

洁净煤技术的源头创新

——煤分子工程及其关键问题的进展*

曾凡桂^{1,2} 降文萍^{1,2} 谢克昌¹

太原理工大学 1. 煤科学与技术教育部及山西省重点实验室, 2. 地球科学与工程系矿物物理化学与环境地球化学研究室, 太原 030024

摘要 煤分子工程是在分子水平上, 以煤组成结构及其反应性关系为基础, 对煤的高效和高选择性转化技术和工艺的途径与方法进行研究的一门工程学科, 通过“分子—产品—过程”三位一体的多尺度集成的方法来解决煤洁净利用过程的效率、环境及效益等问题。其关键问题主要有(1)分子水平上煤组成结构与反应性关系;(2)煤与其洁净转化技术适应性评价的理论与方法;(3)煤转化过程反应的控制与分级定向转化;(4)基于煤组成结构特征的新转化技术与工艺的开发。在对国内外文献调研的基础上, 结合该研究组近年来的工作, 对这些关键问题的研究进展进行了简要的评述。同时指出在洁净煤技术发展战略中, 必须重视煤组成结构与反应性关系这一煤分子工程基础等问题的研究, 实现我国洁净煤技术的可持续发展。

关键词 煤分子工程 煤组成结构与反应性关系 洁净煤技术

我国化石能源的赋存特点决定了我国能源利用在相当长的时间内将以煤为主, 因此洁净煤技术是我国实现资源、人口、环境与经济可持续发展战略的重要内容之一。但是, 洁净煤技术本身如何可持续发展是我们目前面临的重要问题之一。洁净煤技术的深入开展可以从两个方面来进行, 一是在对国内外现有先进技术消化吸收的基础上, 发展适合我国煤种煤质特征的具有中国特色的洁净煤技术, 另一是在深入研究总结我国煤的组成结构特征及其转化特性的基础上, 开发适合我国煤资源特征的新转化技术及工艺。前者应该是目前我国洁净煤技术发展的基本方针, 后者应该是实现我国洁净煤技术可持续发展的基本战略方针之一。因此, 如何实现这一战略是我们目前必须要重视的问题。本文将在煤分子工程概念的框架下, 论述我国洁净煤技术可持

续发展战略中必须重视和解决的关键问题。

1 煤分子工程的概念

煤分子工程是日本学者 Sanada^[1] 在 2002 年提出的, 其基本含义可以理解为以不同层次上的煤组成结构及其反应性关系为基础, 研究实现煤的高效和高选择性转化技术和工艺的途径与方法。实质上, 煤分子工程就是通过“分子—产品—过程”^[2] 三位一体的多尺度集成的方法来解决煤洁净利用过程的效率、环境及效益等问题。其产品可以是能量、化学品以及其他目的物质。

由于煤在分子水平上是由不同结构特征的分子通过分子间作用形成的分子复合体(超分子), 因此, 煤组成结构及其反应性关系的认识应该具有三个层次, 即煤显微组分层次、分子层次及分子复合

2004-05-11 收稿, 2004-08-10 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 40002009, 40372073), 国家“九七三”计划(批准号: G1999022107)、山西省自然科学基金(编号: 981026)和中国矿业大学煤资源教育部重点实验室开放课题(批准号: 200306)资助项目

E-mail: zengfangui@tyut.edu.cn

体(超分子)^[3]层次上的组成结构特征及其反应性关系。但是由于对煤显微组分的结构与性质关系缺乏深入的认识^[4],以及煤显微组分的工业化分离存在相当大的困难,因此从显微组分层次上进行煤的净化利用存在难于逾越的障碍。这表明煤分子工程的基础应该是煤结构化学。

从目前对煤组成结构及其与反应性关系的认识来看,实现煤的高效与高选择性转化具有两条途径,一是在深入理解煤在转化过程中的反应机制的基础上,对煤的反应过程进行控制,从而达到定向和选择性转化的目的;另一是通过结构-反应性-产品的关系研究,对煤和煤反应过程进行裁剪,实现煤的定向和选择性转化。通过结构-反应性-产品的关系研究,能真正实现煤转化过程和产物的多元化。

