

文章编号: 0253-2409(2014)01-0001-06

神府煤与稻秆共热溶研究

周 华, 姜青青, 潘春秀, 水恒福, 雷智平, 王知彩

(安徽工业大学化学与化工学院 煤洁净转化与综合利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 研究了神府煤与稻秆在 1-甲基萘溶剂中不同温度下的共热溶行为。相对神府煤, 稻秆单独热溶时具有更高的热溶率, 表明其具有较好的热溶活性。但稻秆的热溶过程中产生大量的挥发性气体, 导致其热溶率和热溶物产率之间的较大差异。神府煤单独热溶时, 其热溶率与热溶物产率之间的差异相对较小。神府煤与稻秆的共热溶表明, 两者之间存在协同效应, 并且该协同效应受温度的影响显著。在热溶温度为 320 ~ 340 °C 时, 对热溶物产率而言具有正的协同效应, 也即其热溶物产率的实验值大于通过神府煤与稻秆单独热溶时热溶物产率经质量加权平均计算得到的理论值。在研究的热溶温度范围内, 共热溶的热溶率实验值均低于质量加权平均的理论计算值。相对于理论计算值, 在 320 °C 时热溶物产率的实验值增加达到最大, 为 7.9%。此外, 通过对热溶物的性质表征, 还进一步探讨了共热溶过程中的协同作用机理。

关键词: 煤; 稻秆; 共热溶; 协同作用

中图分类号: TQ53 **文献标识码:** A

Co-thermal dissolution property of Shenfu coal and rice straw

ZHOU Hua, JIANG Qing-qing, PAN Chun-xiu, SHUI Heng-fu, LEI Zhi-ping, WANG Zhi-cai

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Utilization, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The co-thermal dissolution (CTD) properties of Shenfu coal (SC) and rice straw (RS) in 1-methylnaphthalene (1-MN) at different temperatures were studied. It is found that RS gives much higher of thermal dissolution yield (TDY), suggesting its high thermal dissolution (TD) activity. But much amount of gas is produced in the TD process of RS, resulting in the low thermal soluble yield (TSY). For the TD of SC, although the TDYs of SC are much lower than those of RS, but the differences between TDY and TSY from the TD of SC are much smaller than those from the TD of RS. CTD of SC and RS shows that there exists synergistic effect which is the function of temperature. At 320 to 340 °C, the TSYs have positive synergistic effect. The experimental results are larger than corresponding calculated weighted mean values of the individual TD of SC and RS. While at all the TD temperatures studied, TDYs give negative synergistic effect. The largest enhancements in TSY of 7.9% comparing with corresponding calculated weighted mean values of the individual TD of SC and RS are obtained at 320 °C. The mechanism of synergistic effect produced in CTD was discussed based on the characterization of TD soluble fractions.

Keywords: coal; rice straw; co-thermal dissolution; synergistic effect

煤炭在中国一次能源构成中一直占有十分重要的地位, 而煤炭燃烧产生的温室气体排放已经引起世界的广泛关注。低硫低氮的生物质, 燃烧过程中生成的 SO_x 和 NO_x 较少, 且燃烧时产生的二氧化碳相当于它在生长时需要的二氧化碳量, 其燃烧时二氧化碳近似于零排放^[1,2]。因此, 煤与生物质的共处理技术, 可以节约煤炭资源, 能够有效减轻环境污染和温室效应, 受到了越来越多的煤洁净利用研究者的重视^[3-6]。毛素等^[3]研究了木质素与兖州煤共

液化反应条件, 发现在兖州煤液化过程中适量添加木质素可以提高油产率, 并能降低煤液化对反应条件的苛刻程度。文献表明^[4], 在四氢萘作供氢溶剂条件下, 木屑热解得到的产物对沥青烯和前沥青烯中间产物的加氢分解形成油产品具有促进作用。Lalvani 等^[5]发现, 煤与木质素共液化时产生了协同作用, 使液化转化率和小分子量的液化产物明显增加。作者^[6]也研究了神华煤与生物质稻秆的共热解和共液化行为, 通过与神华煤和稻秆单独热解和

收稿日期: 2013-08-19; 修回日期: 2013-11-04。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2011CB201302); 国家自然科学基金(U1261208, 21076001, 20936007); 科技部中日国际合作项目(2013DFG60060)。

