

中温沥青超声萃取物的热解特性与分子结构间关联性的 FTIR 解析

胡朝帅¹, 徐允良¹, 褚宏宇¹, 程俊霞¹, 高丽娟¹, 朱亚明^{1,2*}, 赵雪飞^{1,2*}

1. 辽宁科技大学化工学院, 辽宁 鞍山 114051

2. 辽宁科技大学, 辽宁省化学冶金重点实验室, 辽宁 鞍山 114051

摘要 沥青分子结构和沥青热转化行为的调控是制备高品质沥青基炭材料的关键。为进一步明晰沥青热解行为与沥青分子结构间的关联性, 选用8种有机溶剂对中温沥青(AGMP)在常温下进行超声萃取处理得到8种萃取物。利用 PeakFit v4.12 软件对各种萃取物的红外光谱吸收峰 700~900, 1 000~1 800, 2 800~3 000和3 000~3 100 cm^{-1} 四个区域进行了分峰拟合处理, 从而获得了萃取物所含各种官能团的精细结构信息, 并引入6种分子结构参数($I_1 \sim I_6$), 表征萃取物分子结构与热解活化能的关系。傅里叶变换红外光谱(FTIR)谱图分析表明8种萃取物主要是以含氧、含氮等杂原子的脂肪烃侧链为主的缩合芳香环结构组成的复杂化合物。由于萃取剂结构差异, 萃取物中的分子结构参数也略有差异。线性结构萃取剂所得萃取物链烃(I_5)含量较高, 环结构萃取剂所得萃取物芳环(I_6)取代结构较多。利用热重分析法(TGA)在不同升温速率(3, 6, 10, 15 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)下对8种萃取物的热失重行为进行了研究, 在等转化率不考虑反应机理的情况下, 依据 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Kissinger-Akahira-Sunose 法解析得出8种萃取物的热解活化能(E_a)。结果表明8种萃取物热解活化能在 78~116 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 其值大小与官能团结构及含量密切相关。将红外光谱定量分析获得的萃取物红外结构参数与热解活化能进行关联, 通过详细分析探讨不同萃取物结构参数与热解活化能的一元线性回归 $E_a = f(I_i)$ 的分析结果发现, 芳香性指数(I_3)和支链化程度(I_5)是决定萃取物热解活化能大小的主要指标, 热解活化能与各单一指标(I_i)拟合结果的正负相关性, 表示这一结构从体系中被热解破坏的难易程度。综合考虑各红外结构参数的共同作用, AGMP 萃取物热解活化能与红外光谱结构指标之间的拟合关系模型为 $E_a = -4 294.53I_1 + 73 812.16I_2 + 207 673.32I_3 - 20 324.20I_4 - 168.56I_5 + 857.86I_6$ 。结合红外分析得到的这一结果, 揭示了更多关于煤沥青的热解特性和动力学的细节信息, 有助于理解煤沥青的热解过程和热转化行为。

关键词 超声萃取; FTIR 分峰拟合; 分子结构参数; 热解特性

中图分类号: TQ522.65 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0889-07

引言

煤沥青是煤焦油和低阶煤精细加工的大宗副产物, 是一种含碳量极高(>90% Wt)的超级混合物^[1]。碳材料的广泛开发和应用使得煤沥青成为了制备各种人工碳材料的优良前驱体^[2]。目前, 煤沥青作为功能性炭材料的碳源被广泛应用于生产碳电极、黏结剂、浸渍剂、针状焦、中间相沥青、高性能碳纤维等^[3-4]。为进一步提高煤沥青基炭材料的质量, 探

索煤沥青的成分和结构组成是本领域的研究热点之一。研究者们采用多种物理和化学手段对沥青这一复杂混合物的基础构成进行了大量的研究^[5]。

实际上, 通过煤沥青的预处理调整沥青的分子结构, 从而进一步控制沥青的热转化行为是制备高品质沥青基炭材料的关键。煤沥青的热解是热转化行为的重要组成部分, 亦是煤沥青基炭材料生产过程中的必经阶段。在热解过程中, 煤沥青会释放出 CO_2 , H_2O 和 CH_4 等小分子物质及多种污染物。充分了解沥青的热解参数和机理不仅有助于控制污染物

收稿日期: 2021-01-31, 修订日期: 2021-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1361126), 辽宁省自然科学基金项目(20180551218), 辽宁省教育厅优秀青年科技人才项目(2020LNQN03), 辽宁科技大学优秀人才培养项目(2018RC07), 辽宁科技大学研究生教育改革与科技创新创业项目(LKDYC201802)资助

