

氯化-脱氯化和热缩聚合成煤液化残渣基纺丝沥青的分子结构特征

刘金昌, 刘琴, 申辰阳, 李亚平, 安小雅, 解强, 梁鼎成

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 纺丝沥青的性质决定其能否连续、稳定工业化生产沥青基碳纤维, 也是影响碳纤维性能的重要因素, 而合成方法是调控纺丝沥青性质的重要手段。对比传统热缩聚法, 氯化-脱氯化法可以从分子维度调控合成, 以制得纺丝性优异的沥青前驱体。迄今, 针对采用热缩聚法和氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青分子结构特征差异研究鲜有报道。采用元素分析、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱 (MALDI TOF-MS) 及固态核磁共振 (^{13}C -NMR) 表征纺丝沥青的分子组成与结构, 采用平均分子模型方法构建纺丝沥青的分子模型。结果表明, 采用氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青具有更高的碳含量, 且在 FTIR 中 $1\,490$ 和 696 cm^{-1} 波长处和 XPS C 1s 中 287.1 eV 结合能处均表现出特有由氯化反应产生的特征峰; 由 MALDI TOF-MS 和 ^{13}C -NMR 分析可知, 由氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青具有更高的聚合度、分子量和芳香度, 其平均分子量达 857 , 芳香度达 0.87 , 且纺丝沥青的分子结构更趋向于在一维方向上发展的线性结构。根据表征分析结果, 采用 Shoolery-Budde 提出的平均分子模型, 构建了由氯化-脱氯化法和热缩聚法合成的纺丝沥青的分子模型。

关键词: 纺丝沥青; 氯化-脱氯化法; 热缩聚法; 分子结构特征; 平均分子模型

中图分类号: TQ342⁺.74 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2023)01-0033-06

Molecular structure characteristics of spinnable pitch molecules synthesized by the methods of chlorination-dechlorination and thermal polycondensation derived from coal liquefaction residue

LIU Jinchang, LIU Qin, SHEN Chenyang, LI Yaping, AN Xiaoya, XIE Qiang, LIANG Dingcheng

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The property of spinnable pitch is a significant factor in determining continuously and stably industrial production of pitch-based carbon fiber, and it also affects largely the performance of final carbon fiber. Generally, the synthesis method is an important means to control the property of spinning pitch. Compared to the method of thermal polycondensation, chlorination-dechlorination method can controllably synthesize spinnable pitch from the molecular dimension to improve the spinnability. However, there are few reports on the differences in the molecular structure characteristics of spinnable pitches synthesized by thermal polycondensation and chlorination-dechlorination methods, respectively. In this work, the molecular composition and structure of the spinnable pitches were determined by elemental analysis, Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI TOF-MS), and solid-state nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR). The average molecular model method was used to construct the molecular model of spinning pitch. The results show that the spinnable pitch synthesized by the chlorination-dechlorination method has higher carbon content and the characteristic peaks is shown at $1\,490\text{ cm}^{-1}$ and 696 cm^{-1} and

收稿日期: 2022-07-27; **责任编辑:** 常明然 **DOI:** 10.13226/j.issn.1006-6772.T22072701

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (22008254); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2022YQHH08)

作者简介: 刘金昌 (1990—), 男, 江苏淮安人, 副教授, 博士。E-mail: liujinchang@cumt.edu.cn

引用格式: 刘金昌, 刘琴, 申辰阳, 等. 氯化-脱氯化和热缩聚合成煤液化残渣基纺丝沥青的分子结构特征 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(1): 33-38.

LIU Jinchang, LIU Qin, SHEN Chenyang, et al. Molecular structure characteristics of spinnable pitch molecules synthesized by the methods of chlorination-dechlorination and thermal polycondensation derived from coal liquefaction residue [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(1): 33-38.



