

STRUKTURA PRODUKTÓW PIROLIZY KWASÓW HUMINOWYCH WĘGLA BRUNATNEGO I KATALITYCZNE WŁAŚCIWOŚCI UTLENIONYCH KARBONIZATÓW

STRUCTURE OF PYROLYSIS PRODUCTS FROM BROWN COAL HUMIC ACIDS AND CATALYTIC PROPERTIES OF OXIDIZED CARBONIZATES

Franciszek Czechowski - Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław,
Roman Klimkiewicz - Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Kwasy huminowe wydzielone z węgla brunatnego z kopalni Konin zostały scharakteryzowane w zakresie analizy technicznej i elementarnej oraz FTIR, ^{13}C NMR jak też termogravimetrycznej i różnicowej analizy termicznej. Zostały one poddane procesowi konwencjonalnej pirolizy. Skład molekularny gazowych oraz lotnych ciekłych produktów pirolizy kwasów huminowych określono odpowiednio przy pomocy GC oraz GC-MS. Uwolnione składniki gazowe są reprezentowane przez ditlenek węgla, tlenek węgla, metan oraz wodór. Lotne produkty ciekłe stanowią mieszaninę struktur polialkilobenzenowych oraz pochodnych fenolu i metoksyfenoli, w tym głównie gwajakolu. Związki łańcuchowe są reprezentowane przez serię homologiczną kwasów tłuszczowych wykazujących dużą przewagę homologów parzystowęglowych w zakresie C22-C32 oraz serię homologiczną węglowodorów alifatycznych w postaci par *n*-alk-1-enów/*n*-alkanów w zakresie homologów C8-C36. Otrzymane wyniki wskazują na materię roślin naczyniowych wzbogaconych w biopolimer występujący w roślinnych kutykulach jako składnik przyczyniający się do budowy substancji humusowej kwasów huminowych. Ze wzrostem temperatury pirolizy następuje pogłębianie defunkcjonalizacji karbonizatu. Utlenione karbonizaty przez częściowe zgazowanie tlenem powietrza wykazują specyficzną aktywność w kierunku dehydratacji i dehydrogenacji w teście z udziałem alkoholu *n*-butylowego. Karbonizaty kwasów huminowych są obiecującym materiałem dla otrzymywania katalizatorów do niedestruktywnej transformacji oksygenatów.

Słowa kluczowe: węgiel brunatny, kwasy huminowe, piroliza, struktura, utlenione karbonizaty, katalityczna aktywność

*Humic acids extracted from Konin brown coal (Midland, Poland) were characterized by proximate and elemental analyses as well as FTIR, ^{13}C NMR and thermogravimetric and differential thermal analyses. They were subjected to conventional pyrolysis. Molecular composition of gaseous and liquid pyrolysis products released during the process were determined by GC and GC-MS, respectively. Released gaseous products are composed of carbon dioxide, carbon monoxide, methane and hydrogen. The liquid volatile products constitute mixture of polyalkyl substituted benzene compounds as well as phenolic and methoxyphenolic mainly of guaiacol type derivatives. Chained compounds are represented by homological series of fatty acids with pronounced prevalence of even carbon numbered representatives in the C22-C32 range and aliphatic hydrocarbons represented by *n*-alk-1-enes/*n*-alkanes pairs in the range C8-C36. Obtained results indicate on vascular plant matter enriched in biopolymers encountered in plant cuticles as the constituent contributing to humic substance of humic acids. Pyrolysis leads to gradual defunctionalization of remaining solid carbonizates upon increasing heat treatment. Oxidized humic acids carbonizates with air oxygen revealed specific catalytic dehydration and dehydrogenation activity in *n*-butyl alcohol test. They are promising materials for obtaining catalysts for nondestructive transformations of oxygenates.*

Keywords: brown coal, humic acids, pyrolysis, structure, oxidized carbonizates, catalytic activity

Wstęp

Węgiel brunatny, poza wykorzystaniem do celów energetycznych, stosowany jest w wielu innych dziedzinach. Obecnie w niewielkich ilościach używany jest do uszlachetniania struktury gruntów uprawnych oraz jako nawóz w rekultywacji gruntów przekształconych antropogenicznie [1]. W środowisku glebowym materia humusowa węgla brunatnego pełni dodatkowo użyteczną rolę bariery dla efektywnej immobilizacji jonów metali ciężkich, w tym silnie trujących jonów ołowiu, rtęci

i kadmu, a także radionuklidów [2, 3]. Ponadto absorpcyjne właściwości materii humusowej względem WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) przyczyniają się do detoksyfikacji gruntów antropogenicznie zanieczyszczonych powyższymi związkami [4]. Węgiel brunatny jest cennym surowcem do otrzymywania wielu użytecznych produktów wtórnych na drodze wytłewania i zgazowania oraz dalszej obróbki technologicznej i syntezy chemicznej [5-7].

Materia organiczna węgla brunatnego jest heterogeniczną

mieszaniną zawierającą roślinny materiał węglotwórczy [8] biogeochemicznie przetworzony, w fazie utorfienia z udziałem mikroorganizmów, oraz geochemicznie, w fazie przekształceń diagenetycznych. Zbudowana jest ze składników grupowych różniących się strukturą chemiczną, których ilościowy udział jest zależny od rodzaju litotypu i dojrzałości węgla brunatnego. Są to bezpostaciowe składniki resztkowych struktur celulozy i ligniny oraz bituminów, kwasów fulwowych i huminowych oraz humin [8, 9]. Spośród nich, dominujący udział w detrytycznym (ziemistym) węglu brunatnym, powszechnie występującym w krajowych złożach węgla brunatnego, stanowią kwasy huminowe. Pod względem budowy chemicznej przedstawiają one jednorodną bezpostaciową materię organiczną zbudowaną z różnorodnych makromolekularnych układów strukturalnych zawierających peryferyjnie związane struktury o mniejszych masach cząsteczkowych. Peryferyjne jednostki strukturalne są reprezentowane przez struktury aromatyczne z podstawnikami tlenowych grup funkcyjnych (metoksylowych, karboksylowych, karbonylowych, fenolowych, chinonowych), łańcuchowe podstawniki alifatyczne bądź podstawniki kwasów tłuszczowych i alkoholi w połączeniach estrowych i eterowych [9-11]. Wydzielone z węgla brunatnego posiadają niską zawartość materii mineralnej ($A^{daf} < 1\%$). Znajdują zastosowanie w lecznictwie, w przemyśle stolarskim jako barwnik drewna, a także jako dodatek uplastyczniający tworzywa sztuczne, dodatek do upłynniania mas ceramicznych w przemyśle cementowym, surowiec do produkcji barwników i do otrzymywania preparatów metalohuminowych dla uprawy roślin.

Stały produkt pirolitycznego rozkładu kwasów huminowych (karbonizat), charakteryzuje się stosunkowo dużą wydajnością (około 55%), niskim zapozieleniem, rozwiniętą strukturą porowatą i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Jest on używany jako modelowy materiał węglowy do otrzymywania węgla aktywnych na drodze częściowego zgazowania czynnikami utleniającymi. Takie węgle aktywne stosuje się, między innymi, jako nośniki katalizatorów. Ponadto, po modyfikacji powierzchni ich struktury porowatej ugrupowaniami heteroatomów wykazujących właściwości powierzchniowych centrów aktywnych są używane jako katalizatory [12]. Takim węglowym materiałem, zwłaszcza gdy zawierają płaszczyzny grafenowe z grupami tlenowymi bądź azotowymi, przypisuje się właściwości katalizowania niektórych reakcji chemicznych [13-15]. Przykładem materiałów węglowych zawierających aktywne centra tlenowe są tzw. depozyty węglowe tworzące się na katalizatorach tlenków metali alkalicznych. Stwierdzono, że tworzone w strukturze wymienionych wyżej depozytów węglowych powierzchniowe ugrupowania polichinonopodobne określają aktywność i selektywność katalizacyjną reakcji utleniającej dehydrogenacji etylobenzenu [16-18]. Duża ilość ugrupowań tlenowych w strukturze kwasów huminowych węgla brunatnego wskazuje na celowość ich użycia dla otrzymania katalizatorów dehydratacji i dehydrogenacji związków z ugrupowaniem tlenowym.

Materiał, cel oraz zakres badań

Materiałem do badań były kwasy huminowe węgla brunatnego. Zostały one wydzielone z węgla brunatnego z kopalni Konin - próbki bruzdowej głównej warstwy pokładu złoża.

