

Politechnika Wrocławska
Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla

ROZPRAWA DOKTORSKA

Organiczne związki siarki w węglu

Piotr Rutkowski

Promotor: Dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz

Konsultant: Prof. Jan Yperman

Wrocław 2001

Moim Rodzicom

Kończąc trwające blisko cztery lata zmagania z trudnym i jednocześnie ciekawym materiałem badawczym jakim jest węgiel, chciałbym podziękować kilku osobom, bez których pomocy fizycznej i wsparcia duchowego praca ta nie mogłaby sięgnąć celu.

Szczególne podziękowania kieruję do Pani dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz, która dzięki swej wiedzy, doświadczeniu i ogromnej cierpliwości, obejmując moją osobę szeroko pojętą opieką, zadbała o to, żeby ta praca nabrała właściwego kształtu. Dziękuję Jej także za umożliwienie mi wyjazdów na staże naukowe do Limburgs Universitair Centrum w Belgii, które były dla mnie nowym doświadczeniem naukowym i życiowym.

I would also like to thank Prof. Jan Yperman whose great efforts allowed make my stay in Belgium very interesting scientifically. His great experience in AP-TPR helped me with my lab-work and then with my work on results obtained.

Moje podziękowania chciałbym także złożyć Panu dr. inż. Markowi Stolarskiemu, który udostępnił mi aparaturę do prowadzenia ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych. Dziękuję Mu za pomoc i przekazane doświadczenie, które ułatwiły mi pracę w zakresie ekstrakcji nadkrytycznej.

Pani dr inż. Helenie Machnikowskiej chciałbym podziękować za cenne rady dotyczące ekstrakcji węgla rozpuszczalnikami.

Dr Joke van Aelst is thanked for her help with AP-TPR a completely new technique I was to work with.

I would also like to thank Dr Steven Mullens for his great help in work with mass spectrometer. It was a real fight with this machine and I hope that we succeeded at least in some ways.

Moim Starszym Kolegom, członkom Zakładu Chemii i Technologii Węgla, serdecznie dziękuję za tę szczególną, niemalże rodzinną atmosferę. To ona zapewniała mi poczucie bezpieczeństwa i spokój w pracy. Takiej atmosfery w nowym środowisku życzę każdemu Młodemu Człowiekowi, który zaczyna swoją karierę zawodową.

Szczególne podziękowania kieruję do Mojej Żony za Jej cierpliwość i spokój, a szczególnie za to, że była przy mnie zawsze wtedy, kiedy potrzebowałem Jej rady i wsparcia.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP.....	6
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	8
2.1. BUDOWA ORGANICZNEJ SUBSTANCJI WĘGLOWEJ.....	9
2.1.1. Budowa chemiczna.....	9
2.1.2. Modele budowy węgla.....	11
2.2. ZWIĄZKI SIARKI W WĘGLU.....	19
2.2.1. Powstawanie związków siarki w węglu.....	19
2.2.2. Nieorganiczne związki siarki w węglu.....	21
2.2.3. Organiczne związki siarki w węglu.....	27
2.2.3.1. Oznaczanie zawartości siarki organicznej.....	28
2.2.3.2. Metody badań organicznych ugrupowań siarki.....	31
2.2.3.3. Organiczne ugrupowania siarki występujące w węglu.....	34
2.2.3.4. Badania związków siarki w ekstraktach węglowych.....	39
3. CEL PRACY.....	43
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	44
4.1. PRZEDMIOT I ZAKRES BADAŃ.....	44
4.2. METODYKA BADAŃ.....	47
4.2.1. Charakterystyka węgla i ekstraktów węglowych.....	47
4.2.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikami w aparacie Soxhleta.....	48
4.2.3. Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych.....	48
4.2.4. Reakcje siarki elementarnej z rozpuszczalnikami.....	51
4.2.5. Piroliza w atmosferze wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym (AP-TPR).....	51
4.2.6. Piroliza w atmosferze utleniającej (AP-TPO-MS)	57
4.2.7. Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS).....	59
4.2.8. Rozdział ekstraktów metodą kolumnowej chromatografii adsorpcyjnej i jonowymiennej.....	60
4.3. WYNIKI BADAŃ.....	62
4.3.1. Charakterystyka węgla.....	62
4.3.2. Analiza ugrupowań siarki w węglach metodą AP-TPR.....	65
4.3.3. Proces ekstrakcji węgla.....	71
4.3.4. Skład elementarny ekstraktów.....	72
4.3.5. Badania organicznych związków siarki (OSC) w ekstraktach węglowych..	74

4.3.5.1. Badanie ekstraktów metodą AP-TPR.....	74
4.3.5.2. Badanie ekstraktów metodą AP-TPR-MS.....	84
4.3.5.3. Badanie ekstraktów metodą AP-TPO-MS.....	87
4.3.5.4. Analiza GC-MS smoły po AP-TPR.....	90
4.3.5.5. Identyfikacja organicznych związków siarki w ekstraktach metodą GC-MS.....	92
4.3.5.5.1. Tiole.....	92
4.3.5.5.2. Sulfidy.....	93
4.3.5.5.3. Aromatyczne związki siarki w ekstraktach węglowych...	96
4.3.5.5.4. Związki siarki zawierające inny heteroatom (N,O).....	101
4.3.5.6. Wpływ usuwania rozpuszczalnika na skład OSC w ekstraktach węglowych	101
4.3.5.7. Wpływ siarki elementarnej w węglu na skład OSC w ekstraktach nadkrytycznych	108
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ	110
6. WNIOSKI.....	123
7. LITERATURA CYTOWANA.....	125
8. ZAŁĄCZNIKI	133

1. WSTĘP

W ostatnich latach znacznie wzrosły wymagania dotyczące jakości węgla stosowanych w różnych gałęziach przemysłu. Zaostrzyły się także wymogi i przepisy dotyczące ochrony środowiska naturalnego. Niesie to ze sobą konieczność opracowywania coraz doskonalszych technologii, „czystych” i bezpiecznych dla środowiska naturalnego.

Siarka będąca, obok węgla, wodoru, tlenu i azotu, podstawowym składnikiem organicznej substancji węglowej, jest głównym źródłem zanieczyszczeń powietrza w Polsce. Zanieczyszczenia te, głównie w postaci dwutlenku siarki pochodzą przede wszystkim z procesów spalania węgla i są przyczyną występowania tzw. kwaśnych deszczy. Większość siarki w czasie procesów spalania przechodzi do gazów spalinowych, jednak jej część jest wiązana przez składniki nieorganiczne węgla. Obecność siarki w żużlu i popiele lotnym ogranicza możliwości ich zastosowania do celów budowlanych. Siarka w węglu jest też czynnikiem utrudniającym produkcję wysokiej jakości materiałów węglowych. Znane jest też muta- i kancerogenne działanie niektórych związków siarki występujących w paliwach stałych [1,2].

Zawartość siarki w węglu i produktach otrzymywanych z węgla jest jednym z podstawowych czynników wpływających na jakość, a tym samym na możliwości zastosowania tych materiałów. Jednak wiedza na temat mechanizmów wpływających na przekształcenia siarki w czasie procesów przeróbki węgla jest ciągle niewystarczająca.

Jednocześnie, wskutek wyczerpywania się zasobów węgla niskozasiarczonych, na całym świecie zwiększa się wydobywanie węgla o podwyższonej zawartości siarki. Niejednokrotnie wydobywane węgle zawierają dużo siarki w połączeniach organicznych. Jednak jak dotąd nie udało się opracować procesu usuwania siarki organicznej z węgla, który byłby jednocześnie ekonomicznie racjonalny [3]. Nieorganiczne ugrupowania siarki w węglach są dobrze poznane. Stopień ich usuwania jest zwykle zadowalający przy zastosowaniu metod fizycznych. Siarka organiczna pozostaje w węglu, a jej usunięcie jest nierzadko kluczowe dla uzyskania węgla nadającego się do procesów technologicznych.

Poznanie organicznych ugrupowań siarki występujących w węglu i identyfikacja indywiduów chemicznych zawierających w swej strukturze atom siarki w dalszym ciągu jest celem wielu prac badawczych. Struktura substancji organicznej węgla jest na tyle złożona, że identyfikacja występujących w niej związków siarki jest w znacznym stopniu utrudniona. Konieczne jest więc poszukiwanie nowych metod wydzielania tych

związków, ich rozdziału oraz analizy. Niemniej istotne jest doskonalenie już istniejących technik analitycznych umożliwiających oznaczanie zarówno grup funkcyjnych siarki występujących węgłach, jak i indywidualów.

To zainspirowało podjęcie badań struktury organicznych ugrupowań siarki w węglu. W prezentowanej pracy doktorskiej przedmiotem badań były węgle o różnym stopniu uwęglenia i otrzymane z nich ekstrakty. W pierwszym etapie badań scharakteryzowano badane próbki według przyjętych standardów, określając także zawartość poszczególnych form siarki w węglach wyjściowych.

W drugim etapie badań wykonano analizę organicznych ugrupowań siarki występujących w badanych węglach i ekstraktach węglowych. Do tego celu zastosowano metodę pirolizy w warunkach redukujących (*AP-TPR*, ang. *atmospheric pressure-temperature programmed reduction*) wykorzystującą fakt, że różne połączenia siarki ulegają uwodornieniu/redukcji do H_2S w różnych temperaturach. Badania metodą klasyczną, tj. z detekcją potencjometryczną jonów S^{2-} , jak i metodą z innymi układami detekcji (MS, GC-MS) wykonano w Limburgs Universitair Centrum w Diepenbeek w Belgii, pod kierunkiem prof. Jana Ypermana.

