 时，含氧化合物就转变成烯烃和芳烃，温度高于 600 °C 时烃类会在分子筛孔道内转变成焦炭<sup>[27]</sup>，本实验产物的变化趋势与 Cheng 等人的描述也类似。

#### 4.3.4 HY 催化糠醛热解

##### 4.3.4.1 HY 催化糠醛热解产物鉴定

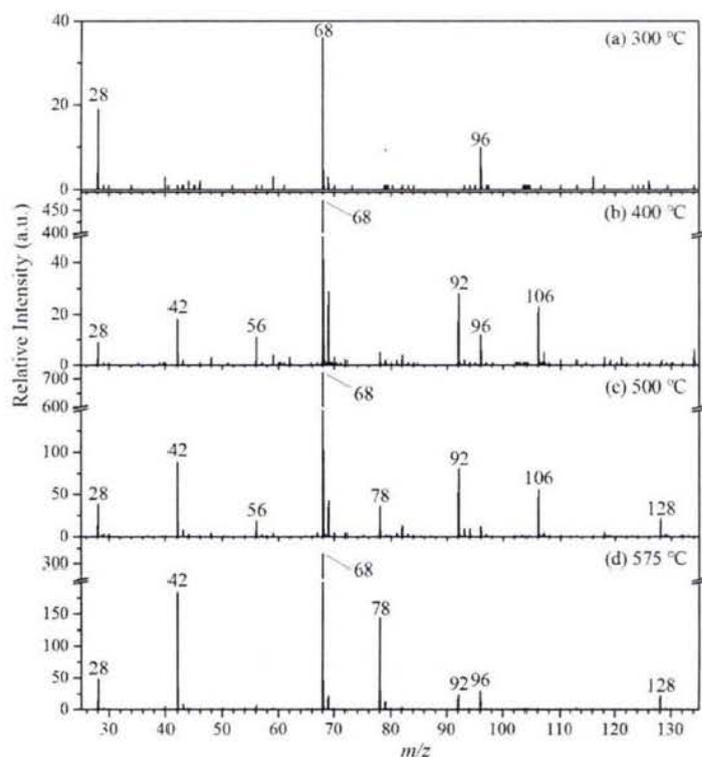


图 4.10 在 11 eV 和不同温度下 HY 催化糠醛热解产物质谱图

图 4.10 是不同温度下 HY 分子筛催化糠醛热解的质谱图，实验时的光电离能量为 11 eV，反应室的压力为 2 Torr。由于 HY 和 H $\beta$  相近的孔道尺寸及相似的择形催化效应，从图 4.10 可以看出，HY 催化糠醛热解的产物峰主要包含  $m/z$  28、42、56、68、78、92、106 和 128，与 H $\beta$  催化糠醛热解产物峰类似，但是 HY 催化糠醛热解产物中未检测到  $m/z$  118 和  $m/z$  40 的产物峰，推测是由于  $m/z$  40 和 118 的信号强度太弱。HY 催化糠醛热解的产物主要是烯烃（如乙烯、丙烯和丁烯）、芳烃（如苯、甲苯、二甲苯和萘）和呋喃，物种归属如表 4.3 所示<sup>[19-21,62]</sup>。

表 4.3 HY 催化糠醛热解主要产物归属

$m/z$	分子式	产物名称
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	乙烯
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	丙烯
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	丁烯
68	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	呋喃
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	苯
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	甲苯
96	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	糠醛
106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	二甲苯
128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	萘

## 4.3.4.2 HY 催化糠醛程序升温谱图分析

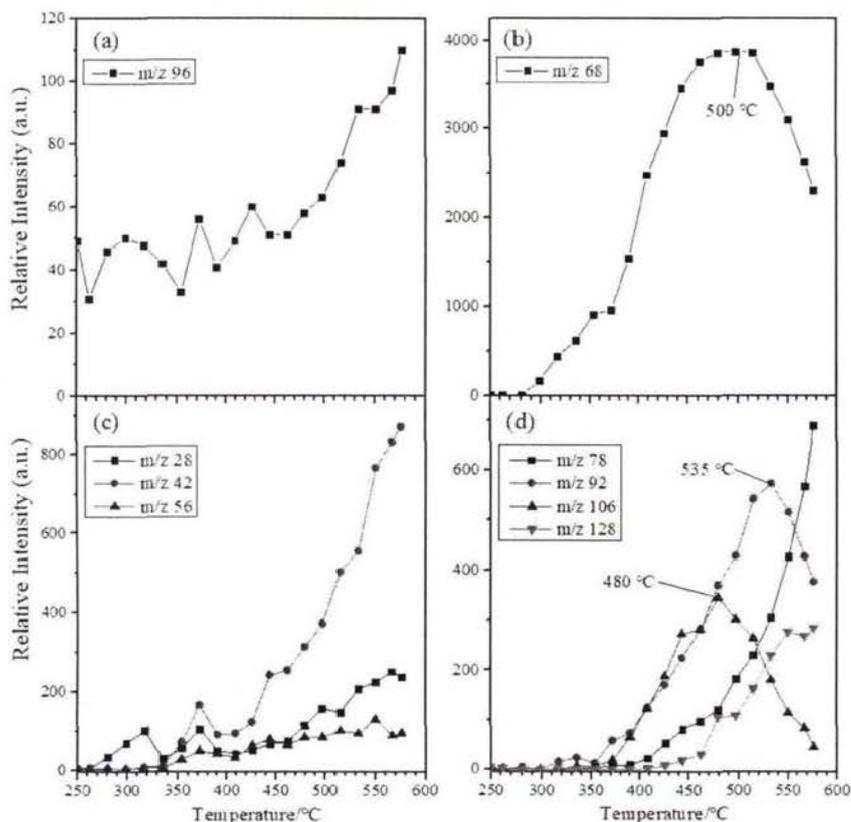


图 4.11 在 11 eV 下 HY 催化糠醛热解产物的程序升温曲线

图 4.11 展示了 11 eV 下 HY 分子筛催化糠醛热解的主要产物随温度变化曲线，程序升温速率为 5 °C/min。图 4.11a、b、c 和 d 分别是反应物糠醛、产物呋喃、烯烃和芳烃的信号强度随温度的变化曲线。随温度的升高，HY 分子筛催化糠醛热解的产物先检测到呋喃，再检测到烯烃和芳烃。温度低于 280 °C 时，从图 4.11a 可以看出糠醛的信号强度较低，从图 4.11b、c 和 d 中可以看出还未检测到产物，而 H $\beta$  催化糠醛在此温度下检测到大量糠醛，表明糠醛主要吸附在 HY 分子筛上，并在分子筛上转化成焦炭。

图 4.11a 中当温度高于 280 °C 时，光电离质谱检测到糠醛的信号强度较弱，是由于糠醛在 HY 分子筛上几乎完全转化了。与 H $\beta$  催化糠醛热解的程序升温曲线对比，发现 HY 催化糠醛热解产物的信号强度显著降低，表明大部分的糠醛转化成积碳，孔道尺寸较大的 HY 分子筛更易积碳<sup>[37]</sup>。随温度的升高积碳量增加，导致 HY 催化剂上的酸性位点逐渐失活，糠醛的转化率则表现出下降趋势，因此糠醛的信号强度随温度的升高而有所增强。分子筛 H $\beta$  和 HY 催化糠醛热解都得到了产物呋喃，且呋喃随温度的变化趋势一样。

图 4.11b 所示，温度高于 280 °C 时，同步辐射光电离质谱开始检测到呋喃

的信号；随温度的升高，呋喃的信号强度先升高再下降，在 500 °C 时达到峰值。呋喃是糠醛脱羰的产物，呋喃可作为中间体进一步转化生成烯烃与芳烃，温度高于 500 °C 时，有利于催化呋喃转化。

图 4.11c 中，同步辐射光电离质谱检测到的烯烃：乙烯 ( $m/z$  28)、丙烯 ( $m/z$  42) 和丁烯 ( $m/z$  56)，这三种烯烃的信号强度随温度的升高而增强，这结果与 H $\beta$  分子筛催化糠醛类似。图 4.11d 中，苯 ( $m/z$  78) 和萘 ( $m/z$  128) 的信号强度随温度的升高而升高，这两种芳烃随温度变化的趋势和 H $\beta$  分子筛催化糠醛一样；随着温度的升高，甲苯 ( $m/z$  92) 和二甲苯 ( $m/z$  106) 的信号强度先升高后下降，这两种芳烃的结果也与 H $\beta$  分子筛催化糠醛类似。

从图 4.11 中可以看出 HY 分子筛催化糠醛的产物变化趋势与和 H $\beta$  分子筛相似。与 H $\beta$  分子筛催化糠醛的产物进行对比，可以看到 HY 分子筛催化糠醛的产物信号强度非常弱且未检测到苯并呋喃和丙炔的生成，可能是由于苯并呋喃和丙炔的生成的量太少或都进一步参与反应转化了。甲苯 ( $m/z$  92) 和二甲苯 ( $m/z$  106) 的信号强度先升高后下降，苯 ( $m/z$  78) 和萘 ( $m/z$  128) 的信号强度随温度的升高而升高，都是芳烃但是变化趋势不一样，产物在不同分子筛上变化趋势不同的原因需要进一步实验来解释。

#### 4.3.5 分子筛催化糠醛热解路径

图 4.1、4.8 和 4.10 分别为固定光电子能量 11 eV 和低压下糠醛的热解、H $\beta$  催化糠醛热解和 HY 催化糠醛热解的质谱图，进行对比之后，可以发现糠醛热解的最低温度为 750 °C，而在 300 °C 下 H $\beta$  分子筛催化糠醛热解就能检测到大量的产物，说明 H $\beta$  和 HY 的存在大幅度降低了糠醛热解的活化能，对糠醛热解具有促进作用，这是由于 H $\beta$  和 HY 分子筛表面和孔道内存在大量酸性位点。

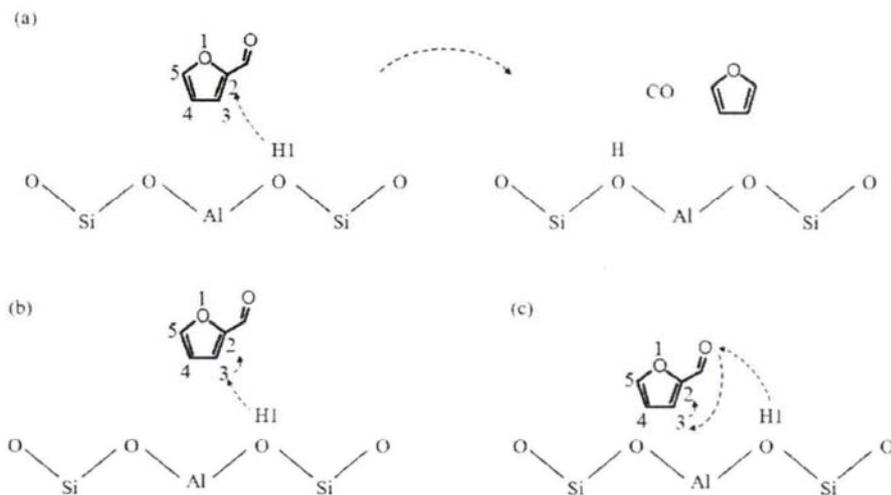


图 4.12 糠醛在分子筛上生成呋喃的路径

从产物分布来看,糠醛热解的产物主要包含呋喃、甲醛、甲烷、烯烃(乙烯、丙二烯、丙烯和1,3-丁二烯)、炔烃(乙炔、丙炔和丁炔)、芳烃(苯)及自由基(甲基和炔丙基)和活泼的中间体(乙烯酮、2-丙炔醛和乙烯基乙烯酮),而H $\beta$ 催化糠醛热解的产物主要包含烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)、芳烃(苯、甲苯、二甲苯和萘)、含氧化合物(呋喃和苯并呋喃)和丙炔,H $\beta$ 的存在改变糠醛热解产物的分布,这是由于H $\beta$ 分子筛特定的孔道结构可以实现产物择形。糠醛热解主要生成呋喃和乙烯基乙烯酮等,这些产物的再次解离产生甲烷、甲醛、苯、烯烃和炔烃等;分子筛催化糠醛热解主要生成呋喃,呋喃在分子筛上继续转化生成苯并呋喃、烯烃和芳烃。在分子筛ZSM-5催化呋喃热解研究中,Cheng等人认为苯并呋喃是由两个呋喃分子在分子筛酸性位点上发生Diels-Alder反应脱水形成的;分子筛上的酸性位点可以催化呋喃和苯并呋喃生成烯烃、芳烃和焦炭;焦炭是作为较大分子的烃类残留在分子筛孔道内和分子筛表面,最终会堵塞孔道,造成催化剂失活<sup>[27]</sup>。HY分子筛催化糠醛热解效应与H $\beta$ 分子筛类似,但是HY催化糠醛的实验中未检测到丙炔和苯并呋喃,是因为分子筛孔道、结构、酸性位点等方面存在差异。

