

PRODUKTY EKSTRAKCJI NADKRYTYCZNEJ WĘGLA BRUNATNEGO DLA OTRZYMYWANIA PALIW PŁYNNYCH I SORBENTÓW WĘGLOWYCH

SUPERCRITICAL GAS EXTRACTION PRODUCTS OF BROWN COAL FOR THE PRODUCTION OF LIQUID FUELS AND CARBON SORBENTS

Franciszek Czechowski - Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław
Marek Stolarski - Zakład Chemii i Technologii Paliw, Politechnika Wroclawska

Zbadano wpływ rozpuszczalników: cykloheksanu, toluenu, alkoholu izopropylowego oraz czasu ekstrakcji (0 – 4 godz.) ziemistego węgla brunatnego w warunkach nadkrytycznych w temperaturze 410 °C, pod ciśnieniem 13 MPa na wydajność ekstraktów oraz kształtowanie się struktury porowatej stałych pozostałości poekstrakcyjnych. Scharakteryzowano skład grupowy i strukturalny ekstraktów nadkrytycznych. Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej cykloheksanem i toluenem wykazują większe rozwinięcie układu kapilarnego niż produkt karbonizacji węgla nieekstrahowanego otrzymany w temperaturze ekstrakcji nadkrytycznej 410 °C. Podobna zależność występuje w rozwinięciu struktury porowatej karbonizatów wysokotemperaturowych (800 °C) otrzymanych ze stałych pozostałości poekstrakcyjnych oraz ich odpowiednika z węgla nieekstrahowanego. Parametry struktury porowatej aktywatorów otrzymanych przez zgazowanie karbonizatów parą wodną do 50% ubytku masy ich materii organicznej wykazują zbliżone wartości zarówno dla produktów otrzymanych z pozostałości poekstrakcyjnych jak i próbki otrzymanej z węgla nieekstrahowanego. Wydłużenie czasu ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych cykloheksanem oraz toluenem prowadzi do stopniowego wzrostu parametrów struktury porowatej w pozostałościach poekstrakcyjnych oraz produktach ich częściowego zgazowania parą wodną. Natomiast wydłużenie czasu ekstrakcji nadkrytycznej alkoholem izopropylowym prowadzi do obniżania się parametrów struktury porowatej w pozostałościach poekstrakcyjnych oraz produktach ich karbonizacji i aktywacji.

Słowa kluczowe: węgiel brunatny, ekstrakcja nadkrytyczna, struktura ekstraktów, pozostałość poekstrakcyjna, karbonizacja, aktywacja parą wodną, struktura porowata

*The influence of the solvent kind: cyclohexane, toluene, isopropyl alcohol and time of supercritical gas extraction (0 - 4 h) of earthy brown coal at 410 °C on the extracts yield and formation of porous structure in the extracted residues was investigated. The group and structural composition of supercritical extracts was characterized. The residues after the supercritical gas extraction with cyclohexane and toluene show a greater development of the capillary system than the carbonization product of non-extracted coal obtained at a supercritical extraction temperature of 410°C, under pressure 13 MPa. A similar relationship occurs in the development of porous structure of high temperature (800°C) carbonizates of extracted residues in comparison to porosity parameters of non-extracted coal carbonizate. Porous structure parameters of active carbons obtained by steam gasification of carbonizates to 50% burn-off of their coaly organic matter show similar values for products **obtained from** extracted residues as well as for samples obtained from non-extracted coal. The increase of in supercritical gas extraction time with cyclohexane and toluene leads to gradual increase of porous structure parameters in extraction residues and their partial gasification products with steam. On the other hand, the increase of the supercritical extraction time with isopropyl alcohol causes a decrease in the porosity parameters of the extracted residues porous structure and products of their carbonization and activation.*

Keywords: brown coal, supercritical gas extraction, extracts structure, extracted residue, carbonization, steam activation, porous structure

Wprowadzenie

Ekstrakcja nadkrytyczna (supercritical gas extraction – SGE lub supercritical fluid extraction – SFE) jest efektywną metodą służącą do rozdzielenia mieszanin lub wydzielenia substancji zarówno w skali laboratoryjnej dla celów analitycznych, jak również w przemyśle rafineryjnym, farmaceutycznym czy spożywczym [1-3]. Na uwagę zasługuje stosowanie SGE do ekstrakcji materiałów roślinnych (ziarna kawy, herbata, szyszki chmielu i inne) ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym w celu pozyskania m.in. olejków eterycznych, olejów nasyconych i nienasyconych, polifenoli czy wosków [1, 2, 4]. Sprężone gazy w warunkach nadkrytycznych (płyny nadkrytyczne) zachowują gęstość i dużą zdolnością rozpuszczania charakterystyczną dla cieczy, a szybkość dyfuzji i zdolność penetracji taką jak dla gazów. Połączenie dużej zdolności rozpuszczania płynów nadkrytycznych i ich zdolności penetracji stanowi główną zaletę procesu ekstrakcji nadkrytycznej w stosunku do tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

SGE stosowano do ekstrakcji węgla kamiennego i brunatnego przy użyciu prostych rozpuszczalników parafinowych (heksan) [5, 6], aromatycznych (toluen) [7-10], alicyklicznych (cykloheksan) [11], alkoholi (etanol, izopropanol, n-butanol) [5, 12-14], oraz mieszanin rozpuszczalników (toluen-butanol) [15]. Ekstrakcja węgla rozpuszczalnikami w stanie nadkrytycznym służy do wydzielenia niskopopiołowej frakcji bitumicznej w celu jej utylizacji do paliw płynnych [16]. Opracowane w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego stulecia, w tym przez National Coal Board w Wielkiej Brytanii, założenia projektowe dla instalacji przerabiających ok. 5,5 tony węgla kamiennego na dobę przewidywały uwodorniającą przeróbkę uzyskanych z wydajnością ok. 30 % masowych ekstraktów do paliw silnikowych oraz otrzymywanie użytecznych związków chemicznych, np. n-alkanów i alkiloaromatów [17-19]. Konwersja i właściwości produktów ekstrakcji zależą od typu węgla [7, 10, 20], zastosowanego rozpuszczalnika i warunków procesu [9, 13, 14, 21-23]. Spośród węgla kopalnych szczególnie interesującym surowcem do SGE są węgle brunatne, z których uzyskuje się względnie dużą konwersję materii organicznej. Wyczerpujące informacje na temat ekstrakcji węgla w stanie nadkrytycznym podane zostały między innymi w pracach McHugha [2] czy Kershawa [19].

Stała pozostałość po SGE węgla kopalnych stanowi doskonałe paliwo bezdymne o niskiej zawartości siarki bądź surowiec do gazyfikacji lub otrzymywania węgla aktywowanych [24-27]. Tylko nieliczne prace opisują wpływ określonego rozpuszczalnika na kształtowanie się struktury porowatej pozostałości po SGE węgla lub otrzymanych z nich sorbentów węglowych [25, 28]. Brak jest kompleksowych prac opisujących wpływ różnych rozpuszczalników na strukturę porowatą pozostałości poekstrakcyjnych, ich karbonizatów oraz otrzymanych z nich węgla aktywnych.

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań wpływu czasu ekstrakcji wybranymi rozpuszczalnikami w warunkach nadkrytycznych na kształtowanie struktury porowatej stałych pozostałości poekstrakcyjnych węgla brunatnego z odkrywki Lubstów oraz ich przydatności do otrzymywania sorbentów węglowych przez częściową gazyfikację karbonizatów parą wodną.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Surowiec do badań

Badania wpływu rodzaju rozpuszczalnika i czasu ekstrakcji na efektywność procesu SGE i właściwości fizykochemiczne ekstraktów nadkrytycznych i pozostałości poekstrakcyjnych przeprowadzono dla utwardzonego ziemistego węgla brunatnego z odkrywki Lubstów, który uzyskano w wyniku bezprzeponowego suszenia parą wodną surowego węgla brunatnego metodą Fleissnera [29]. Do procesu ekstrakcji użyto frakcję o uziarnieniu 0,5-1,2 mm, którą po stabilizacji w warunkach powietrzno-suchych, poddano analizie technicznej, elementarnej oraz petrograficznej – tabela 1.

Wyjściowy węgiel brunatny charakteryzuje się dużą zawartością części lotnych (55,8 % mas. daf), kwasów huminowych (66,5 % mas. daf) i humodetrynit (87,8 % obj.), co wskazuje na dużą podatność

na ekstrakcję rozpuszczalnikami w stanie nadkrytycznym. Badany węgiel zawierał stosunkowo dużą zawartość popiołu wynoszącą 10,3 % mas. w stanie suchym.

Rozpuszczalniki stosowane do SGE

Badania SGE przeprowadzono stosując następujące rozpuszczalniki: cykloheksan, toluen, alkohol izopropylowy,

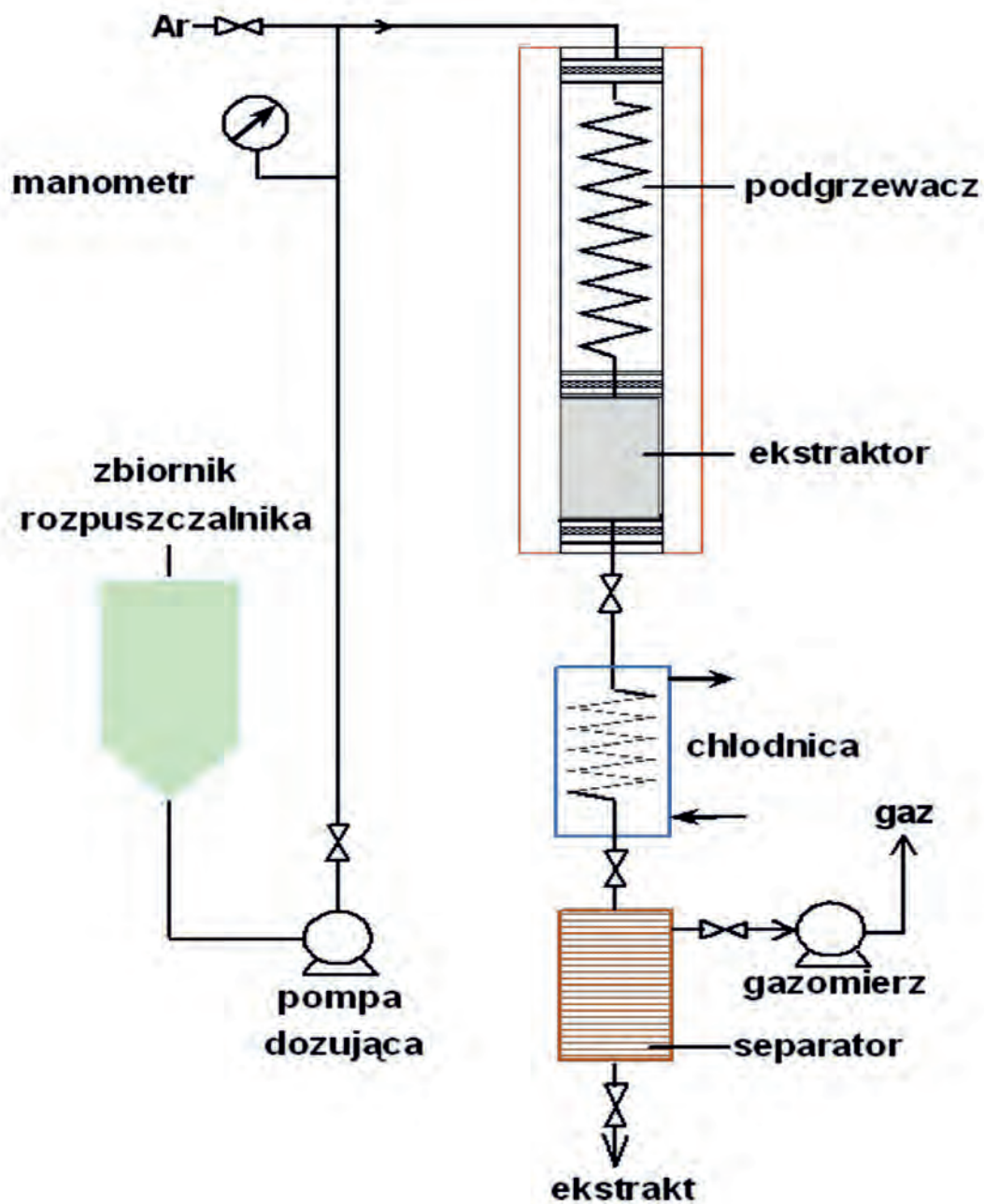
Tab. 1. Charakterystyka techniczna, elementarna i petrograficzna węgla brunatnego z KWB „Lubstów”