W ostatnich latach nastąpił dynamiczny rozwój technik analitycznych takich jak chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas (LC-MS) i chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS), które coraz częściej znajdują zastosowanie w badaniach organicznych ugrupowań siarki w węglu. W poniższej pracy ostatnią część badań organicznych związków siarki w węglach stanowiły analizy ekstraktów techniką GC-MS, a także ich frakcji otrzymanych na drodze rozdziału metodą chromatografii cieczowej.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

Poznanie fizycznej i chemicznej budowy węgla, ich genezy, a także opracowanie technologii racjonalnego wykorzystania węgla od lat stanowi obszar zainteresowań chemików, fizyków, geochemików, technologów, czy też biotechnologów.

Badania podstawowe służące lepszemu poznaniu właściwości i struktury węgla mają znaczenie nie tylko poznawcze, ale także użyteczne. Złożony skład i budowa węgla decydują o ich przydatności do różnych procesów technologicznych, zarówno klasycznych takich jak spalanie i koksowanie, jak też nowych, na przykład zgazowanie, uwodornianie i ekstrakcja. Wiedza zdobyta podczas realizacji badań podstawowych niejednokrotnie jest podstawą opracowywania nowych, ekologicznie bezpiecznych metod przetwórstwa węgla.

2.1. BUDOWA ORGANICZNEJ SUBSTANCJI WĘGLOWEJ

Węgiel składa się z trzech podstawowych składników – substancji organicznej, substancji mineralnej i wody. Są one ze sobą powiązane zarówno fizycznie, jak i chemicznie. Rodzaj i ilość poszczególnych składników węgla decyduje o jego właściwościach i przydatności do procesów technologicznych.

Do badań struktury węgla wykorzystuje się większość znanych technik analitycznych zarówno fizycznych, chemicznych, jak i fizykochemicznych. Poszczególne metody badań przedstawiono i szczegółowo opisano w obszernych monografiach dotyczących fizyki, chemii i technologii węgla [4,5].

Metody fizyczne umożliwiają badanie węgla w postaci niezmienionej. Jednocześnie wielkocząsteczkowa budowa i niska symetria szkieletu węglowego utrudniają jego poznanie. Uzyskiwane wyniki badań są niejednokrotnie trudne do interpretacji, choć stanowią źródło cennych informacji na temat budowy węgla, układu atomów i ich uporządkowania. Najistotniejsze z tych metod to: rentgenografia, spektroskopia w podczerwieni i w nadfiolecie oraz spektroskopia rezonansu magnetycznego (^{13}C NMR, ^1H NMR, EPR). Nie mniejsze znaczenie w badaniach węgla mają metody mikroskopowe: mikroskopia optyczna i mikroskopia elektronowa.

Badania prowadzone metodami chemicznymi dostarczają informacji dotyczących budowy układu węglowego. Stosowana jest analiza elementarna oraz oznaczanie grup funkcyjnych tlenu, siarki i azotu. Powszechnie stosuje się także solwolizę, hydrolizę i utlenianie. Są to metody polegające na rozkładzie substancji węglowej, a tym samym nie ma pewności na ile bada się składniki węgla, a na ile produkty jego degradacji.

Metody fizykochemiczne łączące wady i zalety metod fizycznych i chemicznych, opierają się przede wszystkim na procesach depolimeryzacji węgla i obejmują między innymi termograwimetrię, pirolizę i ekstrakcję rozpuszczalnikami.

Najlepsze wyniki badań struktury węgla uzyskuje się dzięki połączeniu metod chemicznych i fizycznych z nowoczesnymi metodami fizykochemicznymi.

2.1.1. Budowa chemiczna

Organiczna substancja węglowa jest zbudowana przede wszystkim z węgla, wodoru, tlenu, azotu, siarki i fosforu. Pozostałe pierwiastki występują w węglach w nieznaczných ilościach, a ich wpływ na właściwości i budowę węgla nie jest jeszcze dobrze poznany.

Tabela 2.1

Sumaryczny przeciętny skład ilościowy różnych typów paliw stałych, według Rogi i innych [6]

Table 2.1

Global average content of elements in different types of solid fuels, according to Roga et al. [6]

Typ paliwa	Węgiel		Wodór		Tlen		Azot		Siarka	
	% mas.	% atom.	% mas.	% atom.	% mas.	% atom.	% mas.	% atom.	% mas.	% atom.
Torf	59,2	38,3	5,4	42,9	32,8	16,6	3,3	1,8	0,3	0,1
Węgiel brunatny	70,3	46,1	5,4	42,1	22,8	11,0	1,0	0,6	0,8	0,2
Węgiel płomienny, typ 31	80,4	54,5	4,7	38,3	13,1	6,2	1,6	0,9	0,3	0,1
Węgiel gazowy, typ 33	84,2	54,1	5,4	40,9	8,3	4,0	1,6	0,9	0,5	0,1
Węgiel ortokoksowy, typ 35	88,5	59,3	4,7	37,3	4,5	2,2	1,9	1,1	0,5	0,1
Węgiel semikoksowy, typ 37	89,9	60,4	4,6	37,0	3,3	1,7	1,5	0,9	0,7	0,2
Antracyt	92,0	69,1	3,2	38,2	2,1	1,2	1,5	1,0	1,3	0,4

Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia paliw zmienia się ich skład chemiczny, co przedstawia *Tabela 2.1*. Zawartość pierwiastka C rośnie systematycznie od około 39 % w torfie do około 69 % atomowych w antracycie. Jednocześnie w zakresie od torfu do antracytu zawartość atomów wodoru stopniowo maleje od około 40 % do około 28 % atomowych. Podobną tendencję obserwuje się w przypadku atomów tlenu, których zawartość zmniejsza się od około 16 % w torfie do około 1 % atomowego w antracycie. Tak regularne zmiany świadczą o ciągłości szeregu paliw naturalnych od torfu do antracytu. Zawartość atomów azotu zmienia się w zakresie 1-1,5 % atomowych. Natomiast zawartość atomów siarki zależy od złoża, choć przyjmuje się, że wynosi 0,16 % atomowych [5].

Szkielet węglowy jest podstawowym elementem struktury chemicznej węgla, a pozostałe atomy lub ich grupy są jego wypełnieniem. Tworzą one mostki,

rozgałęzienia, a ich liczba i układ zależą od szkieletu węglowego, w którym się mieszczą [6]. Szkielet ten stanowią układy karbo- i heterocykliczne, których stopień skondensowania i rozgałęzienia zależy od stopnia uwęglenia węgla. Mogą one być ze sobą połączone węglowodorowymi ugrupowaniami bocznymi zarówno alifatycznymi, jak i alicyklicznymi [5]. Ugrupowania te mogą zawierać w swej strukturze także atomy tlenu, azotu i siarki. Stwierdzono, że wraz ze stopniem uwęglenia zwiększa się stopień skondensowania i stosunek węgla aromatycznego do niearomatycznego. Wzrasta też współczynnik aromatyczności (f_{ar}) układów od 0,64 dla węgli brunatnych do 0,87 dla antracytów. Jednocześnie wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka C maleje udział łańcuchów bocznych i połączeń mostkowych w strukturze węgla. Obserwuje się też charakterystyczne zmiany zawartości grup metylowych i metylenowych w węglu. Wzrost stopnia uwęglenia powoduje obniżenie ilości tych grup, a największy spadek ich zawartości następuje po przekroczeniu 86 % zawartości pierwiastka C w węglu [7].

Tlen występuje w węglu w postaci ugrupowań reaktywnych: metoksyłowych ($-\text{OCH}_3$), karboksylowych ($-\text{COOH}$), hydroksylowych ($-\text{OH}$) i karbonylowych ($-\text{C}=\text{O}$), a także w postaci ugrupowań niereaktywnych: eterowych ($-\text{O}-$) i heterocyklicznych [5,8]. Ugrupowania reaktywne występują przede wszystkim w węglach niskouwęglonych, a ich zawartość może dochodzić do 70 % tlenu całkowitego. Udział tlenu związanego w grupach reaktywnych wyraźnie maleje w szeregu od węgli brunatnych do antracytów. Grupy metoksyłowe występują w głównie w torfach i węglach brunatnych, a w węglach kamiennych jeśli są, to w ilościach nie dających się oznaczyć. Grupy karboksylowe występują w znacznych ilościach w węglach brunatnych (do 9 % mas.), a ich zawartość nie przekracza 1,5 % mas. w niskouwęglonych węglach płomiennych. Węgłe kamienne o zawartości pierwiastka C powyżej 83 % nie zawierają już grup $-\text{COOH}$. Grupy te mogą występować w postaci wolnej lub związanej z kationami wapnia i sodu. Grupy hydroksylowe występują zarówno w węglach brunatnych, w ilościach od 2 do 8 % mas., jak i w węglach kamiennych. Z węgli kamiennych największą zawartość grup hydroksylowych wykazują niskouwęglone węgle płomienne. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia węgli zawartość grup $-\text{OH}$ maleje, nie przekraczając 1 % mas. w węglach ortokoksowych. Węgłe chude i antracyty zawierają jedynie śladowe ilości grup hydroksylowych. Grupy karbonyłowe występują w węglach całej skali uwęglenia, w węglach brunatnych w granicach od 1 do 3 % mas., a w węglach kamiennych zwykle w ilościach poniżej 2 % mas. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zawartość tych grup spada do około 1 % w węglach średniouwęglonych i poniżej 0,4 % mas. w antracytach.