在糠醛热解的研究中,呋喃是糠醛热解的主要产物之一,呋喃的生成主要有三种路径:①通过1,2-氢转移反应后解离生成②通过异构化反应后解离生成③通过氢原子进攻糠醛C2后解离生成。呋喃也是分子筛糠醛热解的主要产物之一,糠醛在分子筛上生成呋喃的路径如图4.12所示<sup>[19]</sup>。图4.12中H1代表分子筛上的质子酸,糠醛吸附在分子筛上后被质子化的方式主要有三种:①糠醛上的C2被质子化(图4.12a)②糠醛上的C3被质子化(图4.12b)③糠醛醛基上的氧原子被质子化(图4.12c)。第一种情况下,糠醛被质子化后形成类似于芳基正离子的中间体,随后中间体发生1,2-氢转移反应,分子筛上的H1从C2转移至糠醛醛基上,而醛基上的氢原子转移至C2位上,再解离形成呋喃和CO。第二种情况下,糠醛上的C3被质子化,形成的中间体发生1,2-氢转移反应,形成C2被质子化的中间体,后续进行的路径与第一种情况下一样。第三种情况下,醛基上的氧原子被质子化后形成的中间体经过氢转移后,形成C3被质子化的中间体,随后的路径与第二种情况一样。糠醛热解和分子筛催化糠醛热解分别是氢原子(H)和质子(H<sup>+</sup>)作用在糠醛C2位上,再解离生成呋喃和CO,且反应能垒都相对较低,分子筛的存在改变糠醛热解的路径,除此之外,糠醛的热解还存在单分子解离路径。

#### 4.4 本章小结

本章通过流动管热解实验及理论计算对糠醛的热分解进行了研究,并利用

同步辐射光电离质谱装置研究了 H $\beta$  和 HY 分子筛催化糠醛的热解。本章的主要内容总结如下：

(1) 利用同步辐射光电离质谱装置直接检测到了糠醛热分解过程中产生的不稳定产物乙烯基乙烯酮和 2-丙炔醛。在 CBS-QB3 水平上对氢原子进攻糠醛的氢原子加成反应和氢原子提取反应的势能面进行了理论计算，还详细阐明了氢原子进攻糠醛的热分解路径。氢原子进攻糠醛生成的主要产物为 CO、乙炔、2-丙炔醛、呋喃、乙烯基乙烯酮等。氢原子进攻糠醛的路径中，能垒较低的是呋喃和乙烯基乙烯酮的生成路径。

(2) 利用同步辐射光电离质谱装置检测到 H $\beta$  和 HY 分子筛催化糠醛的热解产物相似，主要包含烯烃、芳烃和含氧化合物。H $\beta$  和 HY 分子筛催化糠醛热解过程中都检测到含氧化合物呋喃，此外 H $\beta$  分子筛催化糠醛还检测到含氧化合物苯并呋喃。H $\beta$  和 HY 分子筛催化糠醛热解的程序升温实验中，同一物种的信号强度随温度变化趋势相似，生成温度最低的产物是呋喃，呋喃是糠醛在分子筛酸性位点上脱羰形成的。在 H $\beta$  催化糠醛过程中，发现苯并呋喃的生成紧随呋喃之后，苯并呋喃是由两分子呋喃发生 Diels-Alder 反应脱水形成的。烯烃和芳烃的生成温度较高，是来源于呋喃和苯并呋喃在分子筛酸性位点上进一步转化形成的。

(3) 分子筛的存在改变糠醛热解产物的分布，这是由于分子筛特定的孔道结构可以实现产物择形。分子筛催化糠醛热解路径是质子 (H<sup>+</sup>) 作用在糠醛 C2 位上，发生氢转移反应后，再解离生成呋喃和 CO，呋喃再在分子筛上进一步转化成烯烃、芳烃等。糠醛热分解的氢进攻路径主要是氢原子 (H) 作用在糠醛 C2 和 C5 位上，再解离生成呋喃/乙烯基乙烯酮和 CO，除此之外，糠醛热解还有单分子解离路径。

本章进一步完善了糠醛热解机理，不仅对糠醛的利用具有重要的指导意义，而且对探究生物质/生物油的热解及燃烧也具有十分重要的借鉴意义。本章对分子筛催化糠醛的热解过程进行了探讨，对糠醛脱氧制备燃料及高附加值化工产品的研究提供一定的借鉴意义，有利于促进生物质能的开发利用。

## 参考文献

- [1] Wang SR, Dai GX, Yang HP, Luo ZY. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [2] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 38: 68-94.
- [3] Stas M, Kubicka D, Chudoba J, Pospisil M. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Chemicke Listy*, 2015, 109: 499-506.
- [4] Lange JP, Heide E, Buijtenen J, Price R. Furfural a promising platform for lignocellulosic biofuels[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5: 150-166.
- [5] Urness KN. A molecular picture of biofuel decomposition: pyrolysis of furan and select furanics[D]. University of Colorado at Boulder. 2014.
- [6] Zhou XW, Li WJ, Mabon R, Broadbelt LJ. A critical review on hemicellulose pyrolysis[J]. *Energy Technology*, 2017, 5: 52-79.
- [7] Grela MA, Amorebieta VT, Colussi AJ. Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2, 5-dimethylfuran. The stability of the furan ring[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89: 38-41.
- [8] Cheng ZJ, He SR, Xing LL, Wei LX, Li W, Li TY, Chen G. Experimental and kinetic modeling study of 2-methylfuran pyrolysis at low and atmospheric pressures[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 896-903.
- [9] Urness KN, Guan Q, Golan A, Daily JW, Nimlos MR, Stanton JF, Ellison GB. Pyrolysis of furan in a microreactor[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 139: 124305.
- [10] Sendt K, Bacskay GB, Mackie JC. Pyrolysis of furan: AB initio quantum chemical and kinetic modeling studies[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104: 1861-1875.
- [11] Somers KP, Simmie JM, Metcalfe WK, Curran HJ. The pyrolysis of 2-methylfuran: a quantum chemical, statistical rate theory and kinetic modelling study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 5349-5367.
- [12] Patwardhan PR, Brown RC, Shanks BH. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4: 636-643.
- [13] Li ZY, Liu C, Xu XX, Li QB. A theoretical study on the mechanism of xylobiose during pyrolysis process[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2017, 1117: 130-140.
- [14] Hurd CD, Goldsby AR, Osborne EN. Furan reactions. II. furan from furfural[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, 54: 2532-2536.

- [15] Grela MA, Colussi AJ. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of unsaturated aldehydes Benzaldehyde, 2-butenal, and 2-furaldehyde[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90: 434-437.
- [16] Vasiliou AK, Kim JH, Ormond TK, Piech KM, Ellison GB. Biomass pyrolysis: thermal decomposition mechanisms of furfural and benzaldehyde[J]. *Journal of Chemistry Physics*, 2013, 139: 104310.
- [17] Vermeire FH, Carstensen HH, Herbinet O, Battin LF, Marin GB, Van GKM. The thermal decomposition of furfural: molecular chemistry unraveled[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37: 445-452.
- [18] 仇利, 姚宗路, 赵立欣, 李志合, 易维明, 付鹏, 袁超. 生物质热化学转化提质及其催化剂研究进展[J]. *化工学报*, 2020.
- [19] Charoenwiangnuea P, Maihom T, Kongpracha P, Sirijaraensre J, Limtrakul J. Adsorption and decarbonylation of furfural over H-ZSM-5 zeolite: a DFT study[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 105888-105894.
- [20] Fanchiang WL, Lin YC. Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 419: 102-110.
- [21] Zhang HY, Wang Y, Shao SS, Xiao R. An experimental and kinetic modeling study including coke formation for catalytic pyrolysis of furfural[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 173: 258-265.
- [22] Dickerson T, Soria J. Catalytic fast pyrolysis: A Review[J]. *Energies*, 2013, 6: 514-538.
- [23] Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WMAW. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469: 490-511.
- [24] Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood biomass for bio-oil: A critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20: 848-889.
- [25] Grandmaison JL, Chantal PD, Kaliaguine SC. Conversion of furanic compounds over H-ZSM-5 zeolite[J]. *Fuel*, 1990, 69: 1058-1061.
- [26] Horne PA, Williams PT. Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM-5 catalyst[J]. *Renewable Energy*, 1996, 7: 131-144.
- [27] Cheng YT, Huber GW. Chemistry of furan conversion into aromatics and olefins over HZSM-5: a model biomass conversion reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1: 611-628.
- [28] Du SC, Gamliel DP, Giotto MV, Valla JA, Bollas GM. Coke formation of model compounds relevant to pyrolysis bio-oil over ZSM-5[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 513: 67-81.
- [29] Yang HP, Coolman R, Karanjkar P, Wang HY, Dornath P, Huber G. The effects of contact

- time and coking on the catalytic fast pyrolysis of cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 286-297.
- [30] Gou JS, Wang ZP, Li C, Qi XD, Vattipalli V, Huber G, Mountziaris TJ. The effects of ZSM-5 mesoporosity and morphology on the catalytic fast pyrolysis of furan[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 3549-3557.
- [31] Cheng YT, Jae J, Shi J, Huber GW. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 1387-90.
- [32] Cheng YT, Huber GW. Production of targeted aromatics by using Diels–Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14: 3114-3125.
- [33] Gilbert CJ, Espindola JS, Conner WC, Trierweiler JO, Huber GW. The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2497-2500.
- [34] Liu XY, Unal B, Jensen KF. Heterogeneous catalysis with continuous flow microreactors[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2: 2134-2138.
- [35] Foster AJ, Jae J, Cheng YT, Huber GW, Lobo RF. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 423: 154-161.
- [36] Wang KG, Zhang J, Shanks BH, Brown RC. Catalytic conversion of carbohydrate-derived oxygenates over HZSM-5 in a tandem micro-reactor system[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 557-564.
- [37] Jae Jungho, Tompsett GA, Foster AJ, Hammond KD, Lobo RF, Huber GW. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279: 257-268.
- [38] Zhang Y, Cao CC, Li YY, Yuan WH, Yang JZ, Lee YY. Pyrolysis of n-butylbenzene at various pressures: influence of long side-chain structure on alkylbenzene pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 14270-14279.
- [39] Li YM, Wang JL, Chen XM, Cheng ZJ, Xu MG, Yang JZ, Jia LY, Pan Y. Catalytic pyrolysis of xylan over alkali metal salts as revealed by synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 135: 94-100.
- [40] 张言. 丁基苯同分异构体热解实验和动力学模型研究[D]. 中国科学技术大学, 2018.
- [41] 周忠岳. 宽压力层流预混火焰实验平台研制[D]. 中国科学技术大学, 2012.
- [42] 曹创创. 异戊醇热解动力学及戊醇燃料同分异构体效应研究[D]. 中国科学技术大学, 2018.
- [43] Wen W, Yu SS, Zhou CQ, Yang JZ, Pan Y. Formation and fate of formaldehyde in the

- methanol-to-hydrocarbons reaction: an in situ synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 4873-4878.
- [44] Jiao F, Li JJ, Pan XL, Pan Y, Bao XH. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351: 1065-1068.
- [45] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Rega N, Salvador P, Dannenberg JJ, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Laham MA, Peng CY, Nakayakara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzalez C, Head GM, Replogle ES, Pople JA. *Gaussian 03*, revision C, 2nd ed, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2004.
- [46] Cheng ZJ, Tan YY, Wei LX, Xing LL, Yang JZ, Chen GY. Experimental and kinetic modeling studies of furan pyrolysis: Fuel decomposition and aromatic ring formation[J]. *Fuel*, 2017, 206: 239-247.
- [47] Taatjes CA, Osborn DL, Selby TM, Meloni G, Fan HY, Pratt ST. Absolute photoionization cross-section of the methyl radical[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112: 9336-9343.
- [48] Robinson JC, Sveum E, Neumark DM. Determination of absolute photoionization cross sections for vinyl and propargyl radicals[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119: 5311-5314.
- [49] Cool TA, Wang J, Nakajima K, Taatjes CA, McIlroy A. Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, 247: 18-27.
- [50] Yang B, Wang J, Cool TA, Hansen N, Skeen S, Osborn DL. Absolute photoionization cross-sections of some combustion intermediates[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 309: 118-128.
- [51] Opitz J. Photoionization of propynal in the gas phase[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1991, 107: 503-513.
- [52] Holmes JL, Terlouw JK. Structures of  $[C_4H_4O]^+$  ions produced from 2- and 4-pyrone[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101: 4973-4975.
- [53] Smith AR, Meloni G. Absolute photoionization cross sections of furanic fuels: 2-ethylfuran, 2-acetylfuran and furfural[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 50: 1206-1213.
- [54] Cheng ZJ, Niu Q, Wang ZD, Jin HF, Chen GY, Yao MiF, Wei LX. Experimental and kinetic modeling studies of low-pressure premixed laminar 2-methylfuran flames[J]. *Proceedings of the*

Combustion Institute, 2017, 36: 1295-1302.

[55] Zhai YT, Feng BB, Yuan WH, Ao CC, Zhang LD. Experimental and modeling studies of small typical methyl esters pyrolysis: Methyl butanoate and methyl crotonate[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 191: 160-174.

[56] Zhang TC, Zhang LD, Hong X, Qi F, Law CK, Ye TH, Zhao PH, Chen YL. An experimental and theoretical study of toluene pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156: 2071-2083.

[57] Liu CJ, Ye LL, Yuan WH, Yang JZ, Wang YZ, Qi F, Zhou ZY. Investigation on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound at atmospheric pressure[J]. *Fuel*, 2018, 232: 632-638.

[58] Cheng ZJ, Xing LL, Zeng MR, Dong WL, Zhang F, Qi F, Li YY. Experimental and kinetic modeling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis at various pressures[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161: 2496-2511.

[59] Cai JH, Zhang LD, Zhang F, Wang ZD, Cheng ZJ, Yuan WH, Qi F. Experimental and Kinetic Modeling Study of n-Butanol Pyrolysis and Combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 5550-5568.

[60] Wang G, Yuan WH, Li YY, Zhao L, Qi. Experimental and kinetic modeling study of n-pentanol pyrolysis and combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162: 3277-3287.

[61] Grela MA, Amorebieta VT, Colussi AJ. Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. The stability of the furan ring[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89: 38-41.