Tab. 1. Technical, elementary and petrographic characteristics of brown coal from Lubstów mine

Analiza techniczna, zawartość [%]	
Wilgość, W ^a	5,0
Popiół, A ^d	10,3
Części lotne, V ^{daf}	55,8
Analiza elementarna, zawartość [%mas.]	
Węgiel – C, (% ^{daf})	65,8
Wodór – H, (% ^{daf})	5,5
Azot – N, (% ^{daf})	1,7
Siarka całkowita - S _t , (% ^d)	1,1
Tlen – O, (% ^{daf}) (różn. do 100%)	25,9
Zawartość kwasów huminowych [%mas.]	
Kwasy huminowe, (HA) _t ^{daf} ,	66,5
Analiza petrograficzna, zawartość [%obj.]	
Huminit, w tym:	87,8
-Humotelinit	2,8
-Humodetrynit	83,6
-Humokolinit	1,4
Liptynit, w tym:	5,4
-Rezynit	5,0
-Inertynit	1,4

Tab. 2. Parametry krytyczne rozpuszczalników użytych w SGE [2, 30, 31]
 Tab. 2. Critical parameters of solvents used in SGE

Rozpuszczalnik	Temperatura krytyczna [°C]	Ciśnienie krytyczne [atm]	Gęstość krytyczna [kg/m ³]
Toluen	320,7	41,1	234
Cykloheksan	280,4	40,7	270
Alkohol izopropylowy	235,8	53,0	274
Alkohol butylowy	286,9	48,5	-
Aceton	235,0	47,0	268
Tetrahydrofuran	267,0	51,2	265



Rys. 1. Schemat ideowy aparatury do ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych
 Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for extraction of lignite with solvents under supercritical conditions

aceton, tetrahydrofuran oraz alkohol n-propylowy.

W tabeli 2 podano parametry krytyczne (temperaturę, ciśnienie oraz gęstość) rozpuszczalników użytych w procesie ekstrakcji węgla brunatnego.

Metodyka ekstrakcji nadkrytycznej (SGE) badanego węgla

Ekstrakcję węgla brunatnego stosowanymi rozpuszczalnikami w stanie nadkrytycznym prowadzono w skali laboratoryjnej, w aparaturze ciśnieniowej przy ciągłym przepływie rozpuszczalnika przez stacjonarne złożo węgla – rys. 1. Próbkę węgla (40 g) ekstrahowano przez 0, 1, 4 i 8 godzin, w temperaturze 410°C pod ciśnieniem 13 MPa, przy objętościowym przepływie rozpuszczalnika 0,8 dm³/h. Ciśnienie kontrolowano za pomocą zaworów dławiących. Wyekstrahowane składniki węgla wyprowadzono z układu ekstrakcyjnego w sposób ciągły rozprężając strumień par na wylocie ekstraktora do układu chłodzenia, gdzie były one skraplane.

Wydajność ekstraktu odnoszono do suchej i bezpopiołowej masy węgla (daf). Określano ją po zachowawczym odparowaniu rozpuszczalnika z roztworu ekstraktu na wyparce obrotowej w temperaturze pokojowej oraz ustabilizowaniu się uzyskanego ekstraktu w warunkach pokojowych do stałej masy. Nie wprowadzono poprawek uwzględniających możliwe wbudowywanie się produktu konwersji (rozkładu) rozpuszczalników w strukturę składników ekstraktu.

Charakterystyka chemiczna ekstraktów obejmowała analizę elementarną, oznaczenie masy cząsteczkowej oraz analizę składu grupowego. Ta ostatnia obejmowała rozdział ekstraktu na część rozpuszczalną i nierozpuszczalną w toluenie. Z części rozpuszczalnej w toluenie po wytrąceniu asfaltenów jako składników nierozpuszczalnych w cykloheksanie wydzielano frakcję olejów.

Masę cząsteczkową ekstraktów oznaczano przy pomocy aparatu - Ebulliograph EP75 używając tetrahydrofuran (THF) jako rozpuszczalnik.

Parametry strukturalne średniej statystycznej cząsteczki badanych ekstraktów określono według algorytmu opracowanego przez Speighta [32] oraz Bartla i współpracowników [33, 34], opierającego się o dane analiz składu elementarnego i masy cząsteczkowej oraz dane spektroskopowe widm ¹H NMR (dystrybucji atomów wodoru w określonych ugrupowaniach strukturalnych).

Karbonizacja i aktywacja stałych pozostałości po SGE

Otrzymane pozostałości poekstrakcyjne pozbawione rozpuszczalnika stabilizowano do stałej masy w temperaturze 40°C.

Scharakteryzowano wpływ rodzaju rozpuszczalnika i czasu SGE na rozwinięcie struktury porowatej stałych pozostałości po SGE (P-SGE). Efektywność działania rozpuszczalnika na rozwinięcie struktury porowatej odnoszono do jej rozwinięcia w karbonizacie niskotemperaturowym węgla wyjściowego (410°C, symbol **Wkn**).

Dla oceny użyteczności pozostałości poekstrakcyjnych jako surowców do otrzymywania sorbentów węglowych poddano je karbonizacji w atmosferze argonu do końcowej temperatury 800°C stosując stałą szybkość ogrzewania

300 deg h⁻¹. Z uzyskanych karbonizatów otrzymano sorbenty węglowe przez ich zgazowanie w tej temperaturze parą wodną do 50% ubytku masy organicznej substancji karbonizatu. Jako próbkę odniesienia stopnia rozwinięcia struktury porowatej stanowił karbonizat wyżej temperatury z węgla brunatnego, który nie był poddany ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych (800°C, symbol **Wkw**) oraz jego produkt częściowego zgazowania parą wodną (ubytek masy 50%, symbol **Wak**). Procesy karbonizacji oraz częściowego zgazowania parą wodną prowadzono w laboratoryjnej samorejestrującej aparaturze termogravimetrycznej [35].

Pomiary sorpcji stałych pozostałości po SGE oraz ich karbonizatów i aktywatów

Strukturę układu kapilarnego stałych pozostałości po ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych oraz otrzymanych z nich karbonizatów wyżej temperaturowych i sorbentów węglowych określono na podstawie izoterm sorpcji ditlenku węgla oraz par metanolu i benzenu w temperaturze 25°C posługując się grawimetryczną aparaturą próżniową [36].

Izotermie sorpcji par benzenu i metanolu badanych materiałów posłużyły do określenia:

- całkowitej powierzchni porów stosując formalizm rachunkowy teorii BET ($S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$, $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$) [37],
- całkowitej objętości porów ($V_{\text{CH}_3\text{OH}}$, $V_{\text{C}_6\text{H}_6}$),
- objętości i powierzchni mezoporów (V_{mez} , S_{mez}) oraz średniego promienia mezoporów r_{mez} z zależności Kelvina na podstawie danych przebiegu izoterm adsorpcji par benzenu przy zastosowaniu numerycznej techniki obliczeniowej [38].

- objętości mikroporów dostępnych dla ($V_{\text{mik-C}_6\text{H}_6}$) cząsteczek benzenu jako różnica objętości $V_{\text{C}_6\text{H}_6}$ i V_{mez} oraz mikroporów dostępnych dla cząsteczek metanolu jako różnica objętości $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ i V_{mez} .

- objętości ultramikroporów (V_{ultramik}) jako różnica między objętością mikroporów dostępnych dla cząsteczek metanolu ($V_{\text{mik-CH}_3\text{OH}}$) oraz objętości mikroporów dostępnych dla cząsteczek benzenu $V_{\text{mik-C}_6\text{H}_6}$.

Występowanie i wielkość efektu sitowo-molekularnego badanych materiałów w strukturze mikroporów określono, stosując teorię objętościowego zapełniania mikroporów Dubinina-Raduszkiewicza [39-41], na podstawie różnic objętościowego zapełnienia mikroporów dostępnych dla cząsteczek benzenu ($W_{\text{oC}_6\text{H}_6}$ - pory o promieniach większych od 0,56 nm), cząsteczek metanolu ($W_{\text{oCH}_3\text{OH}}$ - pory o promieniach większych od 0,46 nm) oraz cząsteczek ditlenku węgla (W_{oCO_2} , pory o promieniach większych od 0,28 nm).

Wyniki badań i ich omówienie

Charakterystyka chemiczna ekstraktów uzyskanych w procesie ekstrakcji węgla brunatnego różnymi rozpuszczalnikami w warunkach nadkrytycznych

Właściwości ekstraktów otrzymanych w procesie ekstrakcji węgla brunatnego "Lubstów" toluenem, cykloheksanem i alkoholem izopropylowym w warunkach nadkrytycznych (410°C, 13 MPa, 0,8 dm³/h, 4 godziny) przedstawiono w tabeli 3.

Otrzymane wyniki wskazują, że wydajność ekstraktu zależy silnie od rodzaju użytego rozpuszczalnika. Najniższą

Tab.3 Charakterystyka chemiczna ekstraktów nadkrytycznych (410 °C, 13 MPa, 0,8 dm³/h, 4 godziny)
 Tab. 3. Chemical characterization of supercritical extracts (410 °C, 13 MPa, 0,8 dm³/h, 4 h)

Parametr	Ekstrakt toluenowy	Ekstrakt cykloheksanowy	Ekstrakt izopropanolowy
Wydajność, (%mas, daf)	23,9	31,9	63,8
Analiza elementarna			
Węgiel – C, (% ^{daf})	82,2	80,8	83,4
Wodór – H, (% ^{daf})	8,2	8,3	8,8
Azot – N, (% ^{daf})	0,6	-	0,9
Siarka całkowita – St, (% ^d)	0,3	-	1,3
Tlen – O (% ^{daf}), (rózn. do 100%)	8,7	-	5,6
Stosunek atomowy, (H/C)	1,20	1,23	1,26
Masa cząsteczkowa	337	326	283
Skład grupowy ekstraktu, (%mas)			
Frakcja nierozpuszczalna w toluenie	4,7	4,6	1,6
Asfalteny	25,4	28,0	8,6
Oleje	69,9	67,4	89,8

wydajność ekstraktu (23,9 % mas) uzyskano stosując toluen jako rozpuszczalnik a najwyższą, stanowiącą aż 63,8 % mas, przy użyciu alkoholu izopropylowego. Toluenowy i cykloheksanowy ekstrakty węglowe cechuje stosunkowo wysoka i zbliżona zawartość wodoru ok. 8,2 %^{daf}. Mimo dużej wydajności ekstraktu izopropylowego wykazuje on także nieco wyższą zawartość wodoru (8,8 %^{daf}).

