

胜利褐煤超临界乙醇脱氧实验研究

周建明^{1,2}, 胡秀秀³, 王奕唯³, 饶天羲³, 许德平³

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 节能工程技术研究分院, 北京 100013;

2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013; 3. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 为有效脱除褐煤中含氧官能团, 采用超临界乙醇工艺处理胜利褐煤, 研究温度、停留时间和醇煤质量比对胜利褐煤脱氧效果的影响, 并利用 FT-IR 和 GC/MS 对固液相产物进行表征。结果表明, 胜利褐煤超临界乙醇脱氧的最佳工艺条件为: 温度 270 °C, 停留时间 90 min, 醇煤质量比 5: 1, 此时煤样总氧含量为 9.29%, 脱氧率为 61.40%, 固相产率为 89.62%。在 220 °C 得到的液相产物中, 80% 左右为芳香族类化合物, 酚类和酯类含氧化合物体积分数低于 5%, 其他含氧类化合物 11.29%。270 °C 得到的液相产率中芳香族类化合物体积分数降低 31.69%, 含氧类化合物体积分数增加 2.81%, 酚类和酯类含氧化合物增至 35% 左右。褐煤经超临界醇解后, 乙醇与煤分子作用发生了醚氧桥键的断裂反应, 煤分子发生了脱羧反应, 液相产物中含有大量酚类(主要为苯酚及其取代物)和酯类(主要为乙酯类)。

关键词: 褐煤; 超临界乙醇; 脱氧率; 固相产率; 酚类; 酯类

中图分类号: TD849; TQ533 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)06-0009-04

Experimental study of supercritical ethanol deoxygenation of Shengli lignite

ZHOU Jianming^{1,2}, HU Xiuxiu³, WANG Yiwei³, RAO Tianxi³, XU Deping³

(1. Energy Conservation and Engineering Technology Research Institute, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization (China Coal Research Institute), Beijing 100013, China;

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

Abstract: In order to remove the oxygen-containing functional groups in lignite, the Shengli lignite was treated through supercritical ethanol process. The influence of the temperature, residence time and ratio of ethanol and coal on the deoxygenation was researched. The FT-IR and GC/MS were used to characterize the solid and liquid products. The results showed that the optimal deoxygenation condition of supercritical ethanol deoxygenation was temperature 270 °C, residence time 90 minutes and the mass ratio of alcohol to coal 5: 1, and the total oxygen content was 9.29%, the deoxygenation rate was 61.40%, the solid yield was 89.62%. In the liquid product which was obtained at 220 °C, the content of aromatic compounds was about 80%, the content of phenols and ester compounds was less than 5%, the other oxygen-containing compounds was 11.29%. However, in the liquid product which was obtained at 270 °C, the content of aromatic compounds was decreased by 31.69%, the volume fraction of oxygen containing compounds was increased by 2.81%, the content of phenols and ester compounds was increased to about 35%. Ether oxygen bonds were broken up during supercritical ethanol, there were large amount of phenols in which phenol and its derivatives were the main components and esters, mainly ethyl esters in liquid products.

Key words: lignite; supercritical ethanol; deoxygenation rate; solid product yield; phenols; esters

收稿日期: 2014-06-24; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.003

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076222)

作者简介: 周建明(1967—), 男, 山西大同人, 研究员, 博士, 现任煤炭科学技术研究院有限公司节能工程技术研究分院主任工程师, 从事煤炭转化、燃烧等清洁利用技术研发与推广工作。E-mail: zhoujm2004@126.com

引用格式: 周建明, 胡秀秀, 王奕唯, 等. 胜利褐煤超临界乙醇脱氧实验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 9-12, 18.

ZHOU Jianming, HU Xiuxiu, WANG Yiwei, et al. Experimental study of supercritical ethanol deoxygenation of Shengli lignite [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 9-12, 18.