联系作者: 水恒福, Tel/Fax: 0555-2311367, E-mail: shhf@ahut.edu.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

液化结果对比,考察了两者之间的协同作用。热重分析表明,稻秆的热解温度较低,在与神华煤共热解时,由于在较低温度下稻秆热解形成的自由基对煤热解的促进作用,使得混合物实际的热解失重高于对应的加权平均计算结果。共液化结果也表明,神华煤与稻秆之间存在着明显的协同效应,并因液化反应条件的不同而不同。

用热溶的方法从煤中分离有机质得到“HyperCoal”(无灰煤)是近10余年来日本致力于开发的重要洁净煤技术,其目标是获得煤热溶物收率超过60%,灰分低于0.02%的无灰煤,该无灰煤可以直接喷入燃气轮机燃烧发电,或实现催化低温气化^[7-11]。Takanohashi等^[7]采用1-甲基萘为溶剂,在360~420℃对不同变质程度的煤进行热溶抽提,发现对烟煤的抽提率可以达到60%以上,而对次烟煤和褐煤的抽提率稍低,为40%左右。Kashimura等^[8]研究发现,当甲基萘油与甲醇和水或HCl水溶液作为混合溶剂时对次烟煤具有很好的热溶效果,在360℃时对Wyodak Anderson煤抽提率由43%分别提高到73%和63%。为提高低阶煤的热溶抽提率,Masaki等^[9]研究发现,当向甲基萘油中添加20%N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)后,在

360℃条件下可以提高对次烟煤的热溶抽提率达10%以上。作者^[12]研究了神府煤在不同溶剂中的热溶性能,发现1-甲基萘+20%NMP混合溶剂在360℃时对神府煤的热溶物收率达到75%。这些研究表明,对低阶煤如次烟煤只有在较高的热溶温度下如360℃抽提,才能得到较高收率的热溶物。由前面的研究发现,煤与生物质共液化(热解)时具有一定的协同作用,为此考虑将煤与生物质共热溶,利用生物质在较低温度(250℃左右)热解,从而促进煤在较低温度下解聚和热溶。为此,实验研究了神府煤与稻秆在1-甲基萘(1-MN)溶剂中不同温度的共热溶行为,并对共热溶机理进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 煤样和试剂

实验所用煤样和稻秆分别为神府次烟煤(SC)和水稻秸秆(RS,经饲料机打碎),其元素分析及工业分析见表1。将煤样粉碎至200目,稻秆经60目过筛,使用前均经80℃真空干燥24h后放入充入N₂的干燥器中备用。实验所采用的试剂均为化学纯,未经进一步提纯处理。所用气体均为钢瓶气,纯度≥99%。

表1 神府煤和稻秆的工业分析和元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analyses of SC and RS

Sample	Proximate analysis w/%				Ultimate analysis w _{daf} /%				
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _d	C	H	N	S	O*
Shenfu coal (SC)	5.2	10.3	31.8	57.9	80.40	5.25	1.20	0.47	12.68
Rice straw (RS)	9.2	20.3	65.8	13.9	48.83	6.90	2.44	0.35	41.49

* by difference

1.2 煤与稻秆连续热溶

准确称取1.5g左右的煤样或稻秆(共热溶时按1:1质量比准确称取煤样和稻秆)置于两端有0.5μm滤膜的反应器中,将反应装置密封。加热前,用往复式计量泵将热溶剂打入反应釜内,调节背压阀和计量泵,当管路充满液体,流量正常后,开启加热装置,设定热溶温度,升温过程中可以调节计量泵和背压阀,使其以1mL/min的流量均匀滴落于接受瓶中并保持压力稳定在6MPa左右,反应1.5h。反应结束后停止加热,打开加热炉门,使其自然冷却至室温,卸去压力至常压。打开反应釜,取出残留物,先后用甲苯和丙酮洗涤3次,并经离心分离,残留物在80℃真空干燥48h至恒重,得到热不溶物。将接受瓶内的热溶物溶液进行减压蒸馏,除去大部分溶剂后冷却,加入过量的正己烷沉淀,经过

超声、离心洗涤3~5次后得到固体沉淀物,经80℃真空干燥48h,称量至恒重,得到热溶物。定义热溶率(TDY)以热不溶物质量为计算基准,其计算公式为:

$$\text{TDY}(\text{daf}, w\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 \times (1 - \frac{A_d}{100})} \times 100 \quad (1)$$