Masy cząsteczkowe otrzymanych ekstraktów węglowych wynoszą od 283 do 337 jedn. masy, przy czym masa cząsteczkowa ekstraktów węglowych maleje w szeregu toluen > cykloheksan > alkohol izopropylowy. Wynika to z ich składu grupowego. Ekstrakt toluenowy i cykloheksanowy zawiera stosunkowo duże ilości asfaltenów (25 – 28 % mas.), podczas gdy otrzymany z dużą wydajnością ekstrakt izopropanolowy jedynie 8,6 % mas. Fakt ten wskazywałby na dezintegracyjny wpływ alkoholu w warunkach SGE na organiczną substancję węglową.

Zamieszczone w tabeli 4 dane ¹H NMR. wskazują, że ilość atomów wodoru występujących w ugrupowaniach aromatycznych stanowi 15,3 – 24,8% całkowitej ilości atomów wodoru, przy czym najwyższy ich udział zawiera ekstrakt toluenowy (24,8%) a najniższy ekstrakt izopropanolowy (15,3%). Stwierdzono także występowanie w ekstraktach grup fenolowych i mostków metylenowych.

Średnia statystyczna cząsteczka otrzymanych ekstraktów zbudowana jest z 22-24 atomów węgla, z których od 51 do 58% znajduje się w pierścieniach aromatycznych (tab. 4). Około sześć procent atomów węgla znajduje się w ugrupowaniach naftenowych, a pozostałe ok. 42% atomów węgla w parafinowych jednostkach strukturalnych. Średnia statystyczna cząsteczka ekstraktu toluenowego zawiera największy udział aromatycznych atomów węgla oraz naj-

mniej udział atomów węgla w ugrupowaniach parafinowych w porównaniu z jej odpowiednikami dla pozostałych rozpuszczalników. Stąd też, współczynnik aromatyczności ekstraktów toluenowych jest największy i wynosi 0,58. Dla ekstraktu cykloheksanowego wynosi on 0,52, a dla izopropanolowego 0,51.

Średnia statystyczna cząsteczka ekstraktów zbudowana jest z 2-3 pierścieni aromatycznych o stopniu kondensacji $C_p/C_A = 0,76-0,86$. Stopień podstawienia peryferyjnych atomów węgla w ugrupowaniach aromatycznych wynosi 37-44 %, a średnia wielkość podstawników wynosi około 3 atomów węgla w podstawniku.

Wpływ rodzaju rozpuszczalnika i czasu ekstrakcji na wydajność i strukturę porowatą stałych pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej oraz ich karbonizatów i aktywatów

Wydajność i średni promień mezoporów

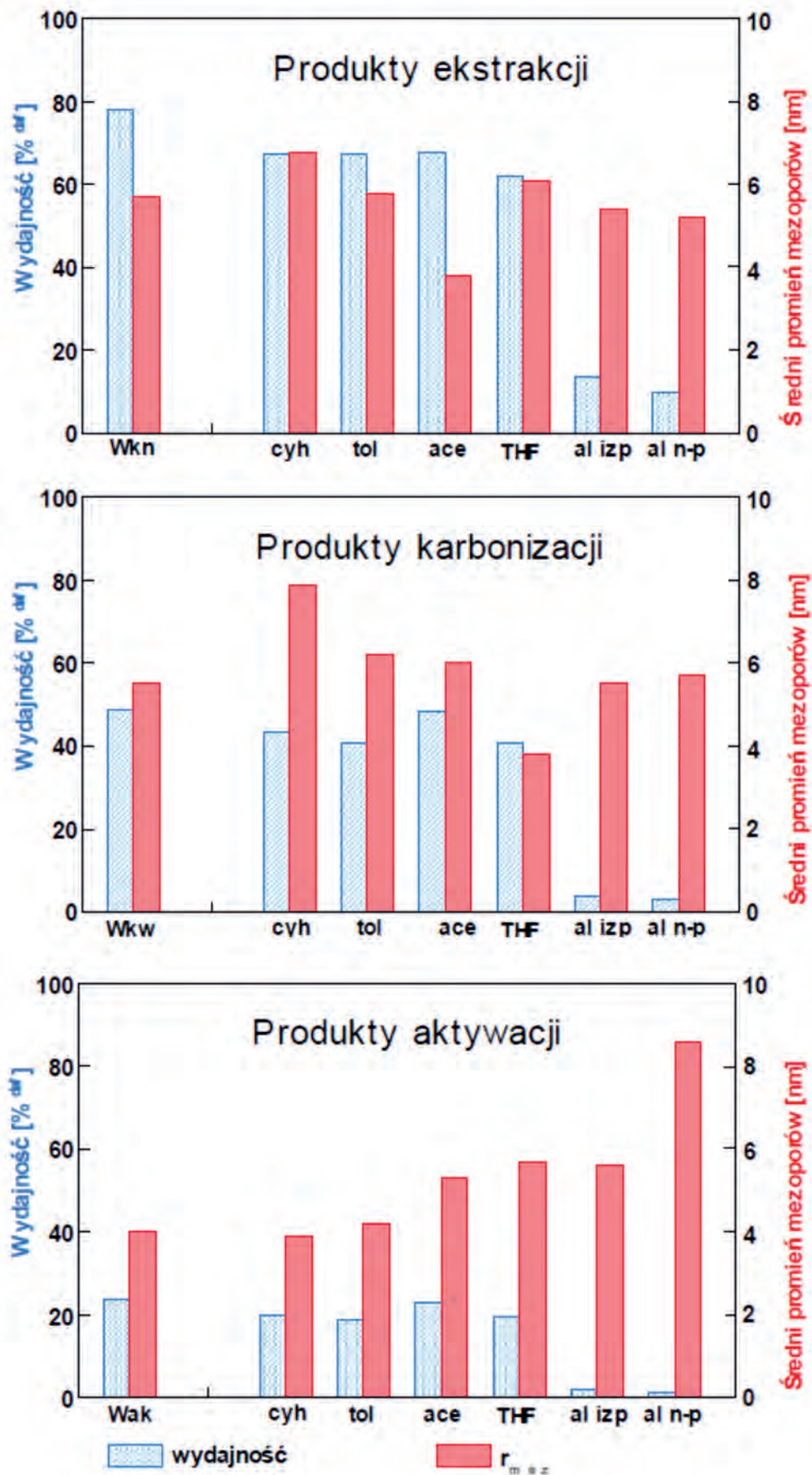
Ocenę wpływu rodzaju rozpuszczalnika na kształtowanie się parametrów struktury porowatej stałych pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej (P-SGE) oraz ich karbonizatów 800°C i aktywatów do ubytku masy około 50%^{daf} dokonano dla następujących rozpuszczalników (skrótów nazw rozpuszczalników w nawiasach odpowiadają skrótom na odpowiednich rysunkach): cykloheksanu (cyh), toluenu (tol), acetonu (ace), tetrahydrofuranu (THF), alkoholu izopropylowego (al izp) i alkoholu n-propylowego (al n-p) oraz czasu ekstrakcji 4 godzin w temperaturze 410°C – rys. 2a–5a. Wartości odpowiednich parametrów struktury porowatej produktu karbonizacji niskotemperaturowej w 410°C węgla

Tab. 4. Dane ^1H NMR ekstraktów węglowych oraz parametry strukturalne średniej statycznej cząsteczki ekstraktu węglowego (410 °C, 13 MPa, 0,8 dm³/h, 4 godziny)Tab. 4. ^1H NMR data of carbon extracts and structural parameters of the statistical average of coal extract molecule (410 °C, 13 MPa, 0.8 dm³ / h, 4 hours)

Parametr	Ekstrakt toluenowy	Ekstrakt cykloheksanowy	Ekstrakt izopropanolowy
Udział protonów, [%]			
aromatycznych, H_A	24,8	17,2	15,3
fenolowych, H_{OH}	1,6	2,0	4,1
mostków metylenowych, H_F	8,2	2,6	2,9
w pozycji α do pierścienia, H_α	22,6	21,9	27,1
naftenowych, H_N	10,0	9,3	10,6
w pozycji β do pierścienia, H_β	24,6	32,4	25,3
terminalnych grup CH_3 , H_γ	8,2	14,6	14,7
Udział atomów węgla, [%]			
aromatyczny, C_A	57,9	52,2	51,3
naftenowy, C_N	5,9	5,9	6,8
parafinowy, C_P	36,2	41,9	41,9
Parametry strukturalne			
współczynnik aromatyczności, f_a	0,58	0,52	0,51
liczba pierścieni aromatycznych, R_A	2,84	2,36	2,01
stopień podstawienia pierścienia, C_α/C_P	0,37	0,39	0,44
wielkość podstawników, C_S/C_α	2,30	3,10	2,52
współczynnik kondensacji, C_P/C_A	0,86	0,76	0,85

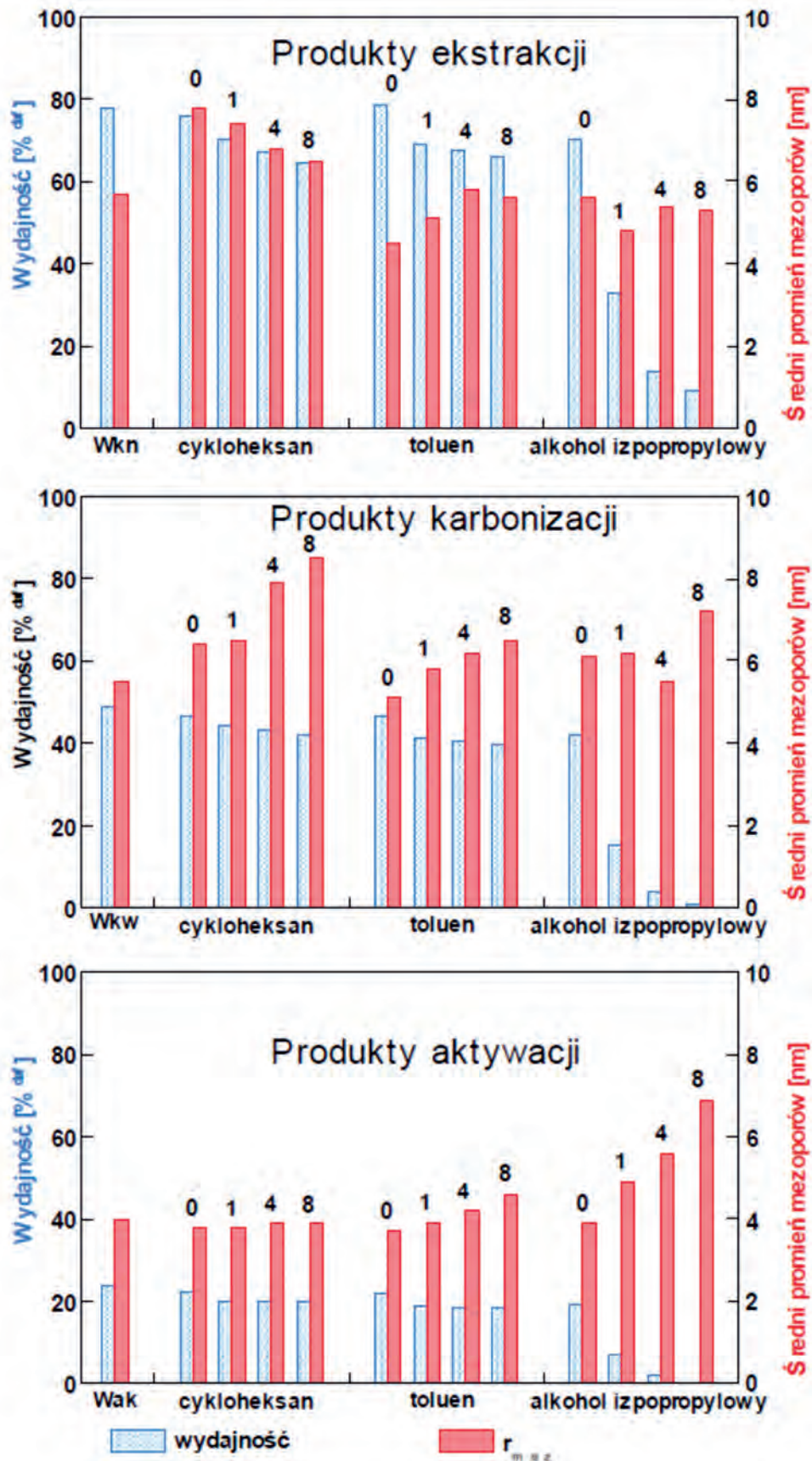
nieekstrahowanego oraz jego karbonizatu wyżej temperaturowego (800 °C) i aktywatu (odpowiednio symbole próbek **Wkn**, **Wkw** oraz **Wak** na rys. 2a–5a oraz 2b–5b) stanowią tło odniesienia dla odpowiadających rodzajów próbek po SGE. Wydajność stałego produktu niskotemperaturowej karbonizacji węgla nieekstrahowanego wynosi 78%^{daf}, natomiast wydajności P-SGE po 4 godz. SGE cykloheksanem, toluenem i acetonem są mniejsze (około 67,5%^{daf}), co jest związane z wydzieleniem z węgla wyjściowego także nielotnych ekstrahowalnych bituminów. Po SGE przy użyciu THF oraz alkoholu izopropylowego i n-propylowego są one znacząco niższe (kolejno 62,1, 13,8 i 9,7%^{daf}) - rys. 2a, histogram górny. Świadczy to, że THF w mniejszym stopniu, natomiast alkohole izopropylowy i n-propylowy w bardzo znacznym stopniu prowadzą do dezintegracji polimerowej matrycy węgla brunatnego. Rodzaj rozpuszczalnika ma wpływ na wartość średniego promienia mezoporów P-SGE, który ulega stopniowemu zmniejszeniu po ekstrakcji rozpuszczalnikami niedezintegrującymi kolejno n-heksanem, toluenem i acetonem. Wartość średniego promienia mezoporów P-SGE po ekstrakcji rozpuszczalnikami silnie dezintegrującymi również jest zależna od rodzaju rozpuszczalnika - rys. 2a, histogram górny. Produkty karbonizacji, poza karbonizatem P-SGE po ekstrakcji THF, wykazują nieco większe wartości średniego promienia mezoporów niż kar-

