

# 使用Thermal modulator GC × GC-TOF MS對於由混合廢塑料生產的熱裂解油進行詳細的化學表徵分析

使用GC × GC-TOF MS (Thermal modulator)可提供對熱裂解油組成的詳盡且敏感的特徵，對於可能的污染物識別並有助於優化產品製程設計



## 介紹(Introduction)

隨著全球推動的循環經濟，人們越來越關注在永續燃料上面，例如使用由熱裂解(pyrolysis)將固體塑膠廢棄物所產生的燃料。全球每年約會產生4億噸的塑膠廢棄物，但據估計這些塑膠廢棄物的回收率只有不到 10% [1]。

塑膠廢棄物的回收主要有兩種途徑：機械回收和化學回收。機械回收包括了對於塑膠廢料的物理分類、清潔和再加工，主要適用於易於分類的塑膠，而化學回收則是利用化學方法將塑膠廢料分解成分子成分，進而產生更廣泛可用的回收產品。

塑膠廢棄物的化學回收，特別是熱裂解法，為永續的廢棄物管理和能源生產提供了一條有願景的道路[2]。將塑膠垃圾轉化為具有價值的資源，可以減輕垃圾掩埋場的負擔，最大限度地減少環境污染，促進循環經濟轉型。

熱裂解法本身是一種熱分解過程，在缺乏氧氣並常在有催化劑存在的情況下，將塑膠廢棄物轉化為液體和氣體。由此產生的熱裂解油(pyrolysis oils)被認為是再生能源(renewable energy)的一種，並且具有在各種工業過程中作為化石燃料替代品的潛力。其中包括發電、暖氣和運輸，或作為石化工業的原料。

然而熱裂解油的成分可能會根據所使用塑膠原料的類型與熱裂解過程的參數而產生變化。通常熱裂解油含有正烷烴(n-paraffins)、異烷烴(iso-paraffins)、烯烴(olefins)、二烯烴(diolefins)、異烯烴(iso-olefins)、環烷烴(naphthenes)和芳香烴(aromatics)的複雜混合物<sup>[3]</sup>，但是若有微量雜質(例如硫、氯和氮的化合物)的存在，則很可能會影響油的品質及應用。然而不幸的是，熱裂解油的化學成分未知並且極其複雜，這意味著使用傳統的1D GC-MS進行分析是十分具有挑戰性且困難的。

全二維氣相層析(GC×GC)是一種先進的分離技術，之前已經應用於提高熱裂解油分析的峰值容量<sup>[2-5]</sup>。在此篇研究中，我們使用新型INSIGHT-Thermal modulator並搭配BenchTOF2™ 飛行時間質譜儀組合，對於熱裂解油的成分進行靈敏且詳細的特徵分析。並且結合ChromSpace®平台中強大的軟體工具，我們展示了利用此一分析方法，去識別可能的污染物，並最終協助優化製程設計的工作流程。

---

## 實驗步驟(Experimental)

樣品：對於三種來自不同原料所製備的熱裂解油(詳細資訊請參閱Table 1)進行分析。所有樣品均來自 250-360°C蒸餾的部分(「柴油」部分)。

注入樣品：每個樣品注入0.2 μL，分流比為100：1，inlet的溫度從60°C升到350°C(在0.2分鐘後，以600°C/min速度提升)。

GC×GC：INSIGHT®-Thermal modulator (SepSolve Analytical)；調製週期 (Modulation period, PM) = 6.0s。

TOF MS：BenchTOF2™質譜儀(SepSolve Analytical)；質量範圍(Mass range)：m/z = 35-600；擷取速率(Acquisition rate)：100 Hz。

FID：溫度：350°C；空氣流量(Air flow)：300mL/min；H<sub>2</sub>燃料流量(fuel flow)：50mL/min；修飾氣體流量(Makeup flow)(N<sub>2</sub>)：47 mL/min；擷取速率(Acquisition rate)：100 Hz。

軟體：ChromSpace® 軟體 (SepSolve Analytical) 用於完整的儀器控制與資料處理。

如需了解完整的分析參數請聯絡 SepSolve。

樣品標示	原料	聚合物
A	廢棄包裝鋁箔	聚乙烯 (polyethylene)
B	廢棄包裝鋁箔和廢棄食品包裝的混合物 (例如優格杯)	聚乙烯 (polyethylene)和 聚丙烯 (polypropylene)
C	廢棄輪胎	橡膠 (rubber)