Udział niereaktywnych połączeń tlenu zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia. W węglach wysokouwęglonych niemalże cały tlen występuje w postaci ugrupowań niereaktywnych.

Azot w węglu jest związany tylko w połączeniach organicznych, a jego zawartość w węglach wynosi 0,6-2,8 % mas. Wyróżnia się azot białkowy i azot niebiałkowy – heterocykliczny lub w wiązaniach mostkowych [6]. Połączenia białkowe, które można wyekstrahować kwasami mineralnymi, występują głównie w torfach i węglach brunatnych, a w węglach kamiennych są obecne w ilościach śladowych. Heterocykliczne połączenia azotu występują w postaci pięcioczłonowych pierścieni pirolowych, a w mniejszych ilościach w postaci sześcioczłonowych pierścieni pirydynowych. Ugrupowania niebiałkowe stanowią cały azot obecny w węglach średnio- i wysokouwęglonych [5].

2.1.2. Modele budowy węgla

Jak dotąd brak jest jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, jaka jest budowa podstawowej jednostki struktury węgla. Węgiel w zależności od stosowanej metody badawczej lub procesu przeróbki wykazuje różnorodne cechy. Złożona struktura węgla, jego niejednorodny charakter, zmieniający się w czasie uwęglenia skład chemiczny i różnorodne pochodzenie węgli utrudniają odpowiedź na to pytanie. Uzyskiwane od lat wyniki zdają się sugerować, że określenie budowy organicznej substancji węglowej w ogóle nie jest możliwe. Nie zmienia to faktu, że na podstawie wyników analiz chemicznych i instrumentalnych powstało wiele teorii i modeli opisujących podstawową jednostkę strukturalną węgla, w których jest rozpatrywany jako skała pochodzenia organicznego, układ fizyczny lub układ chemiczny [5].

Modele budowy węgla zostały szczegółowo opisane w monografiach dotyczących chemii i fizyki węgla [4,5]. W niniejszej pracy przedstawiono jedynie wybrane modele opisujące podstawową jednostkę strukturalną węgla.

Fizyczne modele budowy węgla

Węgiel jako układ uporządkowany. Na podstawie rentgenograficznych badań struktury węgli o różnym stopniu uwęglenia stwierdzono, że są to układy dwuwymiarowo uporządkowane. Dopiero wysokouwęglone antracyty i metaantracyty posiadają ukośne płaszczyzny sieciowe, które odpowiadają przestrzennemu uporządkowaniu struktury [9].

Riley i inni [4] przedstawili lamelarno-turbostatyczny model budowy węgla, według którego podstawową jednostką strukturalną są poliskondensowane lamele aromatyczne. Niektóre lamele wykazują równoległą orientację, a układając się w grupy tworzą tzw. krystality. Stopień uporządkowania lamel i ich rozmiary rosną wraz ze stopniem uwęglenia.

Dalsze, szczegółowe badania rentgenograficzne prowadził Hirsch wraz ze współpracownikami [5,10]. Zaproponował fizyczne modele budowy węgla, wyróżniając trzy typy struktur w zależności od stopnia uwęglenia. Są to:

- *Struktura otwarta* – charakterystyczna dla węgli niskouwęglonych (do 85 % pierwiastka C), w których 75 % pierwiastka C występuje w postaci skondensowanych lamel aromatycznych, a pozostałe atomy węgla i innych pierwiastków są umieszczone w formie nieuporządkowanej w narożach lamel. Lamele połączone wiązaniami chemicznymi są mniej lub bardziej zorientowane we wszystkich kierunkach, tworząc układ bardzo porowaty.
- *Struktura typu cieczy* – charakterystyczna dla węgli bitumicznych, zawierających od 85 % do 91 % pierwiastka C. Lamele aromatyczne wykazują pewne zorientowanie w wyniku tworzenia się krystalitów, zawierających dwie lub więcej warstw równoległych. Liczba wiązań poprzecznych maleje, a porowatość osiąga minimum.
- *Struktura antracytowa* – typowa dla węgli zawierających powyżej 91 % pierwiastka C. Następuje wyraźny wzrost średnic warstw, a lamele ulegają uprzywilejowanej orientacji równoległej do płaszczyzny uławicenia. Stopniowo zanikają sieciujące wiązania poprzeczne, a duży rozrzut średnic warstw i niejednorodność podstawowych elementów powodują tworzenie się porów.

Węgiel jako układ koloidalny. Stwierdzono, że węgle kamienne wykazują właściwości typowe dla układów koloidalnych [5]. Przemawiają za tym ich:

- rozwinięta powierzchnia wewnętrzna;
- zdolność do pęcznienia i przechodzenia w żol pod wpływem rozpuszczalnika;
- zdolność przechodzenia w stan plastyczny;
- uleganie deformacji plastycznej pod wpływem sił działających stycznie do powierzchni.

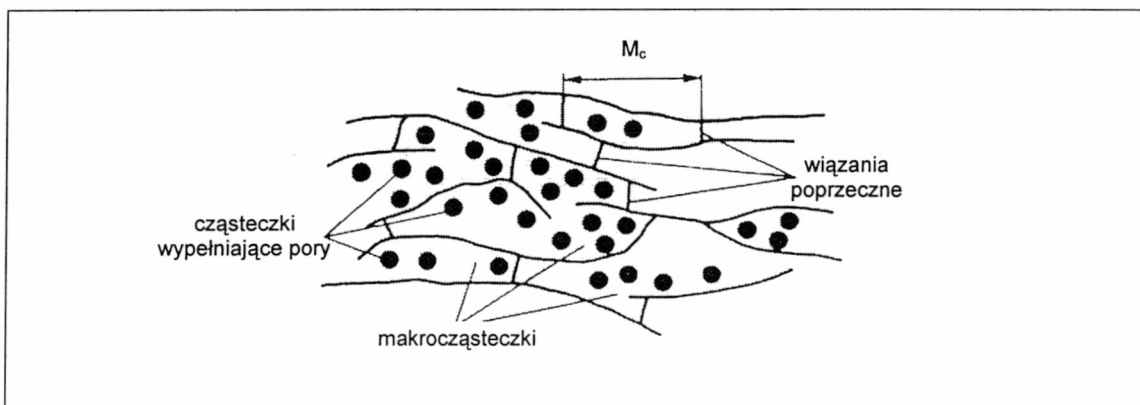
Ogólnie przyjmuje się, że węgle są wielofazowymi, mikroheterogenicznymi, stałymi roztworami koloidalnymi typu organożeli [11,12].

Kreulen, na podstawie badań ekstraktów węglowych, zaproponował teorię micelarnej budowy węgla kamiennych [4]. Potraktował on węgiel jako wysokocząsteczkowy koloid złożony z micel otoczonych oleofilnymi warstewkami

ochronnymi, składającymi się z bituminów i ośrodka dyspergującego. Inne teorie dotyczące koloidalnej budowy węgla przedstawili m.in. Bangham, Lahiri, Hirst [4,5].

Węgiel jako polimer. Z badań fizykochemicznych węgla i produktów jego rozkładu wynika, że organiczna substancja węglowa jest mieszaniną submikroporowatych i heterogenicznych polimerów [5].

Larsen [13], traktując węgiel jako polimer, zaproponował model budowy węgla, w którym wyróżnił dwa podstawowe elementy: makrocząsteczkową sieć z wiązaniami poprzecznymi oraz cząsteczki wypełniające pory tej sieci, *Rysunek 2.1*.

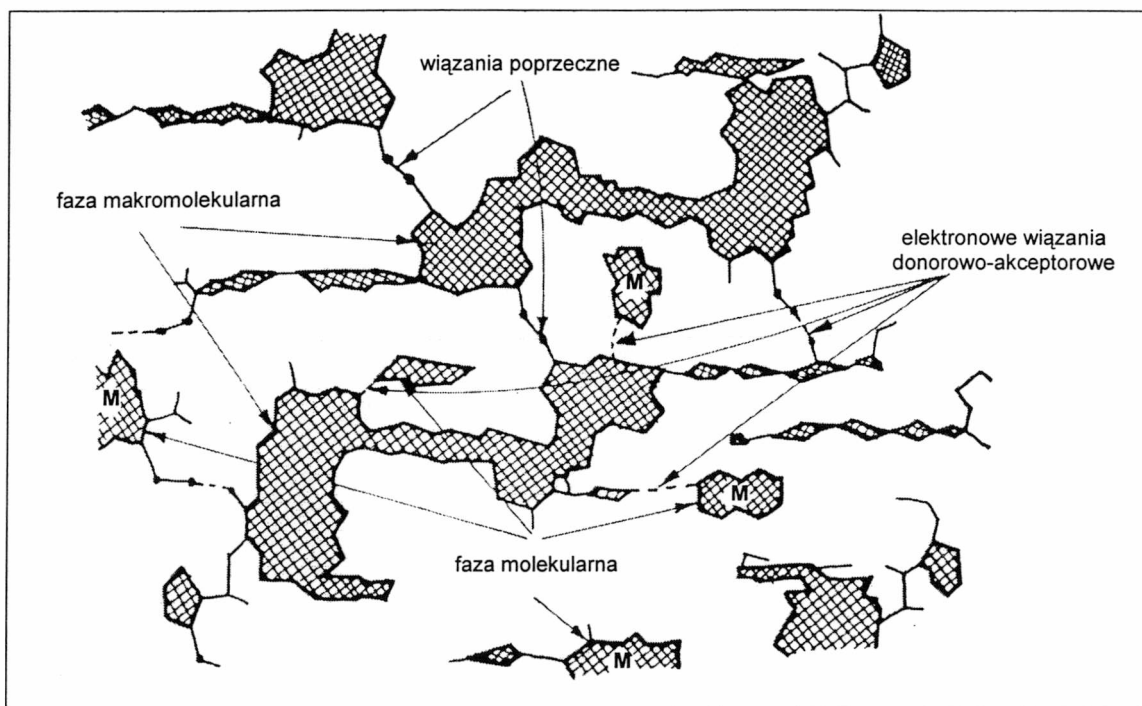


Rysunek 2.1
Model struktury węgla według Larsena [13]