定义热溶物产率(TSY)以热溶物质量为计算基准,其计算公式为:

$$\text{TSY}(\text{daf}, w\%) = \frac{m_3}{m_1 \times (1 - \frac{A_d}{100})} \times 100 \quad (2)$$

式中, m_1 : 原料(煤、稻秆或两者混合物)质量, g; m_2 : 热不溶物质量, g; m_3 : 热溶物质量, g; A_d : 原料灰分, %。热溶物产率的误差小于3%。

实验采用的连续热溶装置示意图见图1。

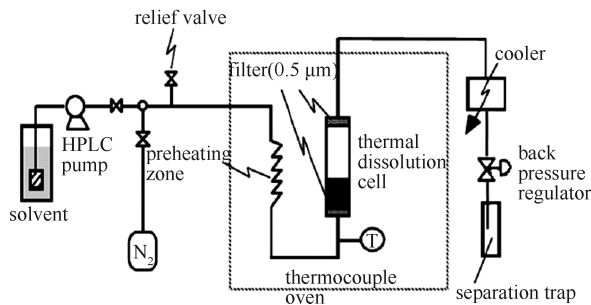


图1 连续热溶实验装置示意图

Figure 1 Schematic of experimental apparatus for thermal dissolution in a flowing solvent

1.3 性质表征

1.3.1 元素分析

元素分析在 Vario EL III 元素分析仪中进行,其中,O 的含量用差减法得到。操作模式:CHNS;燃烧管温度:1 150 °C,还原管温度:850 °C;气体纯度:He:99.995%,O₂:99.995%。

1.3.2 FT-IR 表征

试样的 FT-IR 表征在 NICOLET6700 FT-IR 红外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法(1 mg 样品/100 mg KBr),测量条件为:扫描分辨率 4 cm⁻¹,扫描循环 32 次叠加,4 000 ~ 400 cm⁻¹扫描。

2 结果与讨论

2.1 神府煤与稻秆单独热溶

神府煤和稻秆分别在不同温度下于 1-甲基萘溶液中进行连续热溶,所得结果见图 2 和图 3。由图 2 可知,随着热溶温度的升高,神府煤的热溶率(TDY)和热溶物产率(TSY)均有所增加,特别是热溶温度升至 360 °C 时,热溶率和热溶物产率明显增加,分别达到 56.3% 和 49.4%。在同一热溶温度下,神府煤的热溶率均明显高于热溶物产率,表明热溶过程中生成了大量挥发性气体。随热溶温度升高,热溶率与热溶物产率差距缩小,两者之差由 300 °C 的 13.2% 降低至 360 °C 的 6.9%,表明随着热溶温度的升高,生成了更多的热溶物。图 3 为稻秆在不同温度热溶率和热溶物产率的变化。由图 3 可知,稻秆在不同温度下的热溶性能与神府煤明显不同。随温度升高,其热溶率变化不明显,并呈降低趋势。热溶物产率除 320 °C 外随温度变化不明显,而 320 °C 达到最大值为 29.3%。在各热溶温度下,热溶率与热溶物产率差异较大,两者最小差异出现在 320 °C,为 57.6%,表明稻秆在实验的热溶温度条件下明显热解,产生大量的气体,随热溶温度的提高,

进一步发生缩聚反应。在 320 °C 最大的热溶物产率表明在该温度下有利于热溶物的生成。相对于神府煤,稻秆的热溶率较高,主要为热解产生大量的气体,导致其热溶物产率明显低于神府煤。

