

纤维素 CP-GC-MS 法裂解行为研究



LIU Jun-li

刘军利^{1,2}, 蒋剑春¹, 黄海涛¹

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局 林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042;
2. 中国林业科学研究院 林业新技术研究所, 北京 100091)

摘 要: 采用居里点裂解仪-气相色谱仪-质谱仪(CP-GC-MS)联用分析技术,研究了居裂解温度、时间对纤维素快速裂解产物组成及其含量的影响。结果表明,纤维素在居裂解过程中左旋葡聚糖始终是裂解的主体产物;纤维素在 300~370 °C 居裂解主要生成糖类单体化学品;随着居裂解温度的进一步提高,纤维素解聚形成的单体裂解成为其他小分子的醛酮类化合物种类和含量大幅度提高;居裂解时间的增加对 CP-GC-MS 谱图的色谱峰没有影响,只是居裂解反应的中间体左旋葡聚糖含量降低,其它产物含量保持不变或有所提高;在居裂解温度 358 °C、居裂解时间 1 s 时,左旋葡聚糖含量高达 73.07 %。

关键词: 纤维素;居里点裂解;热解;气相色谱;质谱

中图分类号:TQ315.2;TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2009)05-0047-07

Study of Thermal Transformations of Cellulose under Curie-point Pyrolysis-GC-MS Conditions

LIU Jun-li^{1,2}, JIANG Jian-chun¹, HUANG Hai-tao¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: The influence of different Curie-point pyrolysis temperature and time on the relative content of pyrolysis products obtained by Curie-point pyrolysis from the microcrystalline cellulose was investigated by pyrolysis-gas chromatography-mass spectroscopy (CP-GC-MS). During the Curie-point pyrolysis process, the main component of pyrolysis products was levoglucosan all the time. Under pyrolysis temperature 300–370 °C, sugar chemicals were obtained from cellulose mostly. With the enhancement of pyrolysis temperature, the kind and content of chemicals of small molecular aldehyde, ketone, which were made from the second reaction of monomer depolymerized from cellulose, were improved greatly. The chromatogram apexes of CP-GC-MS were not changed with the increment of pyrolysis time. Only the relative content of levoglucosan was decreased and the other products were kept the line or increased. The content of levoglucosan reached 73.07 % at the conditions of Curie-point pyrolysis temperature 350 °C, Curie-point pyrolysis time 1 s.

Key words: cellulose; Curie-point pyrolysis; pyrolysis; gas chromatography; mass spectroscopy

生物质资源是唯一能够直接转化为液体燃料和化学品的可再生资源。将生物质转化成为液体燃料和化学品的工艺技术主要集中在生物转化和热化学转化方面。热化学转化中,热解技术引起了广泛关注,可以通过优化工艺条件定向转化成固体、液体和气体产品,尤其是液体生物油产品,主要作为燃料直接应用或升级生产精制燃料或者化学品。闪速热解也称为快速裂解,是以制备液体产品为目的的一种新型生物质热化学转化技术,得到了国内外的广泛关注。迄今为止,人们已经在生物质的快速热解产物中发现了几百种化学物质^[1-11]。纤维类资源是地球上最大量的生物质资源,主要由纤维素、半纤维素、

收稿日期:2008-10-06

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFINT2007C11);国家自然科学基金资助项目(30671649)

作者简介:刘军利(1974-),男,陕西眉县人,副研究员,博士生,从事生物质热化学转化及其标准化方面的研究;

E-mail:liujunli@msn.com.