Table 1

本研究分析所使用的熱裂解油品的詳細資訊

## 結果與討論 (Results and discussion)

圖1為通過使用GC×GC-TOF MS分析三種熱裂解油，所獲得的2D GC圖譜，展現了使用INSIGHT-Thermal modulator所帶來的出色峰值容量。由於生產三種熱裂解油所使用的廢棄物來源不同(表1)，因此在2D GC的層析圖譜中，樣品成分的多樣性也很明顯的有所不同。值得注意的是，INSIGHT-Thermal modulator能夠對於噴射氣流參數設定進行漸變，這意味著隨著時間的運行，冷噴射氣流的流速可以降低，並且同時增加熱噴射氣流溫度。這確保了低揮發性化合物的有效釋放，使得INSIGHT-Thermal modulator非常適合分析成份複雜的燃料，例如熱裂解油。

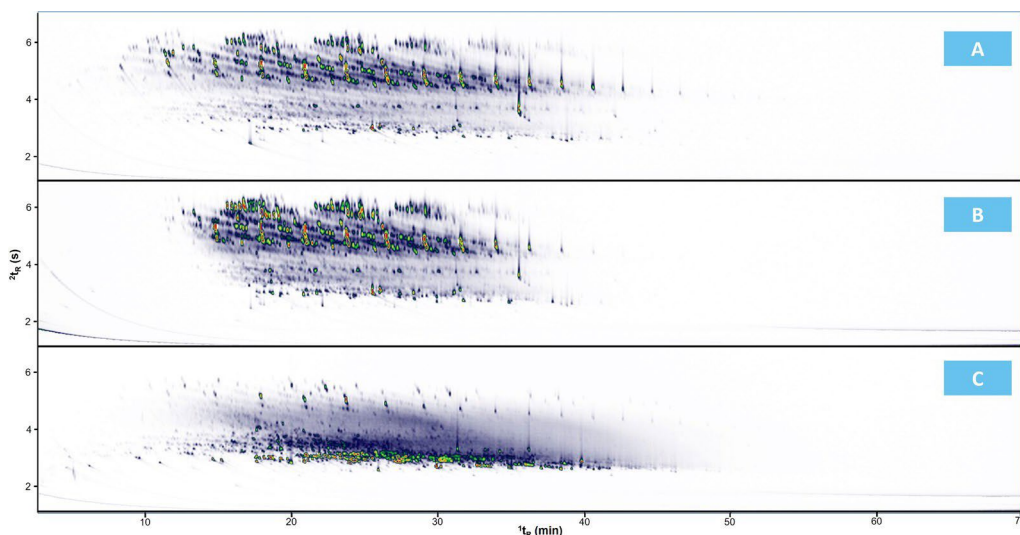
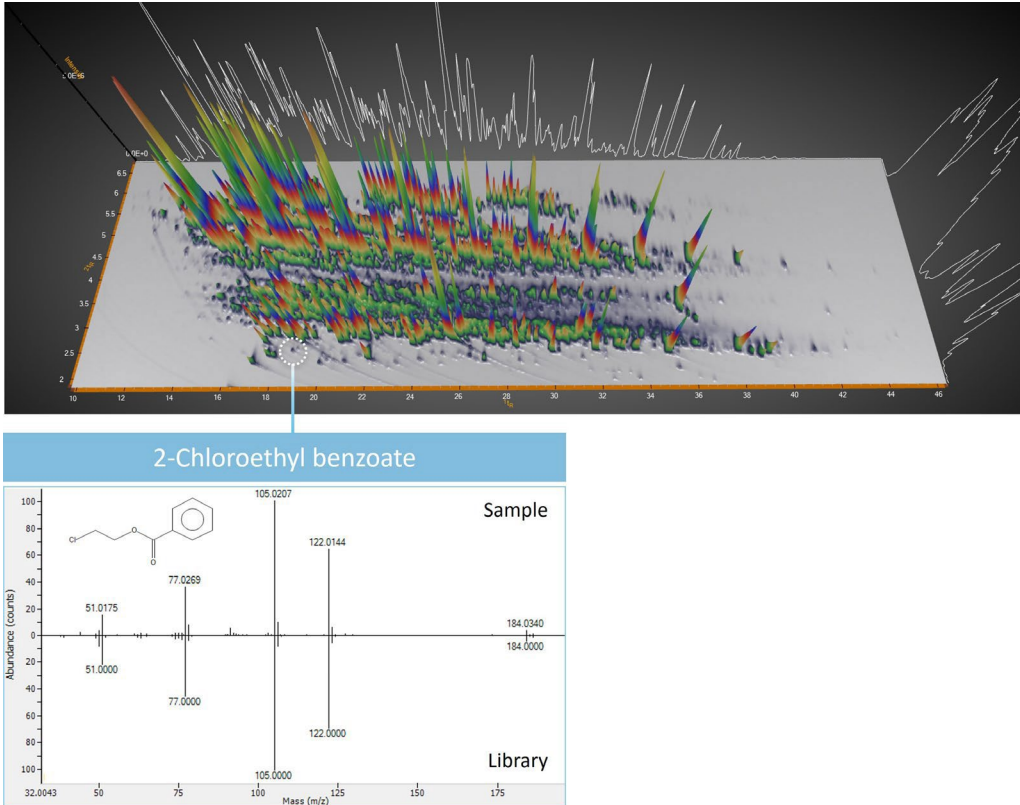