作者简介: 胡朝帅, 1988年生, 辽宁科技大学化工学院博士研究生 e-mail: hexiaojitian123@163.com

* 通讯作者 e-mail: zhao_xuefei@sohu.com; zhuyaming0504@163.com

的释放,更利于控制煤沥青的热转化行为,达到煤沥青基炭材料的高效、洁净生产。热分析技术(TG/TGA)是研究材料热稳定性的一种常用热分析技术。然而,采用 TGA 研究煤沥青热解的机理和动力学特征得到的结果太宏观,而无法揭示不同品质沥青间热解特性及动力学参数有所差异的根本原因。基于物质的结构决定其性质,为充分了解煤沥青热解过程中的详细信息, Solomon^[7]通过确立煤及衍生物的结构与反应的相关性,借助红外、质谱等设备表征煤及衍生物热解过程中官能团及组成的变化,提出了官能团解聚汽化交联煤热解模型。即煤沥青与煤及衍生物的性质类似,借助于 Solomon 提出的热解理论,可进一步明确煤沥青热解特性与沥青分子官能团间的关系。

相比于对热解过程中产物的研究,对物质原料进行红外光谱表征,通过红外和热重分析结合,可探讨物质基础结构与其固有属性-热解活化能的关联性。本文以煤沥青萃取物为考察对象,通过对原料红外光谱官能团结构定量分析,并结合 TGA 分析手段,探究红外官能团结构与热解动力学间相关性。将 FTIR 光谱辅以分峰拟合软件 PeakFit v4.12 定性和定量分析煤沥青萃取物的官能团结构参数,讨论热解活化能与其各官能团参数之间的联系。通过沥青热解特性及沥青分子结构间关联性的研究,为煤沥青的高效、洁净利用提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 样品和试剂

以鞍钢生产的中温沥青(AGMP)为原料,其工业分析指标为软化点(SP: 82 °C)、甲苯不溶物(TI: 17.02%)、喹啉不溶物(QI: 1.79%)、结焦值(CV: 54.32%)。将原料沥青粉碎研磨过 100 目筛,选用 8 种有机溶剂,将原料与溶剂按照一定比例混溶,在 30~35 °C 条件下进行 30 min 超声萃取,获得 8 种沥青萃取物。实验所用试剂二甲基亚砜(AR)、二氯甲烷(AR)、四氢呋喃(AR)、乙酸乙酯(AR)均购自于辽宁泉瑞试剂有限公司;丙酮(AR)购于北京化工厂;乙二醇甲醚(AR)购于天津市北联精细化学品开发有限公司;二硫化碳(AR)购于福晨(天津)化学试剂有限公司;甲苯(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。所用超声仪器为福洋牌超声波清洗机 F-040S,超声功率 360 W。超声萃取所得样品分别记为 A-Ace(丙酮萃取物)、A-Moe(乙二醇甲醚萃取物)、A-Ea(乙酸乙酯萃取物)、A-DmsO(二甲基亚砜萃取物)、A-Tol(甲苯萃取物)、A-Dcm(二氯甲烷萃取物)、A-Cds(二硫化碳萃取物)、A-Thf(四氢呋喃萃取物)。各溶剂的萃取率见表 1。

1.2 仪器及参数

采用美国 TA Instruments 公司生产的型号为 TAQ-500 的热重分析仪对所有萃取物样品进行非等温热解实验。实验使用的样品质量为 3.0~5.0 mg,升温速率分别为 3, 6, 10 和 15 K·min⁻¹,加热温度区间为 300~1 023 K,载气为 99.99% 的氮气,过程中保持氮气流量为 40 mL·min⁻¹。

1.3 红外光谱分析

萃取物样品的 FTIR 光谱测试在美国 Thermo Scientific

表 1 可溶物的萃取收率

Samples	Extraction rate/%
A-Ace	32.32
A-Moe	35.77
A-Ea	36.96
A-DmsO	45.87
A-Tol	50.33
A-Dcm	62.51
A-Cds	69.43
A-Thf	79.79

Nicolet iS 10 型光谱仪上进行,分辨率为 4 cm⁻¹,光谱采集范围为 4 000~400 cm⁻¹,单光谱累加扫描 32 次。为了定性和定量分析煤沥青萃取物样品的官能团精细结构信息,使用 Peak Fit v4.12 软件分别对萃取物样品红外光谱特征范围内的吸收峰进行了分峰拟合处理。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

2.1.1 FTIR 光谱峰归属

如图 1 所示为 AGMP 萃取物各样品的 FTIR 谱图,不同萃取物样品的红外光谱具有相似的吸收峰和特征吸收峰。根据文献[7-8]查看归纳出各样品红外光谱吸收峰的归属。在萃取物的结构中,FTIR 谱中出现的最丰富的官能团是脂肪族(CH₃、CH₂、CH)、芳香族(芳香 C=C 和 C-H)、含氧基团(羟基、羰基、羧基和醚)和芳环取代,还有少量含硫含氮的官能团,这些官能团都与其热解产物 CH₄、CO₂、CO 和半焦关系密切^[9]。了解萃取物中官能团的结构信息,不仅有助于估算其活化能的大小,优化热解反应条件,还可预测萃取物热处理产物结构,进而得到优异的制备炭材料的前驱体。