Badania nad powyższym materiałem obejmowały jego charakterystykę strukturalną oraz zachowanie się podczas termicznego rozkładu. Przedstawiono wyniki analizy składu molekularnego gazowych i ciekłych produktów uwalnianych podczas pirolizy kwasów huminowych oraz zmian strukturalnych stałego produktu pirolizy - karbonizatu. Szczególnym celem było określenie użyteczności karbonizatów otrzymanych w temperaturach 600 i 900°C i produktów ich utleniającej modyfikacji przez częściowe niskotemperaturowe zgazowanie tlenem powietrza jako katalizatorów reakcji dehydratacji i dehydrogenacji alkoholu n-butyloвого. Określono trwałość termiczną tlenków powierzchniowych utleniająco modyfikowanego karbonizatu 900°C kwasów huminowych.

Metodyka badań

Wydzielanie kwasów huminowych (KH)

Powietrzno-suchy węgiel brunatny z kopalni Konin, po rozdrobnieniu do uziarnienia poniżej 0,5 mm i suszeniu w temperaturze 70°C przez okres 4 godzin, poddano wstępnej wyczerpującej ekstrakcji benzenem w aparacie Soxhleta w celu wydzielenia bituminów. Z węgla pozbawionego bituminów pozostały rozpuszczalnik odparowano pod próżnią, a następnie wydzielono z niego kwasy huminowe przez ekstrakcję 0,1 M NaOH. Ekstrakcję prowadzono dla 10 g próbki w 1 dm³ alkalicznego roztworu w temperaturze 70°C przy ciągłym mieszaniu przez okres 24 godzin. Roztwór, po odfiltrowaniu zawiesiny, zakwaszono 5 M HCl do pH 5. Powstały osad kwasów huminowych odfiltrowano i przemywano wodą destylowaną do zaniku reakcji na jon chlorkowy. Otrzymany żel suszono w temperaturze 70°C i rozdrobniono do uziarnienia poniżej 1,0 mm. Do badań użyto frakcji ziarnowej 0,5-1,0 mm.

Analiza techniczna i elementarna

Zawartość wilgoci, popiołu, części lotnych, produktów wylewania oznaczono zgodnie z obowiązującymi polskimi normami. Skład pierwiastkowy (C, H, N, S) wyjściowego węgla brunatnego oraz wydzielonych kwasów huminowych i stałych produktów karbonizacji i częściowego zgazowania oznaczono przy pomocy aparatu Perkin-Elmer typ 2400. Zawartość tlenu w stanie bezwodnym i bezpopiołowym O_{daf} obliczono z różnicy ($100 - C^{daf} + H^{daf} + N^{daf} + S^{daf}$).

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ¹³C NMR w fazie stałej CP-MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning)

Jednowymiarowe spectrum ¹³C NMR stałych kwasów huminowych otrzymano w zakresie okna spektralnego 250 - 50 ppm. Zastosowano technikę wykorzystującą zjawisko cross-polarizacji (CP) dla poprawy czułości oraz spinning próbki w tzw. magicznym kącie w stosunku do pola magnetycznego (MAS) w celu uzyskania lepszej rozdzielczości widma.

Analiza w podczerwieni FTIR

Widma w podczerwieni z transformacją fourierowską otrzymano na płytkach KBr (100 mg KBr + 1 mg próbki) przy użyciu spektrometru FTIR Bruker 113v w zakresie falowym 4000 - 400 cm⁻¹ i rozdzielczości 4 cm⁻¹.

Analiza termogravimetryczna (TG) i różnicowa analiza termiczna (DTA)

Analizę termogravimetryczną i różnicową analizę termiczną kwasów huminowych przeprowadzono używając aparatów TG 7 i DTA 7 firmy Perkin Elmer w przepływie argonu. Analizę prowadzono na 20 mg próbki przy narości temperatury do 1000°C z szybkością, odpowiednio, 40°C min⁻¹ w aparacie TG, 10°C min⁻¹ w aparacie DTA.

Piroliza analityczna i zgazowanie karbonizatów tlenem powietrza – analiza lotnych produktów karbonizacji

Pirolizę analityczną kwasów huminowych prowadzono w elektrycznie ogrzewanej retorcie kwarcowej w przepływie argonu przy narości temperatury 5°C min⁻¹. Na wylocie retorty strumień wypływających par i gazów pirolitycznych wymrażano. Odebrane lotne produkty ciekłe analizowano przy pomocy GC-MS (chromatograf HP 5890 II, kolumna HP-5, 30 m × 0.32 mm, EI detektor HP5971A), a składniki gazowe pozostałe w strumieniu argonu analizowano metodą chromatografii gazowej (Mera-Elwro N-503, kolumna 5m wypełniona węglem aktywnym, TCD). W ten sam sposób prowadzono wtórną pirolizę częściowo zgazowanego tlenem powietrza karbonizatu 900°C w celu termolitycznego uwolnienia powstałych tlenków powierzchniowych i ich analizy chromatograficznej.

Charakterystyka struktury porowatej

Strukturę porowatą karbonizatów kwasów huminowych otrzymanych w temperaturach 600 i 900°C i produktów ich

niskotemperaturowego częściowego zgazowanie tlenem powietrza charakteryzowano na podstawie sorpcji ditlenku węgla oraz par benzenu w 298 K (aparatura próżniowa wyposażona w sprężynowe wagi kwarcowe). Izoterma sorpcji ditlenku węgla posłużyła do wyznaczenia objętości mikroporów dostępnych dla cząsteczek ditlenku węgla V_{CO_2} (przeliczona też na powierzchnię porów S_{CO_2} przy założeniu pokrycia powierzchni porów warstwą monomolekularną). Stosując formalizm obliczeniowy równań BET i Kelvina z izoterm sorpcji par benzenu wyznaczono całkowitą objętość porów ($V_{całk}$) objętość mezoporów V_{mez} (objętość mikroporów V_{mik} obliczono z różnicy $V_{całk} - V_{mez}$), powierzchnię całkowitą BET (S_{BET}), powierzchnię mezoporów (S_{mez}), powierzchnię mikroporów (S_{mik}) jako różnicę $S_{BET} - S_{mez}$, oraz średni promień porów r_p ($2V_p/S_{BET}$) i średni promień mezoporów r_{mez} ($2V_{mez}/S_{mez}$).

Ocena właściwości katalitycznych

Badane karbonizaty oraz produkty ich częściowego zgazowania tlenem powietrza użyto jako węglowe katalizatory heterogeniczne. Ich aktywność określono w reakcji testowej wysokotemperaturowej transformacji alkoholu n-butyloвого. Do zainstalowanego w pionowym piecu Thermolyne F21100 kwarcowego reaktora ze złożem próbki katalizatora alkohol dozowano w sposób ciągły przy pomocy pompy infuzyjnej MEDIPAN 610-2 w ilości odpowiadającej obciążeniu złoża katalitycznego 0,8 h⁻¹. Aktywność katalityczną badano w zakresie temperatur 320 – 460°C stosując stały narost temperatury. Produkty reakcji analizowano chromatograficznie (Inco N-505, 5% Apiezon L na Chromosorbie W, TCD).

Tab. 1. Analiza techniczna i elementarna oraz wydajność produktów wytłewania i skład grupowy wyjściowego węgla brunatnego i wydzielonych kwasów huminowych

Tab. 1. Proximate and elemental analyses of raw brawn coal and separated humic acids as well as yield of low temperature carbonization products and group components content

Parametr	Węgiel brunatny wyjściowy	Kwasy huminowe
Analiza techniczna:		
- wilgoć analityczna W^a , %	13,1	4,3
- popiół, A^d , %	8,4	0,7
- części lotne, V^{daf} , %	71,8	50,7
Skład elementarny:		
- węgiel C^{daf} , %	63,2	63,3
- wodór H^{daf} , %	5,3	4,9
- siarka całkowita Sc^d , %*	0,4	0,2
- azot N^{daf} , %	0,8	0,8
- tlen O^{daf} , % (z różnicy do 100%)	30,3	30,8
Produkty wytłewania:		
- półkoks pk^d , %	56,7	62,4
- prasmoła T^d , %	12,6	2,7
- woda rozkładowa Wrk^d , %	10,3	12,3
- gaz wytłewny G^d , % (z różnicy do 100%)	20,4	22,6
Skład grupowy:		
- bituminy B^{daf} , %	6,0	-
- Kwasy huminowe HA^{daf} , %	77,8	100
- węgiel resztkowy RC^{daf} , %	16,2	-

* Przyjęto, że siarka zawarta w badanych próbkach jest siarką organiczną

Wyniki badań i ich omówienie

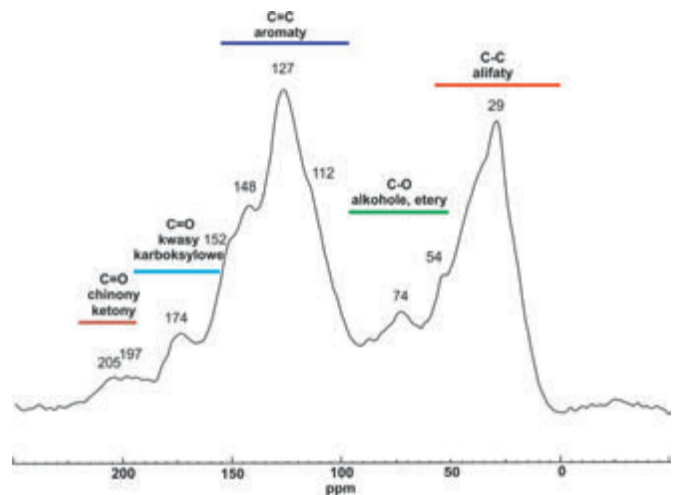
Właściwości chemiczne i technologiczne wyjściowego węgla brunatnego i wydzielonych kwasów huminowych

Wyniki analizy technicznej i elementarnej oraz wydajność produktów wytłewania i składu grupowego badanego węgla brunatnego i wydzielonych kwasów huminowych przedstawiono w tabeli 1.