木质素组成,其热解行为可以归结为这三种主要组分的热解,三种主要成分的热解并不是同时发生的,相对于纤维素和半纤维素而言,木质素的降解发生在一个较宽的温度范围内,而纤维素和半纤维素的降解则发生在一个较为狭窄的温度区间,半纤维素主要在 225~350 °C 分解,纤维素主要在 325~375 °C 下分解,而木质素则在 250~500 °C 下分解^[4-7]。纤维素是生物质 3 种组分中最为引人关注的,通过裂解技术可以获得乙酸、糖、呋喃等化学品^[5-11]。居里点裂解仪是一种高频感应加热裂解器,用铁磁性材料作加热元件,从室温到居里点温度只需 0.1~0.2 s,升温速度达 5 000 °C/s,可使样品在一个设定的温度下“均一地”裂解。纤维素的热解过程及其产物不仅极其复杂而且易受环境因素影响。居里点裂解仪-气相色谱仪-质谱仪(CP-GC-MS)联用,为纤维素等天然高分子物的热解产物分析提供了高效的分析方法,它将色谱对复杂混合物分离效率高的特点与质谱对化合物分子结构鉴定能力强的特点完美结合,同时由于裂解产物被惰性载气及时地稀释和快速冷却而抑制了二次反应。采用 CP-GC-MS 的方法分析纤维素热解产物,具有快速、灵敏、准确、样品少和不需要做前处理或分离等优点,可以模拟、分析和鉴别快速裂解反应条件下裂解产物^[12-13]。本研究利用 CP-GC-MS 的方法对微晶纤维素居裂解产物进行了分析鉴定,为揭示纤维素热解产物的形成规律、研究纤维素快速裂解机理提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 材料

微晶纤维素(CAS#9004-34-6),阿法埃莎化学有限公司(Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company)。

1.2 仪器

居里点热裂解仪,型号 JHP-5,产地日本,其结构见图 1。Agilent 公司 6890N/5973N 气质联用仪(GC-MS),电子轰击源,60 m × 0.25 mm × 0.25 μm DB-1701MS 石英毛细管气相色谱柱。

1.3 条件

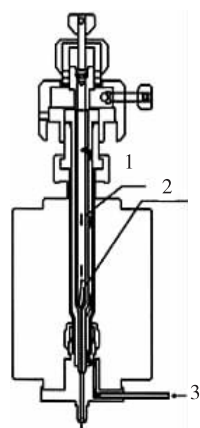
居里点裂解仪条件:热分解时间 1~7 s,热裂解室温度为 350 °C;进样针温度为 280 °C。

色谱条件:GC 分析采用一级程序升温,45 °C 停留 4 min,以 3 °C/min 升温至 280 °C,然后保持 15 min。进样口温度为 250 °C,检测器温度 280 °C,载气为氦气,流量为 1.0 mL/min,分流比 100:1。

质谱条件:电离源的电子能量为 70 eV,离子源温度 230 °C,扫描范围为 15~500 u。利用仪器配套的分析软件和 NIST02 质谱库及人工分析产物的组成并鉴定结构。主要裂解产物含量的确定采用面积归一化法。

1.4 步骤

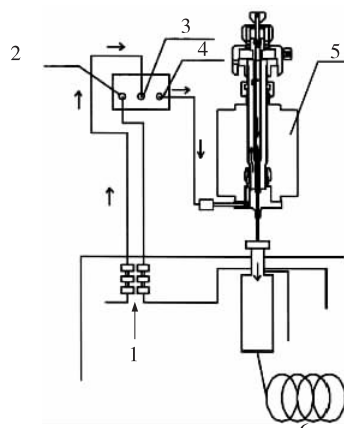
称取试样 50~100 μg,包裹于铁磁体的热箔片中,放入 JHP-5 感应加热炉,将居里点裂解仪直接安装在气相色谱仪进样口上,组成 CP-GC-MS 联用分析系统(见图 2)。



1. 样品 sample; 2. 热箔片 heating flake;
3. 载气 carrying gas

图 1 居里点裂解仪结构图

Fig.1 Structure of Curie-point pyrolyzer



1. 载气 carrying gas; 2. 气相色谱载气入口 entrance of GC carrying gas; 3. 载气切换阀门 switching valve of carrying gas; 4. 裂解仪载气入口 entrance of pyrolyzer carrying gas; 5. 裂解仪 pyrolyzer; 6. 气相色谱柱 GC column

图 2 CP-GC-MS 联用系统示意图

Fig.2 Sketch graph of CP-GC-MS system

2 结果与讨论

2.1 居裂解温度对裂解产物组成的影响

反应温度是对纤维素热裂解行为起着决定性作用的影响因素,它直接决定了热裂解进程的发展趋势。本实验通过选择不同居里点温度的铁磁体热箔片包裹纤维素原料,获得不同的居裂解温度。图3是微晶纤维素在不同居里点温度、裂解时间5 s下的 CP-GC-MS 谱图,通过检索 NIST02 质谱库及人工分析产物的组成,鉴别化合物的结构。