通过以上的分析可以发现,煤分子工程的知识结构体系应该是以煤组成结构及其与反应性关系为基础,以产品设计为核心,以过程控制为目的的多学科体系。

2 煤分子工程的关键问题

从不同层次组成结构的性质关系出发来研究实现煤的高效洁净利用的技术与工艺的途径和方法的工程学科,其关键和核心问题的解决是学科发展的必要前提,也是洁净煤技术可持续发展的关键所在。我们将从煤的组成结构及其与反应性关系出发,讨论目前煤分子工程发展中必须解决的几个关键问题。

2.1 分子水平上煤组成结构与反应性关系

分子水平上煤组成结构及其与反应性关系是煤分子工程的核心和基础,由于煤分子组成及其结构的复杂性,虽然对煤的分子组成及其结构特征的研究已有百余年的历史,但对分子水平上煤的结构特征的认识仍存在诸多分歧和不清之处。近年来,随着分析技术及分子模拟技术的发展,对煤分子水平上的认识取得了许多新的进展,可以预计在不远的将来对煤的大分子结构特征的认识有可能取得突破。其主要进展表现在以下几个方面:

2.1.1 煤的多组成性及煤的超分子结构概念 近年来,发现CS₂/NMP混合溶剂对煤的抽提能力远较其他溶剂(如吡啶等)为强,对某些煤的抽提率可

达70%^[5]。因此,至少在低中煤级阶段,煤的分子由两部分组成,即不同组成、结构特征的可抽提物和不可抽提物,其中可抽提物在煤中占的比例可能比不可抽提物大。因此,Marzec认为由Given等^[6]提出的两相结构模型难于解释这种现象的存在。

从煤的多组成性出发研究煤的结构特征表现在两个方面,一是煤中有机质的组成、结构特征,二是煤中有机分子之间的作用以及如何通过这种作用使煤结构向有序化方向发展。对于前一个问题国内外的研究者进行了详细的评述^[6-8],在此不进行讨论。问题的关键是由于煤的有机组成极其复杂,如何来表征煤中有机分子的组成结构及其与煤反应性之间的关系。

一般认为非共价键力与共价键一起构成煤的三维网络结构,在低煤化阶段,由于煤中氧等杂原子含量较高,非共价键作用力以氢键为主,随着煤化程度的增高, van der Waals力及聚合芳香体系的 π - π 作用成为主导,因此低煤化程度煤具有类共价三维网络结构特征,至少在低、中煤化阶段非共价键力在煤三维网络结构的形成中具有重要的作用^[9]。最近Painter等^[10,11]通过对Argonne Premium煤样库中的系列煤样的酸碱处理前后煤的红外光谱和吡啶抽提研究后,提出煤中存在类离子交联聚合物(ionomer)结构,在低煤化阶段主要是羰基形成的离子簇,而在中等煤化阶段,则主要是 π -阳离子作用。他们认为煤中的这种作用是形成交联的原因之一,并且这种交联是可逆的。我们研究的结果也表明在低煤级煤中存在类离子交联聚合物(图1)。图1为霍林河及义马煤HCl/HF脱矿物质前后的FT-IR谱及其差谱,从图中可以发现,在用HCl/HF对煤脱矿物质后,羰基官能团(1700 cm⁻¹)明显增强,表明在煤中存在阳离子与羰基官能团的作用,形成了类离子交联作用,矿物质脱除后,这种作用被破坏,从而使羰基官能团增强,且导致煤的热解反应性增强(图2)。因此随着对煤中非共价键作用研究的深入,将有越来越多的现象被揭示。

问题是煤中的非共价键作用如何使煤分子形成三维网络结构,我们认为煤分子间通过非共价键作用形成了超分子结构,它们具有确定的结构、构象和化学热力学性质、分子动力学性质。因此,在非