Materia organiczna obu badanych próbek zawiera charakterystyczny dla węgla nisko uwęglonych wysoki, ponad 30 procentowy, udział tlenu. W węglu wyjściowym kwasy huminowe stanowią aż 77,8% jego masy. Dlatego zasadne jest postulowanie, że pod względem struktury chemicznej odzwierciedlają one strukturę węgla wyjściowego. Stwierdzona znacząco mniejsza ilość części lotnych i nieco mniejsza zawartość wodoru, a także znacząco mniejsza wydajność prasmoły i większa wydajność półkoku w produktach wytłewania kwasów huminowych w porównaniu z odpowiednimi wartościami dla węgla wyjściowego (tab. 1) wynika ze składu grupowego tych materiałów. Kwasy huminowe zostały otrzymane z węgla, z którego wstępnie wydzielono bituminy przez wyczerpującą ekstrakcję benzenem. Bituminy zawierają większy udział struktur alifatycznych warunkujących podwyższenie zawartości wodoru, dają większą ilość części lotnych i mniejszą ilość półkoku. Ich obecność w węglu wyjściowym oraz brak w składniku grupowym jakimi są kwasy huminowe tłumaczy powyżej wskazane różnice.

Charakterystyka strukturalna kwasów huminowych

Ogólną charakterystykę struktury chemicznej kwasów huminowych oceniono na podstawie analizy spektroskopowej ^{13}C NMR (spektroskopia CP-MAS ciała stałego). Magnetyczny rezonans jądrowy pozwala na jakościową oraz ilościową ocenę jednostek strukturalnych wchodzących w skład budowy złożonych makromolekuł z których zbudowane są kwasy hu-

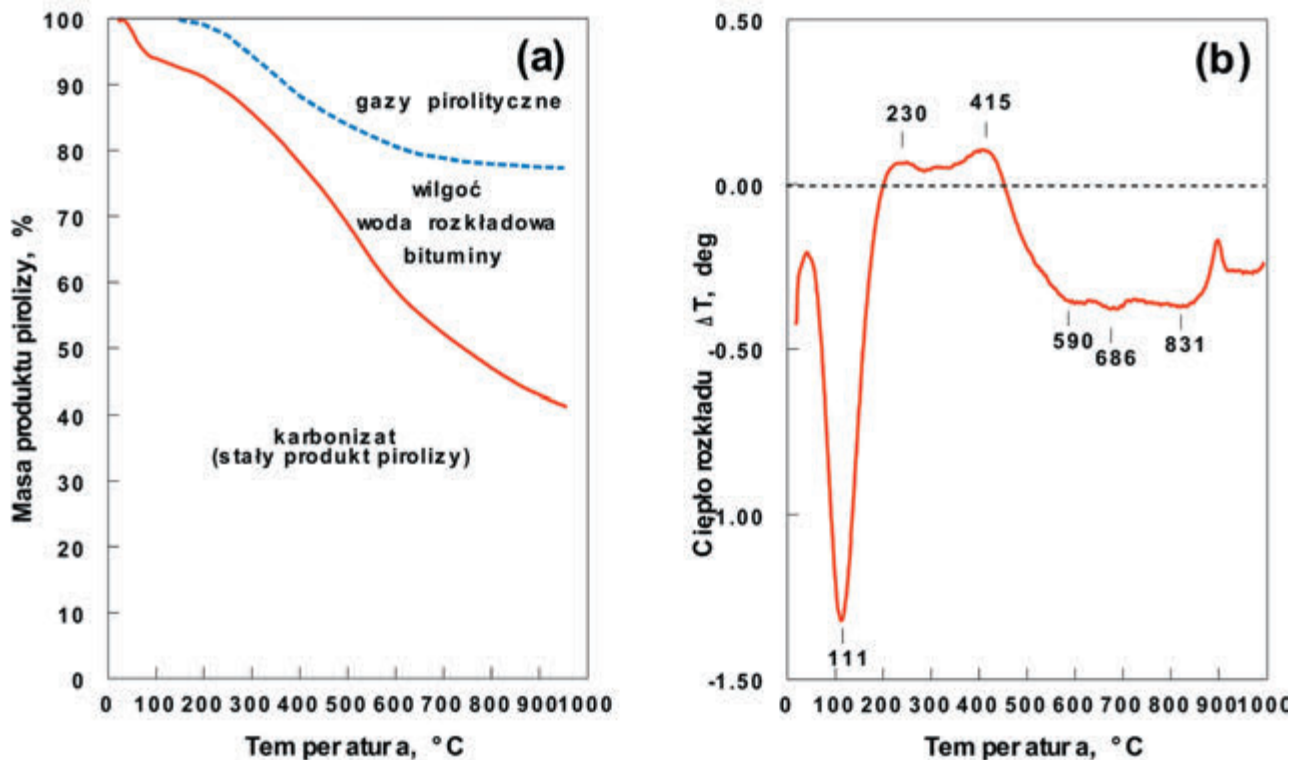


Rys. 1. Spektrogram ^{13}C NMR kwasów huminowych
Fig. 1. ^{13}C NMR spectrogram of humic acids

minowe. Na rysunku 1 przedstawiono spektrogram ^{13}C NMR badanych kwasów huminowych. Ilustruje on dominację węgla występującego w połączeniach aromatycznych jednostek strukturalnych (pasmo 94 – 150 ppm), w których występuje zarówno w jednostkach jednopierścieniowych jak i wielopierścieniowych o rozbudowanym rdzeniu aromatycznym. Nieco mniejsza jest zawartość węgla w strukturach alifatycznych (pasmo 0 – 45 ppm). W połączeniach tlenowych grup funkcyjnych jest duży udział węgla związanego z grupami alkoholowymi i eterowymi (pasmo 50 – 95 ppm), który stopniowo zmniejsza się w ugrupowaniach karboksylowych (estry, kwasy karboksylowe – pasmo 150 – 190 ppm) i karbonylowych (chinony, ketony – pasmo 190 – 220 ppm) [19].

Zachowanie się kwasów huminowych podczas pirolizy

Profile ilustrujące zmiany masy kwasów huminowych oraz efekty cieplne podczas ich termolitycznego rozkładu



Rys. 2. Przebieg krzywej termogravimetrycznej TG – część (a) oraz różnicowej krzywej termicznej DTA – część (b) kwasów huminowych
Fig. 2. The course of thermogravimetric TG curve – part (a) and differential thermal analysis curve DTA – part (b) of humic acids

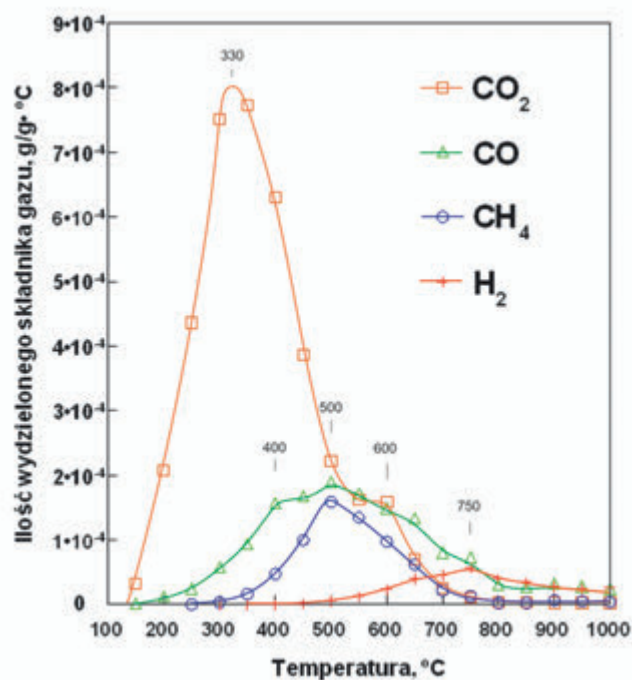
zilustrowano na rysunku 2, gdzie w części (a) przedstawiono przebieg krzywej termogravimetrycznej TG do temperatury 1000°C, natomiast w części (b) przebieg różnicowej krzywej termicznej DTA. W części (a) rysunku linią przerywaną rozdzielono masowe ilości składników gazowych i ciekłych wywiązujących się podczas pirolizy, którą wyznaczono na podstawie sumy mas składników gazowych wydzielonych do określonych temperatur. Intensywny ubytek masy podczas pirolizy kwasów huminowych w temperaturze do 120°C jest związany z odparowywaniem wilgoci, natomiast zachodzący w przedziale 120 – 500°C z termicznym rozkładem prowadzącym do wywiązywania się przeważającej ilości składników gazowych i częściowo ciekłych, a w temperaturze powyżej 500°C z uwalnianiem się zarówno składników gazowych jak i ciekłych, w tym głównie bituminów [20].