0 引言

中国褐煤储量 1300 亿 t,占煤炭总储量的 13% 左右,随着可开采高阶煤的逐年减少,褐煤利用显得尤为重要。褐煤热值低,易自燃,其发达孔隙中吸附的高水分及含有的大量含氧官能团是造成褐煤发热量低、易自燃的主要原因。煤液化过程中褐煤中的氧与大量氢结合生成水,使氢耗增加,严重影响煤液化经济性,限制了褐煤利用^[1-5],因此开发合适的褐煤脱氧工艺成为褐煤利用的关键。超临界流体(Supercritical Fluid,简称 SCF)是指温度和压力都高于临界点之上的流体^[6]。超临界流体兼有气体和液体的双重性质,如高溶解性、高扩散性、低黏度等。超临界流体密度接近液体,比气体大数百倍,临近临界点,压力和温度的细小变动都可以引起流体密度巨大的变化,因此更易溶解有机物^[7]。超临界流体的特殊性质使其更易进入褐煤大分子内部并对褐煤小分子具有较好的溶解性能。栾海燕等^[8]采用超临界甲醇处理方法脱除锡林浩特褐煤中的含氧化合物,煤样经甲醇浸泡溶胀 8 h 后,以煤样质量 1% 的 NaOH 固体为催化剂,在溶煤比 5:1,温度 330 °C,压力 8.2 MPa 条件下处理溶胀后的煤样 60 min,褐煤脱氧率达到 32.94%。张谦等^[9]利用高温高压装置采用超临界甲醇处理锡林浩特褐煤,在温度 300 °C、压力 8.5 MPa 以上时,煤中羧基和酚羟基基本完全脱除,而羰基脱除率为 10.74%;当温度达到 330 °C 时,羰基脱除率最高,为 32.28%。笔者采用超临界乙醇工艺处理胜利褐煤,通过考察工艺条件,研究温度、停留时间、醇煤质量比对胜利褐煤含氧官能团脱除效果的影响,并利用 FT-IR 结合 GC/MS 分析方法对固液相产物进行表征,探讨褐煤醇解过程中发生的化学反应、官能团变化情况以及液相产物中含氧化合物的分布。

1 实验条件

1.1 原煤性质

实验煤样选用内蒙古锡林浩特市的胜利褐煤。按照 GB 475—2008《商品煤样人工采取方法》将胜利褐煤破碎研磨并筛分制成粒度小于 150 μm 煤样(其中小于 74 μm 煤样占 80%)。制备好的煤样置于真空干燥箱内 50 °C 下干燥 12 h,将煤样放在干燥器中低温避光储存待用。原煤工业分析和元素分析见表 1。

表 1 原煤工业分析和元素分析

工业分析/%			元素分析/%				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	$w(C_{daf})$	$w(H_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(S_{daf})$	$w(O_{daf})$
16.57	16.60	50.14	70.83	5.36	1.37	0.86	21.58

1.2 实验设备

美国 Parr 公司的 4570 型高压反应釜,美国 Nicolet 公司的 FT-IR Spectrum GX II 傅里叶红外光谱仪,珀金埃尔默仪器(上海)有限公司的 Clarus600 型 GC/MS。

1.3 实验方法

超临界醇解实验方法:将乙醇和烘干后煤样按一定质量比混匀加入高压反应釜中,关闭反应釜,检漏,先用 N_2 排净釜中空气,然后充入 275.8 kPa 的 N_2 。开冷凝水,以速率 5 °C/min 升温到预定温度,恒温一段时间后,停止加热,让高压反应釜在空气中自然冷却至室温,打开反应釜,抽滤分离固液混合物。用旋转蒸发仪浓缩滤液并收集液相产物。用氯仿和乙醇分别洗涤煤样 3 次,将洗涤后的煤样在真空 50 °C 下干燥 12 h 后置于棕色样品瓶中低温保存,以备后续测试表征使用。

采用单因素实验方法,在考察某一因素对褐煤脱氧率影响时,保持其他因素不变,固相产率 Y 定义为褐煤超临界乙醇脱氧后所得煤样与原煤的质量比。脱氧率 R 用以衡量超临界乙醇脱氧工艺的脱氧效果,定义为褐煤超临界乙醇脱氧前后煤样总氧质量减少量与原煤总氧质量之比。设超临界乙醇处理前后干燥无灰基的煤样质量分别为 M_1 和 M_2 ,干燥无灰基的总氧含量分别为 $w_1(O_{daf})$ 和 $w_2(O_{daf})$ 则

$$Y = \frac{M_2}{M_1} \quad (1)$$

$$R = \frac{M_1 w_1(O_{daf}) - M_2 w_2(O_{daf})}{M_1 w_1(O_{daf})} \quad (2)$$

采用 FT-IR 分析醇解前后煤样以及液相产物,推测褐煤醇解过程中发生的化学反应以及官能团变化情况。由 GC/MS 了解液相产物中含氧有机物的组成,从而分析褐煤超临界醇解机理。