Figure 2.1
Model of coal structure, according to Larsen [13]

Na podstawie modelu budowy węgla przedstawionego przez Larsena oraz na podstawie badań nad zachowawczą ekstrakcją węgla rozpuszczalnikami organicznymi, Marzec [14] zaproponowała dwufazowy model struktury węgla, *Rysunek 2.2*. W tym modelu trójwymiarowe makrocząsteczkowe usieciowane kopolimery są połączone wiązaniami poprzecznymi, a faza molekularna jest uwięziona w porach sieci makrocząsteczkowej. Marzec bazując na wynikach swoich badań wykazała, że część fazy molekularnej może być wyekstrahowana za pomocą odpowiednich rozpuszczalników, a część pozostaje uwięziona w porach ze względu na zbyt małe wymiary porów i obecność wiązań poprzecznych.

Badania prowadzone przez innych badaczy, m.in. Kasatoczkina, van Krevelena, Shinna i Brennera potwierdziły makromolekularną budowę organicznej substancji węglowej [5]. Traktowanie węgla jako polimeru pozwala wyjaśnić zjawisko pęcznienia i ograniczonej rozpuszczalności węgla. Przyjęto też fakt obecności *fazy mobilnej* w węglach.

**Rysunek 2.2**

Model struktury węgla według Marzec [14]

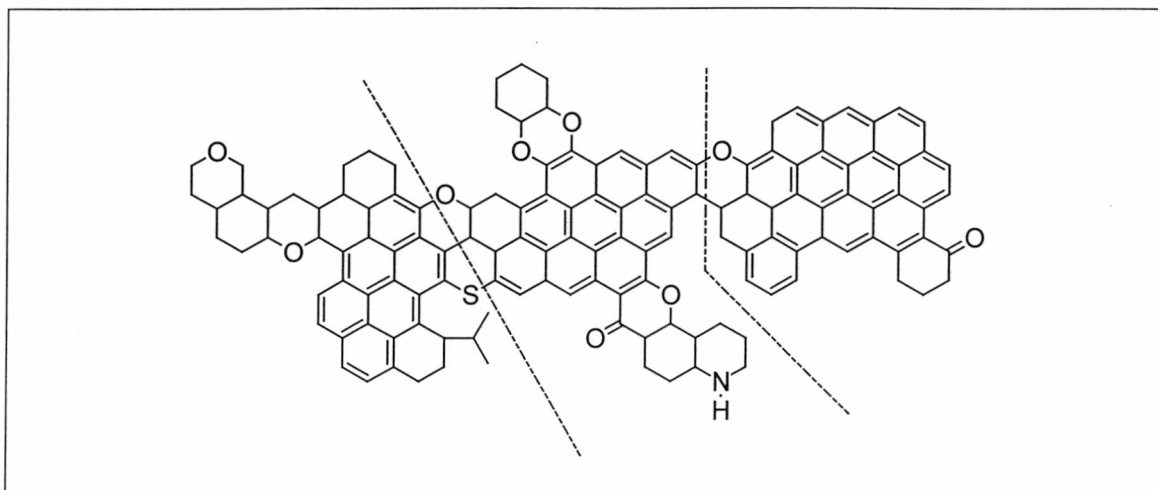
Figure 2.2

Model of coal structure, according to Marzec [14]

Chemiczne modele budowy węgla

Fizyczne modele budowy umożliwiają poznanie wielu właściwości węgla, wyjaśniają ich zachowanie się w różnych procesach. Jednakże nie określają jakie jest rozmieszczenie atomów w podstawowej jednostce strukturalnej węgla. Nie precyzują też rodzaju i charakteru wiązań pomiędzy tymi atomami. Pierwsze próby ustalenia chemicznej budowy organicznej substancji węglowej podjęto pod koniec XIX wieku [5]. Od tego czasu powstało wiele chemicznych modeli budowy węgla, które często bardzo różniły się od siebie.

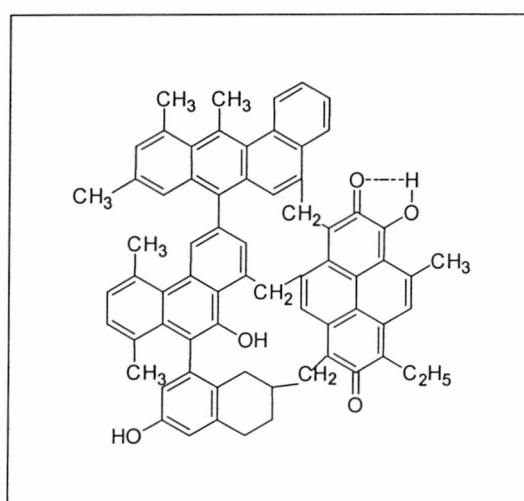
W latach pięćdziesiątych ubiegłego wieku van Krevelen [4] zaproponował model struktury węgla zakładając istnienie rdzeni aromatycznych połączonych ze sobą strukturami mostkowymi, *Rysunek 2.3*.

**Rysunek 2.3**

Model struktury węgla według van Krevelena [4]

Figure 2.3*Model of coal structure, according to van Krevelen [4]*

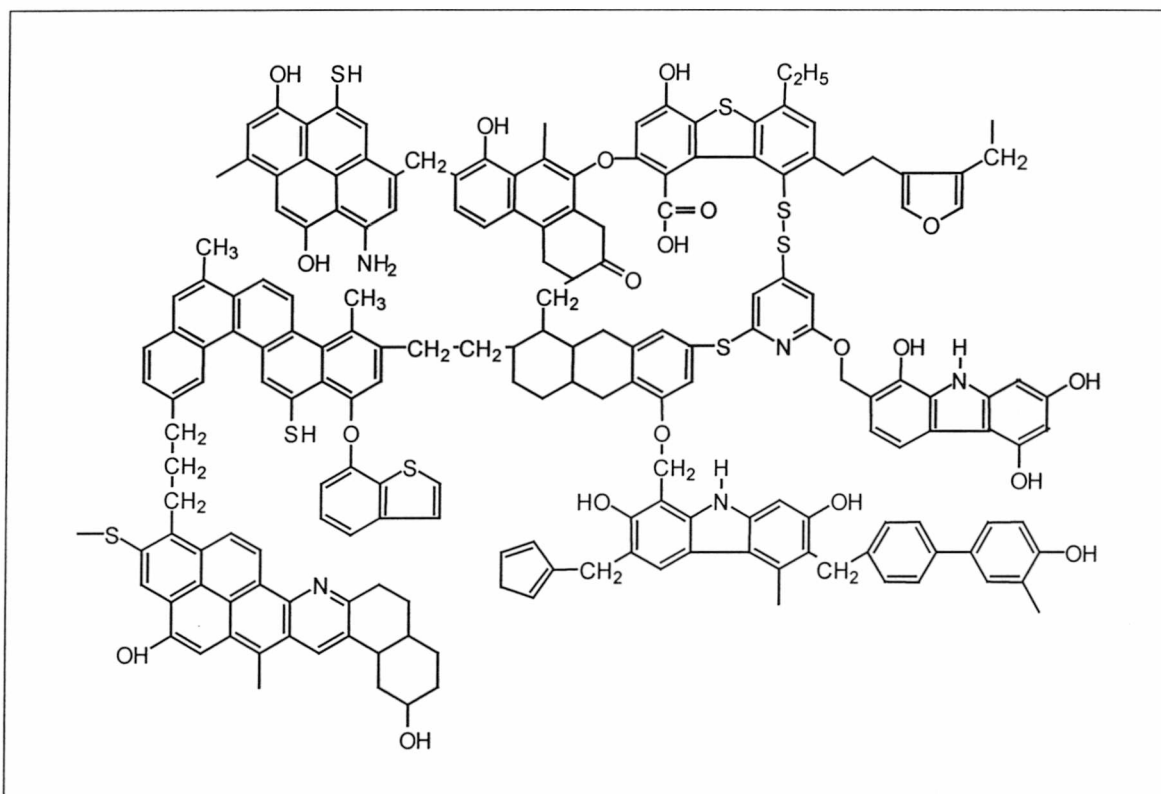
Dryden [4] na podstawie analizy elementarnej, oznaczeń grup funkcyjnych węgla i wodoru oraz widm w podczerwieni zaproponował model budowy węgla, w którym podstawowa jednostka strukturalna węgla jest zbudowana z co najwyżej 10 rdzeni aromatycznych, połączonych ze sobą wiązaniami węgiel-węgiel, mostkami tlenowymi lub też mostkami metylenowymi. Opisywany model zakłada ponadto, że dla wszystkich węgli podstawowe cechy rdzeni są jednakowe, a różne są tylko ich rozmiary i masy cząsteczkowe. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglania, rośnie liczba pierścieni w rdzeniach aromatycznych. Model struktury węgla zaproponowany przez Drydena przedstawiono na *Rysunku 2.4*.