Uwalnianiu się wilgoci towarzyszy intensywny efekt endotermiczny z maksimum przy 111°C - rys. 2 – część (b). Dwa egzotermiczne efekty z maksimum przy temperaturach 230 i 415°C są związane odpowiednio z termicznym rozkładem sacharydowych jednostek strukturalnych zachowanych w matrycy kwasów huminowych oraz dekarboksylacją grup karboksylowych [21, 22]. Endotermiczne efekty w temperaturach wyższych od 500°C są wynikiem rozrywania wiązań C-C i C-H w strukturach alifatycznych oraz aromatycznych.

Produkty pirolizy i ich budowa chemiczna

Otrzymane na drodze pirolizy konwencjonalnej, prowadzonej w retorcie kwarcowej przy przepływie argonu, stałe, ciekłe i gazowe produkty termolitycznego rozkładu kwasów huminowych poddano analizie budowy chemicznej.

Wywiązujące się pirolityczne składniki gazowe: ditlenek węgla, tlenek węgla, metan i wodór, analizowano chromatograficznie w sprzężeniu z linią gazu wymywającego składniki lotne z pieca pirolitycznego. Otrzymane ilościowe profile temperaturowe tych gazów są przedstawione na rysunku 3. W niższych temperaturach rozkładu, jak i w przeważającej ilości, wydzielają się ditlenek węgla z maksimum przy 330°C. W miarę wzrostu

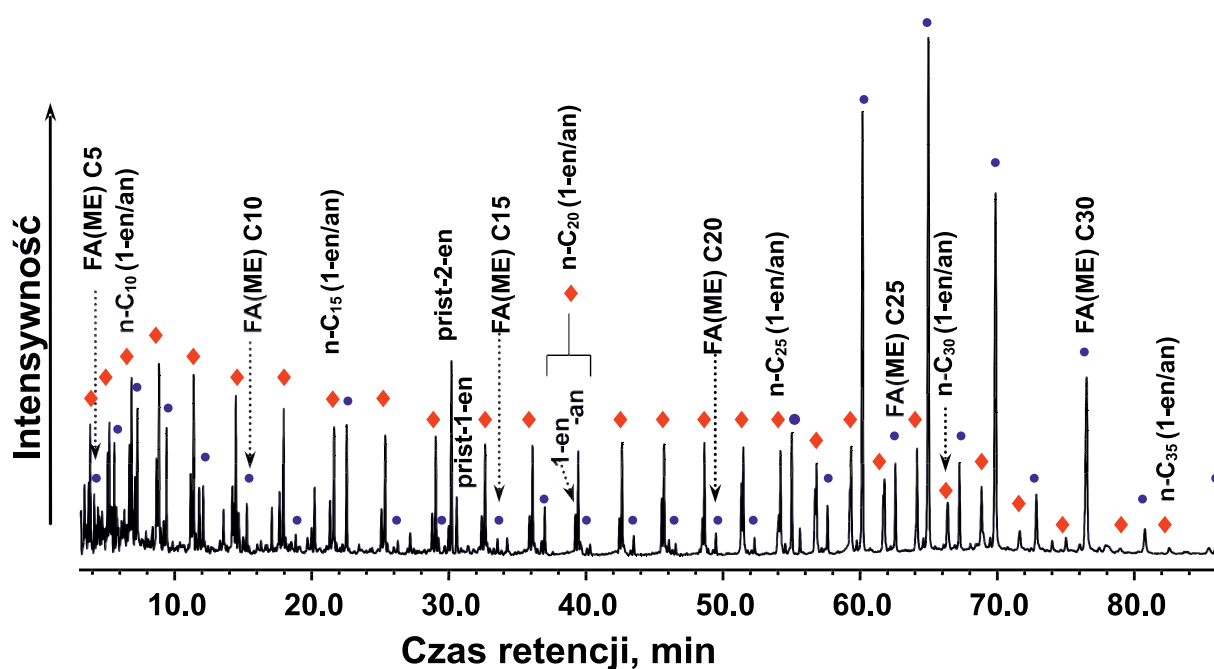


Rys. 3. Przebieg ilości wydzielanych gazów pirolitycznych kwasów huminowych w funkcji temperatury pirolizy

Fig. 3. The course of released pyrolytic gases quantity from humic acids as a function of pyrolysis temperature

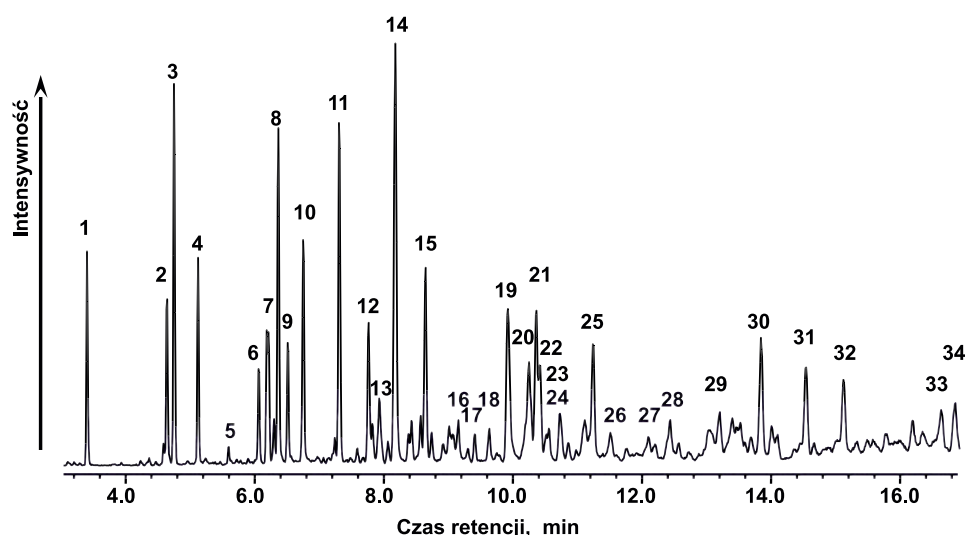
temperatury następuje zmniejszanie ilości wywiązwanego ditlenku węgla przy jednoczesnej intensyfikacji wydzielania się tlenu węgla i metanu, których maksima są osiągnięte w temperaturze 500°C. W wyższych temperaturach następuje stopniowe zmniejszanie ilości wydzielanego ditlenku węgla, tlenu węgla i metanu oraz intensyfikacja wydzielania wodoru z maksimum w temperaturze 750°C. Powyższe składniki gazowe są wynikiem rozkładu tlenowych grup funkcyjnych oraz rozrywania wiązań C-C i C-H w strukturze kwasów huminowych.

Analizowane przy pomocy GC-MS ciekłe produkty pirolizy wykazały złożoną mieszaninę węglowodorów i związków tlenowych. Te drugie, jako struktury mniej lotne, ulegają



Rys. 4. Częściowy chromatogram masowy (m/z 69 + 71 + 74) ciekłych produktów pirolizy-metylowania kwasów huminowych