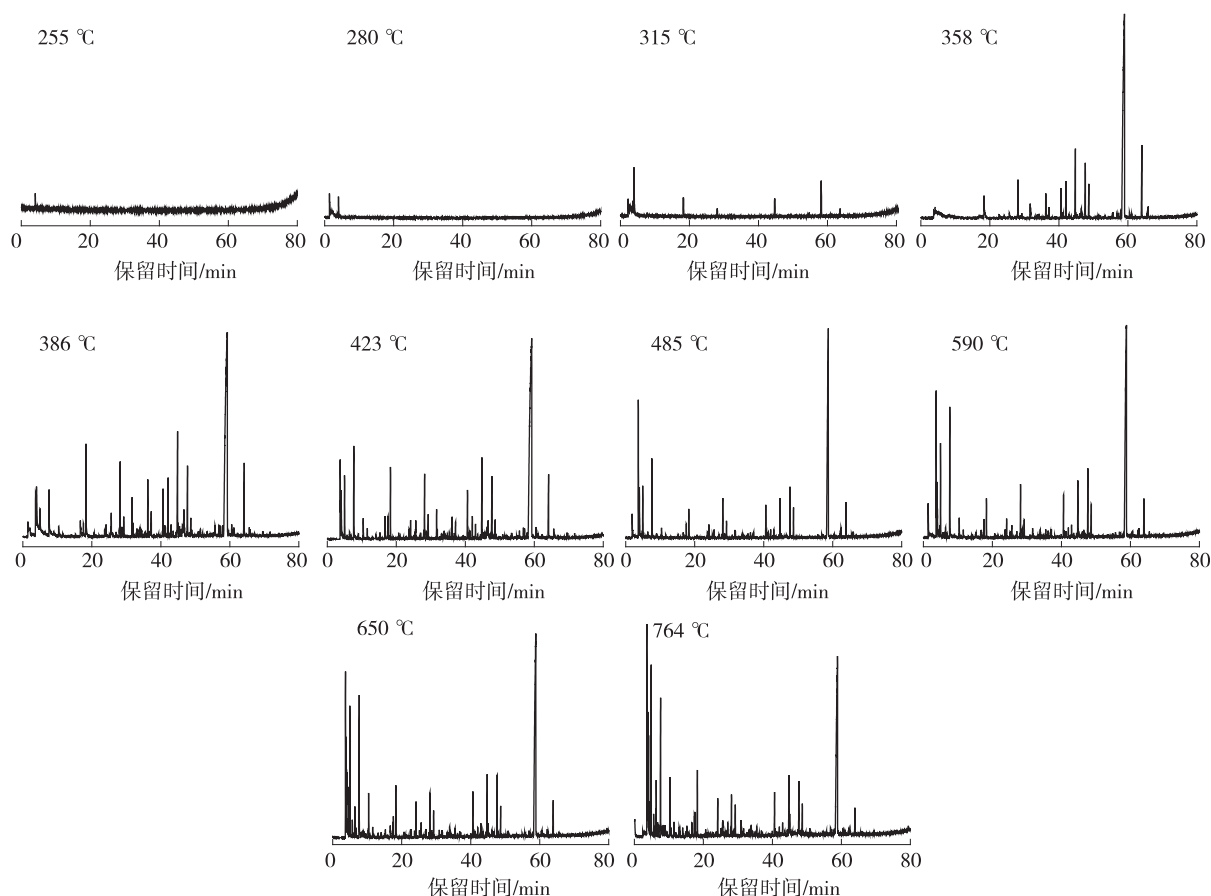


图3 纤维素在不同居里点裂解温度下的 CP-GC-MS 谱图

Fig. 3 CP-GC-MS chromatograms of microcrystalline cellulose under different Curie-point pyrolysis temperatures

