

热裂解-气相色谱质谱联用仪在线表征催化剂性能

►王振鹏^{1*}, 刘健安¹, 李书沐¹, 魏金超¹, 韩娟娟¹, 辛斌¹, 汪福意^{1,2} 赵镇文^{1,2}

(1、北京质谱中心 2、活体分析化学重点实验室, E-mail:wang_82713 @iccas.ac.cn, Tel: 010-62554495)

催化剂研究是化学研究领域中的一个非常庞大且重要的研究方向。在研发催化剂过程中, 表征催化剂性能尤其是在线定性定量表征催化剂性能对催化剂研发具有非常大的帮助。目前, 对催化剂性能表征方法有很多, 但大多数都是离线表征抑或是单独定性或定量表征, 不能直接全面的反应出催化剂性能。

基于这些问题, 在长期的实验摸索中, 开发出了使用热裂解仪模拟热催化裂解环境, 在线催化裂解含有催化剂的大分子化合物的新方法。在裂解仪的高温作用下大分子化合物被催化裂解为小分子气体。这些小分子气体随即被载气推入质谱仪进行检测, 得到一张随裂解仪温度变化的总离子流图 (TIC)。通过分析总离子流图强弱变化趋势可以得出大分子化合物在不同温度下催化裂解的效果。这种分析方法被称为 EGA-MS 分析模式。

为了进一步对大分子裂解产物进行定性分析, 鉴定出每种裂解产物的化学结构, 可以把裂解仪设定为固定裂解温度和裂解时间。含有催化剂的大分子化合物经过固定温度和时间裂解后产生的小分子气体被载气推入气相色谱进行分离, 经过气相色谱分离出的每一个组分随即进入质谱仪进行分子量检测并进行标准谱图库检索确定每个组分的化学结构, 而且还可以通过对总离子流图 (TIC) 的积分, 确定每个裂解组分的含量。这种分析方法被称为 PY-GC-MS 分析模式。

利用热裂解-气相色谱质谱联用仪的 EGA-MS 和 PY-GC-MS 两种分析模式可以实现对催化剂热催化性能的在线定性定量分析。

1. 仪器、试剂和分析条件

本实验使用热裂解仪为Frontier LAB公司EGA/PY-3030D型热裂解仪, 质谱仪为日本岛津公司GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪, 载气为氦气 (纯度99.999%)。被测催化剂为本单位胶体界面实验室合成的金属基催化剂, 被催化裂解样品为该实验室送来的油页岩样品。

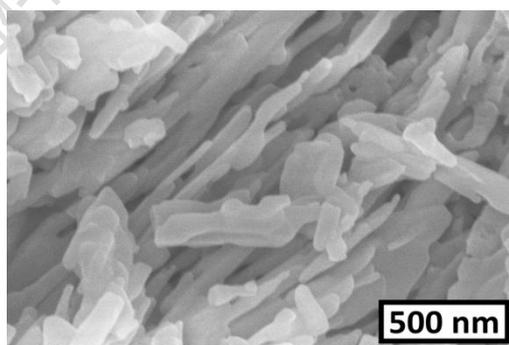
热裂解仪分析条件及相应气质联用仪分析条件:

1、EGA模式:从55 °C起始,以10 °C/min升温到105 °C,保持2 h;然后以10 °C/min降温到55 °C;再从55 °C起始,以10 °C/min升温到1000 °C。对应的气质联用仪分析条件为: 使用Ultra ALLOY EGA Tube不锈钢色谱柱,全部分析过程为恒温300 °C,柱前压80 KPa,柱流量0.82 ml/min,分流比1/10,气相色谱仪进样口和质谱仪接口温度均为300 °C,激发电子能量70 eV,检测质量数: 10-650 Da。

2、PY模式: a、把裂解仪温度设置为450 °C,裂解时间6 s对样品进行裂解,裂解后把剩余样品转移到常温区。产生的裂解产物进行气质联用分析。b、把裂解仪温度设置为585 °C,裂解时间6s对样品进行裂解。产生的裂解产物进行气质联用分析。气质联用仪分析条件为: 使用DB-5ms毛细管色谱柱分析,柱前压80 KPa恒压模式,分流模式(分流比: 1/10),进样口温度250 °C,色谱柱升温程序为: 50 °C起始保持5 min,以3 °C/min升到250 °C保持20 min,激发电子能量70 eV,检测质量数: 10-650 Da。

2. 结果与讨论

被测样品为本所胶体界面实验室合成的金属基催化剂样品(见图1)。该催化剂能够在高温状态下把长链烷烃样品催化裂解为短链烷烃。利用这种性质可以把油页岩(见图2)中大量含有的长链烷烃催化裂解为短链烷烃提高烷烃的流动性,从而大大提高油页岩中石油的产量。为了检测催化剂催化裂解油页岩中长链烷烃的效率,把催化剂与油页岩粉末按照1:10的比例均匀混合后放入热裂解-气相色谱质谱联用仪中进行分析。