bonizat węgla nieekstrahowanego, co wskazuje na głębsze odsłonięcie mezoporów po wydzieleniu bituminów na drodze SGE - rys. 2a, histogram środkowy. Częściowe zgazowanie karbonizatów parą wodną prowadzi do produktów aktywacji o szerszych mezoporach w porównaniu do ich wartości dla aktywatu węgla nieekstrahowanego - rys. 2a, histogram dolny. Średni promień mezoporów produktów aktywacji P-SGE powiększa się wraz z pogłębiającą dezintegracją polimerowej matrycy węglowej podczas SGE danym rozpuszczalnikiem. Dla SGE n-heksanem, toluenem i alkoholem izopropylowym dokonano oceny wpływu czasu ekstrakcji w zakresie od 0 (osiągnięcie temperatury 410 °C), poprzez 1, 2, 4 do 8 godzin na wydajność i parametry struktury porowatej P-SGE oraz ich karbonizatów i aktywatów - rys. 2b–5b. Przedłużenie czasu ekstrakcji powyższymi rozpuszczalnikami powoduje stopniowe obniżanie się wydajności P-SGE, przy czym szczególnie jest ono silne w przypadku SGE alkoholem n-propylowym - rys. 2b, histogram górny. Wraz ze zwiększeniem czasu SGE cykloheksanem następuje zmniejszanie się średniego promienia mezoporów, podczas gdy odwrotny trend występuje w P-SGE po ekstrakcji toluenem. Czas SGE alkoholem izopropylowym ma niewielki wpływ na zmiany wartości średniego promienia mezoporów. W produktach karbonizacji (rys. 2b, histogram środkowy) generalnie następuje zwiększenie się promienia mezoporów z upływem



Rys. 2a. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wydajność i średni promień mezoporów pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów

Fig. 2a. Influence of solvent kind on the yield and mesopores mean radius of the Lubstów lignite supercritical extraction residues and products of their carbonization and activation



Rys. 2b. Wpływ czasu ekstrakcji nadkrytycznej na wydajność i średni promień mezoporów pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów
 Fig. 2b. Influence of the supercritical extraction time of lignite from Lubstów mine on yield and mesopores mean radius of the post-extraction residues and products of their carbonization and activation

czasu SGE badanymi rozpuszczalnikami. Tendencja jego wzrostu jest zarysowana w największym stopniu w karbonizatach po SGE cykloheksanem. Podobny trend zachowuje się w produktach aktywacji, lecz mieści się on w zakresie mniejszych wartości średniego promienia mezoporów oraz jego tendencja wzrostu w odpowiednich aktywatach po SGE cykloheksanem jest zarysowana w mniejszym stopniu a uwidoczniła dla aktywatów z P-SGE alkoholem izopropylowym (rys. 2b, histogram dolny).

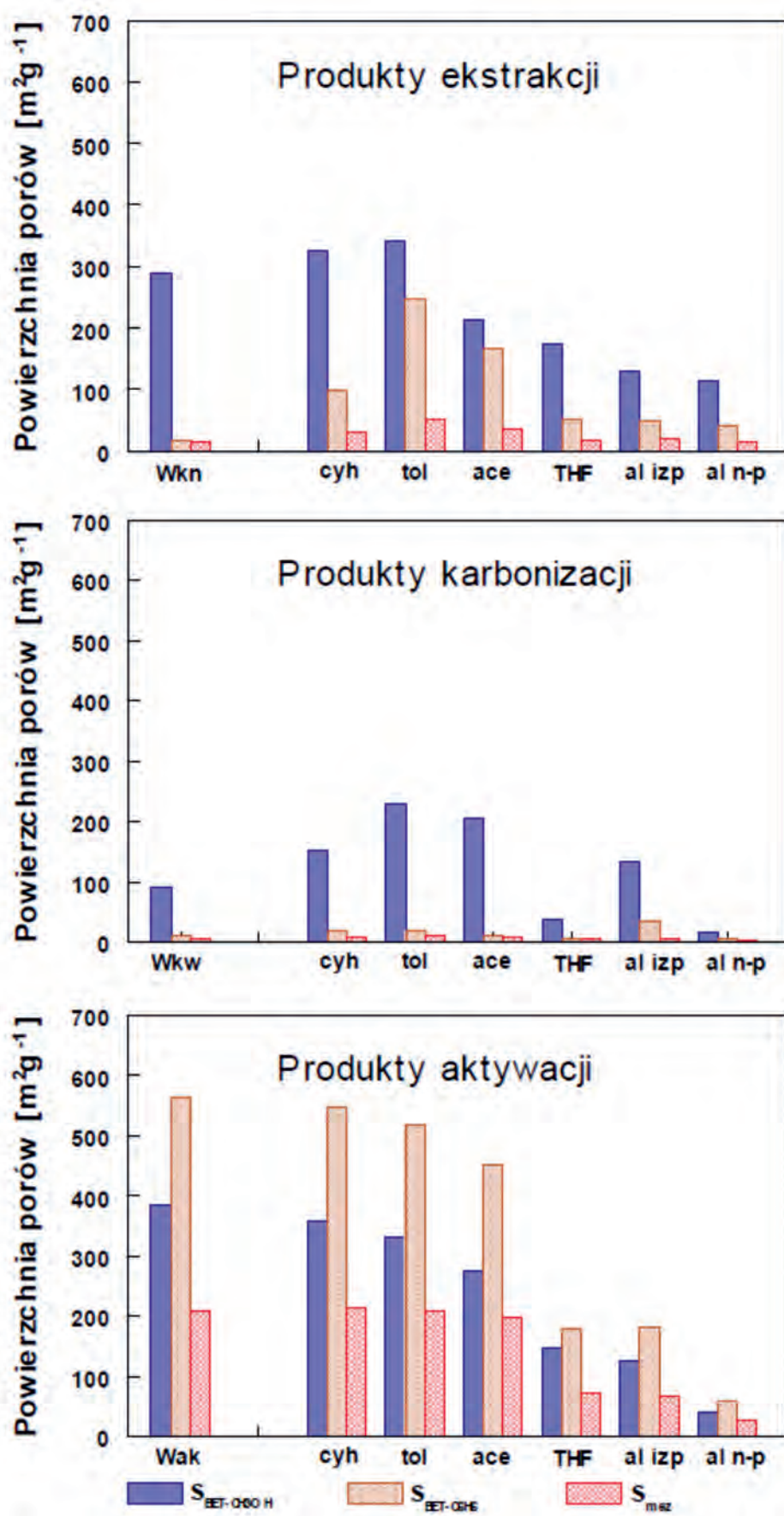
Powierzchnia BET porów i powierzchnia mezoporów

Powierzchnia $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$ produktów P-SGE użytymi rozpuszczalnikami po 4 godzinach ekstrakcji kształtuje się w przedziale 120 – 340 m^2g^{-1} – rys. 3a, histogram górny. Jej wielkość wyznaczona z sorpcji par benzenu ($S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$) jest mniejsza i wynosi 50 – 250 m^2g^{-1} co jest wynikiem mniejszej dostępności struktury porowatej dla cząsteczek benzenu niż dla mniejszych rozmiarów cząsteczek metanolu. W przypadku P-SGE większe wartości $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$ od $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$ mogą częściowo być wynikiem aglomeracji polarnych cząsteczek metanolu na polarnych centrach strukturalnych tych materiałów. Powierzchnie mezoporów omawianych produktów stanowią około 10% wartości powierzchni $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$. Wyekstrahowanie bituminów cykloheksanem bądź toluenem prowadzi do głębszego otwarcia struktury porów, na co wskazują większe wartości odpowiednich parametrów powierzchni porów niż dla produktu niskotemperaturowej karbonizacji węgla nieekstrahowanego – próbka **Wkn**. Także ze wzrostem czasu SGE cykloheksanem oraz toluenem (pogłębianie wydzielenia ekstraktu z węgla) następuje nieznaczny wzrost parametrów struktury porowatej P-SGE – rys. 3b, histogram górny. Inne działania na strukturę porowatą P-SGE wykazują rozpuszczalniki prowadzące do dezintegracji organicznej matrycy ekstrahowanego węgla (szczególnie alkohol izopropylowy i alkohol n-propylowy). Powodują one destrukcję pierwotnie istniejącej struktury porów w matrycy węgla nieekstrahowanego oraz jej częściowy zanik, co uwidacznia się w zmniejszeniu porowatości P-SGE w odniesieniu do porowatości niskotemperaturowego karbonizatu węgla nieekstrahowanego. Im większy stopień destrukcji matrycy węglowej po 4 godzinach SGE danym rozpuszczalnikiem (aceton, THF, alkohol izopropylowy i n-propylowy) bądź dłuższym czasie SGE alkoholem izopropylowym tym następuje większy zanik struktury porowatej końcowych produktów ekstrakcji. Należy podkreślić, że po ekstrakcji użytymi rozpuszczalnikami powierzchnie struktury porów P-SGE dostępne dla cząsteczek benzenu $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$ oraz powierzchnie mezoporów są 5-10 oraz 1,5-4 razy większe w porównaniu do odpowiedniego produktu węgla nieekstrahowanego **Wkn** (rys. 3a i 3b, histogramy górne). W wyniku karbonizacji P-SGE i węgla nieekstrahowanego w temperaturze 800°C nastąpiło bardzo duże zmniejszenie się powierzchni porów dostępnej dla cząsteczek benzenu $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$ jak również S_{mez} oraz znaczące obniżenie się $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$ odpowiednich próbek (rys. 3a, histogram środkowy). Powierzchnia $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$ karbonizatów wysokotemperaturowych zmniejsza się ze wzrostem czasu SGE cykloheksanem podczas gdy w odpowiednich karbonizatach po SGE toluenem następuje jej stopniowy wzrost (rys. 3b, histogram środkowy). Natomiast w odpowiednich karbonizatach z P-SGE alkoholem izopropylowym czas eks-