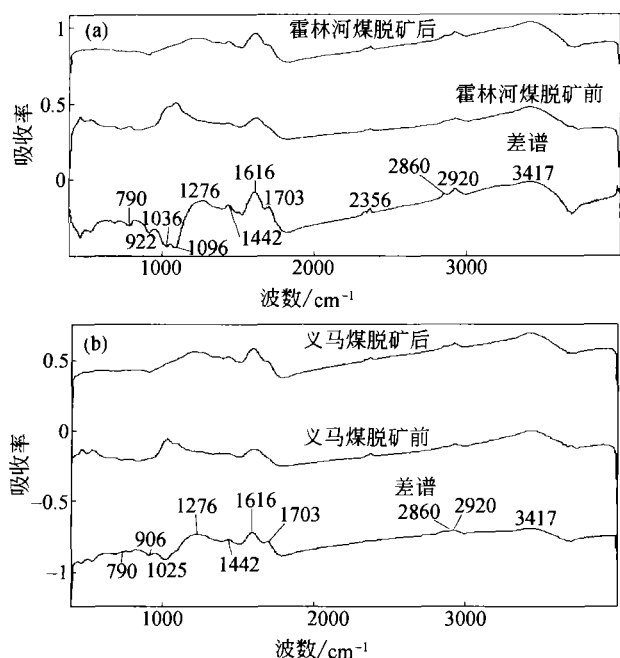


图1 煤 HCl/HF 脱矿物质前后 FT-IR 谱图

(a) 霍林河煤; (b) 义马煤

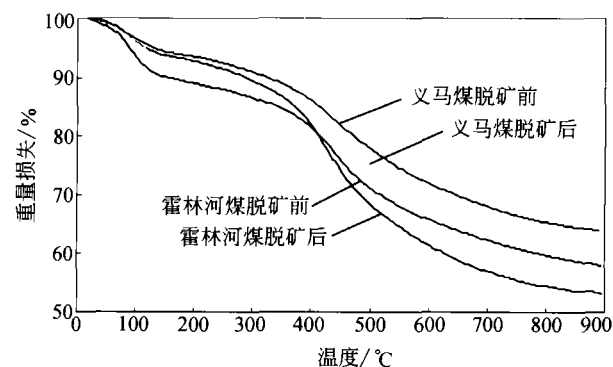


图2 煤 HCl/HF 脱矿物质前后的 TG 曲线

加热速度 15°C/min;

分子之间是否都能形成超分子结构, 可以设计具有选择性的煤转化过程, 使煤定向转化。

2.1.2 非共价键作用对煤的反应性的影响 研究发现通过加热、溶剂溶胀等处理后, 煤的溶剂抽提率大为提高, 能明显改善煤的热解等反应^[12,13], 我们的初步工作也表明在减弱煤的非共价键作用后, 其热解反应性明显增强, 如通过溶剂溶胀后, 煤的热解活化能比原煤下降 30% 左右^[14]。进一步的研究表明, 煤与溶剂作用过程中, 溶剂能有效地减弱非共价键作用, 使煤分子具有较大的自由空间, 因此煤分子构型趋向于能量最低化构型^[15]。我们最近的结果表明, 霍林河和义马煤在用 HCl/HF 脱除矿物质后其热解产率提高 4% 左右(图 2), 表明脱矿物质之后煤中存在的类离子交联聚合物发生了解聚。而不同溶剂索氏抽提残煤的 TG 分析表明热解产率也有不同程度的增加(表 1), 可能是溶剂抽提过程中溶剂破坏了煤分子之间的非共价键作用, 导致煤的热解产率增加, 尤其是吡啶抽提残煤, 其增加幅度最大, 而吡啶被认为是能有效破坏煤中氢键的溶剂。

表 1 霍林河煤溶剂抽提残煤 150—900°C 的热解产率(%)

	加热速度/(°C · min ⁻¹)		
	15	30	45
原煤	31.89	31.30	31.71
CS ₂ -抽提	34.24	33.28	33.03
苯抽提	36.74	34.04	34.63
CHCl ₃ -抽提	34.27	31.98	33.33
THF-抽提	35.22	34.06	33.71
吡啶抽提	40.22	37.32	37.36