移动阅读

XPS C 1s spectra at 287.1 eV in FTIR spectra. From MALDI TOF-MS and ^{13}C -NMR analysis, spinnable pitch synthesized by chlorination-dechlorination has a higher polycondensed degree, molecular weight, and carbon aromaticity, with the average molecular weight of 857, and the carbon aromaticity of 0.87. The molecular structure of the spinnable pitch tends to be more linear in the one-dimensional direction. According to the results of characterization analysis, the molecular models of spinnable pitch synthesized by chlorination-dechlorination and thermal polycondensation were established using the average molecular model proposed by Shoolery-Budde.

Key words: spinnable pitch; chlorination-dechlorination; thermal polycondensation; molecular structure characteristic; average molecular model

0 引言

碳纤维作为重要的纤维材料,具有密度低、力学性能优异等优点,被广泛应用于国防工业、航空航天与体育器材等领域^[1]。由于碳单质熔点高、难溶解,碳纤维不能用熔融法或溶液法直接纺丝而成,须将原料经纺丝转变为有机纤维后,再经预氧化、炭化制得碳纤维^[2]。因而,前驱体的纺丝性是决定碳纤维工业连续、稳定生产的重要指标。对沥青基碳纤维而言,合成出熔融纺丝性优异的沥青前驱体是先决条件^[3]。

目前,纺丝沥青的合成方法以热缩聚法为主,即以煤和石油加工过程中副产的焦油等有机重组分为原料,通过热作用使有机重组分直接发生环化、芳构化及缩聚等反应,形成以多环芳烃为分子骨架的沥青前驱体^[4]。通过优化分子量分布、聚合度及芳香度等因素调控沥青的分子结构,从而提高纺丝性^[5]。采用热缩聚法合成纺丝沥青时,对分子结构调控作用十分有限,仅能通过改变原料种类和比例以及调整反应温度、压力等条件来提升沥青前驱体纺丝性的提升。此外,若反应条件调整幅度较大,使沥青发生相变,在各向同性和各向异性之间转变,影响沥青的黏度、流动性以及热稳定性等性质,难以稳定生产出可纺性好的纺丝沥青^[6-9]。

采用卤化-脱卤化法可以从分子维度实现纺丝沥青的可控合成,包括氟化-脱氟化^[10]、氯化-脱氯化^[11]和溴化-脱溴化^[12]。以萘、甲基萘及蒽等多环芳烃为原料,采用 HF 和 BF_3 混合物作为氟化剂,经氟化-脱氟化可合成广流域型的、熔融纺丝性优异的碳质中间相沥青,用于制备高模量碳纤维。HF/ BF_3 混合物是 Lewis 酸催化剂,作为质子的供体,在较低温度下即可与多环芳烃中的苯环形成 π 络合物,从而降低苯环电子云密度,形成带正电荷的碳氢基团。碳氢基团中最大碱度位置与其他多环芳烃分子中的苯环相结合,形成二聚体。在 HF/ BF_3 催化剂的作用下,二聚体不断发生低聚反应,经脱氟化反应后,最终生成以三聚体到十聚体为主的多环芳烃低

聚物^[6,13]。氯的电负性比氟弱得多,因此在氯化过程中,氯原子与苯环侧链上的甲基产生作用,发生亲电取代反应,生成氯化物;在脱氯化过程中,占据苯环侧链上的氯与其他多环芳烃分子侧链上的氢相结合,以氯化氢的形式脱除,从而诱导低聚反应的发生^[3,11]。溴的作用与氯相似,但溴的电负性更弱、原子半径更大,因而溴化反应发生缓慢,通常需以单质溴作为溴化剂,且添加量大、反应时间长^[14-15]。与氯化-脱氯化相比,在脱溴化时,溴更易完全脱除,相反氯会残留在纺丝沥青中,从而对沥青性质造成影响^[11]。

迄今,采用氯化-脱氯化法和溴化-脱溴化法从分子维度调控合成纺丝沥青的研究较多,机理也较明晰^[12]。但有关氯化-脱氯化法和溴化-脱溴化法调控合成和采用热缩聚法合成的纺丝沥青分子结构之间差异,仍缺乏深入研究。