Figure 1

本研究所分析的三種熱裂解油的GC×GC-TOF MS層析圖譜。

熱裂解油亦可作為製備塑膠單體的原料，進而生產用於高端應用的「原生」塑膠。然而，若其中包含一些不希望出現的污染物，例如含氮、含氧和含氯化物等，就會降低熱裂解油的品質。



**Figure 2**

在來自混合廢棄塑料的熱裂解油中，分離和檢測微量氯化物，由於BenchTOF2質譜儀良好的圖譜品質與質量準確度(<50 ppm)，因此可以自信地進行化合物鑑定。

熱控調節器(例如INSIGHT-Thermal modulator)在檢測這種微量污染物方面具有明顯的優勢，這歸因於在捕獲分析物帶的過程之中，可以將分析物帶進行重新濃縮，進而形成聚焦的效果。在圖2的層析圖譜中可以看到，利用INSIGHT-Thermal modulator可以在混合廢棄塑料的熱裂解油中，準確地鑑定出微量的含氯化物(苯甲酸-2-氯乙酯 (2-Chloroethyl benzoate))。從這張2D GC的層析圖譜中亦可以清楚地看出，這樣小的峰值訊號在1D GC-MS分析中，會被許多其他的物質所掩蓋，並且很可能因此被忽略掉。

將GC×GC與質譜聯用還有一個額外的好處，可以使用所得到的質譜資訊去搜尋感興趣的化合物或類別。在本研究中，使用ChromSpace軟體中的Compound Explorer工具去創建感興趣的化合物表達式腳本，即可以自動搜尋整個層析圖譜中的含氮喹啉(nitrogen-containing quinolines)以及含硫化合物(圖 3)。這些表達式除了可以設定為特定於單一化合物或類別，也可以廣泛地搜尋某些獨特的同位素模式(例如氯)或中性丟失(neutral loss)的化合物(如本例中的硫化物)，並且產生一個新的過濾層析圖譜，僅顯示通過自行設定表達式的峰，因此即使它們的含量是處在微量的水平，也可以輕鬆找到感興趣的化合物。

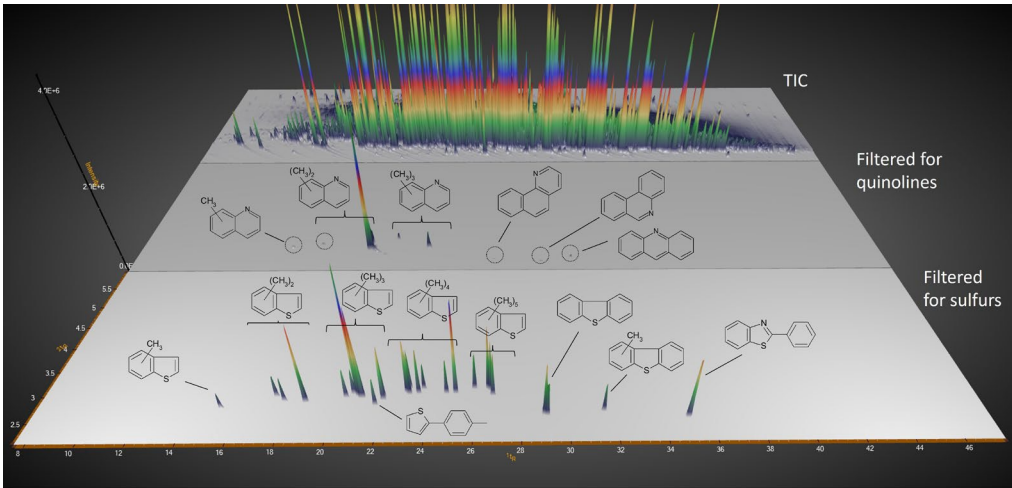


Figure 3

GCxGC-TOF MS層析圖譜顯示輪胎熱裂解油的總離子層析圖譜(最後面的圖、TIC)，以及使用表達式腳本搜索含氮喹啉(N-containing quinolines)(中間的圖)和所有的含硫化合物(最前面的圖)，所創建出來的兩張過濾層析圖譜。