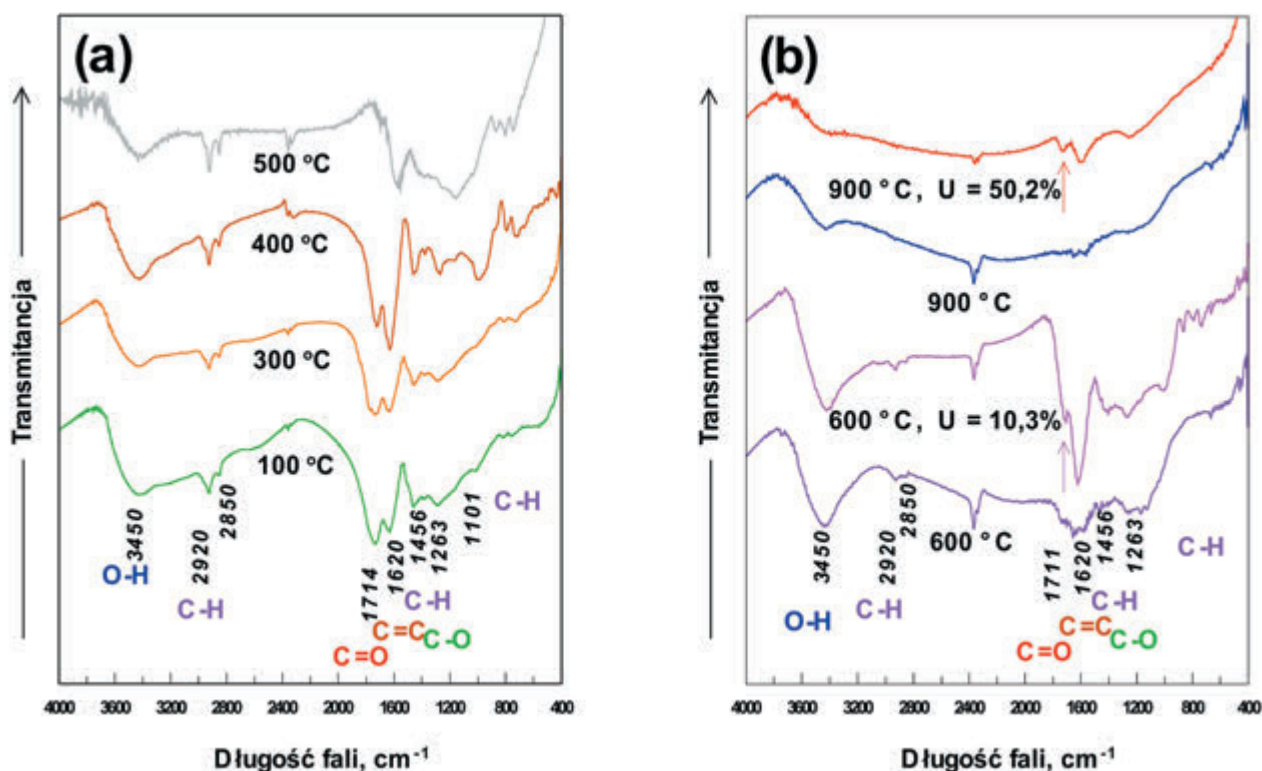
Fig. 4. Partial mass chromatogram (m/z 69 + 71 + 74) of humic acids liquid pyrolysis-methylation products



Rys. 5. Chromatogram masowy w zakresie niskocząsteczkowych produktów pirolizy-metylowania kwasów huminowych
 Fig. 5. Mass chromatogram of low molecular weight range pyrolysis-methylation products from humic acids

podczas pirolizy częściowemu termolitycznemu rozkładowi. W celu zabezpieczenia podstawników tlenowych w związkach tlenowych przed ich termiczną destrukcją, pirolizę kwasów huminowych prowadzono w obecności wodorotlenku tetrametyloamoniowego jako czynnika metylującego podstawniki kwasowe (grupy karboksylowe i fenolowe). Uzyskane na drodze pirolizy z równoczesnym metylowaniem ciekłe produkty zawierają struktury w większym stopniu odzwierciedlające jednostki budowy sieci strukturalnej kwasów huminowych. Głównymi składnikami ciekłych produktów pirolizy badanych kwasów huminowych są prostołańcuchowe węglowodory alifatyczne i kwasy tłuszczowe oraz prist-1-en i prist-2-en. Chromatogram masowy ilustrujący ich skład (m/z 69 + 71 + 74) jest przedstawiony na rysunku 4. Pary homologiczne n-alkan/n-alk-1-en (pary pików oznaczone na rysunku 4 czerwonymi czworob-

kami) są reprezentowane przez homologi w zakresie liczby atomów węgla w cząsteczce od 10 do 36 z wyraźną przewagą relatywnej koncentracji n-alkanów w odpowiadających parach homologów. W zakresie homologów n-C25 – n-C33 widoczna jest przewaga homologów o nieparzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. Kwasy karboksylowe, otrzymane i analizowane w postaci estrów metylowych i opisane na rysunku 4 skrótem FA(ME), również są reprezentowane przez serię homologiczną w zakresie C5 – C32 (niebieskie koliste znaki na rys. 4). Ich homologi w zakresie C22 – C32 wykazują silną przewagę przedstawicieli parzystowęglowych nad nieparzystowęglowymi. Przewaga opisanych powyżej homologów n-alkanów i kwasów tłuszczowych świadczy o terygenicznym środowisku depozycji pierwotnej roślinności, z której utworzył się materiał badanych kwasów huminowych [23].



Rys. 6. Spektra FTIR kwasów huminowych i ich karbonizatów oraz produktów utlenienia tlenem powietrza
 Fig. 6. FTIR spectra of humic acids, their carbonizates and air oxidized products

Skład molekularny ciekłych produktach pirolizy w zakresie niskocząsteczkowym ilustruje chromatogram masowy zamieszczony na rysunku 5. Przypisane struktury związków odpowiednim pikom chromatogramu zamieszczono w tabeli 2. Identyfikacja struktur metylofenoli została zaczerpnięta z pracy [24]. Są to różne pochodne benzenu, fenolu i gwajakolu które są składnikami jednostek budowy złożonej struktury kwasów huminowych pochodzących od struktur ligninowych roślin naczyniowych.

Zmiany strukturalne zachodzące w stałym produkcie pirolizy kwasów huminowych (karbonizacie) w funkcji temperatury określono na podstawie zmian intensywności pasm absorpcyjnych widm w podczerwieni karbonizatów różnotemperaturowych. W tym celu otrzymano karbonizaty w zakresie temperatur

100–1000°C w odstępach co 100°C. Widma FTIR wybranych karbonizatów przedstawiono na rysunku 6, gdzie w części (a) zilustrowano widma dla karbonizatów 100, 300, 400 i 500 °C, a w części (b) 600 i 900°C. Charakterystyka widma w podczerwieni kwasów huminowych (rys. 6 – część (a), widmo 100°C) pozwala wyróżnić szereg pasm absorpcyjnych [25, 26].

Intensywne rozmyte pasmo absorpcji w zakresie liczb falowych 3500 – 3300 cm⁻¹ jest związane z drganiami rozciągającymi wiązań O-H fenoli i alkoholi. Absorpcje przy 2920 i 2850 cm⁻¹ pochodzą od drgań rozciągających C-H grup metylowych i metylenowych w łańcuchowych strukturach alifatycznych i wskazują na obecność takich połączeń w strukturze kwasów huminowych. Obecność grup karbonylowych w ketonach i kwasach karboksylowych jest manifestowana

Tab. 2. Niskomolekularne związki uwolnione pirolitycznie z kwasów huminowych
Tab. 2. Low molecular weight compounds released upon pyrolysis from humic acids

Numer piku na rys. 5	Czas retencji, min	Główny jon fragmentacyjny	Masa molowa	Nazwa związku
1	3,38	91	92	toluen
2	4,61	91	106	etylobenzen
3	4,74	91	106	1,3-dimetylobenzen (m-ksylen)
4	5,11	91	106	1,2-dimetylobenzen (o-ksylen)
5	5,59	105	120	izopropylobenzen (kumen)
6	6,05	91	120	n-propylobenzen
7	6,20	105	120	1-etylo-3-metylobenzen (m-etylotoluen)
8	6,35		94	fenol
9	6,52	105	120	1,3,5-trimetylobenzen
10	6,74	105	120	1-etylo-2-metylobenzen (o-etylotoluen)
11	7,31	105	120	1,2,4-trimetylobenzen
12	7,74	107	108	2-metylofenol
13	7,92	91	134	n-butylobenzen
14	8,16	107	108	4-metylofenol
15	8,62	109	124	2-metoksyfenol (gwajakol)
16	9,14	131	132	2-metylobenzofuran
17	9,40	119	134	1-metylo-4-izopropylobenzen
18	9,63	107	122	4-etylofenol
19	9,90	107	122	2,6-dimetylofenol
20	10,23	91	148	n-pentylobenzen
21	10,36	107	122	2,4-dimetylofenol
22	10,41	107	122	3,5-dimetylofenol
23	10,73	107	122	2,3-dimetylofenol
24	10,83	123	138	2-metoksy-4-metylofenol
25	11,10	107	122	3,4-dimetylofenol
26	11,51	121	136	2,3,6-trimetylofenol
27	12,07	121	136	2,3,5-trimetylofenol
28	12,40	121	136	2,3,4-trimetylofenol
29	13,36	129	136	3,4,5-trimetylofenol
30	13,81	137	152	4-etylogwajakol
31	14,52	141	142	2-metylnaftalen
32	15,10	141	142	1-metylnaftalen
33	16,61	159	174	tetrahydrotrimetylnaftalen
34	16,81	137	166	4-propylogwajakol

intensywnym pasmem absorpcji drgań rozciągających wiązań C=O przy 1720 – 1705 cm^{-1} . Natomiast pasmo przy 1620 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających wiązania C=C w strukturach aromatycznych. Pasma występujące przy liczbie falowej 1460 cm^{-1} odpowiada drganiom zginającym wiązania C-H w grupie metylowej. Rozmyte pasmo drgań rozciągających wiązania C-O w połączeniach fenoli i estrów oraz drgań deformacyjnych wiązania C-OH w kwasach karboksylowych jest manifestowane absorpcją z maksimum przy 1263 cm^{-1} . W niewielkim stopniu zarysowane pasmo z maksimum przy 1101 cm^{-1} pochodzi od drgań w połączeniach eterowych C-O-R, natomiast drgania połączeń C-H w strukturach aromatycznych są manifestowane w zakresie 900 – 700 cm^{-1} . Porównując widma FTIR karbonizatów o stopniowo wyższej końcowej temperaturze karbonizacji (rys. 6 – część (a) i (b)) widoczne jest stopniowe obniżanie się intensywności absorpcji poszczególnych pasm aż do niemal całkowitego ich zaniku dla karbonizatów otrzymanych w temperaturze powyżej 500°C. Dowodzi to postępującej degradacji ugrupowań funkcyjnych w strukturze kwasów huminowych wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. Można wskazać, że termiczna degradacja niskouwęglonego materiału organicznego jest przyspieszonym procesem naturalnego uwęglenia [27].