笔者以煤液化残渣为原料,以氯化苄为氯化剂,采用氯化-脱氯化法制备纺丝沥青。通过对分子组成与结构的详细解析,揭示由热缩聚法和氯化-脱氯化法合成出的纺丝沥青在分子结构特征的差异,从而完善氯化-脱氯化法从分子维度可控合成纺丝沥青前驱体的反应机理。

1 材料与表征

1.1 纺丝沥青的合成

将煤液化残渣(国家能源集团)与四氢呋喃(>99.9%,阿拉丁)以质量比 1:5 混合,充分搅拌 12 h 后过滤。旋转蒸发出四氢呋喃后,得到煤液化残渣的四氢呋喃可溶物。将四氢呋喃可溶物在 150 °C 下常压蒸馏 1.5 h 以除去轻组分。称取 300 g 馏余物,分别与 0 和 40 g 氯化苄(>99.9%,阿拉丁)充分混合后,进行氯化反应。反应温度为 120 °C,保温 2 h。将反应器温度提高至 340 °C 进行脱氯化反应,经过 3 h 反应后,自然冷却到室温,得到母沥青。采用旋转薄膜蒸发法将母体沥青的软化点提高至 230~240 °C,最终获得分别由热缩聚法和氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青,分别记作 TC-pitch 和 CD-pitch。

1.2 表征分析

使用元素分析仪 (CS 844, LECO) 对纺丝沥青的碳元素和硫元素进行定量分析; 采用元素分析仪 (ONH836, LECO) 对纺丝沥青的氢元素、氧元素和氮元素进行定量分析。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Frontier, PerkinElmer) 对纺丝沥青的官能团进行表征分析。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, K-Alpha, Thermo Scientific) 测定碳元素的结合能。采用基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱仪 (MALDI TOF-MS, Autoflex III, Bruker) 对沥青的分子量分布进行表征分析。制样时, 将纺丝沥青溶解于不含稳定剂的四氢呋喃中, 并剧烈振荡以确保沥青完全溶解。采用魔角旋转 (MAS) 的固态核磁共振仪 (^{13}C -NMR,

表 1 纺丝沥青的收率与元素分析

Table 1 Yield and ultimate content of the spinnable pitches

样品	收率/%	元素分析/%				
		C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	S _{daf}
TC-pitch	61.29	90.41	4.68	3.70	1.12	0.09
CD-pitch	46.20	91.37	4.38	3.18	1.07	—

纺丝沥青的 FTIR 谱图如图 1 所示。可知纺丝沥青所包含官能的种类和相对数量。在 $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处有中等强度的芳环上 C—H 键的伸缩振动峰, 而位于 $2\ 910\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰属于脂肪族基团中 C—H 键的伸缩振动。热缩聚法合成的纺丝沥青在 $2\ 910\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰强度更强, 说明含脂肪族基团数量更多。位于 $1\ 590$ 、 $1\ 490$ 和 $1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 峰代表芳环的骨架振动, 而热缩聚法合成的纺丝沥青在 $1\ 490\ \text{cm}^{-1}$ 处没有峰, 即在不添加氯化苳的情况下无信号出现, 这说明该处的峰由氯化苳的芳环骨架振动产生。芳环上 C—H 键的面内弯曲振动峰出现在 $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 处, 而 600 和 $900\ \text{cm}^{-1}$ 间的峰则是 C—H 键的面外弯曲振动。 865 、 805 、 745 和 $696\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰属于芳环上的取代基团。特别是随氯化苳添加量的增加, 在 $696\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰值