**Rysunek 2.4**

Model struktury węgla, według Drydena [4]

Figure 2.4*Model of coal structure, according to Dryden [4]*

Z kolei według Wisera [4] podstawowe jednostki struktury węgla są silnie podstawione układami aromatycznymi o niedużym stopniu kondensacji. Układy te są połączone wiązaniami C-C lub za pośrednictwem heteroatomów tlenu i siarki. Monomery jednostek strukturalnych są zbudowane z 1-7 pierścieniowych układów aromatycznych kata- i periskondensowanych. Model struktury według Wisera przedstawiono na Rysunku 2.5.



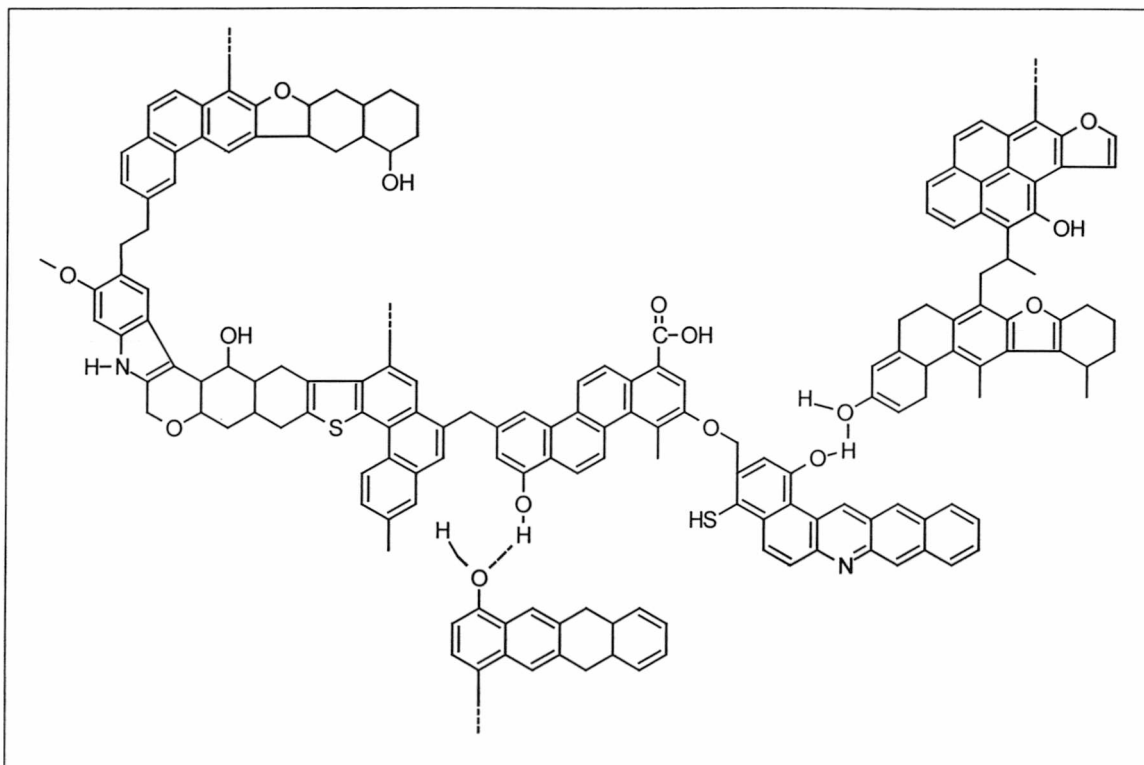
Rysunek 2.5

Model struktury węgla według Wisera [4]

Figure 2.5

Model of coal structure, according to Wiser [4]

Solomon [10] uważa, że jednostka strukturalna węgla niskouwęglonego zawiera tylko jedną grupę karboksylową, a większość tlenu jest związana w postaci grup hydroksylowych lub eterowych, łączących aromatyczne węgle. Azot w przedstawionym modelu wbudowany jest w pierścienie aromatyczne, a siarka występuje zarówno w pierścieniach aromatycznych, jak i w postaci bocznych grup -SH. Podstawowymi związkami budującymi jednostkę strukturalną węgla są fenantren, chryzen i piren, Rysunek 2.6.

**Rysunek 2.6**

Model struktury węgla według Solomona [10]

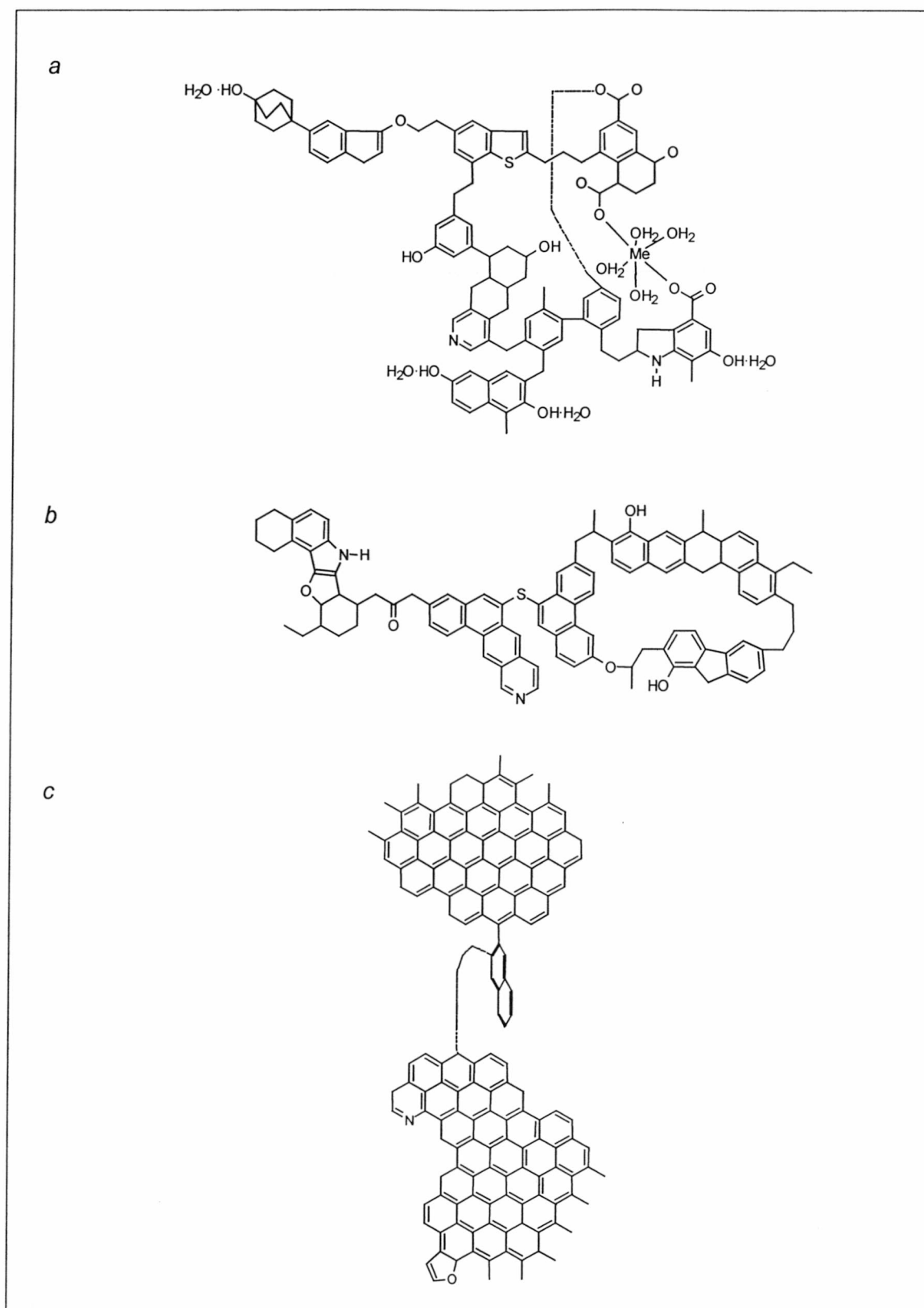
Figure 2.6

Model of coal structure, according to Solomon [10]

Spiro [15] na podstawie modeli struktury węgla zaproponowanych przez Givena, Wisera, Solomona i Heredy'ego skonstruował przestrzenne modele struktury węgla. Okazało się, że tylko model zaproponowany przez Solomona można zbudować bez jakichkolwiek zmian. W kolejnej pracy Spiro i Kosky [16] na podstawie dostępnych parametrów fizycznych i chemicznych, skonstruowali statystyczne modele struktury węgla o różnym stopniu uwęglenia. Chemiczne obrazy tych modeli przedstawiono na *Rysunku 2.7*.