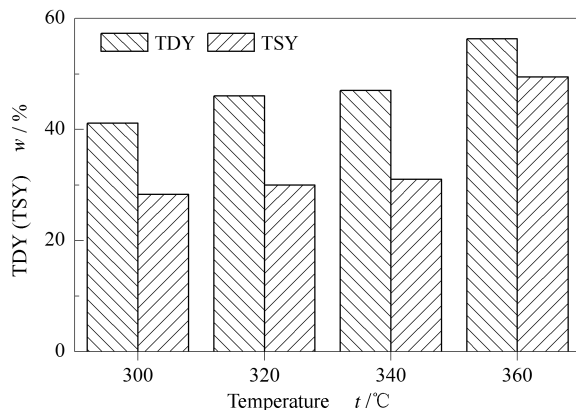


图2 神府煤不同温度下的热溶性能

Figure 2 Thermal dissolution of SC at different temperatures

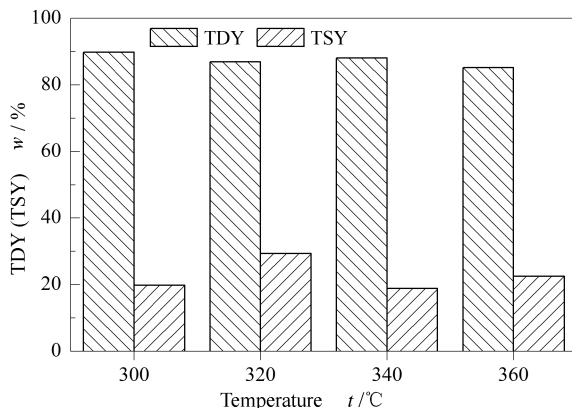


图3 稻秆不同温度下的热溶性能

Figure 3 Thermal dissolution of RS at different temperatures

2.2 神府煤与稻秆共热溶

图 4 为神府煤与稻秆在不同温度下共热溶结果。由图 4 可知,随热溶温度升高,其共热溶率有所增加,至 360 °C 共热溶率达到最大值,为 68.7%。由图 3 可知,稻秆单独热溶时在 360 °C 热溶率有所降低,因而在 360 °C 共热溶率的增加主要是由于神府煤在 360 °C 开始热解,导致了共热溶率的快速增加所致。神府煤与稻秆共热溶时,热溶物产率随温度变化趋势与稻秆单独热溶时相似,在 320 °C 达到最大值为 37.6%。进一步提高温度,热溶物产率明显降低,并保持不变。由图 2 可知,神府煤单独热溶时,在 360 °C 热溶物产率最高,而图 3 表明,稻秆单独热溶时,在 320 °C 热溶物产率最大。说明在 320 °C 较低热溶温度下,由于稻秆的热解可以促进神府煤热溶产物的形成,即神府煤与稻秆共热溶时

存在一定的协同作用效果,使得在 320 °C 共热溶时,热溶物产率达到最大。

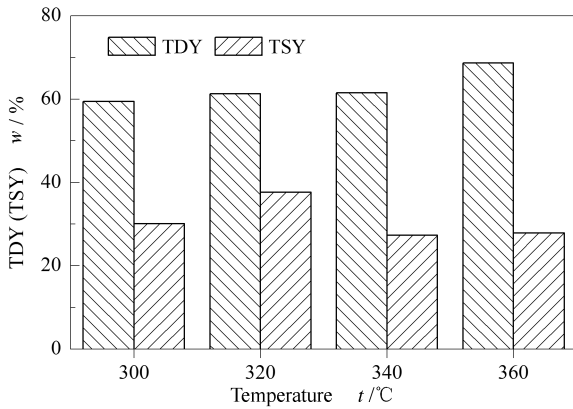


图4 神府煤与稻秆不同温度下共热溶性
Figure 4 Co-thermal dissolution of SC and RS at different temperatures

作者前期的研究表明^[6,13],神华煤与稻秆共热解具有一定的协同效应。为了考察神府煤与稻秆共热溶时的协同作用,假设生物质与煤共热溶时没有相互作用,共热溶时热溶率和热溶物产率应该与各自在单独热溶时一致。为此根据图2和图3的结果,按照质量加权平均计算出不同条件下神府煤与稻秆共热溶时热溶率和热溶物产率的计算值(CAL),并同实验值(EXP)相比较,结果见表2。

表2 神府煤与稻秆共热溶不同温度下热溶率和热溶物产率的计算值与实验值

Table 2 Comparison of TDY and TSY between the calculation and experimental values for co-thermal dissolution of SC and RS under different temperatures

Temp. / °C		300	320	340	360
TDY	EXP	59.4	61.3	61.6	68.7
$w_{\text{dat}} / \%$	CAL	63.9	65.2	66.3	69.7
TSY	EXP	30.1	37.6	27.4	27.9
$w_{\text{dat}} / \%$	CAL	24.2	29.7	25.3	36.5