[62] Vaitheeswaran S, Green SK, Dauenhauer P, Auerbach SM. On the way to biofuels from furan: Discriminating Diels–Alder and Ring-Opening mechanisms[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3: 2012-2019.



## 第5章 呋喃的催化热解研究

### 5.1 引言

一方面，呋喃是木聚糖热解的重要产物和生物油的主要成分之一，是生物质的模型化合物之一。另一方面，从分子筛催化糠醛热解的结果来看，呋喃是分子筛催化糠醛热解的中间体。目前对分子筛催化呋喃热解的研究相对较少。Grandmaison 等人在不同空速比、不同压力、不同温度下，对分子筛 ZSM-5 催化呋喃进行了研究<sup>[1]</sup>。物料与产物质量平衡计算的偏差，表明焦炭中含有大量的含氧化合物。Grandmaison 等人认为含氧化合物是由呋喃在催化剂上开环得到的丁二醛进一步聚合形成的；苯并呋喃作为主要的产物之一，其产率可达到 12%；苯并呋喃可能是呋喃与不饱和中间体二烯通过 Diels-Alder 环化加成反应形成的<sup>[1]</sup>。近年来，Huber 等人研究了不同温度、不同分压、不同空速比下，ZSM-5 催化呋喃的转化，并对呋喃在分子筛上的转化路径进行了详细的研究，建立了较为完善的反应路径<sup>[2-9]</sup>。此外，Huber 等人还进行了改性后的 ZSM-5（改变孔道、晶粒尺寸等）对呋喃催化转化的影响。但在分子水平上，呋喃在分子筛上实时在线的研究几乎没有<sup>[8]</sup>。本论文利用同步辐射光电离质谱对分子筛催化呋喃热解进行实时在线的分析。

在同步辐射光电离质谱研究分子筛催化呋喃的实验结果中发现，低温下分子筛催化呋喃只脱附出产物苯并呋喃。苯并呋喃也称为香豆酮、氧茛、 $\beta$ -苯并呋喃，是一个杂环芳香有机化合物，是许多天然有机物和合成药物的重要骨架，在医药、化工和材料等方面有着广泛的应用<sup>[10]</sup>。比较常用的合成苯并呋喃的方法有以下四类，（1）邻乙酰苯氧乙酸或其酯在碱的作用下脱羧；（2）邻羟基苯酮在酸性条件下脱水；（3）苯氧烷基酮在酸性条件下脱水；（4）邻甲酰苯氧乙酸与乙酸酐或乙酸在加热条件下反应。常用制备苯并呋喃的方法仍存在以下缺点：（1）所需原料种类多且价格昂贵；（2）制备步骤多且操作繁琐；（3）反应时间长，流程复杂耗时；（4）产物分离困难，耗费大<sup>[10-12]</sup>。近来，周颖和陈华进提出了一种新的制备苯并呋喃的方法，在水杨醛与硝基甲烷混合后，加入硅胶负载的亚硫酸氢钠，在 60-80 °C 下反应 4-6 h，即得苯并呋喃<sup>[12]</sup>。但是该方法仍存在原料种类多、价格贵、反应耗时长、产物分离成本高等缺点。因此，本领域需要一种低成本、简单高效且高选择性地制备苯并呋喃的方法，尤其是该方法应具有有机副产物少甚至没有有机副产物、通过简单处理即可获得所需的苯并呋喃产物等特点。

本论文中利用同步辐射光电离质谱对反应物呋喃和产物在分子筛 HZSM-5、H $\beta$  和 HY 上随温度的变化进行实时在线的研究,对分子筛催化糠醛和生物油/生物质的脱氧研究具有重要意义。实验中发现呋喃可在温和条件下,通过一步法制备苯并呋喃产物,同时反应中不产生难以分离的其他有机副产物尤其是芳族有机副产物,即由呋喃转化为目标产物苯并呋喃的选择性达到 100%。因此,本论文还利用商用固定床结合 Bruker 450GC-300MS 装置对分子筛催化呋喃的实验条件进行了优化,显著提高了苯并呋喃的产率。

## 5.2 实验材料与方法

### 5.2.1 样品准备

实验中所用到的呋喃是由南京特种气体有限公司制备的摩尔分数为 0.5% 的混合气(0.5%呋喃和 99.5%氩气)。实验所用的空气购买于南京特种气体有限公司,纯度为 99.999%。

实验中所用分子筛均为南开大学催化剂厂生产,包含 H $\beta$ 、HY 和 HZSM-5 三种分子筛。H $\beta$ 、HY 和 HZSM-5 分子筛的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别为 25、5 和 27,比表面积分别为 640、650 和 365 m<sup>2</sup>/g。实验时使用 40-60 目的分子筛。实验时催化剂由分析天平称取,误差为  $\pm 0.1$  mg。

### 5.2.2 原位催化光电离质谱分析实验

原位催化光电离质谱由催化反应器、电离室和反射式飞行时间质谱仪组成<sup>[13-15]</sup>。实验前在反应器中装入 100 mg 的分子筛,随后分子筛在 500 °C 和 60 sccm 的空气氛围下活化 2 h。然后反应炉自然冷却至 50 °C,并用氩气吹扫 15 min。实验时,呋喃混合气的流量为 30 sccm,催化反应炉的温度以 5 °C/min 的升温速率,从 50 °C 升到 700 °C。反应室的压力由机械泵和蝶阀控制在 2 Torr。呋喃混合气进入石英反应管,与分子筛接触发生催化反应,产物由石英喷嘴取样后进入电离室,被真空紫外光电离形成分子离子,分子离子进入飞行时间质谱,经过处理后形成质谱图。从开始升温,同步辐射光电离质谱就开始连续记录分子筛催化呋喃热解产物谱图,每累积 100 s 记录一张谱图。

### 5.2.3 商用固定床与 GC/MS 联用装置分析实验

商用固定床装置与 Bruker 450GC-300MS 联用对低温下分子筛催化呋喃转

化成苯并呋喃进行了研究<sup>[16-18]</sup>。实验前 40-60 目的分子筛装入石英管中，石英管再安装到管式炉上，石英管的两端与传输线用 O 型氟橡胶圈密封。石英管中通入 60 sccm 的空气，反应炉的温度从室温升至 500 °C，升温速率为 20 °C/min，并在 500 °C 下维持 2 h，以除去催化剂上的有机杂质和水分。反应炉自然冷却到反应温度后通入 60 sccm 的氩气吹扫 10 min。随后通入呋喃混合气（0.5%呋喃和 99.5%氩气）和氩气，单独通入的氩气作为稀释气体用于改变呋喃的摩尔分数。呋喃通过传输线进入石英反应管，与催化剂反应后，产物经过传输线由 GC/MS 进行检测分析。利用 GC/MS 对产物进行定性分析，GC 对产物进行定量分析。利用商用固定床与 GC/MS 联用装置研究了反应温度、呋喃摩尔分数、催化剂的质量和反应时间对苯并呋喃产率的影响。GC/MS 优化后的反应条件在第 2 章中已详细介绍。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 H $\beta$ 催化呋喃热解

#### 5.3.1.1 H $\beta$ 催化呋喃热解产物鉴定

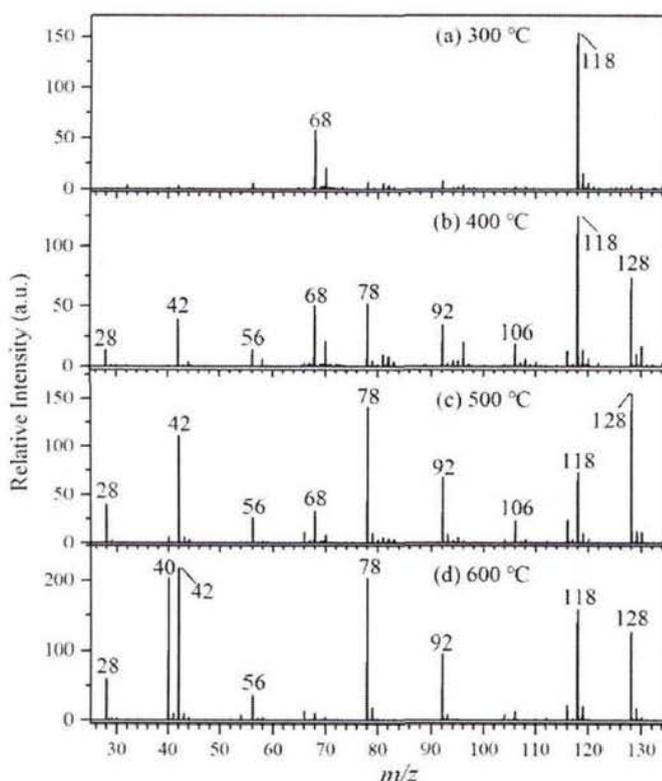


图 5.1 在 11 eV 和不同温度下 H $\beta$  分子筛催化呋喃热解产物质谱图( $m/z$  68 的信号强度为原信号的 1/100)

图 5.1 所示为 11 eV 和不同温度下 H $\beta$  分子筛催化呋喃热解的质谱图, 实验时反应室的压力为 2 Torr。根据精确的  $m/z$  和相关研究结果, 对产物进行归属, 并列在表 5.1<sup>[3,5-8,19-23]</sup>。从表 5.1 可知, H $\beta$  催化呋喃热解的产物峰可以分为以下三类: 烯烃 ( $m/z$  28、40、56)、芳烃 ( $m/z$  78、92、106、128) 和含氧化合物类 ( $m/z$  118)。

图 5.1a 所示, 300 °C 时 H $\beta$  分子筛催化呋喃的主要产物是苯并呋喃, 其次还检测到甲基呋喃。苯并呋喃的生成路径被广泛地认为是两分子呋喃在分子筛上发生 Diels-Alder 反应脱水生成的。此外, 苯并呋喃还是分子筛催化呋喃的中间体, 是最终产物乙烯、苯、甲苯和焦炭等的前驱体<sup>[3,24]</sup>。图 5.1a、b、c 和 d 显示随着温度的升高,  $m/z$  40、42 和 78 所占的比重越高, 各产物随温度的详细变化趋势如图 5.2 所示。

表 5.1 H $\beta$  分子筛催化呋喃热解产物归属

$m/z$	分子式	产物名称
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	乙烯
40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	丙炔
		丙二烯
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	丙烯
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	丁烯
68	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	呋喃
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	苯
82	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	甲基呋喃
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	甲苯
94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	苯酚
106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	二甲苯
118	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	苯并呋喃
128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	萘

### 5.3.1.2 H $\beta$ 催化呋喃程序升温谱图分析

图 5.2 是反应物呋喃及产物随温度的变化曲线。图 5.2a 是呋喃随温度的变化趋势, 与 H $\beta$  分子筛催化糠醛热解中反应物糠醛的变化趋势类似。在程序升温过程中, 光电离质谱检测到呋喃的信号强度先增强后减弱, 220 °C 时呋喃信号强度最强。呋喃随温度的变化趋势大致分为三个阶段: ①温度低于 120 °C 时,

未检测到反应物呔喃的信号，是由于呔喃都吸附在 H $\beta$  分子筛上；②反应温度从 120 °C 升到 220 °C，呔喃信号强度一直在增强。此趋势形成的原因主要是：呔喃一开始主要吸附在分子筛上，而呔喃的进样量是稳定的，随着呔喃在分子筛上的累积，分子筛上吸附的呔喃量趋于饱和，导致后续进样的呔喃很难吸附在分子筛上，分子筛吸附呔喃的量减少使得同步辐射光电离质谱检测到更多的呔喃；此外温度的升高，也会减少呔喃在分子筛上的吸附量，提高呔喃的信号强度。在此温度段内，H $\beta$  分子筛催化呔喃的产物只检测到苯并呔喃。通过呔喃和苯并呔喃信号强度的对比，可以看出参与催化反应的呔喃量极少，在此温度段内分子筛的催化活性较弱。③高于 220 °C 时，呔喃的信号强度随温度升高呈下降趋势并逐渐趋于零，说明呔喃的转化率逐步提高，温度升至 700 °C 时，呔喃的转化率趋于 100%。催化反应温度高于 500 °C，呔喃的变化曲线出现陡降的趋势，与呔喃转化成丙炔有关，丙炔的形成温度约在 500 °C。丙炔的生成，加剧了呔喃的消耗。

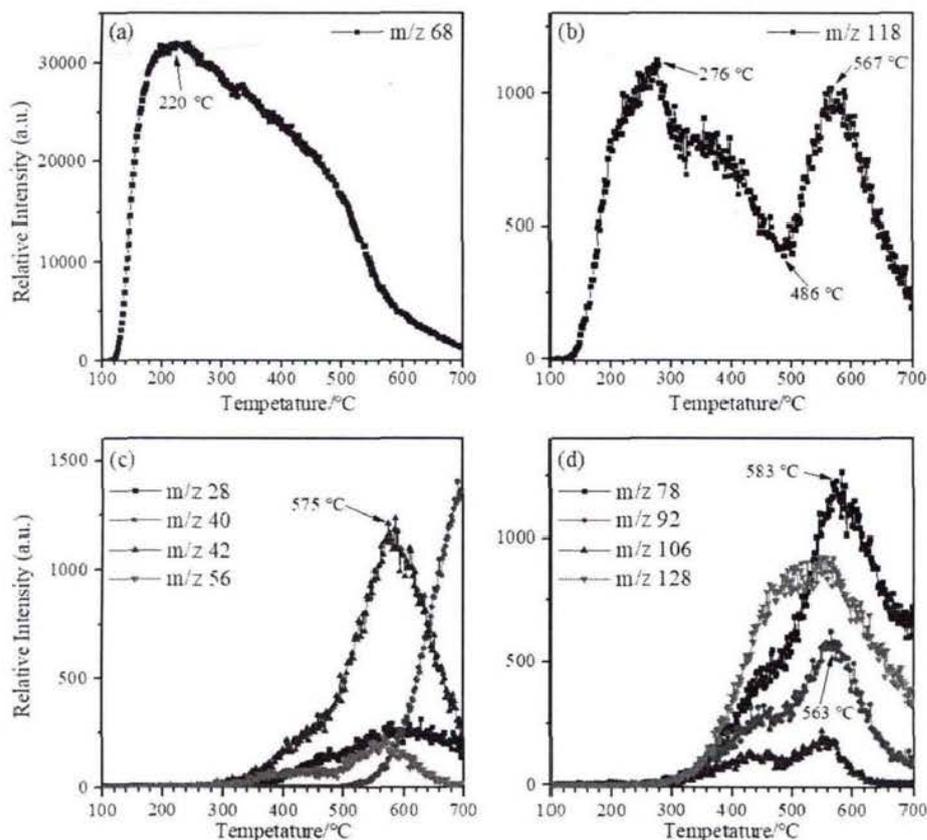


图 5.2 在 11 eV 下 H $\beta$  催化呔喃热解产物随温度变化谱 ( $m/z$  40 的信号为原信号的 1/3)