可以看出,纤维素在 255、280 °C 居裂解温度下的 CP-GC-MS 谱图只有水的离子峰(4.0 min 处),仅发生了脱水反应;在 315 °C 居裂解温度下,纤维素开始发生解聚反应,通过脱除 CO 和糖苷键的断裂解聚纤维素链,并定向裂解生成 5 种化学品:糠醛(18.32 min 处)、3-甲基呋喃二酮(28.21 min 处)、5-羟甲基糠醛(44.80 min 处)、左旋葡聚糖(59.25 min 处)和呋喃半乳糖酐(64.15 min 处);在 358 °C 居裂解温度下,纤维素解聚反应更加剧烈,离子峰主要出现在保留时间大于 30 min 以上区域,裂解新出现了左旋葡烯糖(36.22 min 处)、半乳糖酐(41.32 min 处)、吡喃型葡萄糖双酐(42.06 min 处)、脱氧半乳糖(48.66 min 处)、塔罗吡喃糖酐(55.68 min 处)和 4-O- α -D-半乳糖基- α -D-吡喃型葡萄糖(60.05 min 处)等糖类化合物,裂解产物中糖类化学品的 GC 含量达到了 80.16%,这对定向裂解纤维素制备糖类化学品非常有用;随着居裂解温度的进一步提高,在 386 和 423 °C 居裂解温度下,裂解反应最为剧烈,裂解产物达到了 60 种以上,不仅裂解生成较大分子的糖类化合物,同时裂解生成了多种呋喃类以及丙酮醇、乙醇醛、2,3-丁二酮、乙酸酐、甲醛等小分子化合物,在这一温度区域是纤维裂解的活跃区,不利于定向裂解反应进行;随着居裂解温度的进一步提高,在 485 °C 居裂解温度下,裂解产物种类

降到了20余种,保留时间大于30 min的产物明显减少,GC含量也有所降低,主要倾向于生成3-甲基呋喃二酮、甲醛、乙酸酐、2,3-丁二酮、乙醇醛、丙酮醇等小分子化合物;当居裂解温度达到590 ℃以上时,保留时间小于30 min的产物明显随着居裂解温度的升高大幅度提高,居裂解温度在590 ℃时,出现了丙烯醛(4.70 min处)等醛类产物,居裂解温度在650 ℃时,新出现了乙醛(4.09 min处)、乙二醛(4.25 min处)、丁二酮(17.40 min处)等醛酮类小分子化学品,居裂解温度在764 ℃时,新出现了甲基乙二醛(4.87 min处)、甲基丙酮醛(6.26 min处)、草酸(7.77 min处)、2-丁烯醛(8.46 min处)、乙酸甲酐(8.88 min处)、2-甲基呋喃(13.00 min处)等醛酮类小分子化学品。

2.2 居裂解温度对主要裂解产物含量的影响

纤维素在255~764 ℃居裂解温度范围内裂解产物达到了90余种,其中可以通过检索NIST02质谱库及相关参考文献进行鉴别的有49种。表1列出了纤维素在不同居里点温度、裂解时间5 s下的17种典型裂解产物的GC含量。

表1 纤维素居里点裂解温度对生成典型化合物GC含量变化的影响

Table 1 Influence of pyrolysis temp. on GC content of typical compounds obtained by Curie-point pyrolysis from the microcrystalline cellulose