儘管使用了熱控調節器增強GCxGC的分離能力，但這類樣品所具備的極端複雜性，仍然可能導致不同的化合物類別在二維空間層析圖譜中重疊，例如圖4中使用ChromSpace軟體應用的「Stencils (模板)」所示。

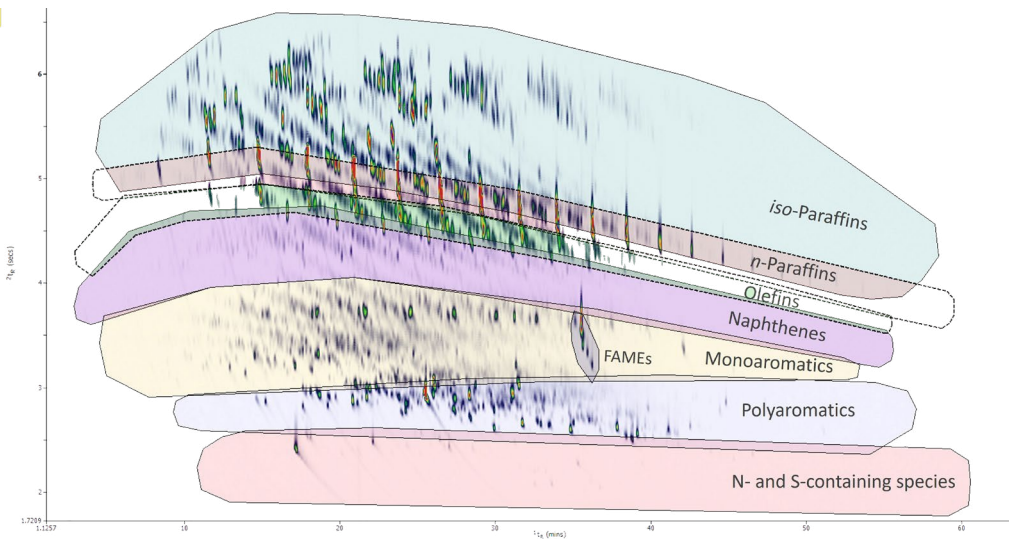


Figure 4

在ChromSpace中，將群組分類「Stencils (模板)」應用於樣品熱裂解油-B 中，確定其主要的化合物類別。

為了防止其他的化合物類別在同一區域中被沖提出來，表達式腳本也可以應用在模板區域內，以增加其選擇性。這些表達式利用每個化合物類別中的診斷離子，自動去正確分類不同的峰值並且排除干擾(圖 5)。