图 5.2b 是苯并呔喃 ( $m/z$  118) 随温度的变化曲线，有显著的双峰特征。苯并呔喃的生成过程分为两个阶段：第一阶段苯并呔喃最大生成速率对应的温度为 276 °C。纵观图 5.2，温度低于 276 °C 时，光电离质谱只检测到产物苯并呔

喃的生成,说明呔喃在分子筛酸性位点上转化成苯并呔喃的能垒比其它产物低。从图 5.2 可以看出,温度在 100-276 °C 时呔喃主要发生 Diels-Alder 反应生成苯并呔喃,催化效率在升温过程中逐渐升高。温度高于 276 °C 时,苯并呔喃作为中间产物在分子筛上进一步发生转化生成烯烃和芳烃。苯并呔喃第二阶段最大生成速率的温度是 567 °C,此峰值温度与大多数产物的峰值温度接近,此特征峰出现的原因可能与高温下苯并呔喃在分子筛上发生逆向 Diels-Alder 反应生成呔喃有关<sup>[3]</sup>。温度低于 276 °C 时,苯并呔喃在气相产物中的选择性为 100%。

图 5.2c 是产物烯烃和丙炔的信号强度随温度的变化曲线。乙烯 ( $m/z$  28)、丙烯 ( $m/z$  42) 和丁烯 ( $m/z$  56) 的产生在 280 °C 左右,这三种烯烃的信号强度随温度的升高而增强,在 575 °C 附近达到峰值。中间产物苯并呔喃是转化成烯烃的来源之一<sup>[3]</sup>。丙炔在 500 °C 才开始形成,并且丙炔的信号强度随温度的升高一直在增强,这是由于呔喃在高温下更易发生脱羰反应生成丙炔,丙炔和丙二烯可以互相转化。在没有催化剂存在的情况下,呔喃热解生成丙炔的温度在 900 °C, H $\beta$  的存在,降低了呔喃脱碳的活化能。Cheng 等人认为丙炔是烯烃形成的主要来源<sup>[3]</sup>,而本实验结果显示在丙炔生成之前,大量烯烃已生成。Cheng 等人对 600 °C 下分子筛催化苯并呔喃热解的产物进行了定量分析,产物中芳烃、烯烃、呔喃和焦炭所占比重分别为 61.3%、0.86%、1.99%和 24.98%,因此丙炔和苯并呔喃不是烯烃形成的主要来源。

产物芳烃的信号强度随温度的变化曲线如图 5.2d 所示,随温度的升高,苯 ( $m/z$  78)、甲苯 ( $m/z$  92)、二甲苯 ( $m/z$  106) 和萘 ( $m/z$  128) 的信号强度先升高后下降。苯的生成速率最快时,反应温度为 583 °C;而甲苯、二甲苯和萘的信号强度达到峰值时的温度相近,为 563 °C。Cheng 等人研究了分子筛 ZSM-5 催化呔喃热解转化,提出苯并呔喃是呔喃转化过程的中间体,是形成芳烃的重要来源<sup>[3]</sup>。

### 5.3.2 HY 催化呔喃热解

#### 5.3.2.1 HY 催化呔喃热解产物鉴定

如图 5.3 所示为不同温度下 HY 分子筛催化呔喃转化的质谱图,实验的光电离能量和反应室压力分别为 11 eV 和 2 Torr。由图 5.3 可以看出, HY 分子筛催化呔喃热解的产物峰主要是  $m/z$  28、42、56、78、82、92、94、106、118 和 128,进一步分析后发现产物峰的分布和归属与 H $\beta$  分子筛催化呔喃一样,具体的产物物种列表如表 5.1 所示。

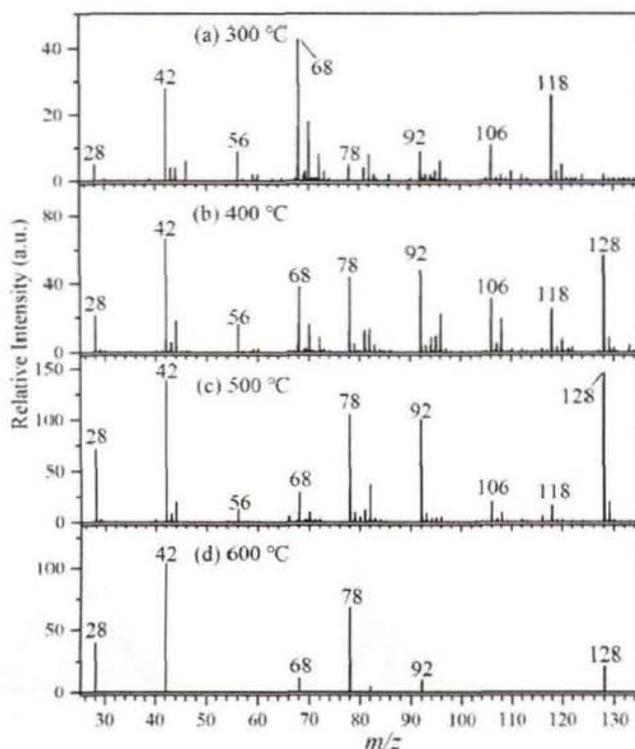


图 5.3 在 11 eV 和不同温度下 HY 催化咪喃热解产物质谱图 ( $m/z$  68 的信号强度为原信号的 1/100)

### 5.3.2.2 HY 催化咪喃程序升温谱图分析

HY 分子筛催化咪喃热解的产物信号强度随温度的变化曲线如图 5.4 所示。图 5.4a、c 和 d 分别对应咪喃、产物烯烃和芳烃的信号强度随温度的变化曲线。如图 5.4a 所示，随温度的升高，咪喃的信号强度先升高后下降；温度在 100 °C 时就检测到咪喃的信号，咪喃的峰值温度在 284 °C。烯烃 ( $m/z$  28、 $m/z$  42 和  $m/z$  56) 和芳烃 ( $m/z$  78、 $m/z$  92、 $m/z$  106 和  $m/z$  128) 的信号强度随温度的升高先升高后下降，且只有一个峰值。温度在 460 °C 时检测到  $m/z$  40 的信号， $m/z$  40 的形成是咪喃脱羧形成的；反应温度越高，越有利于  $m/z$  40 的生成。与 H $\beta$  对比，HY 催化咪喃转化中  $m/z$  40 的形成并未加剧咪喃的消耗，是因为其产量太低，对咪喃变化趋势影响极小。咪喃、产物烯烃、丙炔和芳烃随温度的变化趋势与 H $\beta$  分子筛催化咪喃一致，不同之处在于产物生成温度和峰值对应的温度不一样，这是由于 HY 和 H $\beta$  作为分子筛具有相似的催化择形效应，但在孔道和酸性方面存在差异引起的。

图 5.4b 是苯并咪喃随温度变化的曲线，其生成曲线只有一个特征峰，140 °C 开始检测到苯并咪喃，达到峰值时的温度为 350 °C。而 H $\beta$  分子筛催化咪喃转化中苯并咪喃的生成是双峰，差异主要源于 HY 和 H $\beta$  分子筛在孔道和结构的差异。纵观整个图 5.4，可以发现在 140-240 °C 温度范围内 HY 分子筛催化咪喃转化中苯并咪喃的选择性高达 100%。

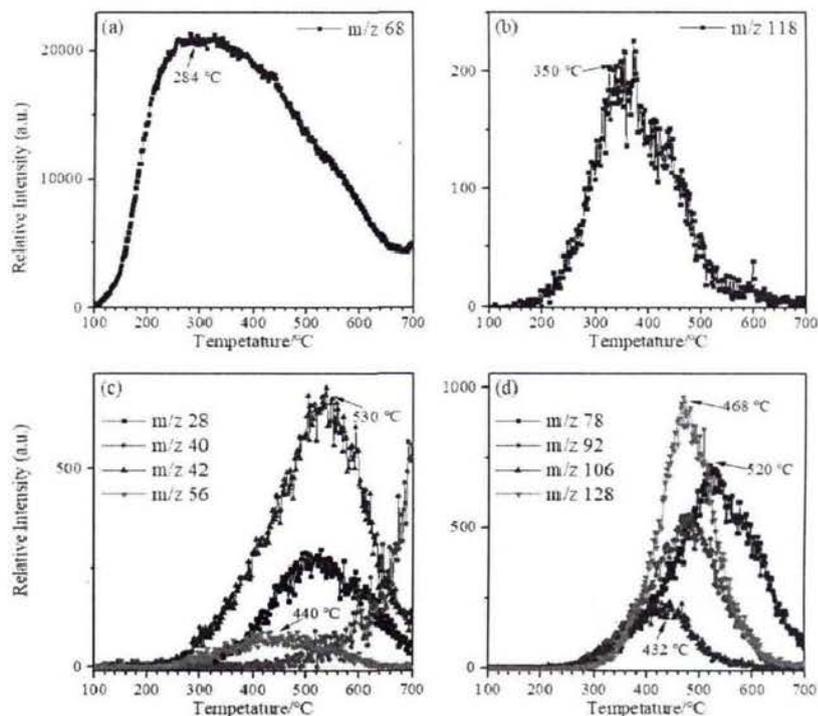


图 5.4 在 11 eV 下 HY 催化呋喃热解产物随温度变化谱 ( $m/z$  40 的信号强度放大 3 倍)

### 5.3.3 HZSM-5 催化呋喃热解

#### 5.3.3.1 HZSM-5 催化呋喃热解产物鉴定

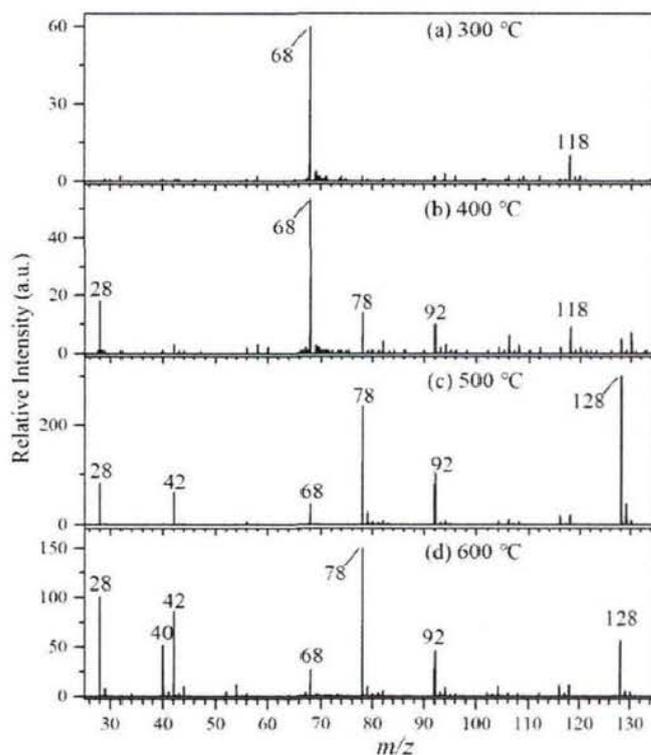


图 5.5 在 11 eV 和不同温度下 HZSM-5 催化呋喃热解产物质谱图 ( $m/z$  68 的信号强度为原信号的 1/100)

图 5.5 为不同温度下 HZSM-5 分子筛催化呋喃的质谱图。从图 5.5 可以看出, HZSM-5 分子筛催化呋喃的产物物种与 H $\beta$  和 HY 分子筛一样, 产物峰主要是  $m/z$  28、40、42、56、78、82、92、94、118 和 128, 主要由乙烯、丙烯、丁烯、苯、甲苯、二甲苯、萘和苯并呋喃等组成。