Badania nad chemiczną strukturą węgla prowadzili także m.in. Kasatoczkin, Given, Mazmudar, van Krevelen, Shinn, Heredy i Wender [4,5,17].

Pomimo wzięcia pod uwagę możliwie wielu danych o właściwościach i strukturze węgla, zaproponowane dotychczas modele jego budowy obrazują jedynie hipotetyczną jednostkę strukturalną organicznej substancji węglowej. Niemniej jednak modele te niejednokrotnie umożliwiają wyjaśnienie zachowania się węgla w różnych procesach.

**Rysunek 2.7**

Model struktury węgla według Spiro i Kosky [16]. a, węgiel niskowęglony; b, węgiel średniowęglony; c, węgiel wysokowęglony

Figure 2.7

Model of coal structure, according to Spiro and Kosky [16]. a, low rank coal; b, medium rank coal; c, high rank coal

2.2. ZWIĄZKI SIARKI W WĘGLU

Siarkę określa się jako jedno z podstawowych zanieczyszczeń węgla, co właściwie jest uzasadnione z punktu widzenia zastosowań węgla w procesach przemysłowych. Jej obecność bowiem wpływa niekorzystnie na przebieg większości procesów technologicznych. Od ilości i rodzaju siarki zależy jej zawartość w produktach otrzymanych w procesach przeróbki węgla. Wyjątkiem jest proces upłynniania węgla, w którym piryt jest katalizatorem uwodornienia [18,19].

Zawartość siarki waha się w granicach 0,4-5,0 % mas., choć spotyka się pokłady węgla o znacznie wyższej zawartości siarki całkowitej, nawet ponad 10 % mas., na przykład węgiel kamienny z Zagłębia Raśa i węgiel brunatny Mequinenza.

W węglu wyróżnia się następujące formy siarki:

- siarkę piritową;
- siarkę siarczanową;
- siarkę elementarną;
- siarkę organiczną.

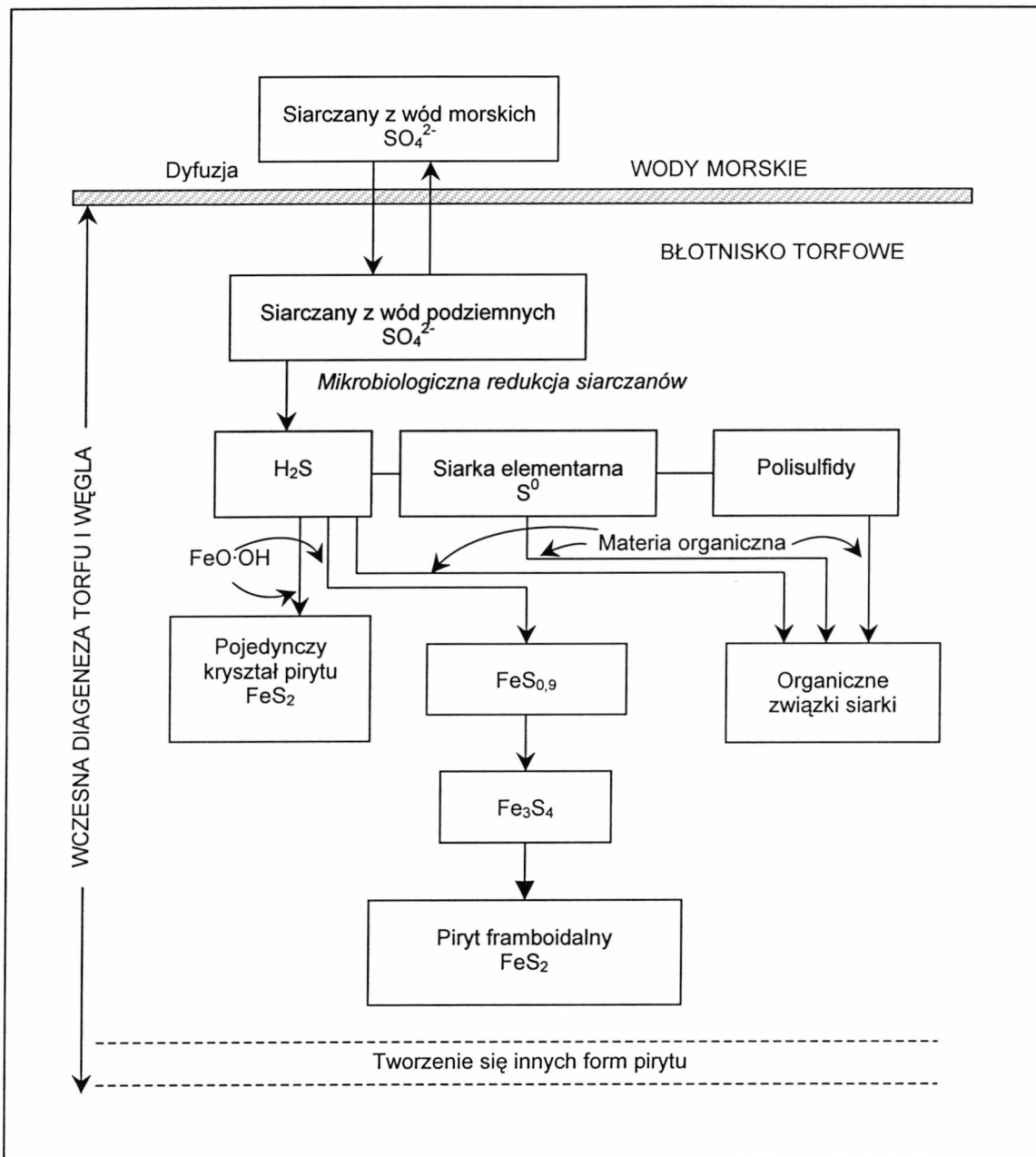
Zazwyczaj siarka piritowa i siarka organiczna stanowią zasadniczą część siarki całkowitej w węglu, a siarczany i siarka elementarna występują w bardzo małych ilościach.

2.2.1. Powstawanie związków siarki w węglu

Badania procesów tworzenia się związków siarki w węglu wykazały, że zawartość siarki ustala się na etapie błotniska torfowego i nie ulega istotnym zmianom w dalszych etapach tworzenia się złoża węglowego [5,20]. Można zatem stwierdzić, że siarka w węglu jest w większości pochodzenia syngenetycznego. W następnych etapach powstawania złoża węglowego, jedynie siarka piritowa może wytrącać się w szczelinach i pęknięciach powstałych wskutek zmian tektonicznych oraz odwodnienia i zagęszczenia się depozytu.

Uważa się [20,21], że geochemia siarki w węglu jest związana głównie z procesami zachodzącymi w błotniku torfowym i warunkami geochemicznymi panującymi w czasie diagenety. Węgla o wysokiej zawartości siarki powstawały w basenach morskich, bogatych w siarczany, a węgle o niskiej zawartości siarki powstawały w basenach słodkowodnych. Siarka piritowa powstała w wyniku procesów redukcyjnych zachodzących z udziałem mikroorganizmów. Pierwotna siarka organiczna pochodzi z biomasy ulegającej przemianom termicznemu, chemicznemu i biochemicznemu. Organiczne związki siarki powstały także w wyniku reakcji

siarkowodoru, siarki elementarnej i polisulfidów z materia organiczną we wczesnej fazie procesu uwęglania, tworząc tak zwaną wtórną siarkę organiczną. Na Rysunku 2.8 przedstawiono ogólny schemat przemian siarki w procesach tworzenia się węgla.



Rysunek 2.8

Schemat głównych przemian siarki w procesie wczesnej diagenety węgla [21]

Figure 2.8

A schematic diagram of the major pathways of sedimentary sulphur transformations during early diagenesis of peat and coal [21]

2.2.2. Nieorganiczne związki siarki w węglu

Siarka w połączeniach nieorganicznych w węglu jest dobrze poznana. Co więcej, usuwanie siarki nieorganicznej z węgla nie stanowi poważnego problemu. Na drodze procesów fizycznych, takich jak wzbogacanie grawitacyjne, czy flotacja można usunąć nawet do 90 % siarki nieorganicznej.

Siarka piritowa

Disiarczek żelaza (II), FeS_2 , będący podstawowym źródłem siarki nieorganicznej w węglu, występuje w postaci dwóch form krystalicznych: pirytu o sieci regularnej i markazytu o sieci rombowej. Ich właściwości fizyczne i reaktywność chemiczna są podobne. Obydwa minerały tworzą dobrze wykształcone żółte kryształy o metalicznym połysku. Siarka występuje w nich na stopniu utlenienia -1 , a w sieci przestrzennej tworzy jony S_2^{2-} [22]. Piryty jest formą dominującą i z tego względu oba disiarczki żelaza są zazwyczaj rozpatrywane razem.

Żelazo w siarczku bywa zastępowane przez inne metale, na przykład ołów – PbS (galena), rtęć – HgS (cynober), cynk – ZnS (sfaleryt), miedź CuS (kowelin), a atom siarki – przez arsen, na przykład FeAsS (arsenopiryty). Szczegółowe zestawienie minerałów siarczkowych zidentyfikowanych w węglu przedstawił w swojej pracy Casagrande [20].