2 实验结果

2.1 温度对脱氧效果的影响

固定实验初压 0.1 MPa,恒温时间 60 min,醇煤质量比 5:1,实验温度选取 220、250、270、300 °C,乙醇临界温度 243.1 °C,临界压力 6.38 MPa,当温

度上升到 250 °C 以上时,釜中压力均高于乙醇临界压力,说明乙醇达到了超临界状态。研究温度对褐煤超临界乙醇脱氧效果的影响,结果见表 2。

表 2 温度对褐煤超临界乙醇脱氧效果的影响

温度/°C	$w(O_{daf})/\%$	$Y/\%$	$R/\%$
220	13.53	99.44	37.64
250	10.04	97.15	54.81
270	10.12	91.35	57.16
300	10.60	66.58	67.28

由表 2 可知,220 °C 左右时乙醇处于亚临界状态,固相产率为 99.44%,失重较小,但由于醇解作用,煤中大部分小分子从大分子上脱离,因此煤中含氧量有较大幅度降低,总氧含量下降了 8.05%。反应温度达到 250 °C 时,乙醇达到了超临界状态,固相产率为 97.15%,失重有所增加,这是因为流体性质发生变化,渗透能力增强,使得乙醇分子间的氢键数目减少,对煤分子的作用增强,促进了煤中部分更大分子的溶解,总氧含量降低,但由于大部分小分子已被溶解,总氧含量仅降低 3.49%。温度由 250 °C 升至 300 °C 时,固相产率变为 66.58%,在该温度区间,煤中挥发分开始析出,即受热断裂的侧链及杂环生成的小分子气体和液体从煤表面扩散至溶液中,造成煤样质量减少,煤样总氧含量有所增加,这主要是由于随温度升高,固相产率逐渐降低所导致。随反应进行,煤中吸附的水分、CO₂ 和 CH₄ 脱附出来,少量侧链断裂生成气态产物。因此,温度越高,挥发分析出越多,固相产率越低,导致脱氧率升高,但总氧含量在 250 °C 以后变化不大。

温度升高有助于褐煤大分子结构中共价键的断裂,热分解程度加剧。但超临界乙醇脱氧的温度不能设定太高,否则对煤的结构破坏较大。综合考虑脱氧率和固相产率,选择褐煤超临界乙醇的温度为 270 °C。

2.2 停留时间对脱氧效果的影响

固定实验初压 0.1 MPa,反应温度 270 °C,醇煤质量比 5:1,选取 30、60、90、120 min 四个停留时间,研究停留时间对褐煤超临界乙醇脱氧效果的影响,结果见表 3。

由表 3 可知,随着停留时间的延长,煤的总氧含量逐渐降低,脱氧率逐渐升高,停留时间超过 90 min 后,脱氧率变化速度减慢。随着反应的进行,褐煤大分子结构中较弱的键先断裂,生成分子量较小的物

质;随着停留时间的延长,整个体系的能量逐渐增加,促使褐煤大分子中较强的键也开始断裂,同时部分较大分子量的有机质也被超临界醇分解,部分含氧官能团进入溶液或气体中从而降低氧含量,故随着停留时间的延长,煤的总氧含量逐渐降低。但停留时间增加到一定程度后,由于体系内乙醇的供氢能力不足,无法及时产生足够的活性氢,导致体系内煤样的醇解反应和碎片的缩聚反应同时发生。当缩聚反应占优势时,表现为褐煤脱氧率变化速度减慢,故过长的停留时间对褐煤超临界乙醇脱氧率的促进作用不强。停留时间选择 90 min 较为合适。