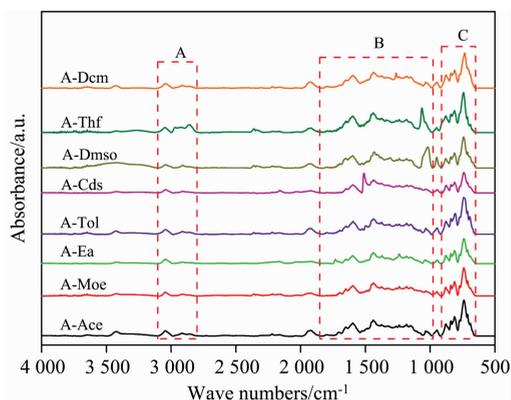


图 1 8 种样品红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of 8 samples

2.1.2 FTIR 光谱定量分析

根据文献[10-11]报道,如图 1 所示,所有萃取物样品的 FTIR 谱图可分为四个域段:(1)A 区域包括 3 100~3 000 和 3 000~2 800 cm⁻¹两部分,分别对应 =C-H 伸缩振动吸

收及饱和 C—H 伸缩振动吸收；(2)B 区域 $1\ 800\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 为含氧官能团、C=C 以及脂肪烃吸收区；(3)C 区域 $900\sim 700\ \text{cm}^{-1}$ 为芳环取代区。由于萃取物结构的复杂性，不同官能团的吸收峰发生叠加现象，无法通过吸收峰强度得到准确的官能团结构信息。采用 PeakFit v4.12 软件，以高斯函

数法对样品的 FTIR 谱图各波段进行分峰拟合处理，以获得样品每个官能团精细结构的吸收峰位置和峰面积。图 2(a—d)所示为以丙酮萃取物 A-Ace 为例在四个域段的分峰拟合结果。所有萃取物分峰拟合 R^2 均大于 0.998。

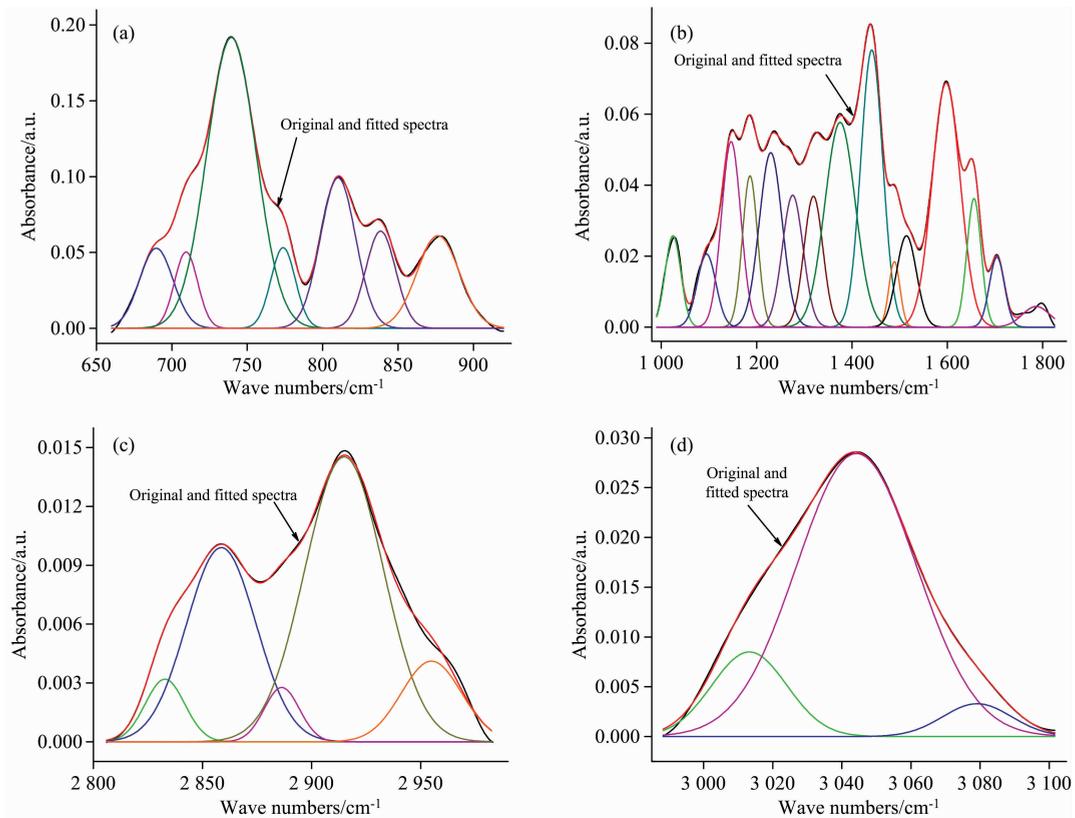


图 2 FTIR 四域段上的分峰拟合图(以 A-Ace 为例)

(a): $700\sim 900\ \text{cm}^{-1}$; (b): $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$; (c): $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$; (d): $3\ 000\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$

Fig. 2 Curve-fitted spectra of peak separation in the four regions of FTIR spectrum (taking A-Ace for example)