Spotyka się też siarczek żelaza (II), FeS , który jest paramagnetykiem. Ma on zwykle niedomiar żelaza, a w przypadku większych odstępstw od składu stechiometrycznego nabiera właściwości ferromagnetycznych. Taki ferromagnetyk występuje w przyrodzie jako piryty magnetyczny, czyli pirotyt [22]. Maksimum podatności magnetycznej osiąga pirotyt o wzorze $\text{FeS}_{1,12}$ [23].

Zaobserwowano, że w większości przypadków stosunek siarki piritowej do siarki organicznej rośnie wraz ze wzrostem zawartości siarki całkowitej w węglach [23]. Podobną zależność stwierdzono w węglach wraz ze zwiększaniem się głębokości zalegania pokładu [20]. Nie stwierdzono jednak wpływu stopnia uwęglenia na zawartość piritu w węglu.

Badania piritu za pomocą mikroskopii optycznej i skaningowej mikroskopii elektronowej, biorąc pod uwagę jego pochodzenie oraz cechy morfologiczne, takie jak kształt, wielkość i rozproszenie ziaren, umożliwiły podział piritu na kilka klas [24]:

- piryty framboidalne (fr. *frambois* = malina);
- piryty euhedralne, o wyraźnie zarysowanym kształcie;
- piryty dendrytyczne, o silnie rozgałęzionych ziarnach;
- piryty w postaci płytek i soczewek;

- piryt submikronowy;
- piryt wypełniający szczeliny, przełomy i pęknięcia;
- piryt o kształcie nieregularnym.

Reaktywność pirytu w procesach termicznych. Dysocjacja pirytu w strumieniu gazu obojętnego, przebiegająca według reakcji (2.1), rozpoczyna się w temperaturze około 200 °C, a w układzie zamkniętym w temperaturze 350 °C [23]. Pod wpływem temperatury piryt dysocjuje do różnych form siarczku żelaza o ogólnym wzorze FeS_{1+x} , gdzie $0 \leq x < 1$. W następnym etapie następuje przemiana do siarczku żelaza FeS – troilitu, który jest najtrwalszą formą siarczku żelaza w warunkach wysokotemperaturowej karbonizacji [23].



Na stopień konwersji pirytu do FeS wpływają zarówno temperatura, ciśnienie, jak i środowisko gazowe.

Jednocześnie powstaje siarka elementarna, która może ulegać polimeryzacji, a także reagować z substancją organiczną węglą, tworząc wiązania węgiel-siarka [25].

Piryt z czystym wodorem zaczyna reagować w temperaturze około 450 °C, a w temperaturze powyżej 500 °C ulega całkowitej przemianie w FeS i siarkowodór [23,26], według reakcji (2.2):

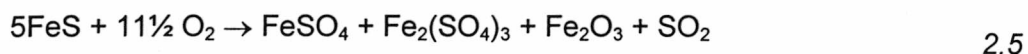
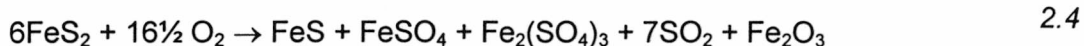


W temperaturze powyżej 900 °C następuje redukcja troilitu do żelaza, według reakcji (2.3):



Obecność grafitu katalizuje tę reakcję, obniżając temperaturę całkowitej redukcji pirytu do żelaza do około 800 °C.

W atmosferze tlenu w temperaturach 350-400 °C piryt utlenia się do mieszaniny siarczanów i tlenków [25]:



Powyżej 620 °C powstały siarczan żelaza (III) ulega rozkładowi do tlenku żelaza i trójtlenku siarki, według reakcji (2.6):



W temperaturach powyżej 1000 °C piryt i troilit w obecności węgla ulegają redukcji do żelaza metalicznego [25]:



Podczas karbonizacji piryt zawarty w węglu zaczyna rozkładać się w temperaturach 300-360 °C [27,28,29], według reakcji (2.7). W temperaturze 450 °C tworzy się pirotyn (Fe_7S_8), który w zakresie temperatur 550-700 °C ulega konwersji do troilitu, FeS. W temperaturze około 700 °C konwersja ta jest prawie całkowita.

Siarka siarczanowa

Siarka siarczanowa występuje w węglach głównie w postaci gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i siarczanów żelaza (II) i (III), przy czym te ostatnie powstają zazwyczaj w wyniku utleniania pirytu w czasie wietrzenia węgla. W węglach stwierdzono także obecność innych siarczanów, na przykład jarozytu ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alunitu ($\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), mirabilitu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), które zostały opisane w pracy Casagrande [20]. Niska zawartość siarczanów w węglach, która rzadko przekracza 0,2 % mas., a dodatkowo ich dobra rozpuszczalność w wodzie sprawiają, że w czasie procesów odsiarczania węgla nie ma problemów z ich usuwaniem.

Reaktywność siarczanów żelaza i wapnia w procesach termicznych. Czysty siarczan żelaza (II) dysocjuje w zakresie temperatur 450-480 °C, według reakcji (2.9) [26]:



Stopień jego przemiany zwiększa się w procesie koksowania węgla. Tworzące się tlenki siarki przechodzą przez warstwę ogrzanego węgla, półkoku i koksu reagując z aktywnym wodorem, powstającym w czasie termicznego rozkładu substancji węglowej [30]:



Nadmiar siarkowodoru prowadzi do reakcji:



Siarka elementarna powstająca w powyższej reakcji może reagować z substancją organiczną węgla, tworząc połączenia węgiel-siarka.

Siarczan wapnia jest znacznie odporniejszy na działanie temperatury od siarczanu żelaza. Jego dysocjacja zaczyna się w temperaturach powyżej 1000 °C.

Wyniki badań nad lotnością i zachowaniem się siarczanów obecnych w węglach podczas procesów wysokotemperaturowych wskazują na to, że część siarki pochodzącej z siarczanów ulatnia się w postaci H_2S , część może być wbudowana w substancję organiczną węgla, a część może pozostać w koksie w formie siarczków odpowiednich metali [30,31].

Siarka elementarna

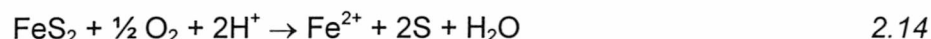
Siarka elementarna rzadko występuje w węglach, a jej zawartość zwykle nie przekracza 0,2 % mas. Przez szereg lat obecność siarki elementarnej i jej brak w węglach była przedmiotem dyskusji. Jako pierwszy na obecność siarki elementarnej w węglu zwrócił uwagę Yurovskii [5], który w swej pracy postulował powstawanie siarki elementarnej i pirytu w czasie akumulacji materiału węglotwórczego. Według jego teorii

w niektórych przypadkach błotniska torfowe były zalewane raz wodami morskimi, raz wodami słodkimi. Pierwsze były źródłem siarczanów, a drugie – źródłem żelaza. Według Yurovskiego prawdopodobne było tworzenie się w kolejnym etapie siarczanu żelaza, który w procesie redukcji z udziałem bakterii siarczanowo-redukcyjnych ulegał konwersji do pirytu i siarki elementarnej. Opisuje to poniższa reakcja:



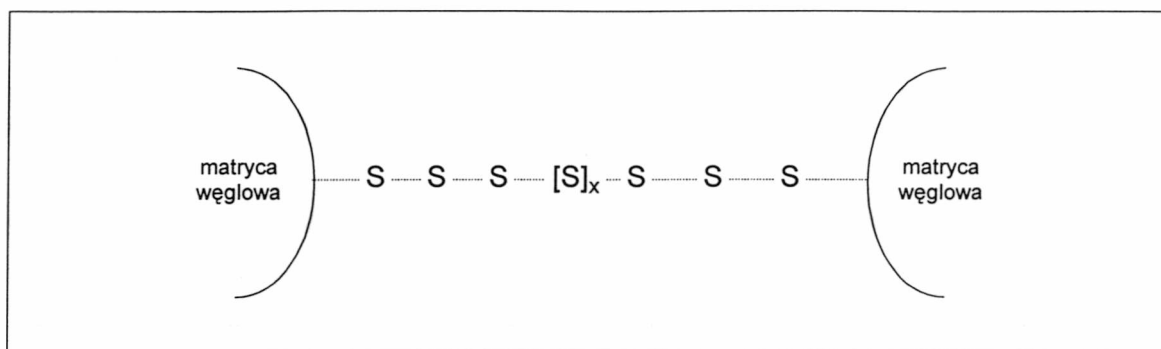
Początkowo teoria ta budziła pewne kontrowersje, choć doniesienia kolejnych badaczy o obecności siarki elementarnej w badanych węglach [32,33] zdawały się potwierdzać jej słuszność.

Przeważa jednak pogląd [34,35], że siarka elementarna jest produktem utleniania pirytu w warunkach naturalnych, reakcje (2.14-2.16), lub utleniania pirytu z udziałem mikroorganizmów, na przykład *Thiobacillus ferrooxidans*.



Stwierdzono bowiem, że węgle rygorystycznie chronione przed dostępem powietrza nie zawierały siarki elementarnej [35]. Zauważono jednocześnie, że tworzą się pewne ilości siarki elementarnej (do 5 % siarki całkowitej) wskutek przechowywania tych węgli na powietrzu.