表 3 停留时间对褐煤超临界乙醇脱氧效果的影响

停留时间/min	$w(O_{daf})/\%$	$Y/\%$	$R/\%$
30	11.47	96.44	48.76
60	10.12	91.35	57.16
90	9.29	89.62	61.40
120	9.25	88.92	61.90

2.3 醇煤质量比对脱氧效果的影响

在超临界醇解反应中,乙醇在反应体系里既作反应物,又作溶剂。实验过程中高压釜中的压力根据乙醇添加量进行控制,而压力是影响煤醇解能力的重要因素,故醇煤质量比对超临界乙醇脱氧效果有一定影响。固定实验初压为 0.1 MPa,反应温度 270 °C,停留时间 60 min,选取 3:1、5:1、8:1、10:1 四个醇煤质量比,研究醇煤质量比对褐煤超临界乙醇脱氧效果的影响,结果见表 4。

表 4 醇煤质量比对褐煤超临界乙醇脱氧效果的影响

醇煤质量比	$w(O_{daf})/\%$	$Y/\%$	$R/\%$
3:1	10.76	94.10	53.08
5:1	10.12	91.35	57.16
8:1	16.03	89.24	33.72
10:1	6.40	87.95	33.19

由表 4 可知,醇煤质量比由 3:1 增至 5:1 时,脱氧率变化不大,这是由于随着乙醇添加量的增加,醇解反应已趋于完全,故醇煤质量比达到一定值时,煤样总氧含量基本不变。当醇煤质量比增至 8:1 时,煤样总氧含量大幅上升,脱氧率降低。Kunchana 等^[10]研究了醇、油混合物的临界特性,发现混合物的临界温度随着醇油质量比的增加逐渐降低,但临界压力却逐渐上升。乙醇添加量的增加导致混合物的超临界压力升高,釜中压力反而使乙醇处于亚临

界状态,从而导致乙醇溶解能力减弱,褐煤大分子组分开始缩聚而导致脱氧率减小。另一方面,乙醇添加量的增加导致体系总氧含量提高,煤潜在的氧化作用增强,某种程度上也降低了脱氧效果。因此醇煤质量比选择5:1较为合适。

综上所述,胜利褐煤超临界乙醇脱氧的最佳工艺条件为:温度270℃,停留时间90min,醇煤质量比5:1,此时煤样总氧含量为9.29%,脱氧率为61.40%,固相产率为89.62%。

3 FT-IR 和 GC/MS 分析

3.1 FT-IR 分析

采用胜利褐煤超临界乙醇脱氧的最佳工艺条件(温度270℃,停留时间90min,醇煤质量比5:1)下得到的煤样与原煤对比,分析醇解前后煤的红外光谱变化,并对该条件下得到的液相产物进行FT-IR分析,结果如图1所示。

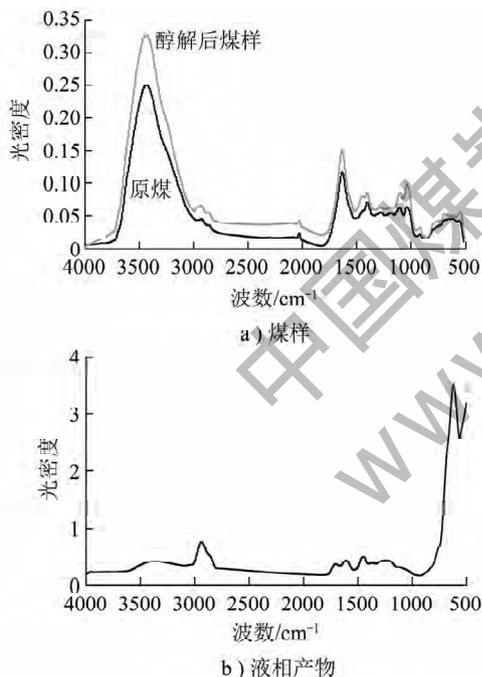


图1 胜利褐煤超临界醇解前后煤样及液相产物 FT-IR 分析

由图1a可知,1300~1200 cm⁻¹处醚氧键的吸收峰较原煤微弱,说明醇解过程中醚氧键可能开始断裂。900~700 cm⁻¹多种取代芳烃振动峰开始变得尖锐,即褐煤的芳香族烷基侧链在醇解过程有所增加,主要原因为褐煤含有的腐植酸在醇解加热过程中发生脱羧反应脱去了CO₂,氢自由基加到了剩余碳上^[11-13]。