Przedstawione wyniki wykazują, że piroliza jest użyteczna dla uzyskania głębszych informacji o budowie chemicznej

złożonych struktur makrocząsteczkowych występujących w kwasach huminowych węgla brunatnego. Należy podkreślić, że produkty pirolizy niskouwęglonych materiałów węglowych są użyteczne dla otrzymywania uszlachetnionych gazowych, ciekłych i stałych nośników energii [28].

Charakterystyka strukturalna karbonizatów kwasów huminowych i produktów ich częściowego zgazowania tlenem powietrza

Karbonizaty kwasów huminowych węgla brunatnego, z uwagi na małą zawartość substancji mineralnej oraz jednorodność struktury węglowej i dobre właściwości mechaniczne, są cennym materiałem do otrzymywania szlachetnych produktów jakimi są nośniki katalizatorów bądź katalizatory. Posiadają rozwiniętą strukturę porowatą, którą można modyfikować na drodze częściowego zgazowania czynnikami utleniającymi lub aktywacji chemicznej. Do badań aktywności katalizacyjnej karbonizatów otrzymanych z kwasów huminowych użyto karbonizaty 600°C i 900°C. Zostały one zmodyfikowane tlenem powietrza przez częściowe zgazowanie w temperaturze 330°C do ubytków masy odpowiednio 10,3%^{daf} i 50,2%^{daf}. Analizę techniczną i elementarną oraz parametry struktury porowatej tych materiałów zamieszczono w tabeli 3. Stwierdzono, że struktura porowata karbonizatów wykazuje silny efekt sitowo-

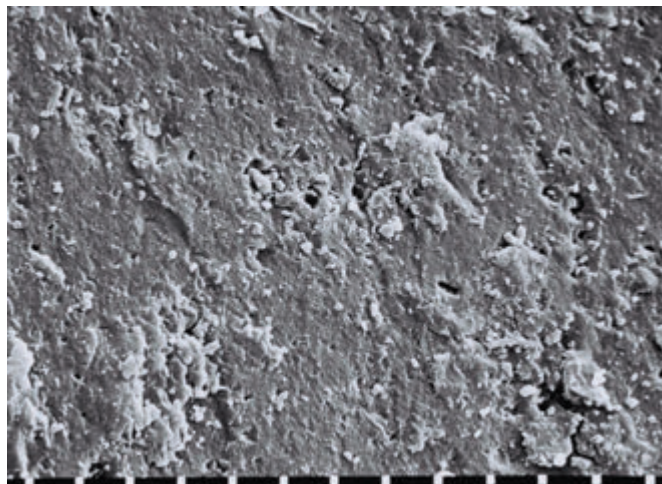
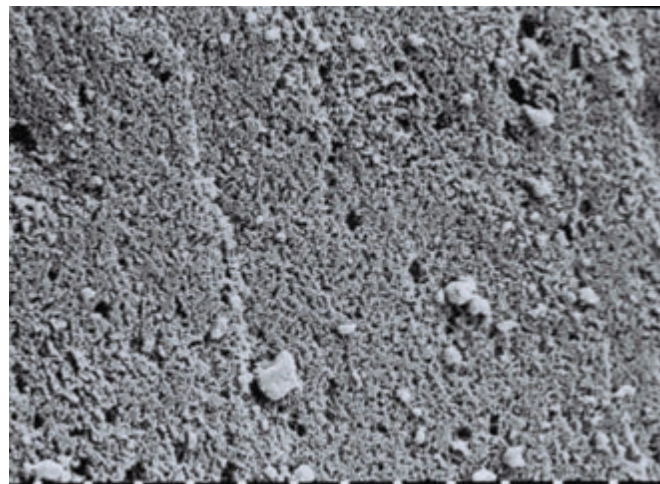
Tab. 3. Analiza techniczna i elementarna oraz parametry struktury porowatej karbonizatów 600°C i 900°C kwasów huminowych i produktów ich utleniania tlenem powietrza

Tab. 3. Proximate and elemental analyses and pore structure parameters of humic acids 600°C and 900°C carbonizates as well as products of their air oxidation

Parametr	Karbonizat kwasów huminowych			
	nieutleniony		utleniony tlenem powietrza	
Analiza techniczna i elementarna				
- temperatura karbonizacji, °C	600	900	600	900
- wydajność karbonizatu, K ^d , %	58,8	54,4	58,8	54,4
- ubytek masy karbonizatu po utlenieniu, U ^{daf} , %	-	-	10,3	50,2
- popiół, A ^d , %	1,4	1,8	1,5	3,3
- węgiel, C ^{daf} , %	89,8	95,0	86,3	88,1
- wodór, H ^{daf} , %	2,5	0,6	2,6	0,9
- azot, N ^{daf} , %	0,8	0,5	0,8	0,9
- siarka, S ^{daf} , %*	0,7	0,8	0,6	0,9
- tlen (z różnicy do 100%), O ^{daf} , %	6,2	3,1	9,7	9,2
Objętość porów, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$				
- dostępna dla CO ₂ , V _{CO2}	0,140	0,127	0,149	0,166
- dostępna dla C ₆ H ₆ , V _p	0,012	0,009	0,045	0,111
- mezoporów, V _{mez}	0,009	0,008	0,012	0,029
- mikroporów dostępna dla C ₆ H ₆ , V _{mik}	0,003	0,001	0,033	0,082
Powierzchnia porów, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$:				
- wyznaczona z sorpcji CO ₂ , S _{CO2}	366,7	334,4	416,0	435,0
- wyznaczona z sorpcji C ₆ H ₆ , S _{BET}	7,0	3,6	9,6	194,3
- wyznaczona z sorpcji C ₆ H ₆ , S _{mez}	1,8	1,7	3,8	21,5
- wyznaczona z sorpcji C ₆ H ₆ , S _{mik}	5,2	1,9	5,8	172,8
Średni promień, Å				
- porów, r _p	35,1	51,6	32,9	11,4
- mezoporów, r _{mez}	99,5	93,6	78,4	26,8

* niska zawartość popiołu w wyjściowych kwasach huminowych uzasadnia przyjęcie zawartej w badanych próbkach siarki jako siarka organiczna

900°C

900°C, U^{daf} 50,2%

Powiększenie 3000x, podziałka 3 μm

Rys. 7. Obraz SEM kwasów huminowych 900°C i produktu jego zgazowania tlenem powietrza do ubytku masy 50,2%

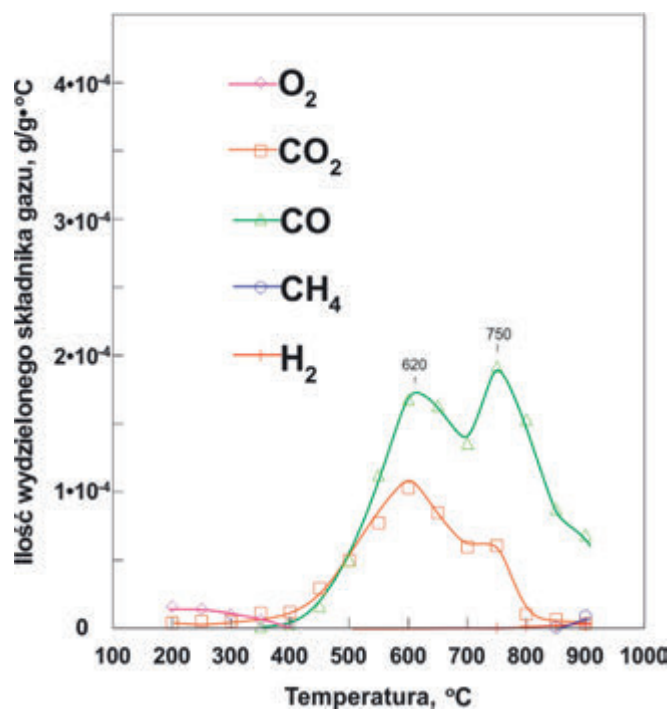
Fig. 7. SEM image of humic acids 900°C and its air oxidized product to 50.2% burn off