保留时间/min retention time	化合物名称 compounds	分子式 formula	不同温度(℃)下的GC含量 GC content at different temp./%									
			255	280	315	358	386	423	485	590	650	764
3.84	甲醛 formaldehyde	CH ₂ O	—	—	—	—	—	1.36	—	1.99	3.60	—
4.09	乙醛 acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	—	—	—	—	—	—	—	—	2.43	3.21
4.70	丙烯醛 2-propenal	C ₃ H ₄ O	—	—	—	—	—	—	—	0.44	1.48	2.11
4.87	甲基乙二醛 methylglyoxal	C ₃ H ₄ O ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.69
5.00	乙酸酐 acetic anhydride	C ₄ H ₆ O ₃	—	—	—	—	1.06	2.17	3.00	3.20	4.13	—
7.68	乙醇醛 acetaldehyde, hydroxyl-	C ₂ H ₄ O ₂	—	—	—	—	1.60	3.20	4.40	6.64	6.77	6.45
10.35	丙酮醇 2-propanone, 1-hydroxy-	C ₃ H ₆ O ₂	—	—	—	—	0.38	0.63	0.66	0.79	1.31	1.64
18.32	糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	—	—	10.13	2.67	3.25	1.96	1.62	1.61	1.93	2.29
24.12	2-羟基-2-环戊烯酮 2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	C ₅ H ₆ O ₂	—	—	—	—	0.48	0.53	0.79	0.83	1.44	1.47
28.21	3-甲基呋喃二酮 2,4(3H,5H)- furan-2,5-dione, 3-methyl-	C ₅ H ₆ O ₃	—	—	3.92	2.84	2.84	2.40	2.40	2.52	1.73	1.58
29.25	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮 2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3- methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	—	—	—	—	0.68	0.78	0.78	0.87	1.02	1.22
31.70	2,5-二甲基-4-羟基-3-呋喃酮 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)- furanone	C ₆ H ₈ O ₃	—	—	—	0.90	1.19	0.75	0.40	0.45	0.26	0.22
36.22	左旋葡萄糖酮 levoglucosenone	C ₆ H ₆ O ₃	—	—	—	1.77	1.70	0.72	—	0.36	—	—
42.06	吡喃型葡萄糖双酐 1,4:3,6-dianhydro- α -D-gluco- pyranose	C ₆ H ₈ O ₄	—	—	—	1.71	1.81	0.60	0.44	0.38	0.30	0.26
44.80	5-羟甲基糠醛 2-furancarbox- aldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	C ₆ H ₆ O ₃	—	—	9.20	3.90	4.80	3.38	2.25	2.54	2.66	2.46
59.25	左旋葡聚糖 levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	—	—	23.95	68.00	50.00	54.7	56.5	52.88	43.59	32.35
64.15	呋喃半乳糖酐 1,6-anhydro- α -D-galactofuranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	—	—	3.15	5.90	3.80	3.40	2.30	1.94	1.60	1.09

可以看出,甲醛在423 ℃下开始产生,随着裂解温度的提高,GC含量增加,650 ℃时达到3.60%;乙醛在650 ℃下开始产生,GC含量随裂解温度的提高而增加,764 ℃时达到了3.21%;丙烯醛在590 ℃下开始产生,裂解温度提高,GC含量增加,764 ℃时达到了2.11%;甲基乙二醛在764 ℃下开始产生,GC含量达到了3.69%;乙酸酐在386 ℃下开始产生,裂解温度提高,GC含量增加,650 ℃时达到了4.13%;乙醇醛在386 ℃下开始产生,裂解温度提高,GC含量增加,当温度达到590 ℃以后,GC含量增加幅度放缓,趋于稳定,650 ℃时达到了6.77%;丙酮醇在386 ℃下开始产生,裂解温度提高,GC

含量增加,764 °C 时达到了 1.64 %;糠醛是纤维素裂解的典型产物,在裂解温度较低时(315 °C),其 GC 含量最大,达到了 10.13 %,但随着裂解温度的提高,GC 含量降低,这是由于糠醛热稳定性较差,提高温度,造成了糠醛的二次裂解;2-羟基-2-环戊烯酮在 386 °C 下开始产生,裂解温度的提高,GC 含量增加,764 °C 时达到了 1.47 %;3-甲基呋喃二酮在 315 °C 下开始产生,并且 GC 含量较大,达到了 3.92 %,随着裂解温度的提高,GC 含量降低,764 °C 时已降到了 1.58 %;2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮在 386 °C 下开始产生,裂解温度提高,GC 含量增加,764 °C 时达到了 1.22 %;2,5-二甲基-4-羟基-3-呋喃在 358 °C 下开始产生,在 386 °C 时 GC 含量达到最大值 1.19 %,其后随着裂解温度的提高,GC 含量降低;左旋葡萄糖酮在 358 °C 下开始产生,GC 含量达到了 1.77 %,其后随着裂解温度的提高,GC 含量降低,650 °C 时未发现左旋葡萄糖的生成;吡喃型葡萄糖双酐在 358 °C 下开始产生,在 386 °C 时 GC 含量达到最大值 1.81 %,其后随着裂解温度的提高,GC 含量降低,764 °C 时仅含 0.26 %;5-羟甲基糠醛在 315 °C 下开始产生,GC 含量达到了 9.20 %,其后随着裂解温度的提高,GC 含量降低,764 °C 时仅含 2.46 %;左旋葡聚糖是纤维裂解的最主要中间体,在 315 °C 时开始产生,含量仅为 23.95 %,358 °C 时达到最大值 68.00 %,其后随着裂解温度的提高,GC 含量降低,764 °C 时仅含 32.35 %,但仍然是纤维素裂解产物的主体;呋喃半乳糖酐在 315 °C 时开始产生,GC 含量仅为 3.15 %,358 °C 时达到最大值 5.90 %,其后随着裂解温度的提高,GC 含量降低,764 °C 时仅含 1.09 %。