(a): $700\sim 900\ \text{cm}^{-1}$; (b): $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$; (c): $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$; (d): $3\ 000\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$

如图 2(a)所示，丙酮萃取物 A-Ace 在 $700\sim 900\ \text{cm}^{-1}$ 芳环取代区分为 7 个小峰，这一区域的吸收主要是由芳环面外 C—H 弯曲振动吸收引起，取代基的数量决定 C—H 弯曲振动吸收峰的位置及强度。图 2(b)所示，表征丙酮萃取物 A-Ace 在 $1\ 000\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 含氧官能团、C=C 和脂肪烃吸收区分为十几个小峰，主要是由 $1\ 650\sim 1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处羰基、 $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 处羧基、 $1\ 598\ \text{cm}^{-1}$ 处芳香 C=C 和 $1\ 099\ \text{cm}^{-1}$ 处醚键以及含硫 $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$ 的等官能团组成。图 2(c)所示为萃取物 A-Ace 在 $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处分成的 5 个吸收峰，分别为脂肪烃甲基 C—H 的反对称 $2\ 954\ \text{cm}^{-1}$ 与对称 $2\ 963\ \text{cm}^{-1}$ 伸缩振动吸收峰，亚甲基 C—H 的反对称 $2\ 917\ \text{cm}^{-1}$ 与对称 $2\ 838\ \text{cm}^{-1}$ 伸缩振动吸收峰和 C—H 在 $2\ 891\ \text{cm}^{-1}$ 处伸缩振动吸收峰。图 2(d)所示为萃取物 A-Ace 在 $3\ 100\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处分成的 3 个吸收峰，分别表征烯烃 CH_2 的反对称伸缩振动 $3\ 077\ \text{cm}^{-1}$ ，芳烃的 =C—H 伸缩振动 $3\ 045\ \text{cm}^{-1}$ ，烯烃的 =C—H 伸缩振动 $3\ 015\ \text{cm}^{-1}$ 。其余 7 个 AGMP 超声萃取物样品与 A-Ace 的红外分峰拟合谱图类似，峰位置基

本相同。

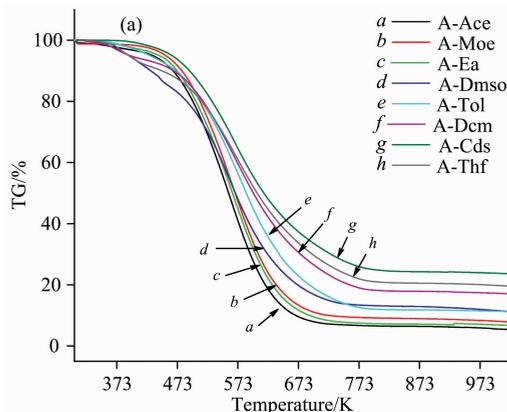
为知晓各萃取物样品的官能团结构的信息，根据红外官能团的半定量分析，以拟合峰面积之比做为该样品中某一特定官能团的强度指标。根据文献[12]，以下 6 个红外光谱指标($I_1\text{—}I_6$)分别表征各萃取物样品官能团的红外光谱特征 $I_1 = A(3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1})/[A(3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}) + A(1\ 600\ \text{cm}^{-1})]$ 代表生烃能力，表示脂肪族相对于芳香族的强度。其中 $A(3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1})$ 为脂肪烃 C—H 伸缩振动吸收峰面积。 $I_2 = A(1\ 700\ \text{cm}^{-1})/(A(1\ 700\ \text{cm}^{-1}) + A(1\ 600\ \text{cm}^{-1}))$ 表征相对于芳香结构的羧基数量，用于描述含氧的多少。其中 $A(1\ 700\ \text{cm}^{-1})$ 表示羧基 C=O 吸收峰的面积。 $I_3 = A(3\ 050\ \text{cm}^{-1})/(A(3\ 050\ \text{cm}^{-1}) + A(2\ 920\ \text{cm}^{-1}))$ 表征芳香性指数。其中 $A(3\ 050\ \text{cm}^{-1})$ 为芳香族 C—H 伸缩振动吸收峰面积。 $I_4 = A(900\sim 700\ \text{cm}^{-1})/A(1\ 600\ \text{cm}^{-1})$ ，其中 $A(900\sim 700\ \text{cm}^{-1})$ 表示所有芳香环取代后 =C—H 的面外弯曲振动吸收峰面积； $A(1\ 600\ \text{cm}^{-1})$ 表示以芳环结构 C=C 伸缩振动吸收峰面积。因此， I_4 表示样品中取代结构含量与芳环结构含量的比值，即芳香环