### 5.3.3.2 HZSM-5 催化呋喃程序升温谱图分析

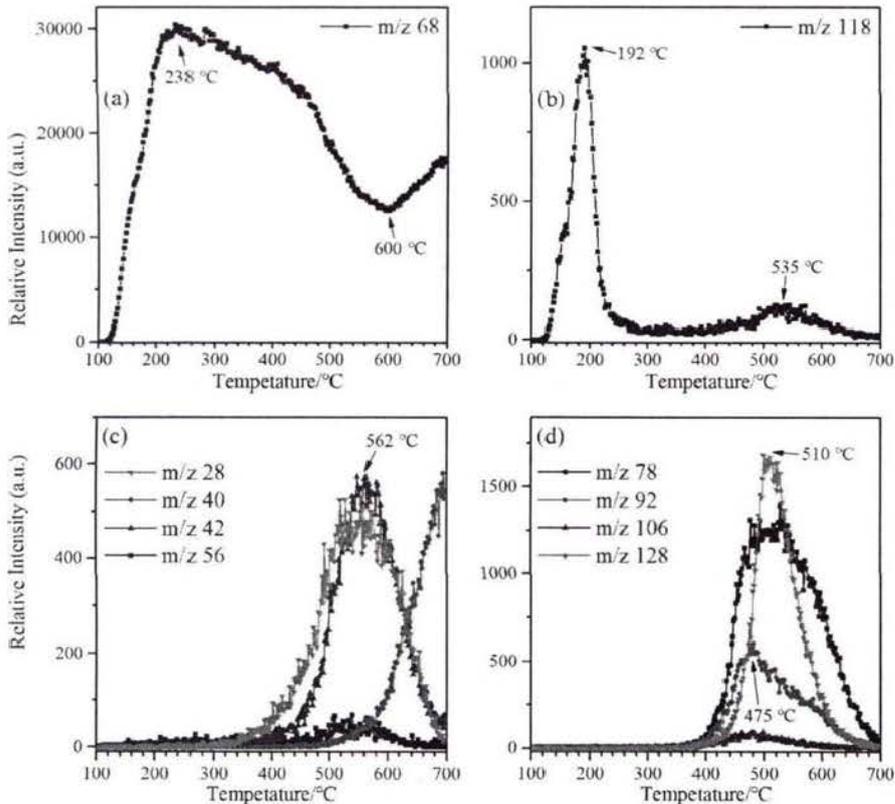


图 5.6 在 11 eV 下 HZSM-5 催化呋喃热解产物随温度变化谱 ( $m/z$  40 的信号强度为原信号的 1/2)

图 5.6 是 HZSM-5 分子筛催化呋喃热解产物信号强度随温度变化谱, 从图中可以看出烯烃、丙炔和芳烃的变化趋势与 H $\beta$  和 HY 分子筛催化呋喃类似, 但是不同分子筛催化剂下, 相同产物的出现温度及峰值温度有差别。呋喃和苯并呋喃随温度的变化曲线如图 5.6a 和 b 所示, 其变化趋势与 H $\beta$  和 HY 分子筛催化呋喃差异较大。在 100-600 °C 范围内, 呋喃的信号强度随温度升高先上升后下降, 此温度范围内的变化趋势与 H $\beta$  和 HY 分子筛结果类似; 但是温度在 600-700 °C 范围内, 呋喃的信号强度则会出现回升, 是由于焦炭堵塞催化剂孔道, 引起催化剂失活, 导致呋喃的转化率下降。苯并呋喃的生成曲线是双峰, 说明苯并呋喃的产生分为两个阶段, 第一个阶段是在 120-280 °C, 峰值温度为 192 °C, 在此阶段光电离质谱只检测到产物苯并呋喃; 第二个阶段是在 400-700 °C, 峰值温度为 535 °C, 此阶段的峰值温度与产物烯烃和芳烃的峰值

温度接近, 此特征峰形成的原因可能是苯并呋喃在分子筛上在高温时发生逆 Diels-Alder 反应生成呋喃, 降低了苯并呋喃的消耗<sup>[3]</sup>。实验中所用的 HZSM-5、H $\beta$  和 HY 分子筛, 孔径、孔道和酸性上存在差异, 导致不同分子筛催化下反应物分布和产物变化趋势存在差异, 而这三种分子筛相似的择形和催化效应使得反应物和产物的变化又有相似之处<sup>[25]</sup>。

### 5.3.4 分子筛催化呋喃热解路径

光电离质谱检测到分子筛催化呋喃热解的产物主要有烯烃(乙烯、丙烯等)、芳烃(苯、甲苯、萘等)、丙炔和苯并呋喃, 分子筛催化呋喃转化的路径如图 5.7 所示<sup>[3,7,21,22,24-26]</sup>。

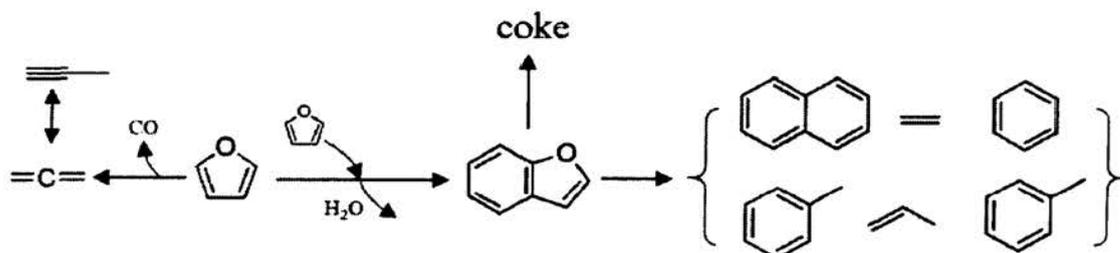


图 5.7 分子筛催化呋喃热解反应路径图

呋喃发生 Diels-Alder 反应脱水生成苯并呋喃。苯并呋喃是重要的中间产物, 是芳烃的重要来源, 是烯烃的来源之一。呋喃和苯并呋喃的多聚反应及苯并呋喃转化生成的多环芳烃是焦炭形成的重要来源。焦炭堵塞孔道, 是造成催化剂失活的重要原因。呋喃在分子筛的 B 酸位上才能发生脱羧反应, 进而生成丙炔, 丙炔和丙二烯之间可以互相转化。

### 5.3.5 低温下分子筛催化呋喃制备苯并呋喃

#### 5.3.5.1 分子筛催化呋喃热解产物的鉴定

图 5.8 所示为 200 °C、常压下 H $\beta$  分子筛催化呋喃产物的 GC/MS 离子流图, 可以观察到图中一共两个峰, 通过与 NIST11 标准谱图进行对比, 判定出第一个峰是反应物呋喃 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, *m/z* 68) 的峰, 第二个峰是产物苯并呋喃 (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, *m/z* 118) 的峰。此图进一步确定了低温下 H $\beta$  分子筛催化呋喃的产物只有苯并呋喃。此外, 对 200 °C、常压下 HZSM-5 和 HY 分子筛催化呋喃的产物进行了进一步确定, 峰形与图 5.8 一样, 这三种分子筛下都只检测到产物苯并呋喃。

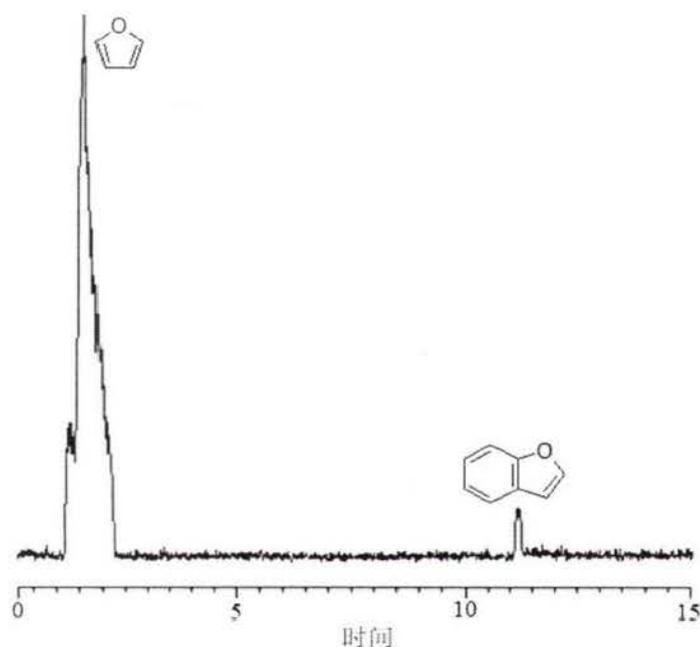


图 5.8 200 °C 常压下 H $\beta$  催化呋喃热解的 GC/MS 离子流图

### 5.3.5.2 优化苯并呋喃收率

同步辐射光电离质谱研究分子筛催化呋喃热解, 结果显示一定温度下, 分子筛催化呋喃可以定向转化为苯并呋喃, 苯并呋喃的选择性高达 100%。工业生产苯并呋喃的方法都是液相反应, 且制备苯并呋喃时所用原料昂贵、反应时间长、操作繁琐及副产物较多<sup>[10-12]</sup>。而分子筛催化呋喃热解制备苯并呋喃的实验中, 原料相对便宜、所需反应时间较短、操作简便、副产物少且副产物 (H<sub>2</sub>O) 易与苯并呋喃分离, 因此分子筛催化呋喃转化实验为工业化生产苯并呋喃提供了一种可能的方法。通过优化反应温度、呋喃流速、呋喃摩尔分数、催化剂的质量和催化剂种类来提高苯并呋喃的收率, 产物通过 Brucker 450GC-300MS 来完成定量检测。

进料中呋喃摩尔分数的改变是通过用氩气稀释呋喃混合气来实现的。苯并呋喃收率的公式如下: 苯并呋喃的收率 = (苯并呋喃摩尔分数 × 苯并呋喃碳数) / (反应前呋喃摩尔分数 × 呋喃碳数)。

#### (1) 优化反应温度

从 H $\beta$ 、HY 和 HZSM-5 三种分子筛催化呋喃的程序升温谱中可以看出, 在只生成苯并呋喃的温度区间内, H $\beta$  和 HZSM-5 催化呋喃下的苯并呋喃信号强度较高; 且在烯烃、芳烃等产物出现之前, 苯并呋喃的信号强度出现峰值。苯并呋喃信号强度的峰值对应的温度是 H $\beta$  和 HZSM-5 催化呋喃生产苯并呋喃的最适宜温度。HZSM-5 较适合催化呋喃生产苯并呋喃的温度为 192 °C, H $\beta$  较适合

催化呋喃生产苯并呋喃的温度为 276 °C。为了方便对同一条件下 H $\beta$  和 HZSM-5 生产苯并呋喃的产率进行对比, 选择 200 °C 开始优化 H $\beta$  和 HZSM-5 分子筛催化呋喃生产苯并呋喃的收率, 此外还对 HY 分子筛催化呋喃生产苯并呋喃的实验条件优化。由于商用固定床与 Bruker 450GC-300MS 联用的实验是在固定温度下进行的, 主要对产物苯并呋喃进收率的定量分析, 此实验与同步辐射光电离质谱的程序升温实验条件有所区别, 因此对 H $\beta$  和 HZSM-5 分子筛催化呋喃重新进行反应温度的优化。

表 5.2 不同温度下 H $\beta$  催化呋喃转化为苯并呋喃的收率

催化剂种类	反应温度 (°C)	催化剂用量 (g)	呋喃摩尔分数 (%)	呋喃进料空速比 (h <sup>-1</sup> )	流量 (sccm)	反应时间 (min)	苯并呋喃收率 (%)
H $\beta$	200	0.2	0.5	0.125	30	60	2.44
						90	2.59
H $\beta$	140	0.2	0.5	0.125	30	10	0.87
						30	0.72
						60	3.42
						90	8.08
H $\beta$	100	0.2	0.5	0.125	30	10	1.17
						30	0.79
						60	1.02
						90	1.62
H $\beta$	80	0.2	0.5	0.125	30	10	0.79
						30	0.79
						60	0.79
						90	0.87

在商用固定床石英管中放入 200 mg 的分子筛催化剂, 呋喃混合气 (呋喃的摩尔分数 0.5%) 的进样流速为 30 sccm, 以反应温度为变量, 不同的反应时间下 H $\beta$  催化呋喃转化为苯并呋喃的收率如表 5.2 所示。从表 5.2 可以看出, 当反应温度为 200 °C 时, 反应至 60 min 才检测到苯并呋喃, 此时苯并呋喃的收率为 2.44%, 反应至 90 min 时收率达 2.59%; 反应温度降至 140、100 和 80 °C 时, 反应 10 min 就检测到苯并呋喃, 随着反应时间的延长, 苯并呋喃的收率不断增加。当反应温度为 140 °C 时, 苯并呋喃收率增长最快, 反应 90 min 时收率高达 8.08%。由此推测反应温度低时催化反应活性不高导致苯并呋喃收率低, 温度过高导致苯并呋喃转化成焦炭。由表 5.2 可知, 反应温度为 140 °C 时, 苯并呋喃的收率较高。

## (2) 优化呋喃进料空速比

质量空速比是单位时间内通过单位质量催化剂的原料的质量。降低进料的空速比即增加反应物与催化剂的接触时间, 可以提高反应效率。通过优化呋喃

流速、呋喃摩尔分数、催化剂的使用量以改变进料空速比，提高苯并呋喃收率，结果如表 5.3 所示。以表 5.2 优化后的反应条件为对照组，降低呋喃进样流速和呋喃摩尔分数以降低呋喃进样的空速比，结果显示呋喃流速从 30 sccm 下降至 3 sccm，延长了苯并呋喃生成的时间，降低了苯并呋喃的收率，不利于苯并呋喃的生成；呋喃摩尔分数从 0.5% 下降至 0.05% 时，虽延长了苯并呋喃生成的时间，但苯并呋喃的收率得到显著提高。

为了进一步降低呋喃进样的空速比，在呋喃摩尔分数下降至 0.05% 的基础上，催化剂的量增加至 1g，进一步提高苯并呋喃的收率，但检测到苯并呋喃的时间延长至 24 h，是由于催化剂床层太高导致生成的苯并呋喃转化成焦炭，催化剂床层从上至下逐渐积碳引起部分催化剂失活后，苯并呋喃的转化率逐渐降低，因此检测到苯并呋喃的时间延长。因此，在呋喃的摩尔分数为 0.05%，呋喃的流速为 30 sccm，反应温度为 140 °C 下，需要进一步优化催化剂的用量。表 5.3 中催化剂的用量的优化区间为 50-200 mg，结果显示催化剂为 100 mg 时，产率收率最高，可达到 25.19%，且反应 150 min 时就检测到苯并呋喃。在最优条件下，苯并呋喃随时间的变化曲线如图 5.9 所示。