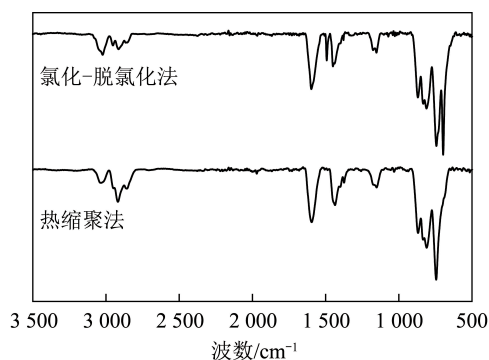


图 1 纺丝沥青的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of spinnable pitches

AVANCE III 400, Bruker) 测得 ^{13}C -NMR 谱图。

2 结果与讨论

纺丝沥青的收率与元素分析见表 1。由表 1 可知, 热缩聚法制备的纺丝沥青收率较高, 达到 61.29%, 而氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青的收率为 46.20%。据文献报道, 氯化-脱氯化法合成沥青过程中会挥发更多的轻组分, 包括未及时参与反应的氯化苳。由 2 种方法合成的沥青均以碳元素为主, 其含量达 90% 以上, 由氯化-脱氯化法合成沥青的碳元素含量更高。除碳元素和氢元素外, 纺丝沥青中还含有少许氧元素、氮元素和硫元素。这 3 种元素均来源于液化残渣中。

强度显著, 而不添加氯化苳时, 该峰消失, 说明 $696\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰与氯化-脱氯化作用形成的基团有关。因此, 可归属为 C—Cl 键的面外弯曲振动。

纺丝沥青的 C 1s XPS 谱图如图 2 所示。XPS 的 C 1s 谱图提供了有关含碳官能团的种类和相对含量

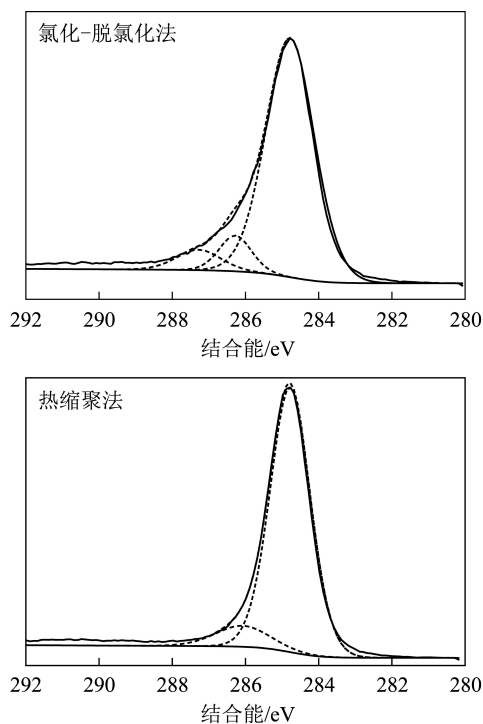


图 2 纺丝沥青的 C 1s XPS 谱图

Fig.2 C 1s XPS spectra of spinnable pitches

的信息。经过分峰处理后,结合能位于 284.8 eV 的主峰对应芳环上的 sp^2 碳 ($C=C/C-C$); 结合能位于 286.2 eV 处的峰属于与氧原子相连接的碳, 包括碳氧单键和碳氧双键。对于氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青, 在 287.1 eV 处含有 1 个隐藏峰, 可归属于与氯原子相连的碳。由此可见, 纺丝沥青的碳元素以芳香碳为主。

纺丝沥青的分子量分布和平均分子量可由 MALDI TOF-MS 分析结果确定, 如图 3 所示。由 2 种方法制备的纺丝沥青的分子量主要分布于质荷比 200~1 000。相比热缩聚法, 由氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青在质荷比 1 000~1 400 的信号略增强, 说明沥青中含重组分偏多。为揭示详细分子组成, 按不同区间对 MALDI TOF-MS 谱图进行积分, 包括小分子(质荷比 0~202)、单体(质荷比 203~388)、二聚体(质荷比 389~465)、三聚体(质荷比 466~890)、四聚体(质荷比 891~1 020)及四聚体以上的低聚物(质荷比 >1 020)^[16], 积分结果见表 2。由氯