缩合度。 $I_5 = A_{2\ 920\ \text{cm}^{-1}}/A_{2\ 950\ \text{cm}^{-1}}$ 表征脂肪侧链的长度和支链化程度, 即支链化指数。此参数越大, 表明样品中的脂肪链越长。其中 $A_{2\ 920\ \text{cm}^{-1}}$ 表示亚甲基—CH₂ 的 C—H 伸缩振动吸收峰面积, $A_{2\ 950\ \text{cm}^{-1}}$ 表示甲基—CH₃ 吸收峰面积。 $I_6 = A(900\sim 700\ \text{cm}^{-1})/A(3\ 100\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1})$ 表征侧链取代指数。其中 $A(3\ 100\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1})$ 表示不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰面积。此值表示苯环取代后 C—H 面外弯曲振动与 =C—H 的伸缩振动的比值。可用来表示取代基数目的评判。表 2 列出了各萃取物样品中不同指标的参数值。

2.2 热解动力学分析

以丙酮萃取物 A-Ace 为例, 将不同升温速率(3, 6, 10 和 15 K·min⁻¹)下的热解数据进行整理, 选用不同的计算方法得到热分解反应机理, 可分析得到合理的动力学参数。

如图 3(a) 为 8 种萃取物样品在 10 K·min⁻¹ 的升温速率下的 TG 曲线, 8 种萃取物样品的热解起始温度几乎均为 410 K, 而 A-Dmsol, A-Dcm 和 A-Thf 三种萃取物的热解起始温度约为 360 K。原因是 3 种样品中残存有少量萃取剂, 升温过程中萃取剂快速挥发, 致使样品质量下降比其他样品较快。热解最终剩余质量与萃取率的规律基本保持一致, 这是



由各萃取物中所含可被热解的结构含量多寡造成。图 3(b) 为 A-Ace 不同升温速率(3, 6, 10, 15 K·min⁻¹)下的 TG 曲线, 随着升温速率增加, A-Ace 的 TG 曲线向右平移, 分析认为 A-Ace 萃取物吸收能量发生热解和热解产物逸出需要一定的时间, 升温速率越大, 致使同一失重质量下, 对应热解温度会升高, 因此随着升温速率加快, A-Ace 的 TG 曲线出现向右平移趋势。同理, 其余 7 种萃取物与 A-Ace 有着同样的热解规律。

表 2 萃取物红外光谱结构参数

Table 2 Structural parameters derived from FTIR of all extracts

Samples	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
A-Ace	0.202 8	0.133 5	0.728 7	3.493 4	2.794 4	12.023 0
A-Moe	0.158 1	0.133 3	0.690 0	3.508 6	6.011 6	15.365 5
A-Ea	0.168 8	0.130 8	0.808 7	4.479 1	4.033 1	11.060 0
A-Dmsol	0.139 2	0.125 5	0.642 8	2.812 3	4.214 6	15.162 9
A-Tol	0.205 6	0.192 3	0.677 5	3.995 4	2.749 0	16.525 1
A-Dcm	0.196 4	0.204 6	0.691 9	3.629 6	3.209 1	14.640 8
A-Cds	0.181 9	0.022 6	0.884 4	3.709 9	16.703 2	12.322 9
A-Thf	0.380 4	0.149 9	0.540 6	2.992 7	1.162 9	18.482 8

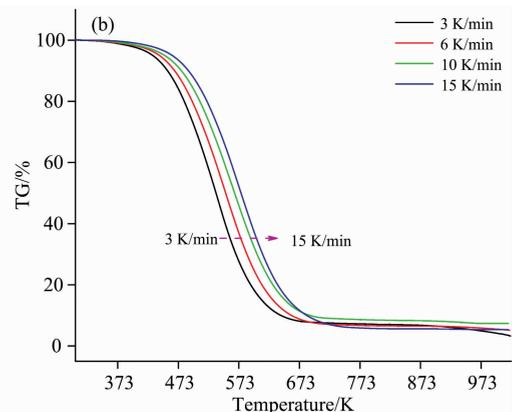


图 3 (a) 8 种萃取物 10 K·min⁻¹ 加热速率下 TG 曲线图; (b) A-Ace 不同加热速率下 TG 曲线图

Fig. 3 (a) TG curves of 8 samples at 10 K·min⁻¹ heating rate; (b) TG curves of A-Ace sample at different heating rates

研究表明, 用等转化率法计算活化能是不依赖于反应机理的最常用的方法。与传统的等温方法不同, 等转化率方法的优点是在不明确样品热分解反应动力学机理函数 $G(\alpha)$ 情况下计算热解活化能。本研究选用不需考虑反应机理的 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)^[13] 和 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)^[14] 方法计算萃取物热解活化能, 避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差。

FWO 和 KAS 表达式如式(1)和式(2)

$$\lg\beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \text{FWO} \quad (1)$$

$$\lg \frac{\beta}{T^2} = \lg \frac{AR}{EG(\alpha)} - \frac{E}{RT} \text{KAS} \quad (2)$$

式中: β 为升温速率(K·min⁻¹), A 为指前因子(min⁻¹), E 为活化能(kJ·mol⁻¹), R 为气体普适常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), $G(\alpha)$ 为积分机理函数, α 为转化率, T 为热力学温度(K)。在式(1)中由于在不同升温速率 β 下, 选择相同