2.1.3 不同煤分子之间及煤与溶剂间的关系 由于煤的多组成性的特点, 揭示不同分子之间的关系是煤结构理论研究的重要内容, 近年来通过溶剂抽提及 X 射线散射、计算机模拟等对 Argonne Premium 煤样库中的煤样的煤分子之间及煤与溶剂间的关系研究揭示了煤聚集态结构的一些细节, 如 Wertz 等^[16,17]通过对 Argonne Premium 煤样库中煤样吡啶处理前后的 X 射线散射分析研究表明吡啶以氢键的方式与煤中芳香单元边缘的氧结合, 形成芳香结构单元/吡啶加合物(PCA/PYR adducts)导致短程结构的变化, 使芳香层片间距增大, 在吡啶被蒸发 99.9% 后, 芳香层片间距仍然比原煤大。Takanohashi 等^[18,19]通过应用分子力学-分子动力学方

法对 Argonne Premium 煤样库中煤样的 CS_2/NMP 抽提物的吡啶不溶物(PI)与甲醇、苯及环己烷等溶剂的作用进行计算机模拟研究表明,在模拟胞元中添加溶剂分子后其体积开始增大,达到一定数量后(与溶剂有关),胞元的体积不变,达到平衡,理论模拟的溶剂溶胀率与实验值较为吻合。而 Marzec^[20]在对炭化煤的结构进行详细表征的基础上,认为半焦包含了两个结构组分,一是构成非平面三维网络的单体分子(oilgomer),另一是脱氢环化反应所形成的平面聚集体(planar aggregates),通过对它们之间关系的分子力学-分子动力学模拟发现平面聚集体/平面聚集体间的势能最小化堆积的层片间距与实验值吻合,而非平面三维网络的单体分子/非平面三维网络的单体分子间的作用形成芳香单元随机定向排列的聚集体,平面聚集体/非平面三维网络的单体分子间的作用将形成平面聚集体与非平面三维网络的单体分子中的芳香单元平行排列的聚集态。我们对煤与不同溶剂抽提物之间关系的分子力学-分子动力学模拟的研究也得出了类似的结论¹⁾,两个相同的大芳香分子趋向于形成平行堆垛结构,而两个不同芳香度的分子则其芳香单元趋向于平行堆垛,但受分子的构型、构象所影响,但缺乏系统的工作和有力的实验证据。目前对于煤分子之间的这种关系的物理化学机制及其影响因素、对聚集态结构形成的影响缺乏深入的研究。

2.2 煤与其洁净转化技术适应性的评价理论与方法

目前,一般依据煤的变质程度确定煤的利用途径,但对同一转化方式不同的转化技术的煤种适应性问题涉及较少,煤洁净转化技术的开发缺乏理论依据与基础。因此,如何正确评价煤与其洁净转化技术的适应性是煤分子工程发展的关键之一。煤与其洁净转化技术适应性评价理论与方法的基础是煤组成结构与反应性关系,因此其主要内容为:(i)煤组成结构与煤质指标、工艺性能之间的关系及煤质评价系统;(ii)不同组成结构层次上煤转化特性的预测理论与方法;(iii)煤质指标、工艺性能与煤转化技术适应性评价系统。第一个方面的内容在于从结构层次上了解不同煤的煤质指标及工艺性

能变化的原因,进而建立煤质评价系统,了解不同时代、区域、煤田和煤层煤质的基本特征,从宏观上正确确定煤的利用途径和方法。第二个方面在于从煤岩组分、分子层次上了解煤的转化特性及在转化过程中煤组成结构的变化和煤转化反应机制,建立预测煤转化特性的理论与方法,进而预测煤在不同转化条件下的转化特性及转化过程中的主要反应过程,从而为煤转化技术的开发奠定基础。第三个方面的内容是各种煤转化技术煤种选择的基础。

近年来,围绕煤质评价体系国内外进行了广泛的研究,如美国地质调查所建立的美国煤资源数据库^[21],我国在“九七三”计划的资助下建立的“中国典型动力煤种能源转化数据库”等。但是这些数据库只有数据查询的功能而没有评价的功能。