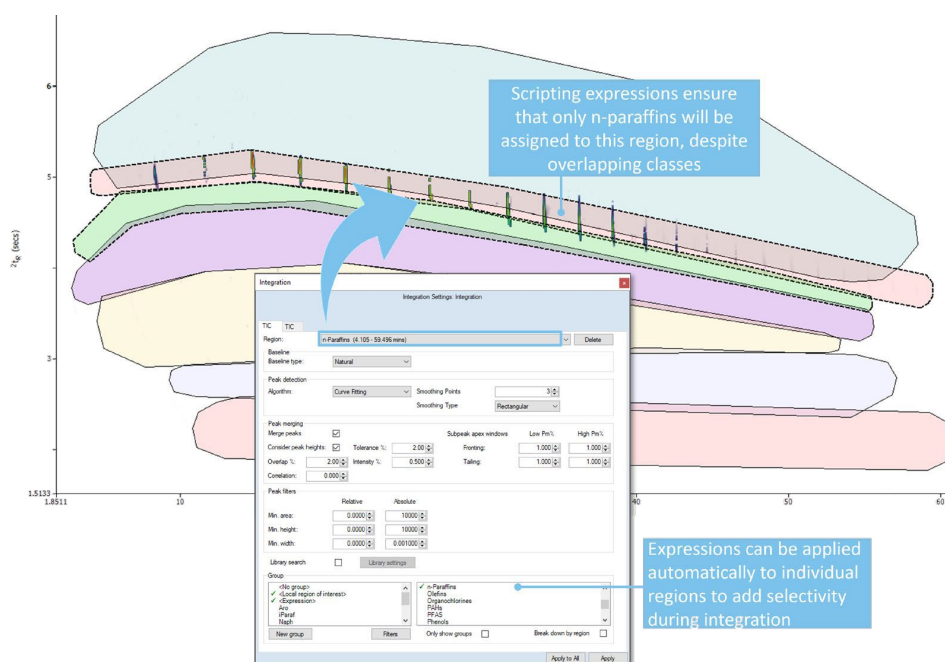


Figure 5

在 ChromSpace 軟體中使用表達式腳本，以確保峰值在重疊模板的區域內，可以被正確的分類 - 在本例中，將腳本應用於正烷烴(n-paraffins)區域。

圖5顯示了應用於「正烷烴(n-Paraffins)」區域的表達式範例，以及如何將其合併到自動分類和報告的整合設定中，很明顯的只有正烷烴符合這些標準。因此，在分類過程中使用這一類表達式，可以防止在最終的類型統計報告中，將重疊的化合物分配到同一類別中(例如本範例中的異烷烴(iso-paraffins))。

## 結論 (Conclusions)

在本篇白皮書中，我們展示了具有熱控調節功能的GC×GC-TOF MS如何提供新型(或永續性)的燃料和原料(例如熱裂解油)所需的詳細表徵，用以識別可能的污染物，進而幫助改善及完善製程設計，尤其是以下特點：

- ▶ 使用 INSIGHT-Thermal modulator進行熱控調節，提供了所需的峰值容量及靈敏度，以獲得有關樣品化合物組成的最大細節。
- ▶ 由於BenchTOF2飛行時間質譜儀的質譜品質與質量精度，實現了對於微量污染物的可靠鑑定。
- ▶ 透過ChromSpace GC×GC軟體提供完整的儀器控制與資料處理，實現簡化工作流程與簡化訓練要求。

- ▶ 使用過濾表達式可以快速辨識微量污染物 (包括含硫、氮和氯的化合物)。
- ▶ Stencils (模板)與表達式腳本結合，可以提供對於樣品組成，既快速又準確的化合物群組類型的總覽。

有關此篇應用所使用的任何技術或產品相關的更多信息，請聯繫SepSolve。

## 致謝 (Acknowledgements)

SepSolve衷心感謝Miloš Auersvald博士(捷克布拉格化工大學(University of Chemistry and Technology Prague))提供了本研究所分析的熱裂解油，並且就該主題進行了有益的討論。

## 參考資料 (References)

1. F. Wakefield, Top 25 recycling facts and statistics for 2022, World Economic Forum, <https://www.weforum.org/agenda/2022/06/recycling-global-statistics-facts-plastic-paper/> [accessed 17 June 2023]
2. H.E. Toraman, T. Dijkmans, M.R. Djokic, K.M. Van Geem and G.B. Marin, Detailed compositional characterization of plastic waste pyrolysis oil by comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to multiple detectors, *Journal of Chromatography A*, 2014, 1359: 237-246, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.017>.
3. H. Dao Thi, M.R. Djokic and K.M. Van Geem, Detailed group-type characterization of plastic-waste pyrolysis oils: by comprehensive two-dimensional gas chromatography including linear, branched, and di-olefins, *Separations*, 2021, 8: 103, <https://doi.org/10.3390/separations8070103>.
4. M. Staš, M. Auersvald and P. Vozka, Two-dimensional gas chromatography characterization of pyrolysis bio-oils: *A review*, *Energy & Fuels*, 2021, 35: 8541-8557, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00553>.
5. M. Beccaria et al., Analysis of mixed plastic pyrolysis oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with low- and high- resolution time-of-flight mass spectrometry with the support of soft ionization, *Talanta*, 2023, 252: 123799, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123799>.

INSIGHT® 是 SepSolve Analytical 的商標。  
INSIGHT™ is a trademark of SepSolve Analytical.

Centri®、ChromCompare®、ChromSpace®、Tandem Ionization®、BenchTOF2™ 和 HiSorb™ 是 Markes International 的商標。Centri®, ChromCompare®, ChromSpace®, Tandem Ionization®, BenchTOF2™ and HiSorb™ are trademarks of Markes International.

此篇應用是在規定的分析條件下進行的。  
在不同條件下操作或使用不相容的樣品基質可能會影響分析結果的性能。