化-脱氯化法合成的纺丝沥青的平均分子量为 857, 明显高于由热缩聚法合成的沥青分子量 655。虽然 2 种方法合成的纺丝沥青均以二聚体和三聚体为主, 但由氯化-脱氯化法合成的沥青中, 三聚体、四聚体和四聚体以上低聚体的数量则大大增加, 这验证了经过氯化-脱氯化反应, 可诱导多环芳烃间的成键反应, 从而形成更多的低聚物, 提高聚合度。

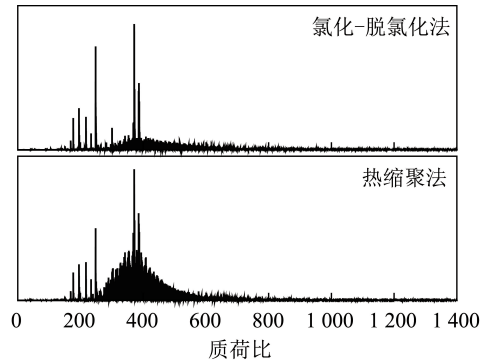


图 3 纺丝沥青的 MALDI TOF-MS 谱图
Fig.3 MALDI TOF-MS spectra of spinnable pitches

表 2 分子组成和平均分子量

Table 2 Molecular compositions and average molecular weight

样品	小分子/%	单聚体/%	二聚体/%	三聚体/%	四聚体/%	四聚体以上/%	平均分子量
TC-pitch	1.80	24.47	43.15	26.03	1.53	3.01	655
CD-pitch	1.88	17.55	31.94	36.85	3.99	7.79	857

在¹³C-NMR 谱中, 芳香族碳和脂肪族碳的化学位移分别位于 160~108 和 50~10 (图 4)。纺丝沥青中含有的碳主要为芳香族的碳, 这也印证了 XPS 的分析结果。根据不同种类官能团所对应的化学位移区间进行积分, 结果见表 3。用氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青芳香度为 0.87, 显著高于热缩聚法的 0.81; 此外, 邻位缩合碳 (C_{ar3}) 和蒾位缩合碳 (C_{ar2}) 的数量都在氯化-脱氯化的作用下明显增加。因此, 沥青的缩聚程度提高, 从而使芳香度提高。在氯化-脱氯化作用下, 桥键基团 (C_{sar}) 的数量显著提

高, 说明经氯化-脱氯化后, 纺丝沥青中的多环芳烃基团形成线性低聚物, MALDI TOF-MS 分析也可以看出三聚体、四聚体以及四聚体以上的低聚物含量明显增加, 因而聚合度和芳香度均增加。桥键基团含量高, 使纺丝沥青分子更趋向于线性结构, 在一维方向不断缩聚^[3]。一方面可以提高沥青的纺丝性, 提升碳纤维的强度性能; 另一方面可控制合成过程中沥青的过度缩聚, 从而避免结焦。

上述表征结果说明, 构建由氯化-脱氯化法和热缩聚法合成纺丝沥青的平均分子模型, 从而更直观反映分子特征的差异。采用 SHOOLERY 等^[17] 提出以¹³C-NMR 分析结果为主要参照的构建平均分子模型方法, 且作如下假设^[18]: ① 由于纺丝沥青主要以碳元素为主, 而氧元素、氮元素与硫元素等含量较低, 在构建平均分子模型时可以忽略不计; ② 以平均分子量作为平均分子模型的分子量。构建的平均分子模型如图 5 所示。由氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青, 其分子结构线性特征更加明显, 虽然平均分子量和芳香度均比热缩聚法合成的纺丝沥青高, 但整个分子的“团簇”程度更低。具备该种分子结构