煤热转化,如燃烧、液化、气化及炭化等是煤利用的主要方式,因此热转化过程中煤的热转化行为的预测一直是煤科学与技术的基础工作之一。由于煤热解过程是热转化过程的基础和前奏,预测煤热解过程中的挥发分析出规律及其动力学特征是优化、开发煤转化工艺的基础,因此,国外从20世纪80年代以来,对煤热解或脱挥发分过程的预测模型进行了广泛的研究,提出了3种煤脱挥发分模型,即 Solomon 等^[22]的 FG-DVC, Fletcher 等^[23]的 CPD 和 Nisaka 等^[24]的 Flashchain 模型,这些模型已被广泛应用在煤的燃烧、氮及挥发分析出等的研究中。随着对煤组成结构了解的深入,现有的煤热解模型存在以下两个方面的问题:(i)由于煤是由多种煤显微组分组成的不均一物质,现有的模型是以煤的平均分子结构概念为基础提出的,但是各种煤显微组分在热解过程中的行为具有较大的差异,且不同成因类型的煤即使其煤变质程度和显微组成类似,其热解行为也有较大的区别,因此在煤热解模型中仅仅从煤的化学结构出发,将导致较大的误差;(ii)对煤的 CS_2/NMP 抽提表明,煤中可抽提物质可达70%,因此煤的化学结构将可能不象原来所理解的主要由三维大分子组成,可能各种不同分子量和结构特征的物质在煤中以非共价键的方式结合在一起,基于这样一种结构特征来理解煤的

1) 王三跃. 褐煤结构的分子动力学模拟及量子化学研究. 太原理工大学硕士学位论文, 太原, 2004. 5

热解机理可能更为准确^[25,26]。

随着量子化学等计算机模拟方法在煤结构研究中的广泛应用,对煤中各种官能团的分布、其反应性有了更为深入的了解,在煤结构特征的基础上,从理论上了解煤热解过程中各种官能团、侧链和化学键的断裂,进而了解各种物质的析出和热解动力学特征以及它们与煤结构参数的关系应是煤热解模型研究的发展方向之一。

目前,由于对煤组成结构及其反应性关系认识缺乏深入的理解,煤与其洁净转化技术适应性评价理论与方法的研究仍是薄弱环节,因此 Whately^[27]认为建立分子水平上的煤资源评价体系,定量评价煤与洁净利用技术的适应性是 21 世纪煤科学的重要方向之一。

2.3 煤转化过程反应的控制与煤的分级定向转化

煤的分级定向转化是煤洁净利用的重要方向,包含两个方面的内容,一是以燃料利用为目的的分级定向转化,另一是以非燃料利用为目的的分级定向转化。它们都是以煤转化过程反应机制、类型的认识及煤转化过程反应的控制为基础。但是目前最大的问题是对煤转化过程反应机制、类型等的认识仍然模糊不清,这无疑制约了煤分级定向转化技术的发展。

对煤转化过程反应机制、类型的认识一方面取决于对煤组成结构的理解,另一方面取决于对煤转化过程中反应规律的认识。目前,煤组成结构研究的进展有望取得突破,因此这将有助于从结构层次上认识煤的反应机制与类型。最近,我们采用 TG/MS 对煤热解产物析出规律的研究表明¹⁾,有部分物质在主热解阶段之前析出(图 3),这部分物质应该是以非键合的形式存在在煤中。因此,对煤转化过程中反应机制、类型的研究应该包含三个方面的内容:(i) 煤中小分子或溶剂可抽提物在煤转化过程中的变化与作用;(ii) 煤分子间作用力的变化与作用;(iii) 煤中大分子或不可抽提物的变化与作用。近年来,对煤演化过程中产生的类脂或类石油物质对煤结构与反应性的影响进行了一些有益的探索。^[28]在煤的演化过程中,由于受到热力作用的影