由图1b可知,3600~3100 cm⁻¹处有一定的吸收峰,这是一OH伸缩振动峰,说明存在酚或醇;1300~1000 cm⁻¹处为醚氧基的吸收峰;1700 cm⁻¹处出现羰基C=O键吸收峰^[14]。因此,胜利褐煤经超临界醇解后,煤样发生了脱羧反应,醚键开始断裂,液相产物中出现羟基、羰基等键的吸收峰。

3.2 液相产物的 GC-MS 分析

选取乙醇亚临界状态(温度220℃,停留时间60min,醇煤质量比5:1)下得到的液相产物A与最佳工艺条件(温度270℃,停留时间90min,醇煤质量比5:1)得到的液相产物B进行GC/MS总离子流色谱图分析,结果见表5。

表5 褐煤醇解产物分析

液相产物	化合物体积分数/%				
	酚类	酯类	其他含氧类	芳香族类	含杂原子类
A	0.43	4.29	11.29	79.76	4.57
B	15.04	20.23	14.10	48.07	2.51

由表5可知,220℃下液相产物中80%左右为芳香族类化合物,酚类和酯类含氧化合物体积分数低于5%,其他含氧类化合物11.29%。270℃下液相产物中芳香族类化合物体积分数降低31.69%,含氧类化合物体积分数增加2.81%,酚类和酯类含氧化合物增至35%左右。270℃液相产物中检测到50多种有机化合物,包括12种酚类化合物、5种酯类、9种醇类、3种羧酸类、3种醚类、2种酮类、1种醛类、12种芳烃以及少量含杂原子的其他化合物。其中酚类(主要为苯酚及其取代物)和酯类(主要为乙酯类)体积分数分别为15.04%和20.23%。这些酚类化合物应该是醚键断裂生成的。220℃下乙醇处于亚临界状态,此时乙醇分子对煤中含氧桥键的作用力较小,只是发生较弱键的断裂,因而物质种类少、含量低。当乙醇达到超临界状态后,褐煤中醚键断裂,促进了酚类化合物的生成^[15]。GC-MS分析结果表明,液相产物B中酚类化合物含量高于其他含氧化合物含量,该结果与王玉高等^[16]推测的醚键断裂机理吻合,即连接褐煤大分子和氧原子的亚甲基碳原子受到乙醇亲核性的氧原子的进攻,导致酚醚一侧的醚氧桥键发生断裂,从而生成苯酚。

4 结 论

1) 随着温度的升高和停留时间的延长,褐煤超
(下转第18页)

- biomass gasification at low reaction temperatures [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan 2010 43(5): 443-450.
- [10] LI Liu-yun, Morishita Kayoko, Takarada Takayuki. Conversion of hot coke oven gas into light fuel gas over Ni/Al₂O₃ catalyst [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006, 39(4): 461-468.
- [11] Ioannidou O, Zabaniotou Anastasia, Antonakou E V *et al.* Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009, 13(4): 750-762.
- [12] Kumar Ajay, WANG Li-jun, Dzenis Yuris A *et al.* Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock [J]. Biomass and Bioenergy 2008, 32(5): 460-467.
- [13] Mansaray K G, Ghaly A E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis [J]. Biomass and Bioenergy, 1999, 17(1): 19-31.
- [14] XIAO Bo, SUN X F, SUN Run-cang. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw [J]. Polymer Degradation and Stability 2001 74(2): 307-319.
- [15] Sunny Vijutha, Kumar D Sakthi, Yoshida Yasuhiko *et al.* Synthesis and properties of highly stable nickel/carbon core/shell nanostructures [J]. Carbon 2010 48(5): 1643-1651.
- [16] SONG Quan-sheng, TANG Zhi-yuan, GUO He-tong *et al.* Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values [J]. Journal of Power Sources 2002, 112(2): 428-434.
- [17] CAO Jing-pei, SHI Peng, ZHAO Xiao-yan *et al.* Catalytic reforming of volatiles and nitrogen compounds from sewage sludge pyrolysis to clean hydrogen and synthetic gas over a nickel catalyst [J]. Fuel Processing Technology 2014, 123: 34-40.
- [18] Sharma Atul, Nakagawa Hiroyuki, Miura Kouichi. Uniform dispersion of Ni nano particles in a carbon based catalyst for increasing catalytic activity for CH₄ and H₂ production by hydrothermal gasification [J]. Fuel 2006 85(17): 2396-2401.
- [19] 黄珊珊, 赵小燕, 谢凤梅, 等. 双电层电容器用新型无灰煤 (HyperCoal) 基活性炭的制备 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(5): 539-544.
- [20] García L, Salvador María L, Arauzo Jesús *et al.* Catalytic steam gasification of pine sawdust: effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition [J]. Energy and Fuels, 1999, 13(4): 851-859.