-molekularny. Jest ona dostępna dla cząsteczek ditlenku węgla i tylko w niewielkim stopniu dla cząsteczek benzenu (tab. 3). Częściowe zgazowanie karbonizatów tlenem powietrza prowadzi do rozbudowywania się struktury porowatej jak i wbudowywania się tlenu na jej powierzchni. W efekcie produkty częściowego zgazowania wykazują mniejszą zawartość węgla pierwiastkowego i większą zawartość tlenu. Ich znacząco większe wartości parametrów struktury porowatej są wynikiem poszerzenia struktury mikroporów, które w karbonizatach były dostępne prawie wyłącznie dla mniejszych cząsteczek ditlenku węgla, a po częściowym zgazowaniu są w dużym stopniu dostępne również dla większych cząsteczek benzenu. Jest to widoczne szczególnie dla produktu zgazowania karbonizatu 900°C do ubytku masy 50,2% (np. V_p karbonizatu wynosi $0,009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a produktu jego zgazowania $0,111 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) jak również wyraźnie zaznacza się dla produktu zgazowania karbonizatu 600°C do mniejszego ubytku masy 10,3%. W efekcie dostępna dla cząsteczek benzenu struktura porowata produktów częściowego zgazowania charakteryzuje się mniejszymi wartościami zarówno promienia porów całkowitych r_p jak i mezoporów r_{mez} w porównaniu do wartości odpowiadających im karbonizatom (tab. 3).

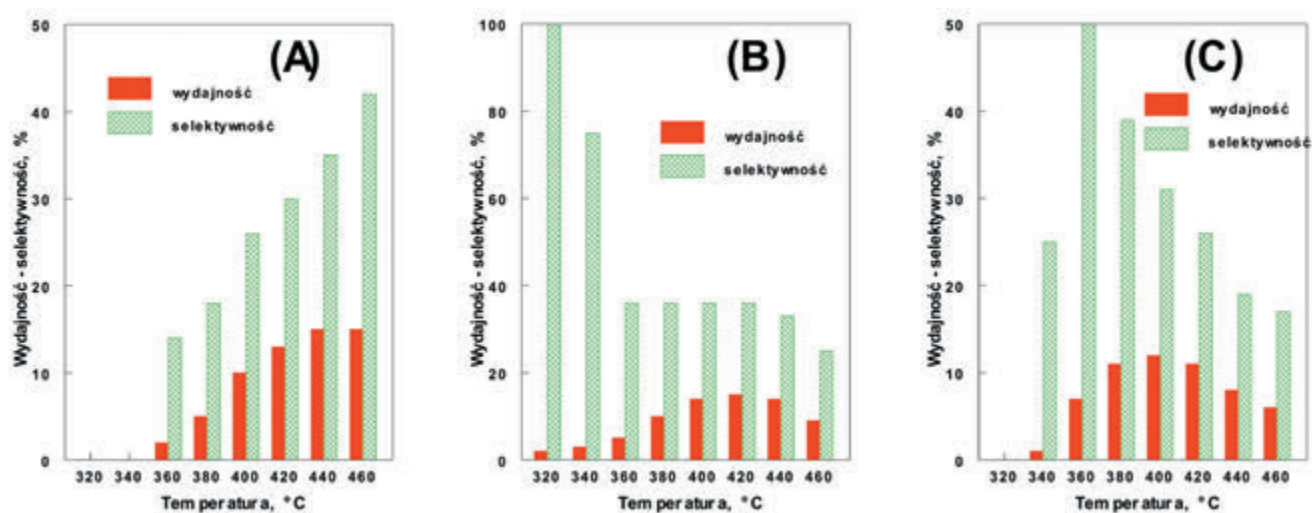
Obraz morfologii powierzchni zewnętrznej karbonizatu 900°C oraz produktu jego częściowego zgazowania widoczny skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM, uzyskany w aparacie EPMA-1720 firmy Shimadzu) zilustrowano na rysunku 7. Pokazuje on jednorodne działanie czynnika utleniającego w zgazowaniu materii węglowej. Wydaje się, że proces ten zachodzi w dużym stopniu na zewnętrznych częściach ziaren karbonizatu.

Widma FTIR karbonizatów 600 i 900°C oraz produktów ich częściowego zgazowania tlenem powietrza przedstawiono na rysunku 6 – część (b), gdzie produkty utlenienia opisano symbolami odpowiednio '600°C, U 10,3%' oraz '900°C, U 50,2%'. Widoczne jest wyraźne pojawienie się pasma absorpcji przy liczbach falowych około $1710 - 1715 \text{ cm}^{-1}$ (wskazane strzałką na widmach FTIR) w karbonizatach utlenionych, które nie są obecne w samych karbonizatach. Powyższa obserwacja jest spójna z analizą pierwiastkową badanych materiałów, która wykazała wyższe zawartości tlenu w produktach zgazowania

(tab. 3). Dla określenia natury i stabilności termicznej utworzonych tlenków powierzchniowych produkt częściowego zgazowania karbonizatu 900°C poddano wtórnemu rozkładowi pirolitycznemu do końcowej temperatury pirolizy 900°C. Uzyskane profile uwolnionych składników gazu w funkcji temperatury zilustrowano na rysunku 8. Pokazują one uwalnianie się małej ilości tlenu pierwiastkowego w zakresie temperatur 200 – 400°C, który może pochodzić od nadtlennych form tlenków powierzchniowych. Ditlenek węgla oraz tlenek węgla uwalniają się w temperaturze dopiero powyżej 400°C, a ich podobne profile wykazują dwa maksima przy około 600 i 750°C. Z porównania profili tych składników termicznie



Rys. 8. Przebieg ilości gazów uwolnionych pirolitycznie z produktu zgazowania karbonizatu 900°C kwasów huminowych tlenem powietrza do ubytku masy 50,2% w funkcji temperatury pirolizy
Fig. 8. The course of released pyrolytic gases quantity from air oxidized humic acids carbonizate 900°C to 50.2% burn off as a function of pyrolysis temperature



Rys. 9. Aktywność katalityczna karbonizatu kwasów huminowych 900°C zgazowanych tlenem powietrza do ubytku masy 50,2%: konwersja i selektywność dla (A) aldehydu n-butyloвого, (B) but-1-enu i (C) eteru di-n-butyloвого
 Fig. 9. Catalytic activity of air oxidized to 50.2% burn off humic acids carbonizate 900°C: conversion and selectivity for (A) n-butylaldehyde, (B) but-1-ene and (C) di-n-butyl ether

uwolnionych z surowych kwasów huminowych oraz z produktu częściowego zgazowania karbonizatu 900°C jest bezsporne, że ugrupowania tlenowe utworzone na powierzchni produktu częściowego zgazowania tlenem powietrza wykazują znacząco większą trwałość termiczną. Pojawienie się w widmach FTIR produktów częściowego zgazowania także pasma przy liczbie falowej 1260 cm⁻¹ wskazuje, że ugrupowania tlenków powierzchniowych występują w połączeniach C=O oraz C–O. Natura uwalnianych termicznie tlenków, rodzaj wiązań ugrupowań zawierających tlen oraz wysoka trwałość termiczna powierzchniowych ugrupowań tlenowych uzasadnia wskazanie występowania tlenków powierzchniowych w połączeniach układów chinonowych C=O oraz eterowych C–O–C, a także nadtlenkowych C–O–O–C.