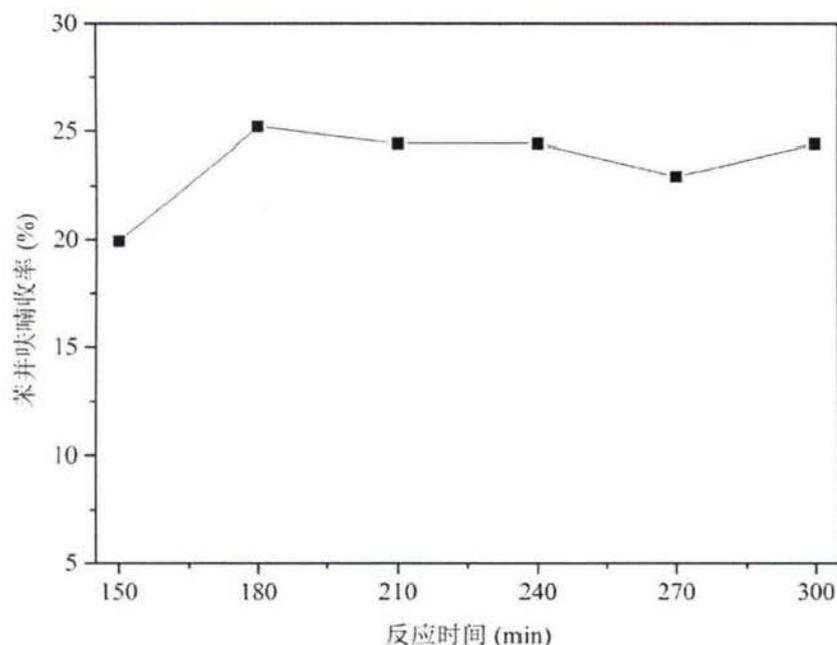


图 5.9 H $\beta$  催化呋喃热解实验中苯并呋喃收率随时间变化图

在 H $\beta$  催化呋喃热解实验中，生产苯并呋喃的最优反应条件是呋喃的摩尔分数 0.05%、呋喃流速 30 sccm、催化热解温度 140 °C 和催化剂 100 mg，苯并呋喃收率随时间变化曲线如图 5.9 所示。从图 5.9 可知，反应 150 min 开始检测到苯并呋喃的生成，随着反应的进行，苯并呋喃的收率稳定在 25% 附近。在此条件下，H $\beta$  催化呋喃转化苯并呋喃的催化活性较稳定，且催化剂不易失活。

表 5.3 不同空速比下 H $\beta$  催化呋喃转化为苯并呋喃的收率

催化剂种类	反应温度 (°C)	催化剂用量 (g)	呋喃摩尔分数 (%)	呋喃进料空速比 (h <sup>-1</sup> )	流量 (sccm)	反应时间 (min)	苯并呋喃收率 (%)
H $\beta$	140	0.2	0.5	0.125	30	10	0.87
						30	0.72
						60	3.42
						90	8.08
H $\beta$	140	0.2	0.5	0.013	3	360	0.79
						390	1.24
						420	2.29
						450	2.44
						480	2.52
						510	2.82
H $\beta$	140	0.2	0.05	0.013	30	240	9.41
						270	14.67
						300	19.18
						330	19.18
						360	19.93
						390	21.44
H $\beta$	140	1	0.05	0.003	30	1440	13.17
						1470	18.43
						1500	17.68
						1530	19.18
						1560	17.68
						1590	20.68
H $\beta$	140	0.15	0.05	0.017	30	180	7.91
						210	14.67
						240	17.68
						270	17.68
						300	17.68
						330	19.18
H $\beta$	140	0.1	0.05	0.025	30	150	19.93
						180	25.19
						210	24.44
						240	24.44
						270	22.94
						300	24.44
H $\beta$	140	0.05	0.05	0.050	30	60	10.91
						90	17.68
						120	21.44
						150	20.68
						180	19.18
						210	18.43

## (3) 改变催化剂种类

表 5.4 不同分子筛催化呋喃转化成苯并呋喃的收率

催化剂种类	反应温度 (°C)	催化剂用量 (g)	呋喃的摩尔分数 (%)	呋喃进料空速 (h <sup>-1</sup> )	流量 (sccm)	反应时间 (min)	苯并呋喃收率 (%)
HY	200	0.2	0.5	0.125	30	10	0.00
						30	0.00
						60	0.00
						90	0.94
HZSM-5	200	0.2	0.5	0.125	30	10	0.00
						30	0.00
						60	1.09
						90	0.87
HZSM-5	140	0.2	0.5	0.125	30	10	0.00
						30	0.00
						60	4.70
HZSM-5	100	0.2	0.5	0.125	30	10	1.62
						30	0.79
						60	3.12
HZSM-5	80	0.2	0.5	0.125	30	10	0.94
						30	0.79
						60	1.84
HZSM-5	140	0.2	0.05	0.013	30	210	8.66
						240	19.93
						270	25.19
						300	15.42
HZSM-5	140	0.1	0.05	0.025	30	60	8.66
						90	18.43
						120	27.45
						150	20.68
						180	13.92
						210	9.41

同步辐射光电离质谱的实验结果显示 HY 和 HZSM-5 分子筛在一定温度下都只检测到苯并呋喃, 因此对这两种分子筛催化呋喃制备苯并呋喃的条件都进行了优化。表 5.4 为不同种类的分子筛催化呋喃制备苯并呋喃的实验结果, 通过优化实验条件进一步提高苯并呋喃的收率。HY 分子筛催化呋喃转化的实验中, 温度低于 200 °C 未检测到苯并呋喃, 所以在表中未列出来; 200 °C 时检测到苯并呋喃的生成, 但苯并呋喃的收率较低, 说明 HY 催化呋喃的活性较弱。表 5.4 中在常压、呋喃摩尔分数 0.5%、呋喃流速 30 sccm 和 HZSM-5 分子筛的质量为 200 mg 下, 优化反应温度, 结果显示 140 °C 下苯并呋喃收率最高。

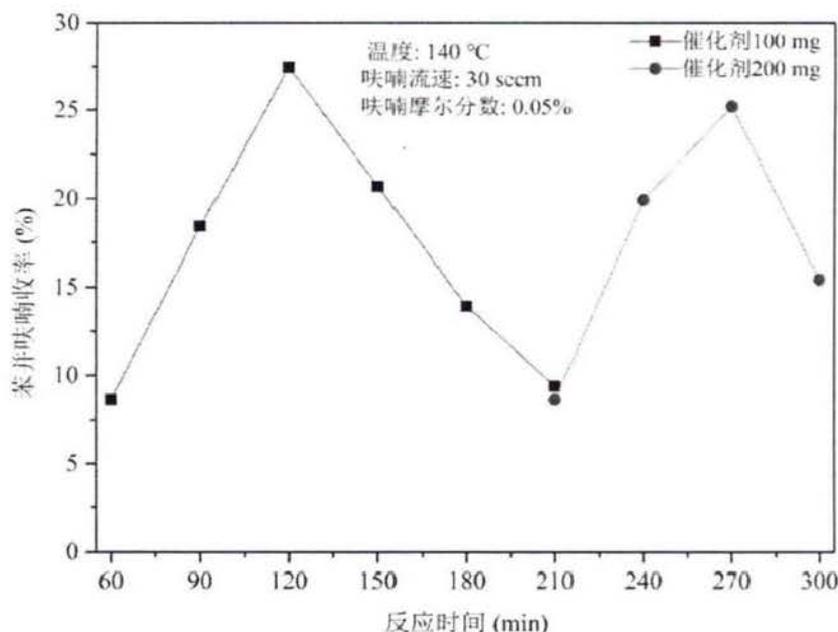


图 5.10 HZSM-5 催化呋喃热解实验中苯并呋喃收率随时间变化图

表 5.3 中呋喃摩尔分数和催化剂使用量的改变可以提高苯并呋喃收率，将此方法应用到 HZSM-5 催化呋喃转化的实验。表 5.4 所示，反应温度 140 °C、呋喃流速 30 sccm，呋喃摩尔分数从 0.5% 下降至 0.05%，苯并呋喃的收率明显提高，苯并呋喃收率随时间的变化曲线如图 5.10 所示。催化剂用量 100 mg 时，苯并呋喃的生成曲线趋势与 200 mg 类似，但是催化剂用量 100 mg 时苯并呋喃生成的时间较短且收率较高，如图 5.10 所示，是由于催化剂用量较大，导致催化剂床层过高不利于苯并呋喃的脱附，还导致反应空速比过小，促进苯并呋喃进一步转化为焦炭。HZSM-5 催化呋喃转化成苯并呋喃的产率很快到达峰值，催化剂失活快、寿命短，是因为 HZSM-5 的孔道比 H $\beta$  小，更易积碳引起催化剂失活。与以往分子筛催化呋喃的研究对比<sup>[1,3]</sup>，本实验分子筛的寿命相对较长，主要是是因为本实验的反应温度和反应物浓度较低。综合表 5.2-5.4 可知，H $\beta$  分子筛下，苯并呋喃收率较高且催化剂寿命长。因此，H $\beta$  分子筛更适合催化呋喃制备苯并呋喃。

## 5.4 本章小结

本章采用了同步辐射光电离质谱和商用固定床与 GC/MS 联用装置共同研究了 H $\beta$ 、HY 和 HZSM-5 分子筛催化呋喃的转化。本章的主要结论如下：

(1) 同步辐射光电离质谱实时在线研究了 H $\beta$ 、HY 和 HZSM-5 分子筛催化呋喃转化的产物在程序升温过程中的变化，鉴定了分子筛催化呋喃的产物主

要是乙烯、丙烯、丁烯、丙炔、苯、甲苯、二甲苯、萘和苯并呔喃。不同分子筛下相同产物（除苯并呔喃）程序升温曲线类似，是由分子筛相似的催化择形效应引起的。在温度较低时，产物只检测到苯并呔喃，苯并呔喃是由两分子呔喃发生 Diels-Alder 反应脱水生成。烯烃和芳烃的生成温度高于苯并呔喃的生成温度，烯烃和芳烃主要来源于苯并呔喃在分子筛上的进一步转化。丙炔的生成温度最高，由呔喃在分子筛上脱 CO 产生。

(2) 利用商用固定床与 Brucker 450GC-300MS 联用装置对低温下不同分子筛催化呔喃转化成苯并呔喃的收率进行分析，并通过优化反应温度、催化剂种类和进料空速比等以提高苯并呔喃收率，进料空速比的优化是通过改变反应物摩尔分数、反应物流量及催化剂质量实现的。结果显示常压 140 °C、呔喃摩尔分数 0.05%、呔喃流速 30 sccm 和催化剂的质量为 100 mg 下，H $\beta$  分子筛催化呔喃制备苯并呔喃的收率高且催化剂的寿命较长。

本文进一步完善了分子筛催化呔喃转化的产物动态研究，对定向调控呔喃转化有一定的指导意义，且提供了一种工业化生产苯并呔喃的方法。

## 参考文献

- [1] Grandmaison JL, Chantal PD, Kaliaguine SC. Conversion of furanic compounds over H-ZSM-5 zeolite[J]. *Fuel*, 1990, 69: 1058-1061.
- [2] Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106: 4044-4098.
- [3] Cheng YT, Huber GW. Chemistry of furan conversion into aromatics and olefins over HZSM-5: a model biomass conversion reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1: 611-628.
- [4] Carlson TR, Cheng YT, Jae J, Huber GW. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 145-161.
- [5] Cheng YT, Jae J, Shi J, Huber GW. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 1387-90.
- [6] Cheng YT, Huber GW. Production of targeted aromatics by using Diels–Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14: 3114-3125.
- [7] Gilbert CJ, Espindola JS, Conner WC, Trierweiler JO, Huber GW. The Effect of Water on Furan Conversion over ZSM-5[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2497-2500.
- [8] Foster AJ, Jae J, Cheng YT, Huber GW, Lobo RF. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 423: 154-161.
- [9] Jae J, Tompsett GA, Foster AJ, Auerbach SM, Lobo RF, Huber GW. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279: 257-268.
- [10] 阎王旬. 苯并呋喃的生产过程和工艺改进[J]. *辽宁化工*, 1998, 27: 245-246.
- [11] 贾庆山, 马海兵. 一种苯并呋喃的制备工艺[P]. 201510744827.8
- [12] 周颖, 陈华进. 一种新的苯并呋喃环的合成方法[P]. 201810528273.1
- [13] Wen W, Yu SS, Zhou CQ, Yang JZ, Pan Y. Formation and fate of formaldehyde in the methanol-to-hydrocarbons reaction: an in situ synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 4873-4878.
- [14] You R, Huang WX. Photoionization mass spectrometry for online detection of reactive and unstable gas-phase intermediates in heterogeneous catalytic reactions[J]. *Chemcatchem*, 2020, 12: 675-688.
- [15] Jiao F, Li JJ, Pan XL, Pan Y, Bao XH. Selective conversion of syngas to light olefins[J].

Science, 2016, 351: 1065-1068.

[16] Wang Y, Huang Q, Zhou ZY, Yang JZ, Qi F, Pan Y. Online study on the pyrolysis of polypropylene over the HZSM-5 zeolite with photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2015, 29: 1090-1098.

[17] 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.

[18] Zhai YT, Feng BB, Yuan WH, Ao CC, Zhang LD. Experimental and modeling studies of small typical methyl esters pyrolysis: Methyl butanoate and methyl crotonate[J]. Combustion and Flame, 2018, 191: 160-174.