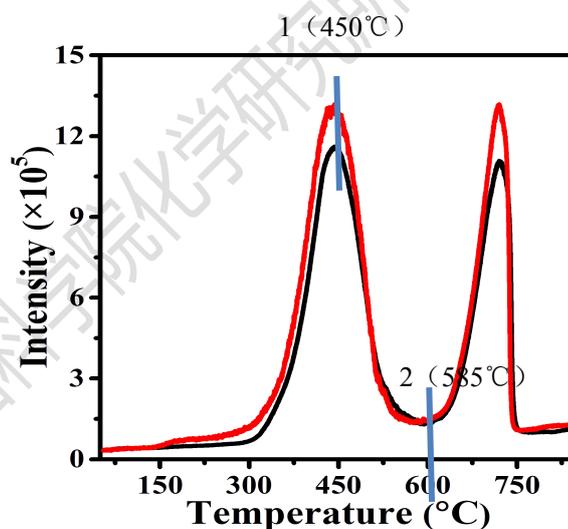


●图1、金属基微/纳米催化材料SEM图片



●图2、油页岩照片

首先，使用EGA-MS模式进行分析，得到了随裂解温度变化的质谱总离子流图（见图3）。图中红色和黑色曲线分别为相同油页岩样品加入催化剂和不加催化剂得到的总离子流图。通过对比总离子流图中色谱峰的强弱，可以清楚的看出加入催化剂的油页岩样品产生了更强的总离子信号，即催化剂对长链烷烃有热催化效果，油页岩中的大分子烷烃化合物被催化裂解成了小分子化合物继而被气质联用仪检测。



●图3、EGA-MS总离子流图

其次，为了进一步确认裂解产物的具体组成成分。选取离子信号最强处1点和离子信号消失后2点的裂解温度为裂解温度点，对催化剂油页岩混合样品做PY-GC-MS 模式分析，得到了固定温度点裂解组分总离子图（见图4）。然后，对总离子流图中每一个色谱峰做进一步质谱分析和标准谱图库检索后发现，绝大部分组分为烷烃类物质。由此可见，金属基催化剂可以在高温状态下把长链烷烃样品催化裂解为小分子烷烃样品。从而降低烷烃的沸点增强烷烃的流动性，提高

油页岩中石油的产量。

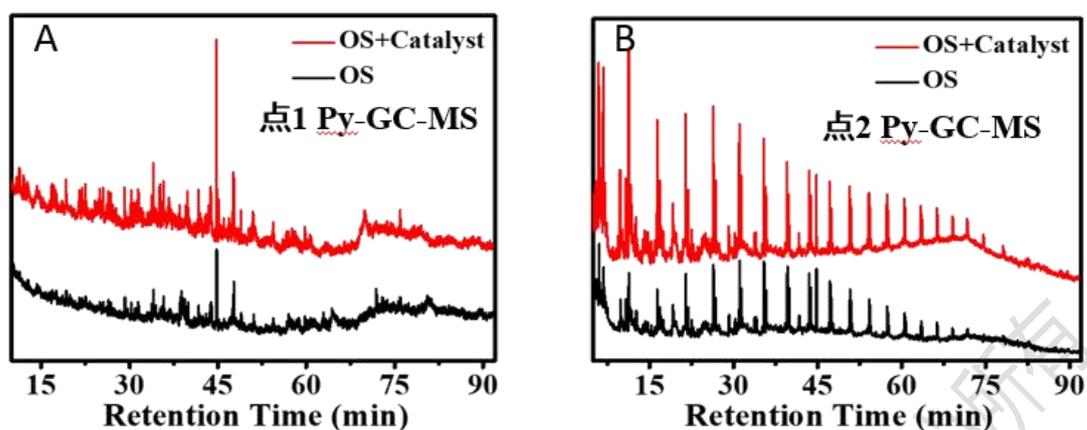


图4、A是温度点1总离子流图; B是温度点2总离子流图

3.结论

热裂解-气相色谱质谱联用仪能够应用于热催化裂解催化剂性能表征。通过对合成出的系列催化剂样品的分析,可以优化遴选出热催化裂解效果最好的催化剂。另外,使用此方法还能在线定量定性鉴定裂解产物的含量及结构。

参考文献:

- 1、G.J. Xu, P. Li, N.N. Wang*, X.J. Qin, Z.P. Wang, B. Guan, P.L. Chen* and M.H. Liu, Sub-10-nm Ag/AgX (X = Br,Cl) Nanoparticles: Superior Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalysts, *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, 9, 2102077
- 2、陈鹏磊, 徐国敬, 李彭, 王振鹏, 王楠楠, 刘鸣华. 加工化石类能源物质的催化剂、物料、催化热解化石类能源物质的方法、加工油页岩的方法[P]. 中国, 发明专利, 202110887034.7, 2021.