(上接第12页)

临界脱氧率逐渐升高,但过高的温度导致固相产率较低,过长的停留时间对脱氧率促进作用不明显;乙醇添加量改变了混合物的临界压力,影响褐煤超临界脱氧效果。胜利褐煤超临界乙醇脱氧的最佳工艺条件为:温度 270 ℃,停留时间 90 min,醇煤质量比 5:1,此时煤样总氧含量为 9.29%,脱氧率为 61.40%,固相产率为 89.62%。

2) FT-IR 结果表明,醇解过程中发生了脱羧反应,醚键开始断裂,液相产物中出现羟基、羰基等键的吸收峰;GC-MS 结果表明,液相产物中酚类和酯类含氧化合物体积分数由 220 ℃ 的低于 5% 增至 270 ℃ 的 35% 左右,说明褐煤经超临界醇解后,乙醇与煤分子作用发生了醚氧桥键的断裂反应,煤分子发生了脱羧反应,液相产物中含有大量酚类和酯类。

参考文献:

- [1] 戴和武,谢可玉. 褐煤利用技术 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1999: 1-9.
- [2] 李恩利,高建国,崔红梅,等. 我国褐煤提质项目风险分析 [J]. 煤炭经济研究, 2009(12): 25-26.
- [3] 屈进州,陶秀祥,刘金艳,等. 褐煤提质技术研究进展 [J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(11): 121-125.
- [4] 邵俊杰. 褐煤提质技术现状及我国褐煤提质技术发展趋势初探 [J]. 神华科技, 2009, 7(2): 17-22.
- [5] 夏浩,刘全润,马名杰. 褐煤提质技术现状 [J]. 洁净煤技术, 2010, 16(4): 56-58.
- [6] 韩布兴. 超临界流体科学与技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 1-2.
- [7] 郭贵全,王红娟,谌凡更. 植物纤维在供氢溶剂中的液化反应 [J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(2): 41-50.
- [8] 栾海燕,汪爱国,张谦,等. 褐煤超临界甲醇处理脱氧工艺条件的研究 [J]. 煤炭转化, 2012, 35(4): 30-34.
- [9] 张谦,汪爱国,栾海燕,等. 超临界甲醇对褐煤液化预处理的试验研究 [J]. 煤炭工程, 2013, 45(3): 113-116.
- [10] Kunchana B, Sukunya M, Ruengwit S *et al.* Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol [J]. Energy and Fuels 2006 20(2): 812-817.
- [11] 周国江,苏军. 水热处理对褐煤性质及型煤抗压强度的影响 [J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20(2): 107-110.
- [12] 朱学栋,朱子彬,韩崇家,等. 煤中含氧官能团的红外光谱定量分析 [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(4): 335-339.
- [13] 郑庆荣,曾凡桂,张世同. 中变质煤结构演化的 FT-IR 分析 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 481-486.
- [14] Sobkowiak M, Painter P. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-IR: studies of coal extracts [J]. Fuel, 1992, 71(10): 1105-1125.
- [15] Ashida R, Nakagawa K, Oga M *et al.* Fractionation of coal by use of high temperature solvent extraction technique and characterization of the fractions [J]. Fuel, 2008, 87(4): 576-582.
- [16] 王玉高,魏贤勇,李鹏,等. 霍林郭勒褐煤超临界乙醇解机理分析 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(3): 263-266.