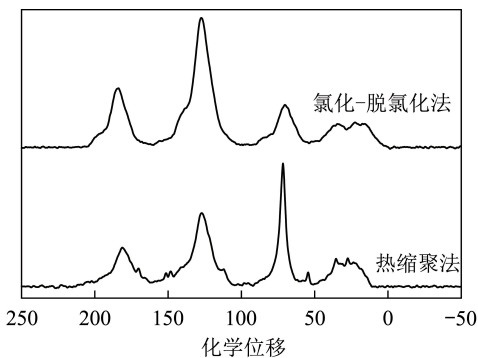


图 4 纺丝沥青的¹³C-NMR 谱图

Fig.4 ¹³C-NMR spectra of spinnable pitches

表3 含碳官能团的种类与含量
Table 3 Type and content of carbon groups

样品	脂肪族碳 [*] /%			芳香族碳 ^{**} /%				芳香度
	C _{H3}	C _{H2}	C _{Ha2}	C _{Har}	C _{ar3}	C _{sar}	C _{ar2}	
TC-pitch	4.33	7.35	7.82	5.88	40.82	7.52	26.28	0.81
CD-pitch	3.01	4.20	5.95	4.70	43.57	8.98	29.59	0.87

注: * C_{H3}为甲基碳(17~23);C_{H2}为亚甲基碳(23~34);C_{Ha2}为桥键碳和环烷基碳(34~50)。** C_{Har}为芳环上与氢相连的碳(108~115);C_{ar3}为伯位碳(115~129.5);C_{sar}为芳环上的桥键碳(129.5~132.5);C_{ar2}为渺位碳(132.5~160)。

的纺丝沥青不仅具有较好的熔融纺丝性,且在预氧化过程中反应速率更快^[3]。经炭化后,碳纤维中的分子结构也趋向于一维发展的线性结构,而这种结构更容易形成规则的石墨层堆积,因此所制备碳纤维的强度性能更优^[2]。采用氯化-脱氯化法和热缩聚法合成的纺丝沥青的支链均较短,由于在沥青合成过程中小分子和轻组分发生了环化反应或在高温下从反应器挥发逸出。

三聚体为主,平均分子量和芳香度分别为 857 和 0.87。

4)通过构建 2 种方法合成的纺丝沥青的平均分子模型,直观印证了采用氯化-脱氯化法合成的沥青前驱体线性分子结构更明显。与热缩聚法制备的纺丝沥青相比,分子团簇程度更低,从而更有利于制备具有优异熔融纺丝性的沥青前驱体。

参考文献 (References):

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10-12.
- [2] LIU Jinchang, CHEN Xujun, LIANG Dingcheng, et al. Development of pitch-based carbon fibers: A review [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020.
- [3] LIU Jinchang, HIROKI Shimano, KOJI Nakabayashi, et al. Preparation of isotropic pitch precursor for pitch-based carbon fiber through the co-carbonization of ethylene bottom oil and polyvinyl chloride [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 67: 276-283.
- [4] 王成扬, 陈明鸣, 李明伟. 沥青基炭材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 185-200.
- [5] YANG Jianxiao, KOJI Nakabayashi, JIN Miyawaki, et al. Preparation of pitch based carbon fibers using Hyper-coal as a raw material [J]. Carbon, 2016, 106: 28-36.
- [6] 王成扬. 碳质中间相理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 230-232.
- [7] 葛传长. 高品质合成沥青的制备、结构和性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016: 6-8.
- [8] LIU Jinchang, HIROKI Shimano, KOJI Nakabayashi, et al. Enhancing the oxidative stabilization of isotropic pitch precursors prepared through the co-carbonization of ethylene bottom oil and polyvinyl chloride [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 67: 358-364.
- [9] MOCHIDA Isao, TOSHIMA Hiroshi, KORAI Yozo, et al. Blending mesophase pitch to improve its properties as a precursor for carbon fibre; Part 1. Blending of PVC pitch into coal tar and petroleum-derived mesophase pitches [J]. Journal of materials science, 1988, 23(2): 670-677.
- [10] MOCHIDA Isao, INABA Toshiaki, KORAI Yozo, et al. Carbonization properties of carbonaceous substances oxidized by air blowing; II acid-catalyzed modification of oxidized residual oil for better anisotropic development [J]. Carbon, 1983, 21(6):