响,煤中的官能团、侧链将脱落,形成类石油物质,这部分物质一部分被排驱出煤中,而另外一部分,尤其是分子量较大的部分将赋存在煤中,如镜质体的孔隙网络中,在煤的演化过程中,它将可能形成煤中的次生显微组分,如渗出沥青体等。它的存在无疑对煤的结构与反应性具有较大的影响。Iglesias,^[28]等的研究表明由于类石油物质存在于煤的镜质体孔隙网络中,在热演化过程中一方面形成分子量较小的物质,另一方面这些物质在温度较高的条件下仍然存在,对于煤在热转化过程中的热解与缩聚反应起到提供氢和稳定自由基的作用。而 Sakurovs. 等^[29]对程序升温过程中烟煤与芳香烃的作用研究表明,在温度不高的条件下,芳香烃物质能破坏煤中非共价键作用,从而改善煤的热解性能。因此可以推断,煤中类石油物质,对于煤在热转化过程中的作用存在两个方面的作用,一是破坏煤中的非共价键的作用,改善煤在热转化过程中的反应性,二是参与煤热解过程的化学反应,起到供氢和稳定自由基的作用。

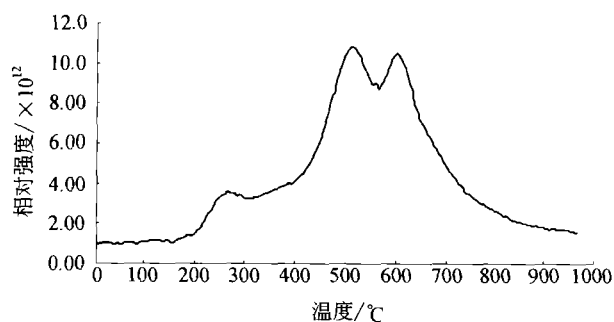


图 3 THF 抽提残煤热解过程中苯的析出规律
(TG/MS, 升温速率 20 K/min)

对煤转化过程反应规律的认识必须采用实验与理论模拟相结合的方法,这是因为煤组成结构及煤反应过程的复杂所致。理论模拟能从机理上了解煤反应过程,从而为煤转化过程反应的控制奠定基础。如 Provine 等^[30]采用 Monte Carlo 方法对 Illinois #6 号煤直接液化机理的模拟表明,在初次阶段是由氢的引发-传递-终止 (initiation-hydrogen transfer-termination) 反应控制,氧醚的断裂产生液态物质,而硫醚的断裂产生气体物质,在煤转化率达 30% 时,聚合反应变得极其重要,因此为了提高

1) 降文萍. 煤热解动力学及其挥发分析出规律的研究. 太原理工大学硕士学位论文, 太原, 2004. 5

煤转化率必须控制聚合反应。

应该指出的是对煤转化过程反应的控制及煤分级定向转化必须从两个层次上来进行,一个是显微组分层,依据不同煤显微组分不同反应特性实现煤的分级定向转化,这是目前能较易实现的;另一个是分子水平层次,依据煤转化过程的反应机理来实现煤的分级定向转化,但在目前还需要进行大量的基础工作。

2.4 基于煤结构特征的新转化技术与工艺的开发

随着对煤组成结构理解的深入,基于煤结构特征的新转化技术与工艺的开发引起了极大的重视,如利用煤的三维网络大分子结构特征制备高聚物,从煤中制备芳香烃等的设想。Schobert等^[31]对从煤获取化学品和材料进行了详细的评述,而陈鹏^[32,33]则对从煤获取芳香烃等进行了详细的评述。

问题是在对煤组成结构及煤中分子间作用系统理解的基础上,我们能否利用煤的结构特征,开发出新的转化技术与工艺,使煤的转化向温和、定向方向发展,真正实现煤的洁净化利用。

目前,可以从以下几个方面来讨论这一问题:

2.4.1 基于煤的可抽提性的新转化技术与工艺

煤的CS₂/NMP抽提结果表明在低中煤级阶段煤中可抽提物的含量要大于不可抽提物,在某些煤级煤中可达70%左右,因此,可以考虑采用首先对煤进行抽提,对抽提物和抽提残煤进行分别利用,实现煤的分级定向转化。这样一方面能提高煤的利用率,同时使煤转化过程温和化,使煤转化过程中污染物的产生大大减少。可以设想如图4的工艺路线来实现这一构想。但是,要实现这一工艺必须解决两个问题:(i)煤抽提效率的提高途径与方法;(ii)煤与抽提物高效分离的途径与方法。