trakcji ma niewielki wpływ na zmiany $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$ natomiast prowadzi do stopniowego zwiększenia powierzchni porów dostępnej dla cząsteczek benzenu $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$. Obserwowane zmiany są wynikiem kurczenia się (porządkowania) matrycy węglowej w karbonizacie pod wpływem wyższej temperatury powodując zamykanie struktury porów. Częściowe zgazowanie materii węglowej karbonizatów parą wodną (aktywacja) prowadzi do rozwinięcia powierzchni porów $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$, $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$ jak również S_{mez} (rys. 3a, histogram dolny). W aktywatach P-SGE ekstrahowanych cykloheksanem i toluenem ich wielkości są porównywalne z odpowiednimi wartościami powierzchni aktywatu węgla nieekstrahowanego **Wak**. Mniejsze wartości parametrów powierzchni w odniesieniu do **Wak** wykazują aktywaty P-SGE po ekstrakcji rozpuszczalnikami dezintegrującymi strukturę materii organicznej węgla brunatnego. Czas SGE cykloheksanem ma niewielki wpływ na wartości omawianych wielkości powierzchni porów, natomiast zwiększenie czasu SGE toluenem powoduje zwiększenie wartości $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$ i $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$ lecz nie wpływa na wielkość S_{mez} . Aktywaty otrzymane z P-SGE alkoholem izopropylowym charakteryzują się stopniowym obniżeniem parametrów powierzchni porów wraz z wydłużeniem czasu SGE. Należy zaznaczyć, że w przeciwieństwie jak stwierdzono dla P-SGE w aktywatach wyznaczone wartości $S_{\text{BET-C}_6\text{H}_6}$ są większe od $S_{\text{BET-CH}_3\text{OH}}$, mimo iż cząsteczka metanolu ma mniejsze rozmiary od cząsteczki benzenu – rys. 3a i 3b, histogramy środkowe. Ponadto struktura porowata aktywatów charakteryzuje się większą dostępnością dla stosowanych sorbatów. Wyjaśnieniem obserwowanej inwersji jest zmiana chemicznej natury powierzchni porów oraz jej dostępności w P-SGE i aktywatach jak też odmienność natury chemicznej sorbatów. Wiąże się to z przekształcenia częściowo polarnej powierzchni porów w P-SGE do niepolarniej poliaromatycznej powierzchni porów w aktywatach, do której większe powinowactwo wykazują cząsteczki benzenu od polarnych cząsteczek metanolu. Stopień pokrycia monowarstwowego poliaromatycznej powierzchni porów przez cząsteczki benzenu jest całkowity, natomiast przez cząsteczki metanolu niecałkowity.

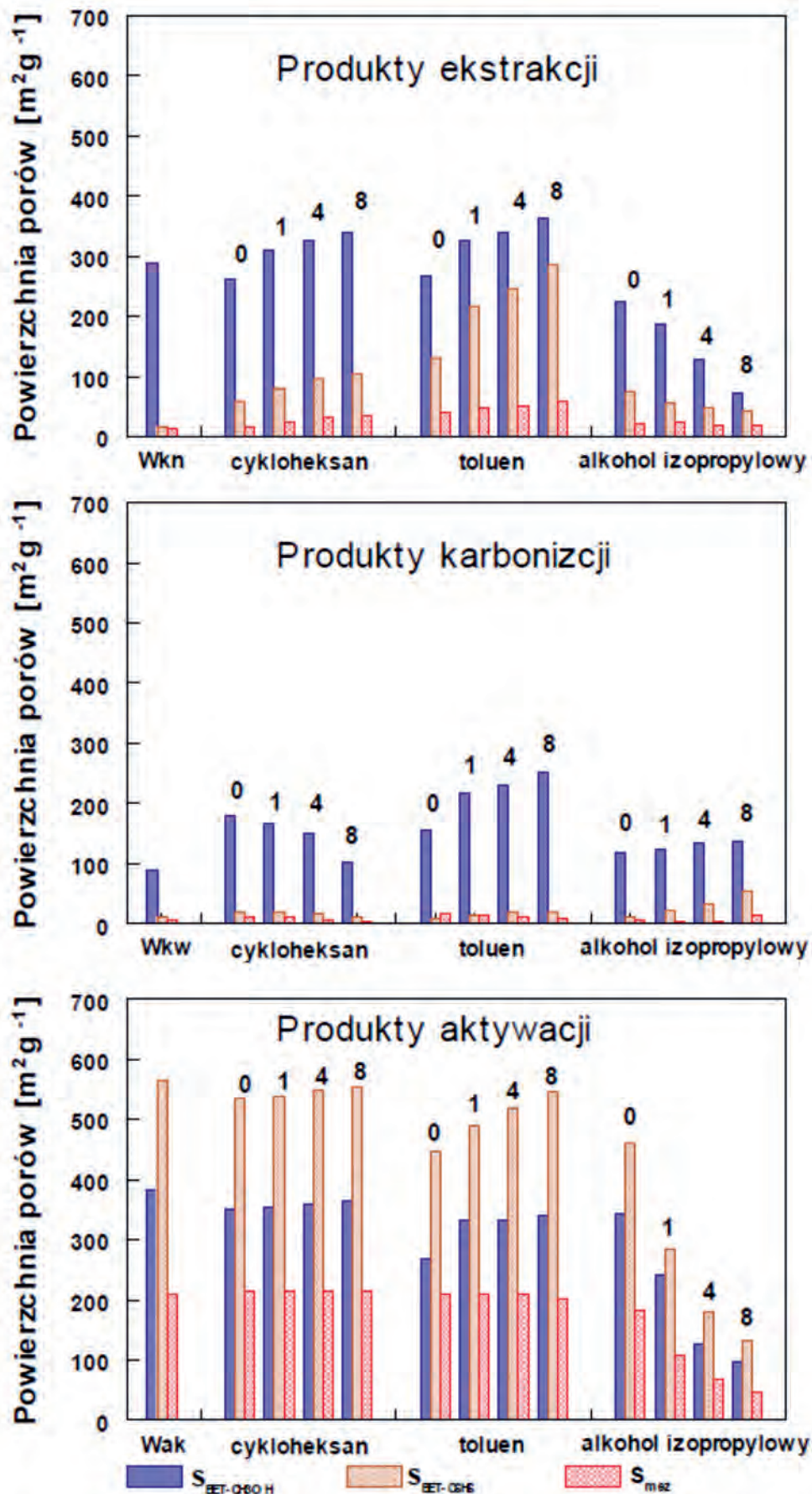
Objętość całkowita porów oraz objętość mezoporów, mikroporów i ultramikroporów

Produkty P-SGE ekstrahowanych cykloheksanem charakteryzują się większymi wartościami całkowitej objętości porów dostępnych dla cząsteczek metanolu $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ oraz objętości mezoporów V_{mez} niż odpowiedni produkt niskotemperaturowej karbonizacji **Wkn**, podczas gdy objętości $V_{\text{mik-C}_6\text{H}_6}$ oraz V_{ultramik} są porównywalne z wartościami dla **Wkn** – rys. 4a, histogram górny. Ekstrakcja toluenem powoduje poszerzenie porów, co skutkuje zmniejszeniem V_{ultramik} na korzyść zwiększenia $V_{\text{mik-C}_6\text{H}_6}$, V_{mez} i $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$. W P-SGE ekstrahowanych rozpuszczalnikami dezintegrującymi materię organiczną węgla brunatnego nastąpiło znaczące zmniejszenie V_{ultramik} , $V_{\text{mik-C}_6\text{H}_6}$ i $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ oraz 1,5 – 2-krotne zwiększenie V_{mez} w odniesieniu do tych wielkości dla **Wkn**. Wydłużenie czasu SGE cykloheksanem powoduje stopniowe zwiększanie objętości wszystkich rodzajów porów w P-SGE, natomiast toluenem prowadzi do stopniowego zwiększenia objętości całkowitej $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ poprzez poszerzenie ultramikroporów które przechodzą w $V_{\text{mik-C}_6\text{H}_6}$, a te w V_{mez} – rys. 4b, histogram



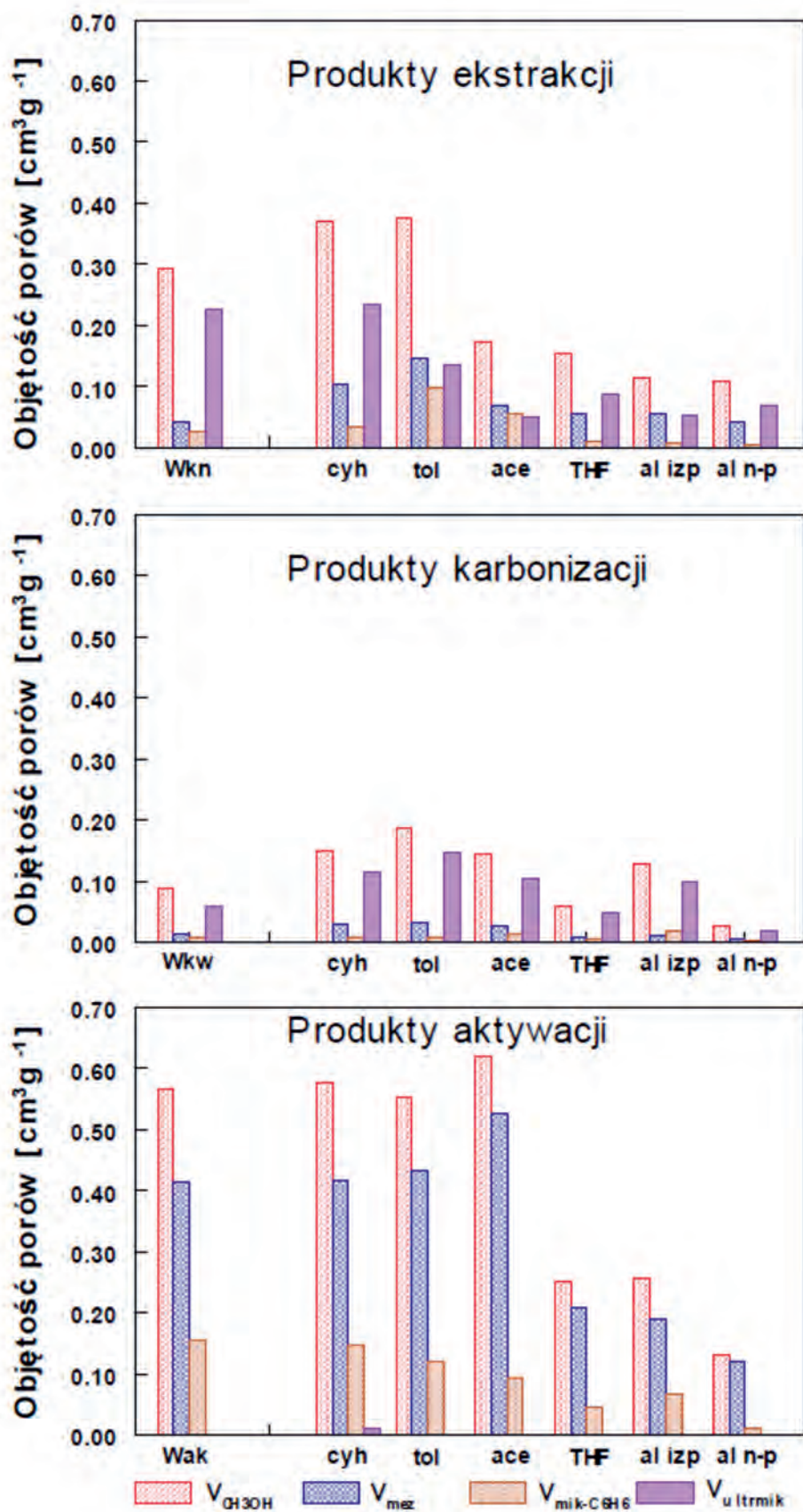
Rys. 3a. Powierzchnia BET porów dostępna dla cząsteczek metanolu i benzenu oraz powierzchnia mezoporów pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów