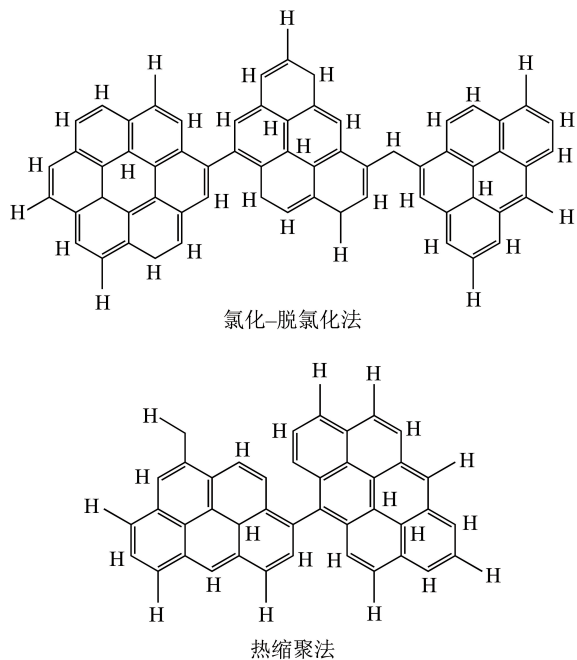


图5 纺丝沥青的平均分子模型

Fig.5 Average molecular model of spinnable pitches

3 结 论

1)采用氯化-脱氯化法和热缩聚法合成的纺丝沥青碳元素含量均在 90% 以上,且氯化-脱氯化法合成的沥青具有更高碳含量。

2)FTIR 和 XPS 研究结果中均具有反映氯化-脱氯化法合成沥青前驱体的特征峰,说明氯化-脱氯化法在沥青分子调控方面存在明确作用。

3)采用氯化-脱氯化法合成的纺丝沥青具有更高的聚合度、平均分子量和芳香度。其分子组成以

- 553-558.
- [11] LIU Jinchang, LI Yaping, SHEN Chenyang, et al. Controllable synthesis of a carbonaceous pitch from molecular dimension by a novel method of chlorination-dechlorination [J]. *Fuel*, 2022, 326: 125132-125142.
- [12] LIU Jinchang, SHEN Chenyang, LI Yaping, et al. Preparation of pitch precursor with excellent spinnability for general-purpose carbon fibre using coal tar pitch as raw material [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 54: 22-28.
- [13] 郭建光. 萘系中间相沥青制备及其性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016: 8-11.
- [14] LIU Jinchang, CHEN Xujun, XIE Qiang, et al. Controllable synthesis of isotropic pitch precursor for general purpose carbon fiber using waste ethylene tar via bromination-dehydrobromination[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 271: 122498-122505.
- [15] YANG Jianxiao, KOJI Nakabayashi, JIN Miyawaki, et al. Preparation of isotropic spinnable pitch and carbon fiber by the bromination-dehydrobromination of biotar and ethylene bottom oil mixture[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 52: 1165-1171.
- [16] BURGESS W A, THIES M C. Molecular structures for the oligomeric constituents of petroleum pitch [J]. *Carbon*, 2011, 49: 636-651.
- [17] SHOOLERY J N, BUDDER W L. Natural abundance carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry for crude oil and petroleum product analyses[J]. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(11): 1458-1461.
- [18] 葛传长, 龙东辉, 乔文明, 等. 乙烯渣油结构解析及其热解行为[J]. *石油学报(石油加工)*, 2014, 30(6): 1052-1058.
- GE Chuangzhang, LONG Donghui, QIAO Wenming, et al. Structure analysis and pyrolysis behavior of ethylene tar[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum processing section)*, 2014, 30(6): 1052-1058.