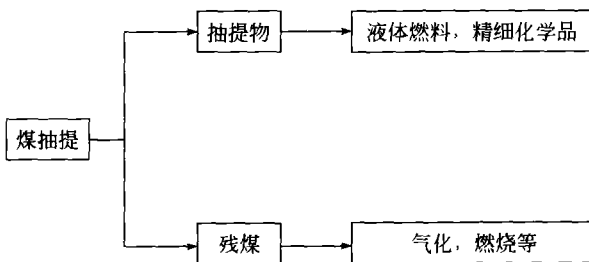


图4 基于抽提的煤利用工艺设想

这种工艺的优点:(i)转化条件温和,不需要象煤直接液化那样需要较为苛刻的条件,只需要将抽提物象原油那样进行进一步的加工;(ii)工艺简单,不需要象煤间接液化那样需要复杂的工艺过程;(iii)依据煤的结构特征实现煤的定向转化。

2.4.2 基于煤超分子结构特征的新转化技术与工艺 煤分子间作用的研究表明,非共价键作用在结构中具有重要的作用,煤分子间相互作用形成了超分子结构,对煤结构的这一新认识对于开发新的煤转化技术与工艺具有重要的作用和意义。

首先,可以通过破坏煤中非共价键提高煤的转化率和改善转化条件。目前,国内外在一方面进行了大量的探索,如通过溶剂溶胀的方法使煤的热解和液化性能得于改善。但是,这种改善是有限的,对煤转化技术与工艺的开发可能没有重要的作用和意义。其次,在充分理解特定煤中分子间作用类型和超分子结构特征的基础上,开发新型的能破坏煤分子间作用、且能和煤分子结合形成超分子结构的催化剂,使煤转化效率提高,而转化条件更为温和。进而可以利用煤超分子结构的特点,以煤超分子结构作为微反应器,实现在煤三维大分子网络结构内部的煤转化反应过程。

2.4.3 基于控制化学的煤转化新技术与工艺 真正意义的煤定向转化是对特定的煤结构或煤结构的某一部分进行转化,从而获取需要的目标产物。近年来,随着分子刻饰和激光化学、微波化学等控制化学的发展,有可能采用控制化学的方法对煤中特定的结构或官能团和侧链进行化学裁剪,实现真正意义的煤定向转化。但是,目前必须解决两个基础问题一个是煤中分子间作用在这一过程中的作用,二是特定的煤结构在这一过程中的反应机理。

3 结语

煤分子工程的发展取决于其关键问题的解决,在这些关键问题中煤组成结构与反应性关系是其基础和核心,其他问题的解决有赖于对它的理解程度,只有在深刻理解的基础上才能对煤转化的反应过程进行控制,进行新转化技术与工艺的开发。因此,在洁净煤技术的发展战略中,必须重视煤组成结构与反应性关系这一类基础问题的研究,从而实

现洁净煤技术的可持续发展.