Fig. 3a. Influence of solvent kind on the BET and mesopores surface area of the Lubstów lignite supercritical extraction residues and products of their carbonization and activation assessed by sorption of methanol and benzene



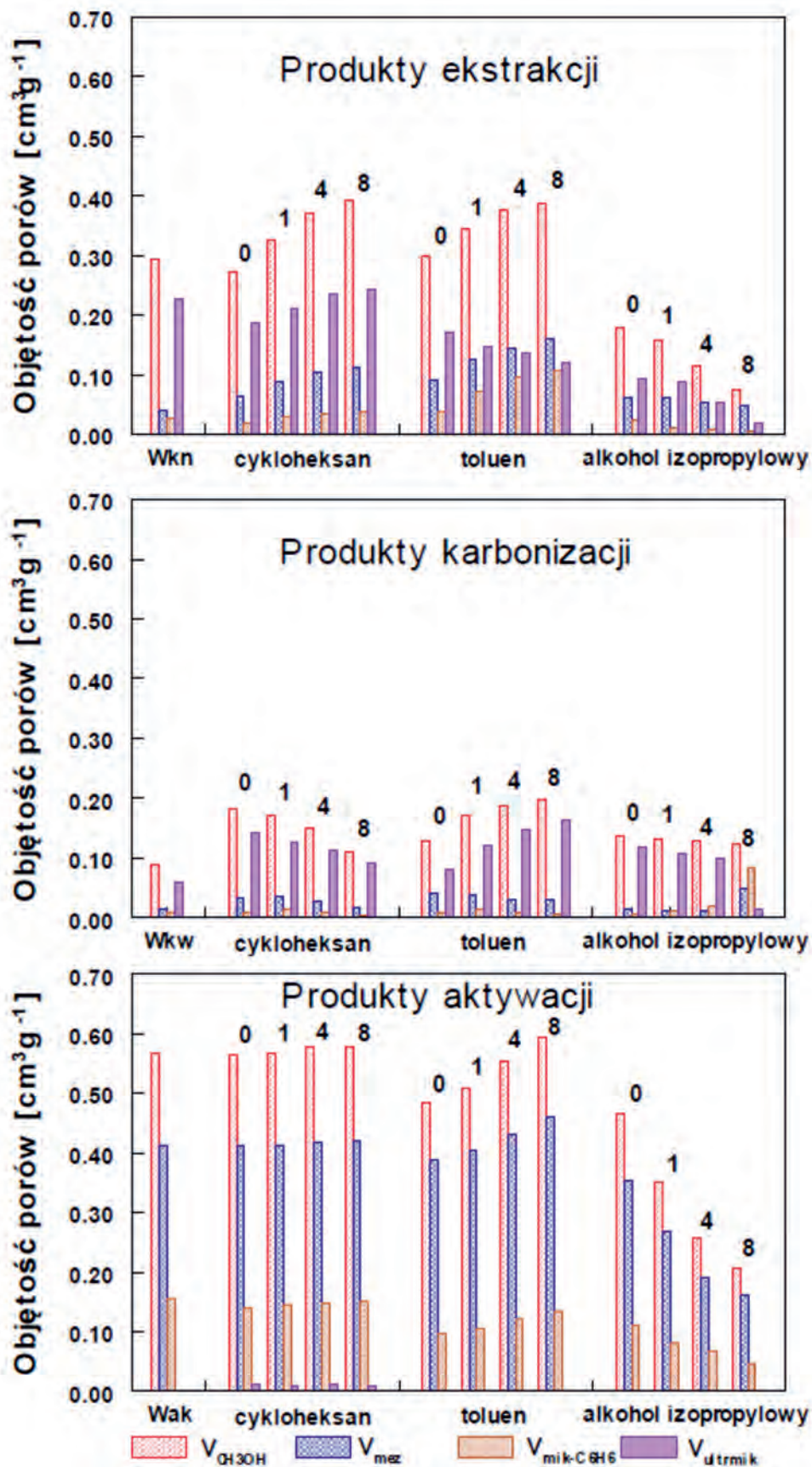
Rys 3b. Wpływ czasu ekstrakcji nadkrytycznej na powierzchnię BET porów dostępnych dla cząsteczek metanolu i benzenu oraz powierzchnia mezoporów pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów

Fig. 3b. Influence of the Lubstów lignite supercritical extraction time on BET and mesopores surface area of the post-extraction residues and products of their carbonization and activation assessed by sorption of methanol and benzene



Rys. 4a. Całkowita objętość porów dostępna dla cząsteczek metanolu oraz objętość mezoporów, mikroporów i ultramikroporów pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów

Fig. 4a. Influence of solvent kind on the total pore volume, mesopores, micropores and ultramikropores volume of the Lubstów lignite supercritical extraction residues and products of their carbonization and activation assessed by sorption of methanol and benzene



Rys. 4b. Wpływ czasu ekstrakcji nadkrytycznej na całkowitą objętość porów dostępną dla cząsteczek metanolu oraz objętość mezoporów, mikroporów i ultramikroporów pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów
 Fig. 4b. Influence of the Lubstów lignite supercritical extraction time on total pore volume and mesopores, micropores and ultramicropores volume of the post-extraction residues and products of their carbonization and activation assessed by sorption of methanol and benzene.

górny. W produktach P-SGE ekstrahowanych alkoholem izopropylowym wraz z czasem SGE następuje zmniejszanie się objętości porów, w tym szczególnie mikroporów i ultramikroporów przy zachowaniu się wielkości rozwinięcia mezoporów na poziomie około 1,5 razy większej niż dla **Wkn**.

Objętość całkowita porów $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ karbonizatów wyżej temperaturowych kształtuje się w przedziale 0,100 – 0,200 cm^3g^{-1} co pokazuje ich 2 – 3 krotne zmniejszenie się w porównaniu z wartościami dla pozostałości poekstrakcyjnych – rys. 4a i 4b, histogramy środkowe. Obniżenie jej wartości w największym stopniu nastąpiło dla próbki węgla nieekstrahowanego **Wkw**. Karbonizacja P-SGE do temperatury 800°C spowodowała tym większe obniżenie się objętości porów $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ im większą wartość V_{ultramik} wykazywał odpowiedni produkt P-SGE, tj. charakteryzował on się większą wąskoporowatością. Nasuwa się wniosek, że w wyniku karbonizacji następuje zawężenie się struktury porów co sprawia, że struktura porowata produktów karbonizacji wyżej temperaturowej staje się bardziej jednorodna w której dominuje ultramikroporowatość w większym stopniu niż w P-SGE. Mianowicie, jest ona prawie całkowicie niedostępna dla cząsteczek benzenu, z czego wynika, że są to mikropory o promieniach mniejszych od 0,56 nm. Wzrost stopnia wyekstrahowania węgla cykloheksanem oraz alkoholem izopropylowym powoduje postępujące zmniejszanie się omawianych parametrów struktury porowatej odpowiednich karbonizatów, które jest związane odpowiednio z zamykaniem się struktury ultramikroporów oraz pogłębiającą się destrukcją porów. W karbonizatach 800°C z P-SGE po ekstrakcji toluenem zachowana jest tendencja wzrostu omawianych parametrów w miarę wzrostu wyekstrahowania węgla, co wiąże się głównie z zawężeniem mezoporów do rozmiarów ultramikroporów.

Częściowe zgazowanie parą wodną (aktywacja) karbonizatów 800°C do stopnia wypału około 50% spowodowało duże rozwinięcie ich struktury porowatej – rys. 4a i 4b, histogramy dolne, co uwidacznia wzrost całkowitej objętości $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ aktywatorów, które kształtują się w granicach 0,25 – 0,62 cm^3g^{-1} . Nastąpiło szczególnie silne rozwinięcie mezoporów, których udział objętości jest dominujący mieszczący się w przedziale 0,20 – 0,52 cm^3g^{-1} . Objętość ultramikroporów (V_{ultramik}), której udział w karbonizatach 800°C był dominujący, w aktywatach praktycznie zanikła bądź pozostała w szczątkowej wielkości. Wyniki te wskazują, że zgazowanie parą wodną powoduje poszerzenie się układu kapilarnego karbonizatów w całym zakresie rozmiarów porów, gdzie szczególnie intensywny ich rozwój następuje w strukturze ultramikroporów które ulegają poszerzeniu do rozmiarów mezoporów. Produkty zgazowania karbonizatów otrzymanych z P-SGE ekstrahowanych cykloheksanem oraz toluenem wykazują zbliżone wartości parametrów struktury porowatej do odpowiednich parametrów produktu aktywacji karbonizatu węgla nieekstrahowanego **Wak**. Występuje tylko nieznaczny ich wzrost ze wzrostem stopnia wyekstrahowania węgla tymi rozpuszczalnikami. Natomiast produkty aktywacji karbonizatów z P-SGE ekstrahowanych alkoholem izopropylowym wykazują mniejsze parametry struktury porowatej niż odpowiedni aktywator z węgla nieekstrahowanego **Wak** oraz występuje wyraźny ich spadek dla aktywatorów otrzymanych z P-SGE o większym stopniu dezintegracji (wyekstrahowania) organicznej materii węgla wyjściowego.

Efekt sitowo-molekularny struktury mikroporowatej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej oraz ich karbonizatów i aktywatorów

Zmiany kształtowania się rozmiarów mikroporów P-SGE pod wpływem karbonizacji do temperatury 800°C oraz dalszego częściowego zgazowania karbonizatów oceniono w oparciu o wartości parametru objętościowego zapełnienia mikroporów - W_0 wyznaczonego z adsorpcji sorbatów różniących się rozmiarami cząsteczek: benzenu - $W_{\text{oc}_6\text{H}_6}$, metanolu - $W_{\text{oc}_3\text{H}_7\text{O}}$ i ditlenku węgla W_{oc_2} - (rys. 5a i 5b). Struktura mikroporów P-SGE jest najmniej dostępna dla cząsteczek benzenu (pory o średnicy większej od 0,56 nm), w większym stopniu dla ditlenku węgla (pory o średnicy większej od 0,28 nm) oraz w największym stopniu dla metanolu (pory o średnicy większej od 0,46 nm) – rys. 5a i 5b, histogramy górne. Znacząco podwyższone wartości $W_{\text{oc}_3\text{H}_7\text{O}}$ względem W_{oc_2} poszczególnych próbek tj. obserwowana większa mikroporowatość określona z sorpcji większych cząsteczek metanolu od mikroporowatości określonej z sorpcji mniejszych cząsteczek ditlenku węgla wiąże się z powierzchniową aglomeracją (chemisorpcją) metanolu na centrach polarnych ugrupowań (np. chininowych) na powierzchni porów większych rozmiarów (mezoporów). Wyjątkiem są produkty P-SGE po czasie ekstrakcji alkoholem izopropylowym dłuższym od jednej godziny, w których stwierdzono stopniowo malejącą dostępność struktury porowatej wraz z wielkością cząsteczki sorbatu. Może to wiązać się z małą wydajnością tych P-SGE (poniżej 30%^{daf} wyjściowego węgla brunatnego), których materia węglowa jest pozbawiona polarnych ugrupowań funkcyjnych.