Utlonione karbonizaty kwasów huminowych jako katalizatory niedestruktywnej transformacji oksygenatów

Oba karbonizaty 600 i 900°C nie wykazywały praktycznie żadnej aktywności katalitycznej w całym badanym zakresie temperatur. Natomiast ich produkty częściowego zgazowania tlenem powietrza wykazywały specyficzną aktywność katali-

tyczną w reakcji testowej przemiany alkoholu n-butyloвого. Powyższe różnice znajdują wytlumaczenie w odmiennej chemicznej naturze powierzchni badanych karbonizatów oraz produktów ich częściowego zgazowania tlenem powietrza. W pierwszym przypadku nie zawierają one ugrupowań tlenowych, natomiast są one obecne w karbonizatach częściowo zgazowanych tlenem powietrza

Wyniki przeprowadzonego testu dla karbonizatu 900°C zgazowanego do ubytku masy 50,2%^{daf} zilustrowano w postaci histogramu na rysunku 9, a odpowiednie dane dla karbonizatu 600°C zgazowanego do ubytku masy 10,3%^{daf} zamieszczono w tabeli 4. Konwersja i selektywność obu katalizatorów jest bardzo przybliżona (prawie identyczna). Powyższe katalizatory z kwasów huminowych wykazują funkcję dehydrogenacji (aldehyd) i dehydratacji (alk-1-en i eter) i nie prowadzą do krakingu n-butanolu, co pokazują wyniki testu (rys. 9 i tab. 4). Wtórnych kondensacji aldehydu do maślanu butylu i ketonu dipropylowego nie stwierdzono. Konwersja i wydajność (iloczyn konwersji i selektywności) aldehydu n-butyloвого rosną w funkcji temperatury. Podobny kierunek jest dla but-1-enu i eteru di-n-butyloвого, jednak w temperaturach powyżej 400°C następuje załamanie aktywności, szczególnie względem tworzenia się

Tab. 4. Aktywność katalityczna karbonizatu kwasów huminowych 600°C zgazowanych tlenem powietrza do ubytku masy 10,3%
 Tab. 4. Catalytic activity of air oxidized humic acids carbonizate 600°C to 10.3% burn off

Temperatura °C	Konwersja %	Wydajność (selektywność), %			
		Aldehyd n-butyloвого	But-1-en	Eter di-n-butyloвого	Inne
320	2	-	2(100)	-	-
340	4	-	3(75)	1(25)	-
360	14	2(14)	5(36)	7(50)	-
380	28	5(18)	10(36)	11(39)	2(7)
400	39	10(26)	14(36)	12(31)	3(8)
420	43	13(30)	15(35)	11(26)	4(9)
440	43	15(35)	14(33)	8(19)	6(14)
460	36	15(42)	9(25)	6(17)	6(17)

eteru di-n-butyłowego, prawdopodobnie z powodu utraty specyficznych powierzchniowych centrów aktywnych [29]. Autorzy sugerują, że ugrupowania nadtlencowe w układach strukturalnych o mniejszej stabilności termicznej, ulegające termicznej destrukcji w niższych temperaturach, stanowią aktywne centra powierzchniowe badanej reakcji testowej.

Uzyskane wyniki należy uznać za obiecujące, odnosząc je do wcześniejszych analogicznych badań dla katalizatora uzyskanego z demineralizowanego węgla brunatnego, który prowadził do znacznego krakingu n-butanolu [30]. Katalizatory

o cechach dehydrogenacyjnych i dehydratacyjnych [31] są również użyteczne w przemianach o charakterze pokrewnym, jak transformacje związków tlenowych otrzymywanych w ramach procesu Fischera-Tropscha [32, 33]. Ponadto badany rodzaj katalizatora węglowego rokuje możliwość podniesienia aktywności i selektywności poprzez modelowanie powierzchni struktury porowatej różnymi ugrupowaniami tlenowymi na drodze utleniającej obróbki chemicznej różnymi czynnikami utleniającymi [31, 34].

Literatura

- [1] Maciejewska A., Kwiatkowska J., *Properties of brown coal and its usability for improvement of soil structure*. Humic Substances in Ecosystems 6 2005
- [2] Gode F., Pehlivan E., *Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals*. Fuel Processing Technology 86 2005
- [3] Amano H., Watanabe M., Onuma Y., Ueno T., Matsunaga T., Kuchma N.D., *Speciation of Cs, Sr and transuranic elements in natural organic substances of surface soil layers*. The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection, PTSH - Polish Society of Humic Substances, Wrocław 709-16, 1997
- [4] Lassen P., Carlsen L., *Interactions between humic substances and polycyclic aromatic hydrocarbons*. The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection, PTSH - Polish Society of Humic Substances, Wrocław 703-708 1997
- [5] Rzepa S., *Możliwości wykorzystania węgla brunatnego poza energetyką*. Górnictwo Odkrywkowe 45/6 2003
- [6] Bednarczyk J., *Zgazowanie węgla brunatnego i wykorzystanie gazu do produkcji mocznika*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [7] Rzepa S., Marek A., *Problemy usuwania zanieczyszczeń w technologii podziemnego zgazowania węgla brunatnego - badania, koncepcja rozwiązania*. Górnictwo Odkrywkowe 51/6 2010
- [8] Stach, E., Mackowsky, M. T., Teichmüller, M., Taylor, G. H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982, *Stach's Textbook of Coal Petrology*, Gebruder Borntraeger, Berlin 1982
- [9] Stevenson F.J., *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons, 1994
- [10] Lawson G.J., Steward D., *Coal humic acids*. In: Aiken, G.R., McKnight, D.R., Wershaw, R.L., MacCarthy, P.C. (Eds.), *Humic Substances II*. Wiley-Interscience, New York 641-686 1989
- [11] Saiz-Jimenez C., *Applications of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to the study of humic substances: evidence of aliphatic biopolymers in sedimentary and terrestrial humic acids*. Science of the Total Environment 117/118 1992
- [12] Repelewicz M., Choma J., *Influence of chemical modification on porous structure and surface properties of activated carbons*. Pol. J. Chem. 82 2008
- [13] Dziewiecki Z.; Jagiello M.; Makowski A., *Investigation of polymer organic deposit formed on nickel phosphate in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. React. Funct. Polym. 33/2-3 1997
- [14] Qi W., Su D., *Metal-Free Carbon Catalysts for Oxidative Dehydrogenation Reactions*. ACS Catal. 4 2014
- [15] Zarubina V., Nederlof C., van der Linden B., F., Kapteijn F., Heeres H.J., Makkee M., Melián-Cabrera I., *Making coke a more efficient catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene using wide-pore transitional aluminas*. J. Mol. Catal. A: Chem. 381 2014
- [16] Alkhozov T.G., Lisovskii A.E., Ismailov Yu.A., Kozharov A.I., *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbons. I. General characteristics of the process*. Kinet. Katal. 19/3 1978
- [17] Fiedorow R., Przystajko W., Sopa M., Dalla Lana I.G., *The nature and catalytic influence of coke formed on alumina: Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. J. Catal. 68 1981
- [18] Tagiyev D.B., Gasimov G.O., Rustamov M.I., *Carbon deposits on the surface of CaO/SiO₂ as active catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Catal. Today 102-103 2005
- [19] Lu X.Q., Hanna J.V., Johnson W.D., *Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ¹³C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study*. Applied Geochemistry 15 2000
- [20] Geyer W.; Hemidi F. A.-H.; Bruggemann L.; Hanschmann, G. *Investigation of soil humic substances from different environments using TG-FTIR and multivariate data analysis*. Thermochimica Acta 361 2000
- [21] Sheppard J.D., Forgeron D.W., *Differential thermogravimetry of peat fractions*. Fuel 66 1987
- [22] Dell'Abate M.T., Benedetti A., Trinchera A., Dazzi C., *Humic substances along the profile of two Typic Haploxerert. Geoderma* 107 2002
- [23] Fabiańska J.M., *GC-MS investigation of distribution of fatty acids in selected Polish brown coals*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 72 2004

- [24] Gruzdev I.V., Kuzivanov I.M., Zenkevich I.G., Kondratenok. B.M., *Gas-chromatographic identification of products formed in iodination of methyl phenols by retention indices*. Russian Journal of Applied Chemistry 85/9 2012
- [25] Verheyen T.V., Johns R.B., *Structural investigations of Australian coals. I. A characterization of Victorian brown coal lithotypes and their kerogen and humic acid fractions by IR spectroscopy*, Geochimica et Cosmochimica Acta 45 1981
- [26] Francioso O., Sanchez-Cortes S., Tugnoli V., Ciavatta C., Sitti L., Gessa C., *Infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance (1H, 13C, and 31P) spectroscopy in the study of fractions of peat humic acids*. Applied Spectroscopy 50 1996
- [27] Ibarra J.V., Munoz E., Moliner R., *FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process*. Organic Geochemistry 24 1996
- [28] Tengler S., *Współczesne metody chemicznej przeróbki węgla*. PWN, Warszawa 1981
- [29] Szymański G.S., Karpiński Z., Biniak S., Świątkowski A., *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*. Carbon 40 2002
- [30] Klimkiewicz R., *Katalityczne właściwości węgla aktywnych otrzymanych z węgla brunatnego*. Górnictwo Odkrywkowe 51/1 2010
- [31] Szymański G.S., Rychlicki G., *Importance of oxygen surface groups in catalytic dehydration and dehydrogenation of butan-2-ol promoted by carbon catalysts*. Carbon 29 1991
- [32] Klimkiewicz R., *Możliwości pozyskiwania organicznych związków tlenowych w wyniku zgazowania węgla*. Górnictwo Odkrywkowe 55/1 2014
- [33] Michalski M., Ostrycharczyk M., *Proces zgazowania - obecne i rozwijające się technologie stosowane na skalę przemysłową*. Górnictwo Odkrywkowe 52/1-2 2011
- [34] Langley L.A., Fairbrother D.H., *Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials*. Carbon 45 2007



Fot. Renata S-K

Enigmatyczne lustro przyrody