为进一步考察不同温度下神府煤与稻秆共热溶时对热溶率和热溶物产率协同作用的大小,将热溶率和热溶物产率的实验值(EXP)与计算值(CAL)相减(EXP-CAL)的结果与热溶温度作图,具体见图5。由图5可知,在实验温度范围内,热溶率的实验值均低于其理论计算值,说明神府煤与稻秆共热溶时其协同效应表现为降低了热溶率。然而热溶过程最有价值的组分热溶物其产率TSY的实验值与理论计算值相比,呈现了有趣的变化。随着温度的升高,TSY的实验值与理论计算值之差(EXP-CAL)有所增加,至320 °C达到最大值,之后迅速减小,至

360 °C时成为负数,表明该温度时实验值低于其理论计算值。这一结果表明,稻秆的加入,低温阶段可以促进神府煤热溶物的生成。其可能的原因是因为在低温阶段稻秆热解生成的自由基或中间产物,能够进一步同煤作用,从而促进了煤大分子的热溶解聚,提高了热溶物产率。320 °C时神府煤与稻秆共热溶时生成热溶物的协同效应最大。这是由于稻秆的热解温度较低(250 °C左右),所产生的热解自由基可以促进煤的热解,从而产生协同效应,增加热溶物产率。随着热溶温度的升高,由于煤本身的热解速率增加,减弱了两者的协同效应,甚至产生负协同效应。

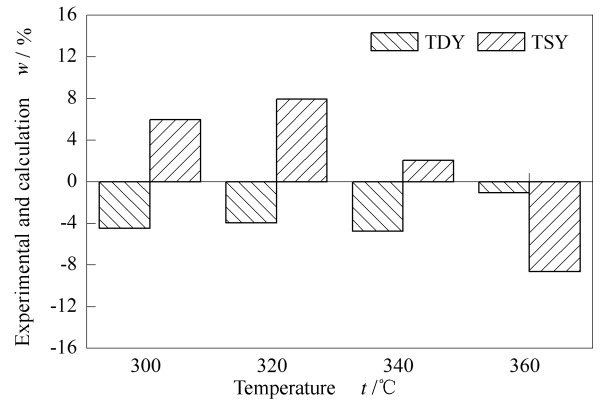


图5 神府煤与稻秆不同温度下共热溶时热溶率与热溶物产率实验值与理论计算值之差

Figure 5 Experimental and calculation differences of TDY and TSY in co-thermal dissolution of SC and RS at different temperatures

2.3 神府煤与稻秆共热溶物表征

为进一步研究神府煤与稻秆共热溶的协同作用机理,对不同温度得到的热溶物进行了性质表征。表3、表4、表5分别为神府煤和稻秆分别热溶以及两者共热溶得到热溶物的元素组成。由表3和表4可知,神府煤与稻秆单独热溶时所得到的热溶物元素组成差异较大,稻秆单独热溶得到的热溶物相对神府煤单独热溶的热溶物具有较大的H/C、O/C和N/C原子比,即说明稻秆热溶物含有更多的氢以及含氧和含氮化合物,尤其是含氮化合物,稻秆热溶物N/C原子比是神府煤热溶物的4倍左右,这是由于两者原料组成(表1)差异所引起。由表5可以看出,神府煤与稻秆共热溶得到的热溶物相对神府煤具有较高的H/C原子比和N/C原子比,而O/C原子比差异不大,同时共热溶得到的热溶物H/C、O/C和N/C原子比更接近于神府煤热溶物,而与稻秆热溶物偏离较大,这说明由于稻秆低温热解产生

的自由基,促进神府煤的热溶解聚,使得共热溶物中来自神府的部分占据更大的比例。然而在 360 °C 共热溶物的 H/C、O/C 和 N/C 原子比明显增加,说明在该温度下的共热溶物中来自稻秆的热溶物成分比例明显增加。结合图 5 反映出,在 360 °C 时 TDY 和 TSY 的实验值均低于理论计算值这一结果,表明了

在较高的热溶温度下由于煤本身热解速率的快速增加,同时在稻秆热解自由基的促进作用下,系统产生了大量自由基,由于不能及时获得活性氢而稳定,使得煤热解自由基产生了大量的缩聚反应,热溶物转化为不溶物,从而导致 TDY 和 TSY 降低,同时热溶物中来自稻秆部分的比例相对增加。

表 3 神府煤在 1-MN 溶剂中不同温度下热溶物的元素分析和原子比

Table 3 Ultimate analyses and atomic ratios of TD soluble fraction of SC obtained from 1-MN at different temperatures