可以将纤维素的居裂解分为 4 个阶段:1) 小于 300 °C 阶段(居裂解温度 255 和 280 °C 阶段),主要发生脱水反应^[14];2) 300~370 °C 阶段(居裂解温度 315 和 358 °C),为热解反应的主要阶段,纤维素解聚形成单体,进而通过各种自由基反应和重排反应形成热解产物,这一阶段主要生成糖类单体化学品^[10,15-18];3) 370~450 °C 阶段(居裂解温度 386 和 423 °C),这一阶段是纤维素解聚形成单体,单体进一步裂解成为其他低相对分子质量挥发性产物最为活跃阶段,是一个过渡阶段;4) 大于 450 °C 阶段(居裂解温度 485、590、650、764 °C),纤维素解聚形成的单体裂解成为其他低相对分子质量挥发性产物的活性随裂解温度的提高大幅度增加,特别是小分子的醛酮类化合物在这一阶段最为集中。但在纤维素裂解反应活跃区,左旋葡聚糖始终是裂解的主体产物,可见它是纤维素裂解的稳定的中间体^[18]。

2.3 居裂解时间对纤维素裂解指纹图谱结构的影响

居裂解时间是对纤维素热裂解行为起一定影响的另一主要因素。本实验通过调节裂解仪的裂解时间调解器,获得不同的居裂解时间。图 4 是微晶纤维素分别在 1、3、5、7 s 居裂解时间、358 °C 居里点温度下的 CP-GC-MS 谱图,通过检索 NIST02 质谱库及人工分析产物的组成,鉴别化合物的结构。

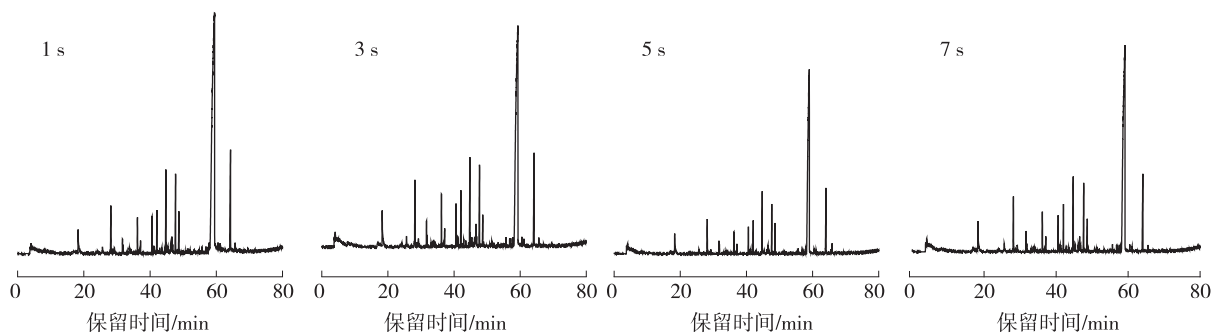


图 4 358 °C 下纤维素在不同居里点裂解时间下的 CP-GC-MS 谱图

Fig.4 CP-GC-MS chromatograms of cellulose at 358 °C under different Curie-point pyrolysis times

可以看出,随着裂解时间从 1~7 s 的增加,裂解色谱峰的谱图未发生变化,表明裂解产物种类未发生变化。通过解聚纤维素链,裂解生成 30 种以上的化学品,可以鉴别结构的有 14 种:糠醛、3-甲基-2,4-呋喃二酮、2,5-二甲基-4-羟基-3-呋喃酮、左旋葡萄糖酮、3,5-二羟基-2-甲基-4-氢吡喃酮、3-甲基-1,2-环戊二醇、半乳糖酐、吡喃型葡萄糖双酐、5-羟甲基糠醛、脱氧半乳糖、塔罗吡喃糖酐、左旋葡聚糖、4-O- α -D-半乳糖基- α -D-吡喃型葡萄糖、呋喃半乳糖酐。可以作为纤维素在 358 °C 下裂解的