的转化率 α , 则 $G(\alpha)$ 是一个恒定值, $\lg\beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 从斜率即可求出热解活化能 E_a 值。在式(2)中, $\lg(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 从斜率也可求出热解活化能 E_a 值。

考虑到萃取物热解过程的初期和末期均不能全面反映热解过程的真实情况, 选择转化率 $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ 区间作为考察区间。反应的转化率 α 的计算方法如式(3)所示

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (3)$$

式(3)中: m_0 为萃取物样品的初始质量, m_t 为 t 时刻萃取物样品的质量, m_∞ 为反应结束时萃取物样品的质量。

如图 4(a) 和 (b) 所示, 以 A-Ace 为例分别为由 FWO 法与 KAS 法在不同转化率下的 $\lg\beta$ 和 $\lg(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 的线性关系图。所有样品由两种方法得出的在不同转化率下的线性拟合相关系数 R^2 的平均值均在 0.956 6~0.996 7 之间。表 3 中列出了所有样品根据 FWO 法和 KAS 法计算出的不同转化

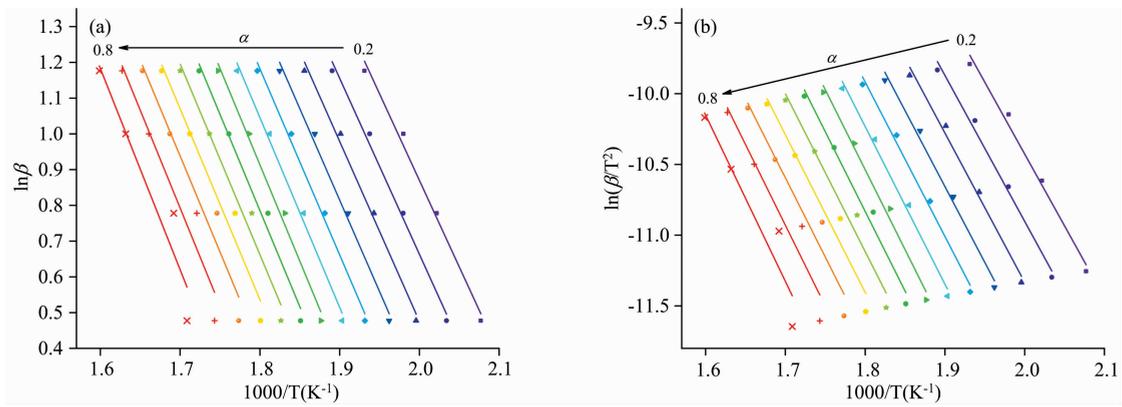


图 4 (a)FWO 法和(b)KAS 法拟合求解 E_a (以 A-Ace 为例)
 Fig. 4 (a) FWO and (b) KAS methods for E_a (taking A-Ace for example)

表 3 FWO 法与 KAS 法计算得到萃取物的 E_a

Table 3 The E_a of all extracts calculated by FWO and KAS methods

Samples	$E_a / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	FWO	KAS	Average
A-Ace	95 652	91 416	93 534
A-Moe	94 386	90 145	92 266
A-Ea	100 935	96 956	98 946
A-Dms0	102 001	98 160	100 081
A-Tol	84 473	79 421	81 947
A-Dem	101 399	97 181	99 290
A-Cds	118 264	114 807	116 536
A-Thf	80 722	75 467	78 095

率($0.2 \leq \alpha \leq 0.8$)下的平均热解活化能以及两种方法的平均热解活化能 E_a 。一般认为,平均热解活化能更接近真实的热解活化能。若要更准确的推断所有样品的热解机理,则以 FWO 法和 KAS 法计算出的热解活化能的平均值作为所有萃取物的热解活化能。

2.3 官能团结构与热解活化能的关联性

物质的组成和微观结构的类型与多寡决定物质反应能垒的大小,即物质的活化能大小。在萃取物中结构复杂多样,存在着芳香稠环结构,芳环取代基,含氧含氮等杂原子官能团,这些结构决定了萃取物热解活化能的大小。能量是指结构做功的能力,研究中选取了能够表征萃取物红外结构和组成的 6 个指标($I_1 - I_6$)来关联其热解活化能。每一种结构均与