Mikroporowata struktura karbonizatów wykazuje naturalną sekwencję efektu sitowo-molekularnego niezależnie od rodzaju użytego rozpuszczalnika do SGE węgla wyjściowego bądź czasu ekstrakcji, gdzie cząsteczki sorbatu stopniowo mniejszych rozmiarów wnikają do stopniowo węższych mikroporów. Mianowicie, dostępność mikroporów tych produktów zwiększa się w kolejności zmniejszania rozmiarów cząsteczki sorbatu: benzen < metanol < ditlenek węgla - rys. 5a i 5b, histogramy środkowe. W porównaniu do karbonizatu węgla nieekstrahowanego **Wkw** mikropory karbonizatów P-SGE charakteryzują się większymi rozmiarami (średnicy, szerokości). Udział mikroporów dostępnych dla cząsteczek metanolu oraz benzenu w karbonizatach P-SGE, z wyjątkiem karbonizatu P-SGE po ekstrakcji THF, jest większy niż w **Wkw**. Wielkość poszerzenia mikroporów zależnie od rodzaju rozpuszczalnika użytego do SGE wzrasta w kolejności: THF < cykloheksan < toluen < aceton < alkohol izopropylowy < alkohol n-propylowy - rys. 5a, histogram środkowy. Natomiast wzrost czasu SGE cykloheksanem prowadzi do zwężenia się mikroporów; toluenem i alkoholem izopropylowym do poszerzenia się mikroporów – rys. 5b, histogram środkowy.

W produktach aktywacji następuje inwersja wartości W_0 wyznaczonych stosowanymi sorbatami, które dla **Wak** oraz większości próbek aktywatorów P-SGE obniżają się w kolejności $W_{\text{oc}_6\text{H}_6} > W_{\text{oc}_3\text{H}_7\text{O}} > W_{\text{oc}_2}$ – rys. 5a i 5b, histogramy dolne. Wskazuje to na poszerzenie mikroporów na drodze aktywacji parą wodną do rozmiarów na tyle dużych (mikropory szerszych rozmiarów typu klina lub stożka), że nie wykazują one efektu sitowo-molekularnego względem małych rozmiarów cząsteczek stosowanych sorbatów. W strukturze mikroporów,

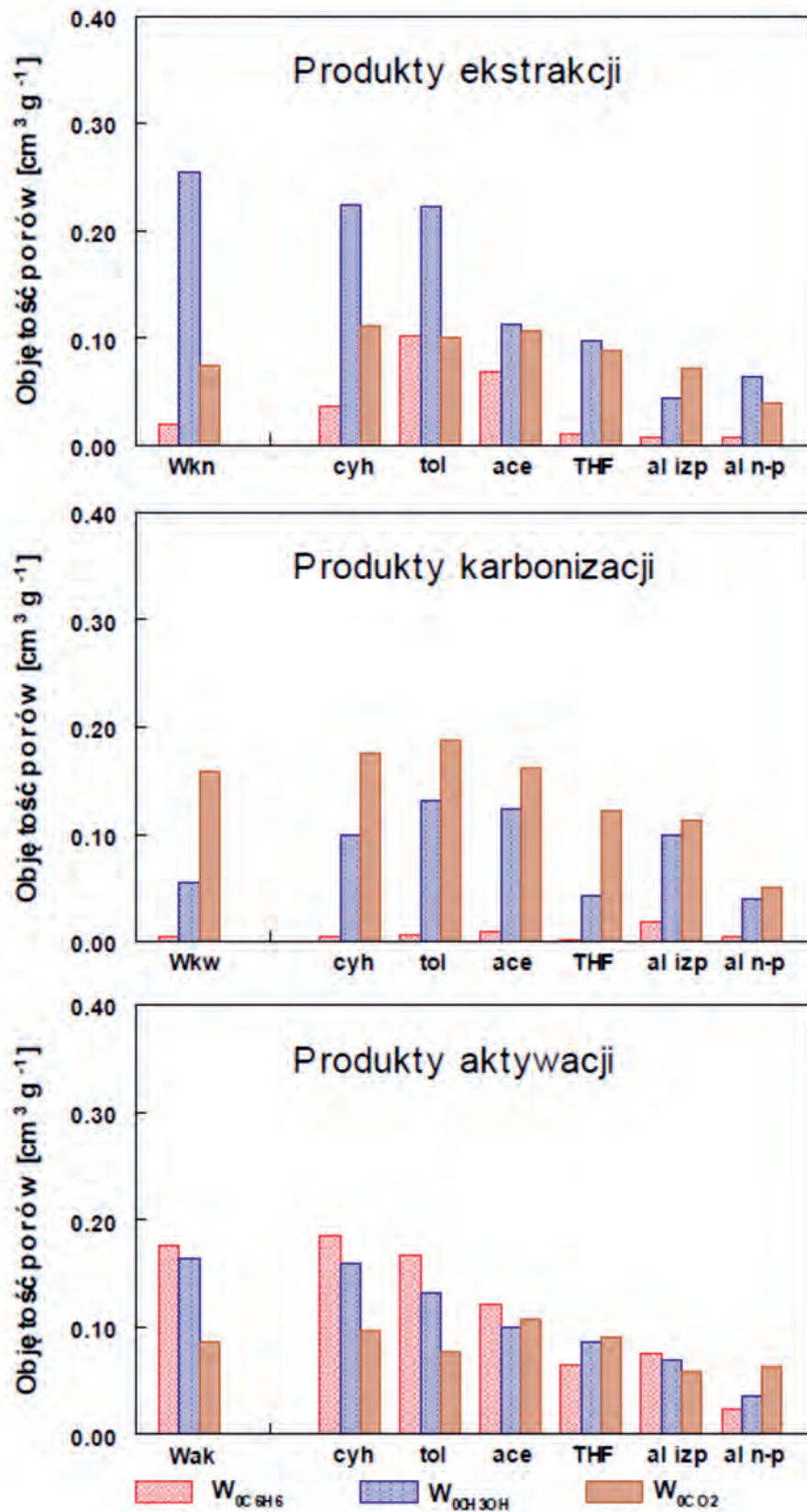
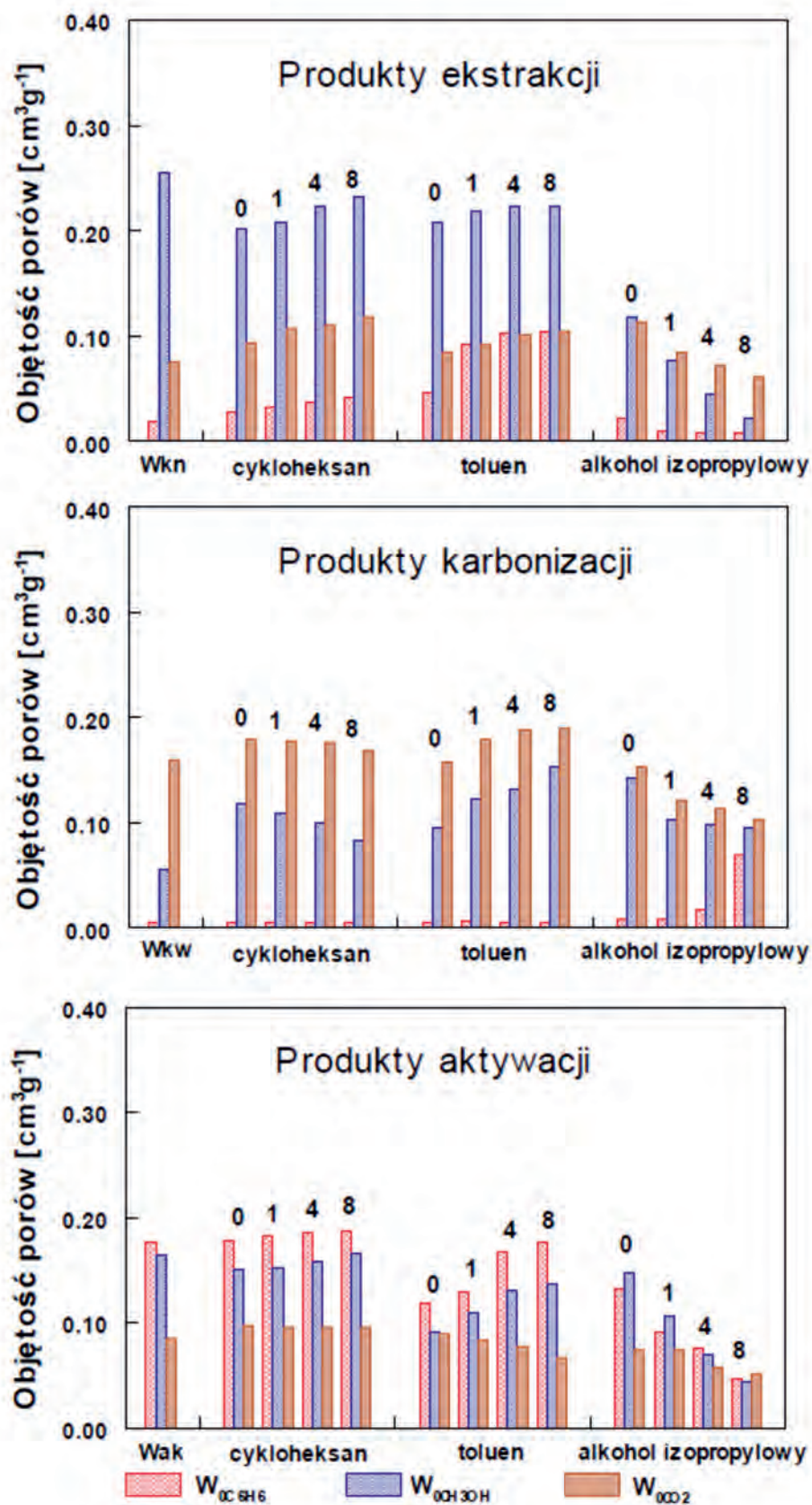


Fig. 5a. Objętość mikroporów W_0 dostępnych dla cząsteczek benzenu, metanolu i ditlenku węgla pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów

Fig. 5a. Influence of solvent kind on the volume of micropores of the Lubstów lignite supercritical extraction residues and products of their carbonization and activation accessible to molecules of benzene, methanol and carbon dioxide



Rys. 5b. Wpływ czasu ekstrakcji nadkrytycznej na objętość mikroporów W_0 dostępnych dla cząsteczek benzenu, metanolu i ditlenku węgla pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego z kopalni Lubstów oraz ich karbonizatów i aktywatów

Fig. 5b. Influence of the Lubstów lignite supercritical extraction time on micropores volume of the post-extraction residues and products of their carbonization and activation assessed by the sorption of benzene, methanol and carbon dioxide

w której odległości między przeciwległymi ściankami powierzchni przewyższają wielokrotność rozmiarów cząsteczek sorbatu ich sorpcja w zakresie mikroporów węższych przebiega na drodze kondensacji kapilarnej wypełniając objętościowo tę część mikroporów oraz powierzchniowo w zakresie mikroporów szerszych. Przy czym udział objętościowego kondensacyjnego wypełnienia mikroporów jest tym większy im większy jest rozmiar cząsteczki sorbatu [42]. To wyjaśnia omawianą inwersję wartości objętości mikroporów W_0 wyznaczonych stosowanymi sorbatami, które kształtują się w kolejności odwrotnej niż dla w dominującym stopniu ultramikroporowatych karbonizatów. Bowiem duże poszerzenie mikroporów w aktywatach sprawiło, że im mniejsze cząsteczki sorbatu tym uległy one w większym zakresie sorpcji powierzchniowej dając niższe wartości objętości W_0 mikroporów.