指纹图谱。

2.4 居裂解时间对纤维素裂解产物含量的影响

表2列出了微晶纤维素在不同居裂解时间、358℃居里点温度下的典型裂解产物的GC含量。由表2可以看出,糠醛GC含量随着裂解时间的增加而升高,裂解时间超过3s时产物GC含量增加趋势变缓,裂解时间7s时达到了2.73%;3-甲基-2,4-呋喃二酮GC含量随着裂解时间的增加而升高,裂解时间超过3s时产物GC含量增加趋势变缓,裂解时间7s时达到了3.04%;2,5-二甲基-4-羟基-3-呋喃酮GC含量随着裂解时间的增加而升高,裂解时间超过3s时产物GC含量增加趋势变缓,裂解时间7s时达到了1.04%;左旋葡萄糖酮GC含量随着裂解时间的增加而升高,裂解时间超过3s时产物GC含量增加趋势变缓,裂解时间7s时达到了1.94%;3,5-二羟基-2-甲基-4-氢吡喃酮GC含量在裂解时间3s时达到最大0.77%,随着裂解时间增加,产物GC含量略有降低;3-甲基-1,2-环戊二醇、半乳糖酐、塔罗吡喃糖酐、呋喃半乳糖酐和4-O- α -D-半乳糖基- α -D-吡喃型葡萄糖等5种产物GC含量变化不大;吡喃型葡萄糖双酐GC含量随着裂解时间的增加而升高,裂解时间超过3s时产物GC含量增加趋势变缓,裂解时间7s时达到了1.91%;5-羟甲基糠醛GC含量随着裂解时间的增加略有升高;脱氧半乳糖GC含量在1.44%~1.58%之间;左旋葡聚糖GC含量随着裂解时间的增加而降低,裂解时间1s时最大,达到了73.07%。总之,除左旋葡聚糖含量随着裂解时间增加而降低外,其余13种产物含量均有所升高或变化不明显,这主要是由于左旋葡聚糖作为裂解反应的中间体,增加裂解时间促使左旋葡聚糖进一步裂解成为其它更小的化合物。

表2 358℃下纤维素居裂解时间对生成典型化合物GC含量变化的影响

Table 2 Influence of pyrolysis time on GC content of typical compounds obtained by Curie-point pyrolysis from the microcrystalline cellulose at 358℃

保留时间/min retention time	化合物名称 compounds	分子式 formula	GC含量 GC content/%			
			1 s	3 s	5 s	7 s
18.30	糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	1.66	2.60	2.67	2.73
28.21	3-甲基-2,4-呋喃二酮 2,4(3H,5H)-furanone,3-methyl-	C ₅ H ₆ O ₃	2.06	2.99	2.84	3.04
31.70	2,5-二甲基-4-羟基-3-呋喃酮 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3-(2H)-furanone	C ₆ H ₈ O ₃	0.58	1.00	0.90	1.04
36.22	左旋葡萄糖酮 levoglucosenone	C ₆ H ₆ O ₃	1.23	1.91	1.77	1.94
37.12	3,5-二羟基-2-甲基-4-氢吡喃酮 4H-pyran-4-one,3,5-dihydroxy-2-methyl-	C ₆ H ₆ O ₄	0.39	0.77	0.69	0.70
41.15	3-甲基-1,2-环戊二醇 1,2-cyclopentanediol,3-methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.27	0.38	0.35	0.40
41.32	半乳糖酐 3,4-anhydro-D-galactosan	C ₆ H ₈ O ₄	0.18	0.24	0.24	0.27
42.06	吡喃型葡萄糖双酐 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose	C ₆ H ₈ O ₄	1.14	1.84	1.71	1.91
44.80	5-羟甲基糠醛 2-furancarboxaldehyde,5-(hydroxymethyl)-	C ₆ H ₆ O ₃	2.79	3.91	3.90	3.50
48.66	脱氧半乳糖 2-deoxy-D-galactose	C ₆ H ₁₂ O ₅	1.44	1.12	2.00	1.58
55.68	塔罗吡喃糖酐 1,6-anhydro- α -D-talopyranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	0.26	0.34	0.33	0.33
59.25	左旋葡聚糖 levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	73.07	63.20	68.00	64.46
60.05	4-O- α -D-半乳糖基- α -D-吡喃型葡萄糖 α -D-glucopyranose,4-O- α -D-galactopyranosyl-	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0.12	0.18	0.21	0.21
64.05	呋喃半乳糖酐 1,6-anhydro- α -D-galactofuranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	5.54	5.50	5.90	5.54