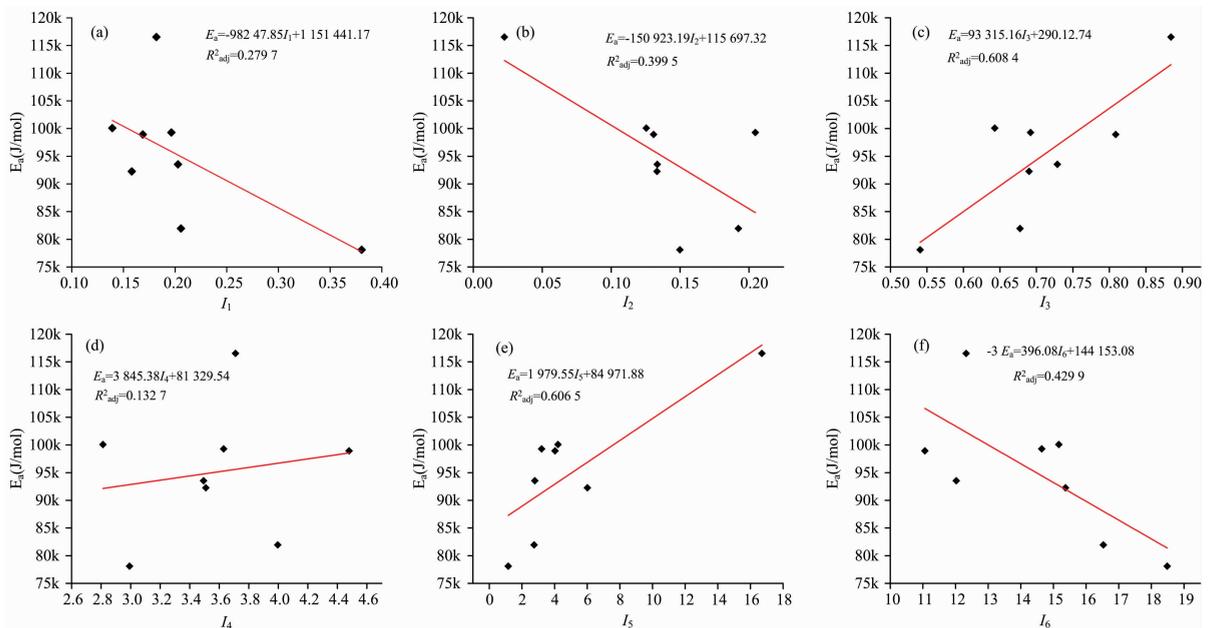


图 5 热解活化能与单一指标拟合关系图

(a): I_1 ; (b): I_2 ; (c): I_3 ; (d): I_4 ; (e): I_5 ; (f): I_6

Fig. 5 The fitting relationship diagram of pyrolysis activation energy and single index

(a): I_1 ; (b): I_2 ; (c): I_3 ; (d): I_4 ; (e): I_5 ; (f): I_6

活化能密切相关,通过线性回归拟合分析,分别考查热解活化能与单一指标(I_1-I_6)的关系,然后考查热解活化能与所有指标(I_1-I_6)综合的关系。根据 R^2 大小可以判断方程的拟合优度。

由图 5(a—f)可知,根据一元线性回归 $E_a=f(I_i)$ 的结果表明,指标 I_3 和 I_5 与热解活化能 E_a 之间具有相对良好的线性相关性,其 R^2 分别为 0.608 4 和 0.606 5。说明在 8 种萃取物中,芳香性指数(I_3)与支链化程度(I_5)是决定萃取物热解活化能大小主要指标。热解活化能与各单一指标的正负相关性表示这一结构从体系中被热解破坏的难易程度。热解活化能是萃取物中所有结构在热解作用下遭到破坏生成小分子物质所需能量的宏观指标。将所有分子结构指标进行回归分析,获得萃取物的热解活化能与所有分子结构指标之间的拟合关系式为 $E_a=-4\ 294.53I_1+73\ 812.16I_2+207\ 673.32I_3-20\ 324.20I_4-168.56I_5+857.86I_6$, 回归曲线的拟合优度 R^2 可以达到 0.907 0。由此可见,热解活化能是以 AGMP 为原料一系列萃取物质中所有分子结构特征的宏观表现。

3 结 论

通过分析 8 种 AGMP 萃取物的红外结构与热解动力学,

详细的阐述了萃取物的红外特征光谱,利用热分析手段研究了萃取物的热解活化能及相应的动力学参数,并得出热解活化能与红外光谱指标的关系,具体结论如下:

(1)AGMP 萃取物结构复杂多样,尤其以碳氢键,含氧(氮)官能团及芳环取代结构为主,这些分子结构的种类和含量与萃取剂的结构和组成密切相关。结合 TGA 热分析手段和 Lynn-Wall-Ozawa 法和 Kissinger-Akahira-Sunose 法计算得到 8 种 AGMP 萃取物的平均热解活化能 E_a 在 78~116 kJ·mol⁻¹ 之间。

(2)热解活化能是中温沥青萃取物中所有结构在热解作用下遭到破坏生成小分子物质所需能量的宏观指标。萃取物热解活化能与分子官能团结构指标之间存在一定关系: $E_a=-4\ 294.53I_1+73\ 812.16I_2+207\ 673.32I_3-20\ 324.20I_4-168.56I_5+857.86I_6$ 。通过此式,可将物质的宏观指标 E_a 与微观结构结合起来,更加详细地评估沥青分子热解过程,以提高目标产物的生成选择性。