Temperature $t/^\circ\text{C}$	Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					Atomic ratio		
	C	H	N	S	O*	H/C	O/C	N/C
320	80.75	4.97	1.64	0.68	11.96	0.74	0.11	0.017
340	79.15	4.78	1.68	0.72	13.67	0.72	0.13	0.018
360	80.72	4.95	1.65	0.65	12.03	0.74	0.11	0.017

* by difference

表 4 稻秆在 1-MN 溶剂中不同温度下热溶物的元素分析和原子比

Table 4 Ultimate analyses and atomic ratios of TD soluble fractions of RS obtained from 1-MN at different temperatures

Temperature $t/^\circ\text{C}$	Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					Atomic ratio		
	C	H	N	S	O*	H/C	O/C	N/C
320	67.01	5.80	5.57	1.17	19.30	1.04	0.22	0.071
340	65.67	5.78	4.96	1.75	19.88	1.12	0.25	0.065
360	66.78	6.12	5.20	1.25	22.00	1.03	0.23	0.067

* by difference

表 5 神府煤与稻秆在 1-MN 溶剂中不同温度下共热溶物的元素分析和原子比

Table 5 Ultimate analyses and atomic ratios of CTD soluble fractions of SC and RS obtained from 1-MN at different temperatures

Temperature $t/^\circ\text{C}$	Ultimate analysis $w_{\text{daf}}/\%$					Atomic ratio		
	C	H	N	S	O*	H/C	O/C	N/C
320	78.67	5.83	2.63	1.43	11.45	0.89	0.11	0.029
340	77.82	5.66	2.76	1.27	12.49	0.87	0.12	0.030
360	71.51	5.36	3.51	1.61	18.02	0.90	0.19	0.042

* by difference

图 6 为不同温度得到的神府煤与稻秆共热溶物的红外光谱谱图。由图 6 可知,320 °C 得到的热溶物在对应于 -OH 缔合氢键的 3400 cm^{-1} 吸收峰明显降低,说明该温度的热溶物中含有的 -OH 较少,热溶物主要来自神府煤部分,使得在该温度下得到最大热溶物产率。即在较低的温度下,由于稻秆的热解产生的自由基能够进一步促进神府煤大分子的解聚,导致神府煤热溶物增加。两者的协同作用,使得 320 °C 共热溶时热溶物产率出现最大值。360 °C 的热溶物在 3100 cm^{-1} 吸收峰强度明显增加,该吸收峰对应于四个 -OH 通过氢键环形缔合形态,说明该温度下热溶物中来自稻秆热溶物部分明显增加,这也同前面的元素分析结果相一致。

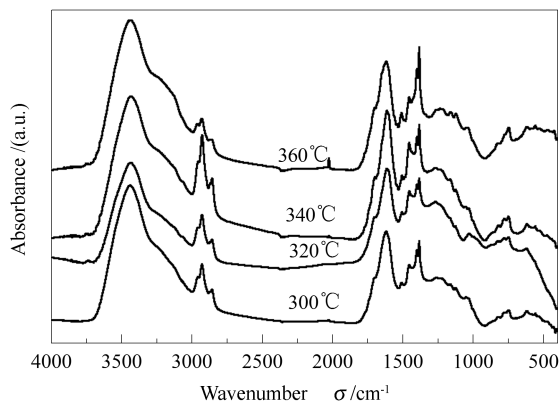


图 6 神府煤与稻秆在 1-MN 溶剂中不同温度下共热溶物红外光谱图

Figure 6 FT-IR spectra of CTD soluble fractions of SC and RS in 1-MN at different temperatures

3 结论

随着热溶温度的升高,神府煤单独热溶时,其热溶率和热溶物产率增加,至 360 °C 时,两者之差最小,表明该温度下热溶时,能够生成更多的热溶物;稻秆单独热溶时,其热溶率变化不大,而热溶物产率在 320 °C 时达到最大,说明该温度下有利于热溶物的生成。

神府煤与生物质共热溶时,随热溶温度的升高,热溶率有所增加,但热溶物产率在 320 °C 时达到最大。神府煤与稻秆共热溶时其协同效应表现为不利于热溶率的提高,在实验温度范围内,热溶率的实验值均低于其理论计算值。320 °C 时神府煤与稻秆共