参 考 文 献

- 1 Sanada Y. An introductory "molecular engineering of coal, 1996—2000" the Japan society for the promotion of science, research for the future project. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 3—5
- 2 Charpentier J C. The triplet "molecular processes-product-process" engineering: The future of chemical engineering? *Chemical Engineering Science*, 2002, 57: 4667—4690
- 3 曾凡桂, 谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论. *煤炭学报*, 2004, 29(4): 443—447
- 4 Chen P, Ma J. Petrographic characteristics of Chinese coals and their application in coal utilization processes. *Fuel*, 2002, 81: 1389—1395
- 5 Dyrkacz G R, Bloomquist C A A. Binary solvent extractions of upper freeport coal. *Energy & Fuels*, 2001, 15: 1409—1413
- 6 Marzec A. Toward an understanding of the coal structure: A review. *Fuel Processing Technology*, 2002, 77—78: 25—32
- 7 谢克昌. 煤的结构与反应性. 北京: 科学出版社, 2002
- 8 魏贤勇. 煤液化化学. 北京: 科学出版社, 2002
- 9 van Heek K H. Progress of coal science in the 21st century. *Fuel*, 2000, 79: 1—26
- 10 Painter P C, Opaprakasi P, Scaroni A. Ionomers and the structure of coal. *Energy & Fuels*, 2000, 14: 1115—1118
- 11 Opaprakasi P, Scaroni A, Painter P C. Ionomer-like structure and π -cation interactions in argonne premium coals. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 543—551
- 12 Giray E S V, Chen C, Takanohashi, T, et al. Increase of the extraction yields of coals by addition of aromatic amines. *Fuel*, 2000, 79: 1533—1538
- 13 Mae K, Maki T, Okutsu H, et al. Examination of relationship between coal structure and pyrolysis yields using oxidized brown coals having different macromolecular networks. *Fuel*, 2000, 79: 417—425
- 14 Xie K, Li F, Feng J, et al. Study on structure and reactivity of swollen coal. *Fuel Processing Technology*, 2000, 64: 241—251
- 15 Takanohashi T, Iino M, Nakamura K. Simulation of interaction of coal associates with solvents using molecular dynamics calculation. *Energy & Fuels*, 1998, 12: 1168—1173
- 16 Wertz D L, Quin J L. X-ray analysis of liquid-treated coals. 1. Effects of pyridine on the short-range structuring in beulah zap lignite. *Energy & Fuels*, 1998, 12: 697—703
- 17 DuBose S B, Wertz D L. X-ray analysis of coal treated by organic liquids: Detailed study of the adduct formed between pyridine molecules and beulah zap lignite. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 669—675
- 18 Takanohashi T, Nakamura K, Iino M. Computer simulation of methanol swelling of coal molecules. *Energy & Fuels*, 1999, 13: 922—926
- 19 Takanohashi T, Nakamura K, Iino M. Computer simulation of solvent swelling of coal molecules: Effect of different solvents. *Energy & Fuels*, 2000, 14: 393—399
- 20 Marzec A. Intermolecular interactions of aromatic hydrocarbons in carbonaceous materials. A molecular and quantum mechanics. *Carbon*, 2000, 38: 1863—1871
- 21 Ruppert L F, Kirschbaum M A, Warwick P D, et al. The US geological survey's national coal resource assessment: The results. *Int J Coal Geol*, 2002, 15: 247—274
- 22 Solomon P R, Hamblen D G, Carangelo R M, et al. General model of coal devolatilization. *Energy & Fuels*, 1988, 2: 405—422
- 23 Grant D M, Pugmire R J, Fletcher T H, et al. Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics. *Energy & Fuels*, 1989, 3: 175—186
- 24 Niksa S, Kerstein A R. Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics 1. Formulation. *Energy & Fuels*, 1991, 5: 647—665
- 25 White C M, Rohar P C, Veloski G A, et al. Practical notes on the use of N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for extraction of coal and coal-related materials. *Energy & Fuels*, 1997, 11: 1105—1106
- 26 Takanohashi T, Kawashima H. Construction of a model structure for Upper Freeport coal using ^{13}C -NMR chemical shift calculation. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 379—387
- 27 Whateley M K G. Measuring, understanding and visualising coal characteristics—innovations in coal geology for the 21st century. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 50: 303—315
- 28 Iglesias M J, Cuesta M J, Laggoun-Defarge F, et al. The influence of impregnation by hydrocarbons on coal structure during its thermal evolution. *J Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58—59: 841—871
- 29 Sakurovs R. Interactions between a bituminous coal and aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. *Energy & Fuels*, 1998, 12: 631—636
- 30 Province W, Klein M T. Molecular simulation of thermal direct coal liquefaction. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49: 4223—4248
- 31 Schobert H H, Song C. Chemicals and materials from coal in the 21st century. *Fuel*, 2002, 81: 15—32
- 32 陈 鹏. 煤及煤液制取芳烃高聚物的发展与机遇. *煤炭转化*, 1995, 18(1): 1—9
- 33 陈 鹏. 煤及煤液制取芳烃高聚物的发展与机遇. *煤炭转化*, 1995, 18(2): 1—6