References

- [1] Granda M, Blanco C, Alvarez P, et al. Chem. Rev., 2014, 114(3): 1608.
- [2] Xing B L, Zhang C T, Liu Q R, et al. J. Alloys Compd., 2019, (795): 91.
- [3] Li L, Lin X C, Zhang Y K, et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2020, 150(9): 104889.
- [4] Guo J G, Li X K, Xu H T, et al. Energy & Fuels, 2020, 34(5): 6474.
- [5] Yang H W, Yao T, Guo L, et al. Energy Sources, Part A, 2018, 40(5): 493.
- [6] Solomon P R, Serio M A, Suuberg E M, et al. Progress in Energy and Combustion, 1992, 18(2): 133.
- [7] Zhu H Q, Zhao H R, Wei H Y, et al. Combust. Flame, 2020, 216: 354.
- [8] WENG Shi-fu(翁诗甫). Fourier Translation Infrared Spectroscopy(傅里叶变换红外光谱分析). 2nd ed. (第 2 版). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2010.
- [9] ZHANG Xiu-xia, LÜ Xiao-xue, ZHOU Zhi-jun, et al(张秀霞, 吕晓雪, 周志军, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2020, 48(9): 1035.
- [10] Song H J, Liu G R, Wu J H, et al. Fuel Process. Technol., 2017, 156: 454.
- [11] Liu P, Zhang D X, Wang L L, et al. Appl. Energy, 2016, (163): 254.
- [12] Yan C Q, Huang W D, Ma J M, et al. Constr. Build. Mater. 2020, 233: 117708.
- [13] Hua Z J, Wang Q, Jia C X, et al. Energy Sci. Eng., 2019, 7(3): 912.
- [14] Aslan D I, Özogul B, Ceylan S, et al. Bioresour. Technol., 2018, 258: 105.

FTIR Analysis of the Correlation Between the Pyrolysis Characteristics and Molecular Structure of Ultrasonic Extraction Derived From Mid-Temperature Pitch

HU Chao-shuai¹, XU Yun-liang¹, CHU Hong-yu¹, CHENG Jun-xia¹, GAO Li-juan¹, ZHU Ya-ming^{1, 2*}, ZHAO Xue-fei^{1, 2*}

1. College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

2. Key Laboratory of Chemical Metallurgy Liaoning Province, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

Abstract The regulation of molecular structure and thermal conversion behavior of coal tar pitch is the key to preparing high-quality coal tar pitch-based carbon materials. In order to further clarify the relationship between pyrolysis behavior and molecular structure of coal tar pitch, 8 kinds of extracts derived from Medium temperature pitch (AGMP) were extracted by ultrasonic extraction with 8 kinds of organic solvents at room temperature in this paper. The PeakFit v4.12 software was used to perform peak fitting the infrared spectra of the extracts in four regions of 700~900, 1 000~1 800, 2 800~3 000 and 3 000~3 100 cm^{-1} to achieve the fine structure information about various functional groups. In addition, six molecular structure parameters (I_1 — I_6) were introduced to characterize the relationship between molecular structure and pyrolysis activation energy of the extracts. FTIR spectra analysis shows that the 8 extracts are complex compounds composed of condensed aromatic ring structures mainly comprised of aliphatic hydrocarbon side chains containing oxygen and nitrogen and other heteroatoms. Moreover, due to the difference in the extractant's structure, the extract's molecular structure parameters are also slightly different. The extract obtained from the linear structure extractant has a higher content of chain hydrocarbons (I_5), and the extract obtained from the ring structure extractant has more aromatic rings substituted structures (I_6). Thermogravimetric analysis (TGA) was used to study the thermal weight loss behavior of 8 extracts at different heating rates (3, 6, 10, 15 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$). Under the condition of equal conversion rate without considering the reaction mechanism, the pyrolytic activation energy (E_a) were calculated and analyzed using the Flynn-Wall-Ozawa method and Kissinger-Akahira-Sunose method. The results indicated that the eight extracts' pyrolytic activation energies ranged from 78 to 116 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which are closely related to the structure and content of functional groups. The structural parameters of the extracts obtained by IR quantitative are correlated with the pyrolysis activation energy. The fitting results of the one-element linear equation $E_a = f(I_i)$ between the structural parameters of the extracts and the pyrolysis activation energy found that the aromaticity index (I_3) and the degree of branching (I_5) are the two main indicators that determine the pyrolysis activation energy of the extracts. The fitting results of positive and negative correlation between the pyrolysis activation energy with every single index (I_i) indicate the difficulty of the structure being destroyed by pyrolysis. Considering the interaction of various infrared structural parameters, the fitting relationship model between the E_a of AGMP extracts and the infrared spectral structure indexes was shown as followed: $E_a = -4 294.53I_1 + 73 812.16I_2 + 207 673.32I_3 - 20 324.20I_4 - 168.56I_5 + 857.86I_6$. The results, which combined analysis of FTIR spectra, reveal more details about thermal characterization and kinetic characterization and they can be expected to lead to a well-understood coal tar pitch's pyrolysis.

Keywords Ultrasonic extraction; FTIR peak fitting; Molecular structure parameters; Pyrolysis characteristics

(Received Jan. 31, 2021; accepted Mar. 13, 2021)

* Corresponding authors