Podsumowanie

Ekstrakty cykloheksanowe, toluenowe oraz otrzymane przy użyciu alkoholu izopropylowego z węgla brunatnego z kopalni Lubstów w warunkach nadkrytycznych z wydajnością przewyższającą 23,9 % mas. stanowią mieszaninę związków o masie statystycznej cząsteczki od 283 do 337u. W ich składzie pierwiastkowym zawartość wodoru wynosi powyżej 8,2 % mas. Od 51 do 58% całkowitej liczby atomów węgla występuje w strukturach aromatycznych. Poniżej sześć procent atomów węgla znajduje się w ugrupowaniach naftenowych oraz poniżej 42% w parafinowych jednostkach strukturalnych. Powyższe ekstrakty stanowią źródło różnych związków chemicznych oraz surowiec do otrzymywania paliw płynnych z węgla brunatnego.

Pozbawione bituminów pozostałości po ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych są atrakcyjnym materiałem węglowym do otrzymywania sorbentów węglowych. Stanowią ekologiczny surowiec dla procesu karbonizacji. Ich produkty karbonizacji charakteryzują się większą reaktywnością względem utleniających czynników aktywujących niż karbonizat węgla nieekstrahowanego.

Struktura porowata pozostałości po ekstrakcji cykloheksanem oraz toluenem w warunkach nadkrytycznych (410°C) jest bardziej szerokoporowata oraz w większym stopniu rozwinięta niż w ich odpowiedniku z węgla nieekstrahowanego tj. produktu karbonizacji w 410°C. Rozpuszczalniki te powodują zwiększenie dostępności układu kapilarnego dla badanych sorbatów (benzenu, metanolu i ditlenku węgla) w odniesieniu do jego dostępności

w odpowiedniku próby nieekstrahowanej, przy czym wzrost udostępnienia układu kapilarnego następuje w zakresie mezoporów oraz mikroporów szerszych rozmiarów dostępnych dla cząsteczek benzenu. Ekstrakcja rozpuszczalnikami silnie dezintegrującymi polimerową materię organiczną węgla brunatnego (aceton, THF, alkohol izopropylowy, alkohol n-propylowy) prowadzi do częściowego zaniku porów w pozostałościach poekstrakcyjnych dając produkty o mniejszej porowatości.

Karbonizacja pozostałości poekstrakcyjnych w temperaturze 800°C powoduje zawężenie struktury porowatej pozostałości poekstrakcyjnych. W konsekwencji jest ona w mniejszym stopniu dostępna dla cząsteczek sorbatów (benzenu, alkoholu metylowego, ditlenku węgla) i charakteryzuje właściwościami sitowo-molekularnymi względem powyższych sorbatów. Karbonizaty wysokotemperaturowe są sorbentami ultramikroporowatymi, które mogą służyć jako adsorbenty dla gazów o małych wymiarach cząsteczek.

Zgazowanie karbonizatów parą wodną do 50%^{daf} ubytku masy prowadzi do poszerzenia układu kapilarnego, szczególnie w zakresie mikroporów i mezoporów. Uzyskane aktywaty nie wykazują efektu sitowo-molekularnego względem cząsteczek użytych sorbatów. Produkty aktywacji karbonizatów pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej cykloheksanem oraz toluenem wykazują zbliżone wartości parametrów struktury porowatej do odpowiednich parametrów produktu aktywacji karbonizatu 800°C węgla nieekstrahowanego. Zwiększenie wyekstrahowania węgla tymi rozpuszczalnikami wpływa w niewielkim stopniu na wzrost parametrów struktury porowatej końcowych produktów aktywacji, gdzie po 8. godzinach ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych wzrost wartości powierzchni i objętości porów względem wartości dla aktywatu węgla nieekstrahowanego jest 1,2- krotny.

Kompleksowa przeróbka węgla brunatnego przez jego ekstrakcję w warunkach nadkrytycznych z wykorzystaniem ekstraktów do otrzymywania paliw płynnych oraz pozostałości poekstrakcyjnej jako atrakcyjnego surowca do otrzymywania sorbentów węglowych może znaleźć uzasadnienie ekonomiczne i stać się koniecznością w najbliższej przyszłości. Jest to podyktowane kurczącymi się źródłami węglowodorów ciekłych oraz dobrymi parametrami struktury porowatej uzyskanych w warunkach laboratoryjnych aktywatów, które są porównywalne z odpowiednimi właściwościami sorbentów węglowych produkowanych komercyjnie przez Zakład Produkcji Węgla Aktywnych „Gryfskand sp. z o.o.” w Hajnówce.

Literatura

- [1] Schneider G.M., Stahl, E., Wilke G. (Eds.), *Extraction with Supercritical Gases*. Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- [2] McHugh S.M., Krukonis Val., *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Boston, London, Oxford, Singapore, Sydney, Toronto, Wellington, second edition for college students, 1994
- [3] Brunner G., *Gas Extraction : an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*. Steinkopff Darmstadt, Springer New York, 1994
- [4] de Melo M.M.R., Silvestre, A.J.D., Silva C.M. *Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology*. J. of Supercritical Fluids 2014, 92, 115–176
- [5] Lisicki Z., Majewski W., Kwiatkowski J., *Ekstrakcja węgla i produktów jego przetwórstwa przy użyciu czynników w stanie nadkrytycznym.*, Przemysł Chemiczny 1983, 62 (10), 557
- [6] Swanson, M.L.; Dollimore, J.; Olson, E.S.; Diehl, J.W. *Extraction of a North Dakota Lignite with Supercritical Aliphatic Solvents*. *Prepr. Pap.*—American Chemical Society, Division Fuel Chemistry 1985, 30 (3), 130–138
- [7] Stolarski M., Szczygieł J., *Supercritical gas extraction of Polish brown coals*. Fuel 1991, 70 (12), 1421–1425
- [8] Czechowski F., Stolarski M., Simoneit B.R.T., *Supercritical fluid extracts from brown coal lithotypes and their group*

- components –molecular composition of non-polar compounds. Fuel 2002, 81, 1933-1944
- [9] Słomka B., Rutkowski A., *A kinetic study of the supercritical toluene extraction of coal at 9,8 MPa*. Fuel Processing Technology 1982, 5, 247-255
- [10] Cahill P., Harrison G., Lawson G.J., *Extraction of intermediate and low-rank coals with supercritical toluene*. Fuel 1989, 68, 1152-1157
- [11] Surygała J., Stolarski M., *Wstępna ocena budowy chemicznej i podatności na uwodornienie ekstraktów nadkrytycznych uzyskanych z węgla kamiennego i brunatnego*. Koks, Smoła, Gaz 1986, 31 (10), 210-214
- [12] Majewski W., Lisicki Z., Rybiński W., Skarżyński M., *Supercritical gas extraction of lignite*. Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie 1983, 36 (10), 485-488
- [13] Stolarski M., Machnikowski J., Machnikowska H., *Structural characterization of residue from supercritical gas extraction of brown coal*. Fuel 1993, 72, 1497-1500
- [14] Amestica L.A., Wolf E.E., *Supercritical toluene and ethanol extraction of an Illinois No 6 coal*. Fuel 1984, 63, 227-230
- [15] Stolarski M., Szuba J., Walendziewski J., *Charakterystyka produktów ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnych i uwodornienie ekstraktów*. Karbo 2003, R 48, nr.3. 142-147
- [16] Surygała J., *Ciecze węglowe. Budowa chemiczna i podatność na uwodornienie*. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla, Politechniki Wrocławskiej nr 46, Seria: Monografie 21, Wrocław 1989
- [17] Thurlow G.G., *Producing fuels and chemical feedstocks from coal*. Chemical Engineering Progress 1980, 5, 81-84.
- [18] Whitehead J.C., *Development of a process for the supercritical gas extraction of coal*. American Institute of Chemical Engineers 1981, 1-8
- [19] Kershaw J.R., *Supercritical fluids in coal processing*, Supercritical Fluids 1989, 2, 35-45
- [20] Kershaw I.R., Overbeek J.M., Bagnell L.J., *Supercritical extraction of Victorian brown coals*. Fuel 1985, 64, 1070-1074
- [21] Blessing J.E., Ross D.S., *Supercritical solvents and the dissolution of coal and lignite*. American Chemical Society Symposium Series 1978, 71, 172-185
- [22] Ceylan R., Olcay A., *Supercritical-gas extraction of Turkish coking coal*. Fuel 1981, 60, 197-200
- [23] Kershaw J.R., Bagnell L.I., *Extraction of brown coals with supercritical fluid mixtures. Implications for coal structure*. Fuel 1987, 66, 1739-1741
- [24] Gangoli N., Thodos G., *Liquid Fuels and Chemical Feedstocks from Coal by Supercritical Gas Extraction. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 1977*, 16, 208-216
- [25] Tomków K., Siemieniwska T., Albinia A., Kaczmarczyk J., *Influence of the supercritical toluene extraction of brown coals on the development of porosity during carbonization and steam gasification*. Energy and Fuels, 1988, 2, 246-252
- [26] Hippo E.J., Murdie N., Chen W.J., Muchmore C.B., Kent A.C., *Microscopic characterization of coal residues from supercritical desulfurization of Illinois coal*. Fuel Processing Technology 1987, 17 (1), 85-102
- [27] *Pollution-free fuels*. Pat. USA nr 80061997
- [28] Słomka B., Rutkowski A., Liszka M., *Isotherms of Benzene Sorption on Supercritical Toluene-extracted Coal*. Fuel Processing Technology, 1983, 7, 71-74
- [29] Kowalski J., Rosiński S. :*Chemia i technologia węgla brunatnego*. PWN, Warszawa 1957, Tom 1, 180-185.
- [30] *Sprawocznik chemika*, Tom 1, Moskwa 1963, p. 730
- [31] *Poradnik fizykochemiczny*, WNT Warszawa, 1974
- [32] Speight I.C., *A Structural Investigation of the Constituents of Athabasca Bitumen by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy*. Fuel, 1970, 49, 76-90
- [33] Bartle K.D., Calimli A., Jones D.W., Mathews R.S., Olcay A., Pakdel K., Tugrul T., *Aromatic products of 340 °C supercritical-toluene extraction of two Turkish lignites: an n.m.r. study*. Fuel 1979, 58, 423-428
- [34] Bartle K.D., Martin I.G., Williams D.F., *Chemical nature of a supercritical-gas extract of coal at 350 °C*. Fuel 1975, 54 (4), 226-235
- [35] Tomków K., *Zestaw automatycznej rejestrującej aparatury termograwimetrycznej do badań karbochemicznych*. Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej Nr 25. Konferencje Nr 2, Wrocław 1975, 183-192
- [36] McBain J.W. and Baker A.M., *A new sorption balance*. Journal of the American Chemical Society 1926, 48, 690-695.
- [37] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society 1938, 60, 309-319
- [38] Kankare J., Jüntti O., *The determination of pore structure from physical adsorption isotherms. Part II. Digital computer program*. Suomen Kemistilehti 1967, B-4G, 51-53
- [39] Dubinin M.M., *Porous structure and adsorption properties of active carbon*. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.L. Walker Jr, London and New York, 1966, 51
- [40] Dubinin M.M., *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surface*. Chemical Reviews 1960, 60, 235-241
- [41] Marsh H. and Siemieniwska T., *Adsorption of Carbon Dioxide on Carbonized Anthracite. Interpretation by Dubinin Theory*. Fuel 1967, 46, 441-457