3 结论

3.1 纤维素在居裂解过程中,随着裂解温度的升高,左旋葡聚糖始终是裂解的主体产物,居裂解温度在358℃时GC含量高达68.00%;居裂解温度小于300℃时,主要发生脱水反应;居裂解温度在300~370℃时主要生成糖类单体化学品;居裂解温度在370~450℃是纤维素解聚形成的单体裂解成为其他低相对分子质量挥发性产物的过渡温区;居裂解温度大于450℃时,纤维素解聚形成的单体裂解成为其他小分子的醛酮类化合物种类和含量大幅度提高。

3.2 纤维素在居裂解过程中,裂解时间的增加对CP-GC-MS谱图的色谱峰没有影响,CP-GC-MS方法

可以制作纤维素的裂解指纹图谱。居裂解温度在 358 °C 时,裂解时间增加,裂解反应的中间体左旋葡聚糖 GC 含量降低,裂解时间 1 s 时最大达到了 73.07 %。

参考文献:

- [1] ACIKGOZ C A, KOCKARB O M. Flash pyrolysis of linseed (*Linum usitatissimum* L.) for production of liquid fuels[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, 78:406-412.
- [2] DOBELE G, DIZHBITE T, ROSSINSKAJA G, et al. Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2003, 69:197-211.
- [3] KLEEN M, GELLERSTEDT G. Influence of inorganic species on the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995, 35:15-41.
- [4] MONTIES B. Lignins[M]//*Methods in Plant Biochemistry*. New York: Academic Press, 1989, 1:113-157.
- [5] PAKDEL H, MUNVANASHYAKA J N, ROY C. Fractional vacuum pyrolysis of biomass for high yields of phenolic compounds[C]//*Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. UK: Blackwell Science, 2001(2):1564-1576.
- [6] MILLER R S, BELLAN J. A generalized pyrolysis model based on superimposed cellulose hemicellulose and lignin[J]. *Combustion Science and Technology*, 1997, 126:1-6.
- [7] ELDER T J. Pyrolysis of Wood[M]//*Wood and Cellulosic Chemistry*. New York: Dekker Inc, 1991:665-702.
- [8] PISKORZ J, RADLEIN D, SCOTT D S. Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1989, 16:127-142.
- [9] RUSSELL J M, MILLER R K, MOLTON P. Formation of aromatic compounds from condensation reactions of cellulose degradation products[J]. *Biomass*, 1983, 3:43-57.
- [10] SHAFIZADEH F, FU Y L. Pyrolysis of cellulose[J]. *Carbohydrate Research*, 1973, 29:113-122.
- [11] ALEN R, KUOPPALA E, OESCH P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its composition during pyrolysis[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1996, 36:137-148.
- [12] HOSOYA T, KAWAMOTO H, SAKA S. Oxime-trimethylsilyl method for analysis of wood pyrolysate[J]. *J Appl Anal Pyrolysis*, 2006, 77:121-126.
- [13] POUWELS A D, EIJKEL G B, BOON J J. Curie-point pyrolysis-capillary gas chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1989, 14:237-280.
- [14] RAMIAH M V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose and lignin[J]. *Journal of Polymer Science*, 1970, 14:1323-1337.
- [15] BROIDO A, JAVIER-SON A C, OUANO A C, et al. Molecular weight decrease in the early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, 17:3627-3635.
- [16] SHAFIZADEH F, BRADBURY A G W. Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23:1431-1442.
- [17] ANTAL M J. Biomass Pyrolysis: A review of the literature(1). *Carbohydrate pyrolysis*[M]//*Advances in Solar Energy*. New York: American Solar Energy Society, Inc, 1983:61-109.
- [18] SHAFIZADEH F, FURNEAUX R H, COCHRAN T G, et al. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23:3525-3539.