[19] Du SC, Gamliel DP, Giotto MV, Valla JA, Bollas GM. Coke formation of model compounds relevant to pyrolysis bio-oil over ZSM-5[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 513: 67-81.

[20] Zhang B, Zhong ZP, Xie QL, Chen P, Ruan R. Reducing coke formation in the catalytic fast pyrolysis of bio-derived furan with surface modified HZSM-5 catalysts[J]. RSC Advances, 2015, 5: 56286-56292.

[21] Gou JS, Wang ZP, Li C, Qi XD, Cheng YT, Huber G, Mountziaris TJ. The effects of ZSM-5 mesoporosity and morphology on the catalytic fast pyrolysis of furan[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 3549-3557.

[22] Espindola JS, Gilbert CJ, Perez LOW, Trierweiler JO, Huber GW. Conversion of furan over gallium and zinc promoted ZSM-5: The effect of metal and acid sites[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 201: 106319.

[23] Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WMAW. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 469: 490-511.

[24] Vaitheeswaran S, Green SK, Dauenhauer P, Auerbach SM. On the way to biofuels from furan: Discriminating Diels–Alder and Ring-Opening mechanisms[J]. ACS Catalysis, 2013, 3: 2012-2019.

[25] Shao SS, Zhang HY, Xiao R, Li XH, Cai YX. Catalytic conversion of biomass derivatives by in situ DRIFTS: Evolution of coke[J]. Journal of Analytical And Applied Pyrolysis, 2017, 127: 258-268.

[26] Williams CL, Chang CC, Nikbin N, Lobo RF, Fan W, Dauenhauer PJ. Cycloaddition of Biomass-Derived Furans for Catalytic Production of Renewable p-Xylene. ACS Catalysis, 2012, 2: 935-939.



## 第6章 结论与展望

本论文首先介绍了开发生物质能的必要性及提高生物质能利用率的重要性。生物质热解技术可以高效地将生物质能转化为燃料和化工产品,有利于缓解全球所面临的化石能源枯竭和环境污染的问题。热解过程中加入催化剂,可以改变热解产品品质并实现产物的定向调控。由于生物质的复杂性,选择使用模型化合物,有利于研究催化热解机理,进而改造催化剂,调控催化过程,最终应用于实际生物质的催化生产。本论文主要利用同步辐射光电离质谱进行了碱金属盐催化木聚糖、分子筛催化糠醛和分子筛催化呋喃的研究。论文的主要结论如下:

(1) 关于碱金属盐催化木聚糖热解的研究:木聚糖热解产物丰富,主要包含醇类、醛类、酮类、糖类、呋喃类和烃类。碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  明显降低了木聚糖热解的起始温度和峰值温度。此外,碱金属盐的加入会增加焦炭的产量,降低挥发物的产量。碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的加入改变了热解产物分布。碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  主要是抑制糠醛 ( $m/z$  96) 和 4-羟基-5,6-二氢-吡喃-2-酮 ( $m/z$  114) 的生成,促进低分子量的产物如甲醇 ( $m/z$  32)、1-羟基-2-丙酮 ( $m/z$  74) 等的生成。利用 PCA 方法对相同含量碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  催化木聚糖热解产物的分布进行区别,显示  $m/z$  96 和 114 为纯木聚糖热解的标志性产物; $m/z$  32、43、57、58 和 86 为 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -xylan 的代表性产物;20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -xylan 的主要代表产物为  $m/z$  60 和 74。碱金属盐  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /xylan 的比值小于 5% 时,碱金属盐量的改变,对产物分布影响较大, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量越高,催化效果越好,越抑制  $m/z$  96 和 114 物种的形成,而低分子量的产物变化趋势与  $m/z$  96 和 114 物种相反。碱金属离子  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  抑制不稳定中间体 ( $m/z$  132) 发生脱水反应生成  $m/z$  96 和 114,却促进中间体发生脱碳和碳碳键的断裂等反应生成较低分子量的产物。

(2) 关于糠醛热解和分子筛催化糠醛热解的研究:利用同步辐射光电离质谱研究了在 30 Torr、1023-1273 K 的条件下,糠醛在流管反应器中的热分解反应。同步辐射光电离质谱准确鉴定出糠醛的热解产物主要包含烯烃、炔烃、芳烃、自由基、烯酮、呋喃等 20 多种热解产物,其中包括寿命较短的自由基、不稳定的中间体、稳定的含氧化合物和碳氢化合物等。乙烯基乙烯酮 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ ) 被证明是一个可以被直接检测到的重要初级产物。为了更深入地了解糠醛的热解过程,通过 CBS//M06-2X/ccpVTZ 的理论计算方法,研究了糠醛热分解过程中可能出现的氢原子加成和氢原子提取路径。除单分子

解离路径外,加氢后开环也可生成呋喃和乙烯基乙烯酮。本论文的研究对糠醛热转化系统的合理设计和进一步的潜在应用提供了指导。

同步辐射光电离质谱检测到糠醛在 H $\beta$  和 HY 分子筛上脱氧转化成烯烃、芳烃和呋喃,此外, H $\beta$  分子筛催化糠醛的产物中还检测到苯并呋喃。分子筛的存在改变了糠醛热解的产物分布和反应路径。在 H $\beta$  分子筛催化糠醛的程序升温谱图中,产物中先检测到呋喃,随后检测到苯并呋喃,最后检测到烯烃和芳烃;这表明糠醛在 H $\beta$  分子筛上先脱羰生成呋喃,随后呋喃发生 Diels-Alder 反应生成苯并呋喃,呋喃和苯并呋喃在分子筛酸性位点上进一步转化成烯烃和芳烃。HY 分子筛催化糠醛的产物出现顺序和 H $\beta$  分子筛类似,但是 HY 分子筛催化糠醛的产物中未检测到苯并呋喃,是由于这两种分子筛在孔道结构和酸性方面存在差异引起的。

(3) 关于分子筛催化呋喃热解的研究:同步辐射光电离质谱研究分子筛 HZSM-5、H $\beta$  和 HY 催化呋喃转化为烯烃(乙烯、丙烯和丁烯等)、芳烃(苯、甲苯、二甲苯和萘等)、丙炔和含氧化合物(苯并呋喃等)。在程序升温过程中,同步辐射光电离质谱检测到产物出现的先后顺序依次是苯并呋喃、烯烃和芳烃、丙炔。温度低于 300 °C 时只检测到苯并呋喃,低温下主要是呋喃在分子筛上发生 Diels-Alder 反应生成苯并呋喃。本文还通过优化反应温度、进料空速比等以提高苯并呋喃的收率。常压 140 °C、呋喃摩尔分数 0.05%、呋喃流速 30 sccm 和催化剂的质量为 100 mg 的实验条件下,催化呋喃制备苯并呋喃收率较高且 H $\beta$  分子筛寿命较长。

本论文的创新点:

(1) 利用同步辐射光电离质谱可以实时在线分析产物的特点,研究了碱金属盐 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 催化木聚糖热解产物随温度和随时间的变化曲线,结合 PCA 和 MCR-ALS 分别分析出两种碱金属盐催化木聚糖产物分布的区别和碱金属盐含量对木聚糖热解产物分布的影响,为进一步研究碱金属盐催化半纤维素和生物质热解提供实验和理论参考。

(2) 利用同步辐射光电离质谱和超声分子束取样技术,鉴定出糠醛热分解产生的自由基、不稳定中间体和同分异构体等,结合理论计算分析了氢原子进攻糠醛的反应路径。此外,同步辐射光电离质谱原位在线研究了分子筛催化糠醛和呋喃的热解产物随温度的变化曲线,并据此推断出糠醛和呋喃在分子筛上的转化路径。

(3) 利用商用固定床与 GC/MS 联用装置研究低温下 H $\beta$ 、HZSM-5 和 HY 分子筛催化呋喃转化,可以获得高选择性和高收率的苯并呋喃,为工业化制备苯并呋喃提供一种方法。

研究展望:

虽然本论文在碱金属盐催化木聚糖、分子筛催化糠醛和分子筛催化呋喃的研究方面取得了一些重要的进展,但由于时间的限制和本人能力的不足,在实验和计算方面仍有很多后续工作可以开展,下一步计划开展的工作如下:

(1) 利用光电离质谱结合理论计算研究碱金属盐催化半纤维素的热解,并应用到碱金属盐催化生物质的热解研究,探讨碱金属盐对具体生物质热解转化的影响。

(2) 利用光电离质谱和 GC/MS 对分子筛催化呋喃的中间体和产物进行定量分析,考察反应前后催化剂的比表面积、孔体积、酸性和积碳等的变化,分析分子筛催化失活机理和完善分子筛催化呋喃转化的路径。

(3) 由于苯并呋喃是分子筛催化呋喃的重要反应中间体,利用光电离质谱和 GC/MS 对分子筛催化苯并呋喃的中间体和产物做进一步分析,考察反应前后催化剂的比表面积、孔体积、酸性和积碳等的变化,探讨苯并呋喃在分子筛上的转化路径及对分子筛失活的影响,进一步完善分子筛催化呋喃转化的路径。

(4) 根据完善的分子筛催化呋喃转化的路径,进行催化剂的改进或设计,达到调控反应的目的,并指导实际的生产过程。



## 附 录

## 过渡态的分子结构

## TS1

C	-1.60157100	-0.89945900	-0.02867400
C	-1.98278100	0.41064200	-0.13201800
C	-0.79101700	1.16869200	-0.06427800
C	0.24438800	0.26208500	0.11758000
O	-0.26131500	-1.00971600	0.08830800
H	-2.15112900	-1.82626400	-0.02875000
H	-2.99055200	0.77615600	-0.24597700
H	-0.68766600	2.24152300	-0.10914100
C	1.69594700	0.45187100	-0.03118200
H	1.98834700	1.52184700	0.00717900
O	2.49887100	-0.43279000	-0.19151600
H	0.55075900	0.46379700	2.03378100

## TS2

C	-1.47475800	-0.67049000	-0.41268000
C	-1.42737900	0.72482700	-0.49360300
C	-0.49681600	1.22133700	0.41164300
C	0.39392500	0.21971100	0.90781200
O	-0.60435400	-1.28203200	0.32119600
H	-2.26733100	-1.27855000	-0.84596100
H	-2.15973500	1.31142400	-1.02956400
H	-0.56942800	2.20371800	0.86305400
C	1.57979600	-0.27401500	0.11775400
H	2.09753700	-1.13179600	0.59249500
O	1.96468000	0.20779400	-0.91492900
H	0.56773600	0.16089000	1.98428600

## TS3

C	2.44627900	0.04539300	-0.01335100
C	1.24191900	0.62953700	-0.14125000
C	0.02474300	-0.11800900	0.00155100
C	-1.21757900	0.41213200	-0.06793100
O	3.40543900	-0.59770800	-0.06217400
H	2.76181100	1.32700000	1.49541100
H	1.23195900	1.70003100	-0.29952700

H	0.11893600	-1.18810400	0.17299300
C	-2.40164200	-0.43243300	0.06567000
H	-2.18335500	-1.51162300	0.23325500
O	-3.54385700	-0.02976300	0.00691800
H	-1.38432000	1.47274000	-0.22820900
<b>TS4</b>			
C	-1.20298500	-0.95710100	-0.15094400
C	-1.35298500	0.16564900	-0.91259800
C	-0.69667800	1.21217300	-0.21597000
C	-0.10285300	0.62192600	0.90283100
O	-0.51803400	-0.68543000	0.98955200
H	-1.51673400	-1.97918500	-0.27845900
H	-1.86405300	0.22812300	-1.85991300
H	-0.61795000	2.24835400	-0.50414000
C	1.77992800	0.32826800	0.00736300
H	2.15219300	1.31627100	-0.36180100
O	1.90430500	-0.70253200	-0.56637000
H	0.20981600	1.06464600	1.83477300
<b>TS5</b>			
C	-1.56271000	-0.95342100	0.01625200
C	-1.97579500	0.33415900	-0.11307700
C	-0.78299400	1.13100700	-0.10670000
C	0.27219800	0.23465700	-0.04057800
O	-0.21060500	-1.03554700	0.06968300
H	-2.08983700	-1.89066200	0.08385200
H	-2.99425600	0.68134500	-0.17228700
H	-0.69851300	2.17872800	-0.34851100
C	1.70846500	0.45886400	-0.05336900
H	1.97474200	1.53372100	-0.13219400
O	2.55195500	-0.40772600	0.01077000
H	-0.87792100	1.81146000	1.71034400
<b>TS6</b>			
C	1.56466300	-0.92640600	0.00249900
C	2.17195300	0.11551500	0.52301800
C	0.44690600	1.49334700	-0.24595500
C	-0.31045000	0.35903000	-0.23489300
O	0.25876200	-0.85767800	-0.46243700
H	1.94354600	-1.94020400	-0.07494300

H	3.15972700	0.33474900	0.88950300
H	0.02848700	2.40680300	0.16265200
C	-1.72048400	0.34061300	0.18090300
H	-2.11338600	1.34849500	0.43152400
O	-2.41463900	-0.64866600	0.22738200
H	1.31311000	1.60831600	-0.88173100

## TS7

C	-1.52625700	-0.94317300	-0.06926300
C	-1.94942000	0.37451700	-0.05737100
C	-0.73666000	1.14831700	-0.10335500
C	0.29748600	0.26144900	-0.03378200
O	-0.18195300	-1.02316000	-0.00196800
H	-2.05791000	-1.87989500	-0.06234700
H	-2.47381000	0.69390000	1.64570200
H	-0.65230200	2.22308700	-0.13592400
C	1.73937800	0.48380500	0.00083800
H	2.00775200	1.56055600	-0.03639800
O	2.57812600	-0.38430300	0.06228800
H	-2.94027000	0.71255800	-0.31599600