热溶时生成热溶物的协同效应最大。

热溶物的性质表征可知,共热溶得到的热溶物 H/C、O/C 和 N/C 原子比更接近于神府煤热溶物,而与稻秆热溶物偏离较大,说明由于稻秆低温热解产生的自由基,促进神府煤的热溶解聚,使得共热溶物中来自神府煤的部分占据更大的比例。较高热溶温度下,由于煤本身热解速率的增大,同时在稻秆热解自由基的促进作用下,系统产生大量自由基,因不能及时获得活性氢而稳定,产生大量的缩聚反应生成不溶物,导致热溶率和热溶物产率均低于其理论计算值。

参考文献

- [1] 尚琳琳,程世庆,张海清,殷炳毅. 生物质与煤共热解时 COS 的析出特性研究[J]. 煤炭转化, 2007, **30**(2): 18-21.
(SHANG Lin-lin, CHENG Shi-qing, ZHANG Hai-qing, YIN Bing-yi. Investigation of the characteristics of COS released from coal/biomass blends during co-pyrolysis[J]. Coal Conversion, 2007, **30**(2): 18-21.)
- [2] VUTHALURU H B. Thermal behaviour of biomass/coal blends during co-pyrolysis[J]. Fuel Process Technol, 2004, **85**(2): 141-155.
- [3] 毛素,张凡,郭相坤,申恬,侯志刚,王永刚. 兖州煤与木质素共液化反应性的研究[J]. 煤炭转化, 2010, **33**(2): 31-34.
(MAO Su, ZHANG Fan, GUO Xiang-kun, SHEN Tian, HOU Zhi-gang, WANG Yong-gang. Co-liquefaction reactivity of Yanzhou coal and lignin[J]. Coal Conversion, 2010, **33**(2): 31-34.)
- [4] 王志红,董敏,许德平,刘鲤棕. 煤与生物质共液化研究进展[J]. 洁净煤技术, 2008, **14**(2): 29-32.
(WANG Zhi-hong, DONG Min, XU De-ping, LIU Li-zong. Study on co-liquefaction of coal and lignin[J]. Cleaning Coal Technology, 2008, **14**(2): 29-32.)
- [5] LALVANI S B, MUCHMORE C B, KOROPCHAK J, ABASH B, CHIVATE P, CHAVEZ C. Lignin-augmented coal depolymerization under mild reaction conditions[J]. Energy Fuel, 1991, **5**: 347-352.
- [6] 周华,蔡振益,水恒福,雷智平,王知彩,李海平. 煤与稻秆共液化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(10): 721-727.
(ZHOU Hua, CAI Zhen-yi, SHUI Heng-fu, LEI Zhi-ping, WANG Zhi-cai, LI Hai-ping. Co-liquefaction properties of Shenfu coal and rice straw[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(10): 721-727.)
- [7] TAKANOHASHI T, SHISHIDO T, KAWASHIMA H, SAITO I. Characterisation of Hyper Coals from coals of various ranks[J]. Fuel, 2008, **87**(4/5): 592-598.
- [8] KASHIMURA N, TAKANOHASHI T, SAITO I. Upgrading the solvent used for the thermal extraction of sub-bituminous coal[J]. Energy Fuels, 2006, **20**(5): 2063-2066.
- [9] MASAKI K, YPSHIDA T, LI C, TAKANOHASHI T, SAITO I. The effects of pretreatment and the addition of polar compounds on the production of "HyperCoal" from subbituminous coals[J]. Energy Fuels, 2004, **18**(4): 995-1000.
- [10] SHARMA A, TAKANOHASHI T, MORISHITA K, TAKARADA T, SAITO I. Low temperature catalytic steam gasification of HyperCoal to produce H₂ and synthesis gas[J]. Fuel, 2008, **87**(4/5): 491-497.
- [11] SHARMA A, KAWASHIMA H, SAITO I, TAKANOHASHI T. Structural characteristics and gasification reactivity of chars prepared from K₂CO₃ mixed HyperCoals and coals[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(4): 1888-1895.
- [12] SHUI H F, ZHOU Y, LI H P, WANG Z C, LEI Z P, REN S B, PAN C X, WANG W W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents[J]. Fuel, 2013, **108**: 385-390.
- [13] SHUI H F, JIANG Q Q, CAI Z Y, WANG Z C, LEI Z P, REN S B, PAN C C, LI H P. Co-liquefaction of rice straw and coal using different catalysts[J]. Fuel, 2013, **109**: 9-13.