## TS8

C	-1.76316500	-0.72524500	-0.26199200
C	-1.87378600	0.75056900	-0.03576400
C	-0.41079100	1.16064400	0.13565700
C	0.45783500	0.18149200	0.19712700
O	-0.71141400	-1.26994000	0.16489400
H	-2.41537600	-1.27460200	-0.94570900
H	-2.42850400	1.00542300	0.87970000
H	-0.14041000	2.20340100	0.25568100
C	1.82631700	-0.23793500	0.29593300
H	2.02798400	-0.97377700	1.09720200
O	2.70216300	0.14584000	-0.46628200
H	-2.38814700	1.25520100	-0.86154200

## TS9

C	-2.25111300	-0.60542400	-0.20169100
C	-1.31833600	-0.47466600	0.89581000
C	0.08723700	1.00792500	-0.08774600
C	1.24999800	0.64316800	0.01646800
O	-3.09992700	0.23663800	-0.46151300

H	-2.14203600	-1.51232900	-0.82714600
H	-0.64424400	-1.28925300	1.12991200
H	-0.74607900	1.61609900	-0.36706600
C	2.56750500	0.10791800	0.22666100
H	3.07604500	0.48533500	1.13349000
O	3.09854100	-0.68835700	-0.51902200
H	-1.54434200	0.24037800	1.67807600

**TS10**

C	-1.56539100	-0.89193200	-0.15252800
C	-2.29595300	0.19027200	0.24104200
C	-0.45846500	1.41955100	-0.17585100
C	0.33273000	0.36332900	-0.05334300
O	-0.21774700	-0.91559400	0.01263300
H	-1.93057800	-1.70416300	-0.76939700
H	-2.08388500	0.72231100	1.15912600
H	-0.23567500	2.47437700	-0.22869000
C	1.81453900	0.38567600	-0.03034600
H	2.23608200	1.40161200	-0.16859900
O	2.51254000	-0.58337600	0.13317800
H	-3.30904300	0.29624100	-0.13277700

**TS11**

C	-1.42943900	-0.44295200	-0.12846800
C	-2.75154500	-0.12050000	-0.20978200
C	0.99235800	1.96227500	-0.21774700
C	0.97204100	0.73270500	-0.00894000
O	-0.62819600	0.17046900	0.69703400
H	-1.01868300	-1.27165600	-0.70878000
H	-3.14417900	0.71408500	0.35816100
H	0.58672700	2.94951600	-0.24156500
C	1.81814200	-0.46335700	-0.10346400
H	2.87307700	-0.21463300	-0.32425800
O	1.44431000	-1.60224500	0.01695000
H	-3.43519200	-0.73212500	-0.78502800

**TS12**

C	1.79563700	-0.18124300	-0.28559400
C	1.60832100	-1.05859500	0.68704400
C	-0.94553400	1.70023400	0.72788900
C	-0.17873900	1.04479400	0.02950000
O	0.94900900	0.86828000	-0.63081800

H	2.64898500	-0.16150600	-0.94850400
H	-1.82350400	2.00905800	1.24298500
C	-1.48185700	-0.54257700	-0.61276600
H	-2.16246500	-0.05497900	-1.34932900
O	-1.76603300	-1.45476600	0.08195400
H	2.35649100	-1.82189200	0.85156900
H	0.72972200	-1.05447200	1.31775300

**TS13**

C	-1.57623500	-0.82872900	-0.12010400
C	-1.92524800	0.50271600	-0.06813700
C	-0.70795300	1.21788200	0.01946500
C	0.30038600	0.28334100	-0.01268300
O	-0.23161100	-0.96888200	-0.12078900
H	-2.14307400	-1.72377700	-0.31289000
H	-2.92789500	0.89853400	-0.06780000
H	-0.57792700	2.28607800	0.09736200
C	1.74700300	0.44527900	0.04551600
H	2.05536300	1.50891600	0.12755200
O	2.55440200	-0.45502500	0.00859300
H	-2.01651400	-1.30144100	1.86900000

**TS14**

C	-2.05614900	-0.75781200	0.06258200
C	-1.91988100	0.63958300	-0.10398900
C	-0.64364500	1.13837000	0.09167200
C	0.32469700	0.10556600	0.06367900
O	-0.06972100	-1.10531200	-0.03378200
H	-2.70767900	-1.32756100	-0.59713700
H	-2.70896300	1.23633900	-0.55070100
H	-0.37927100	2.18750500	0.08265800
C	1.78090500	0.43815500	0.04174600
H	1.98821400	1.52093900	0.18028900
O	2.66755800	-0.36719700	-0.10088300
H	-1.89056700	-1.22032900	1.02807400

**TS15**

C	3.06957200	0.19297500	-0.20580600
C	1.89337100	-0.32504400	-0.01381600
C	0.64412800	-0.76543800	-0.03898900
C	-0.51702900	0.15278900	0.02625200
O	-0.45386400	1.35511800	0.13006900

H	3.39079700	0.42695500	-1.21705000
H	2.12707300	-0.82653100	2.00036100
H	0.45242400	-1.83431900	-0.08289800
C	-1.89405300	-0.55311000	-0.05972700
H	-1.86446500	-1.66409400	-0.12074900
O	-2.92562400	0.05474800	-0.05914400
H	3.75413900	0.40602600	0.60546000
<b>TS16</b>			
C	-1.70604900	-0.81997400	-0.00007200
C	-1.97779200	0.51117500	-0.00001800
C	-0.71468800	1.15987500	0.00008500
C	0.21955400	0.16865000	0.00007800
O	-0.38418000	-1.04726100	-0.00002200
H	-2.33465600	-1.69316100	-0.00011300
H	-2.95266500	0.96449600	-0.00004400
H	-0.50700200	2.21642000	0.00016500
C	1.66518800	0.26662800	0.00009500
H	2.00273000	1.49401500	0.00055300
O	2.46926800	-0.60715800	-0.00003500
H	2.19361000	2.53546500	-0.00111000
<b>TS17</b>			
C	-1.55623000	-1.01334200	0.00000900
C	-1.99384800	0.28280500	-0.00004100
C	-0.80391000	1.04549600	-0.00004200
C	0.27027900	0.20316500	-0.00000700
O	-0.20695300	-1.08850200	0.00004000
H	-2.07605900	-1.95786600	0.00004800
H	-3.01581400	0.62452400	-0.00002900
H	-0.71629200	2.65738200	0.00013400
C	1.70676600	0.44161800	-0.00002600
H	1.96195600	1.52113400	-0.00007000
O	2.55553700	-0.42026300	0.00000500
H	-0.68080700	3.46650300	0.00020100
<b>TS18</b>			
C	1.45851700	-1.00644400	-0.00001900
C	1.87951700	0.28431800	-0.00004200
C	0.74295800	1.12358000	-0.00003900
C	-0.32945300	0.26262900	-0.00000700
O	0.09997200	-1.03665800	0.00000900
H	1.95753900	-1.96022900	-0.00002800
H	3.43100000	0.74260800	0.00001800

---

H	0.70083900	2.20136200	-0.00003300
C	-1.76230300	0.53400800	0.00001000
H	-1.99527000	1.61949800	0.00000400
O	-2.62966300	-0.30842000	0.00002600
H	4.20799900	0.96883800	0.00035000
<b>TS19</b>			
C	-1.58955700	0.65801800	0.00000000
C	-1.87455400	-0.67635800	0.00000100
C	-0.59240200	-1.30232700	0.00000100
C	0.34956000	-0.30421000	0.00000000
O	-0.29036800	0.92287500	0.00000000
H	-2.53526800	1.94103500	0.00000000
H	-2.84686900	-1.13874200	0.00000100
H	-0.38749400	-2.36244000	0.00000100
C	1.80246400	-0.35269300	0.00000000
H	2.18751600	-1.39525400	0.00000000
O	2.54218200	0.60398700	-0.00000100
H	-3.00546500	2.60592700	0.00000000



## 致 谢

时光匆匆流去，在科大五年的硕博学习时光进入了尾声，期间领略了科大四季的风光，并不断地成长。回首这五年间的成长，离不开老师的培养、家人的支持、同学和朋友的鼓励，在此表达我的感激之情。

首先衷心感谢我的博导，张国斌教授。感谢张老师给我提供在科大读博的机会，让我有幸继续前行在科研的道路上。张老师为人和善、博闻多识、工作上兢兢业业、对学生指导有方，常在一线与学生进行科研交流，给予尽心的指导，是学生的良师益友，由衷地感谢张老师的指导和帮助。

由衷地感谢我的指导恩师，潘洋教授。从选择课题、设计实验、实施实验、分析实验数据、撰写文章、撰写毕业论文及制作 PPT，潘老师都给予悉心的指导。潘老师平时工作繁忙，但仍然会及时掌握学生的科研动态，并给予详尽的指导。潘老师学识渊博、思维活跃、逻辑严谨，工作上更是兢兢业业、一丝不苟，传授知识的同时还注重培养学生的综合能力和人格品质，是一位值得称赞的导师。在此向张老师和潘老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意！祝恩师们工作顺利、身体健康、阖家欢乐、桃李满天下。

其次，感谢组里的杨玖重工程师对我在实验上的指导和帮助。杨老师博学多才、经验丰富，针对实验中出现的问题，一眼就可以看出问题所在，并引导学生深入理解问题出现的原因，直至解决问题。杨老师对待工作认真负责且充满热爱，常在线站工作到深夜才回家。线站稳定有序的运行离不开杨老师的贡献。感谢张李东老师在理论计算方面对我悉心的指导，张李东在理论计算领域造诣很深，且平易近人。感谢合肥工业大学的贾良元老师对我在碱金属盐催化木聚糖体系方面的指导，贾老师刚回国，事情很多，但仍抽出时间不遗余力地指导我实验方案实施和文章撰写，还在 GCMS 的管理和维修方面给予很多帮助。感谢课题组王占东老师、张凤老师、许鸣皋老师、王勤老师、杨蒙老师和徐幸花老师对我在科研上的帮助。

感谢带我入门的文武师兄，感谢已经毕业的刘成园师兄、朱亚楠师姐、王轶尊师兄、陈夏敏师兄、孟庆慧师姐、李天宇师兄和李伟师姐等对我的帮助，感谢赵婉同学、张言同学、曹创创同学、戚可可师妹、余圣圣师弟、吴刘天师弟、翟翌童师弟、敖成成师妹、冯蓓蓓师妹、王欢欢师妹、王静兰师妹、武晓晴师妹和陈维晔师弟等的帮助。感谢班主任范乐老师和学籍工作管理的邱友凤老师给予的关心和帮助，感谢同步辐射实验室 2015 级硕士班和 2017 级博士班的全体同学。

## 致 谢

---

感谢家人一直以来对我的照顾和支持，感谢我男朋友对我的陪伴，感谢那个坚持不懈的自己。感谢这五年遇到的每一个人，言语难以表达出全部的感激之情，衷心地祝愿陪伴我成长的家人、师长、同学和朋友万事胜意。

## 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

1. **Li Yamin**, Wang Jinglan, Chen Xiamin, Cheng Zhanjun, Xu Minggao, Yang Jiuzhong, Jia Liangyuan, Pan Yang\*  
Catalytic pyrolysis of xylan over alkali metal salts as revealed by synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry  
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 135: 94-100
2. **Li Yamin**, Meng Qinghui, Wang Jinglan, Zhang Yan, Cao Chuangchuang, Cheng Zhanjun, Yang Jiuzhong, Liu Fuyi, Zhang Lidong, Pan Yang\*  
Experimental and theoretical investigation of the pyrolysis of furfural  
The Journal of Physical Chemistry A, 2019, 123: 103-110
3. Zhu Yanan, Wen Wu, **Li Yamin**, Lu Lilin, Yang Jiuzhong, Pan Yang\*  
Pyrolysis study of Huainan coal with different particle sizes using TG analysis and online Py-PI-TOFMS  
Journal of the Energy Institute, 2020, 93: 405-414
4. Jiao Xingchen, Zheng Kai, Chen Qingxia, Li Xiaodong, **Li Yamin**, Shao Weiwei, Xu Jiaqi, Zhu Junfa, Pan Yang, Sun Yongfu\*, Xie Yi  
Photocatalytic conversion of waste plastics into C-2 fuels under simulated natural environment conditions  
Angewandte Chemie International Edition, 2020 (DOI: 10.1002/anie.201915766)
5. 陈夏敏, **李亚敏**, 文武, 朱亚楠, 杨玖重, 潘洋\*  
在线热解/光电离质谱法研究  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  对松木热解的影响  
质谱学报, 2018, 39: 268-277
6. 王毓\*, 袁晓红, 沈志刚, 许中强, **李亚敏**, 潘洋  
聚丙烯腈纤维稳定化过程的光电离质谱研究  
质谱学报, 2018, 30: 150-170
7. 发明专利: 潘洋, **李亚敏**, 刘成园, 文武, 杨玖重, 朱亚楠, 许鸣皋  
一种用于在线分析固体燃料热解的大气压光电离质谱装置的制作方法  
(201610911572.4, 实审)

8. 发明专利：杨玖重，文武，潘洋，许鸣皋，**李亚敏**  
一种用于不同扩散距离催化反应气相中间产物的原位探测装置  
(201711000868.1, 已授权)
  
9. 发明专利：潘洋，**李亚敏**，张颖，文武，杨玖重，许鸣皋  
一种由呋喃一步法制备苯并呋喃方法  
(202010502626.8, 已受理)