Narayan i inni [36] zasugerowali z kolei istnienie w węglu kompleksu: węgiel-polisulfid, *Rysunek 2.9*. Uważają oni, że w niektórych węglach kompleks ten mógłby stanowić nawet do 50 % siarki uznanej za organiczną. Co więcej w sprzyjającym środowisku chemiczno-biologicznym mógłby być prekursorem siarki elementarnej w węglu.

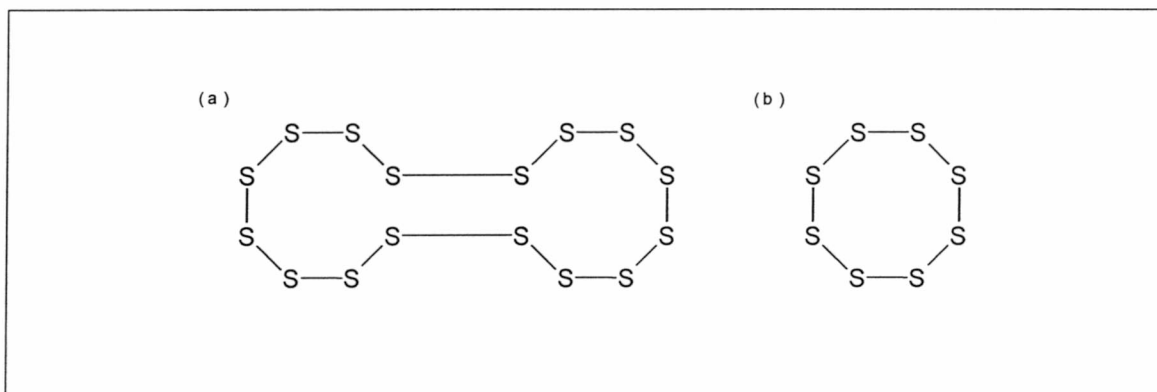
**Rysunek 2.9**

Model kompleksu: węgiel-polisulfid, według Narayana i współpracowników [36]

Figure 2.9

Conceptual coal-polysulphide complex, according to Narayan et al. [36]

Taka uwolniona siarka, rozproszona w organicznej substancji węglowej, miałaby postać amorficzną, *Rysunek 2.10a*, a więc nie byłaby wykrywana metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Siarka amorficzna nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, a w temperaturze pokojowej bardzo powoli ulega przemianie w siarkę krystaliczną, *Rysunek 2.10b*. Jej gwałtowna przemiana w formę krystaliczną zachodzi wtedy, gdy temperatura osiągnie 100 °C. Fakty te mogą tłumaczyć dlaczego niektórzy badacze nie obserwowali siarki elementarnej w węglach, w których inni ją znajdowali stosując inne techniki analityczne.

**Rysunek 2.10**

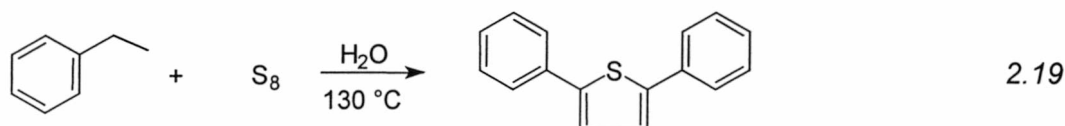
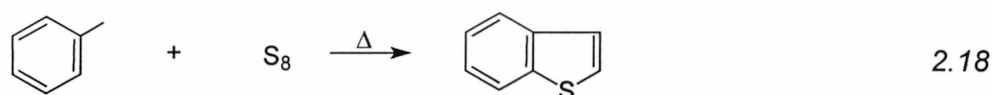
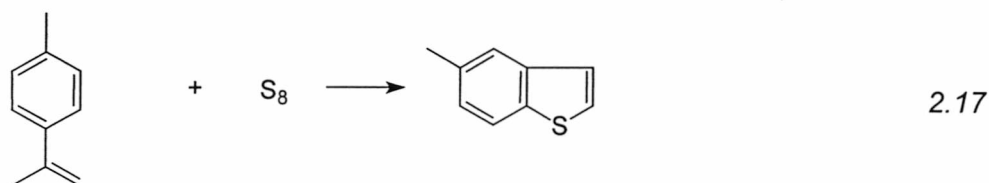
Struktura siarki amorficznej (a) i siarki krystalicznej (b)

Figure 2.10

Structure of amorphous sulphur (a) and crystalline sulfur (b)

Niezależnie od teorii dotyczących siarki elementarnej w węglach można stwierdzić, że jej obecność nie pozostaje bez wpływu na występowanie organicznych związków siarki w węglu. Na uwagę zasługuje praca White'a i Lee [32], którzy podkreślili geochemiczne znaczenie siarki elementarnej w węglu. Stwierdzili, że obecność wielu organicznych związków siarki zidentyfikowanych w węglu może być wynikiem przemian z udziałem siarki elementarnej. Reakcje siarki elementarnej

z węglowodorami aromatycznymi są dość dobrze poznane [37,38], a co więcej geochemicznie prawdopodobne. Przykłady takich reakcji przedstawiono poniżej [32,39]:

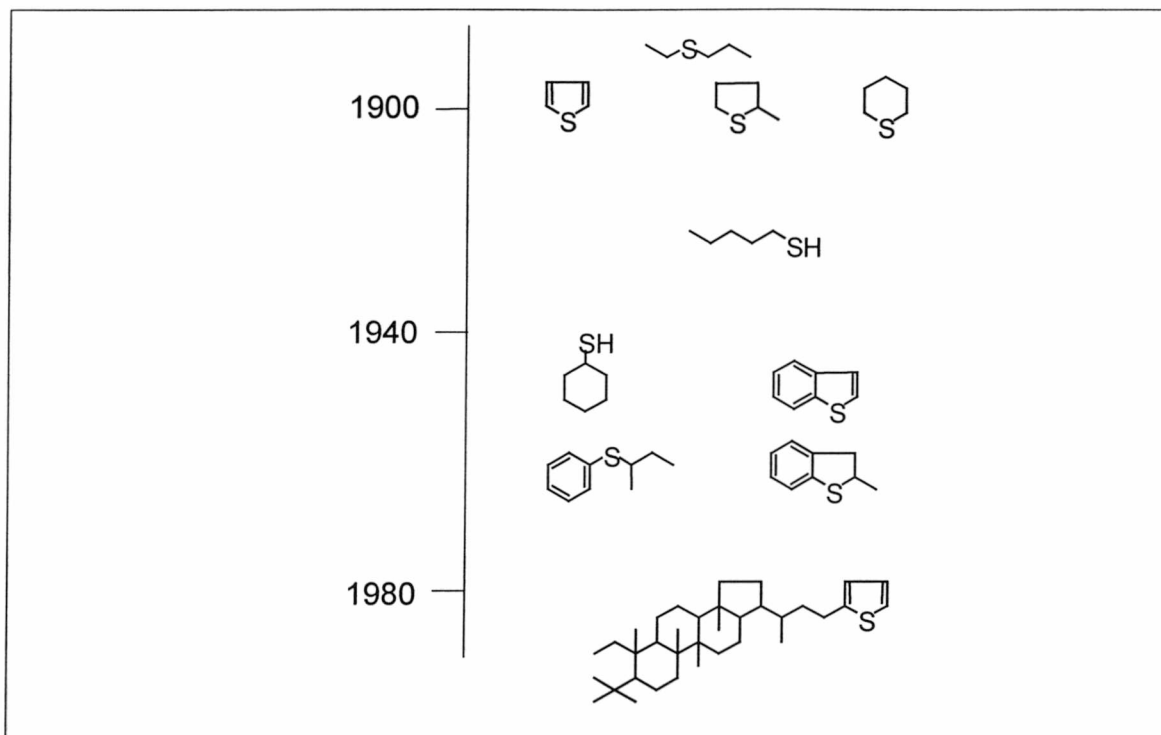


Siarka elementarna reaguje z alkoholem metylowym w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej, co prowadzi do powstania sulfidów i polisulfidów metylowych [40].

2.2.3. Organiczne związki siarki w węglu

Zawartość siarki w połączeniach organicznych w węglach zmienia się w granicach od 0,3 % do 8 % masowych. Jak wykazały badania mikroskopowe węgli [41,42] i badania ekstraktów węglowych [4], siarka organiczna jest rozłożona równomiernie w organicznej substancji węglowej.

Organiczne związki siarki (OSC) występujące w węglach stanowią przedmiot badań od wielu lat. Podstawowy problem badawczy stanowi otrzymanie frakcji wzbogaconej w siarkę organiczną. Niskie stężenie organicznych związków siarki w węglu powoduje, że ich wydzielanie i identyfikacja nie należą do łatwych zadań, zwłaszcza że stężenie innych związków, na przykład węglowodorów i związków tlenowych jest bardzo duże. Ograniczenia aparaturowe, a także brak bezpośrednich metod analizy jakościowej i ilościowej organicznych związków siarki w węglu powodują, że wyniki badań bywają niejednokrotnie sprzeczne. To wszystko sprawia, że wiedza na temat organicznych związków siarki w węglu jest ciągle niepełna. Na *Rysunku 2.11* przedstawiono postępowanie w identyfikacji różnych organicznych związków siarki występujących w paliwach kopalnych.

**Rysunek 2.11**

Przykłady różnych rodzajów organicznych związków siarki zidentyfikowanych w paliwach kopalnych na przestrzeni lat [44]

Figure 2.11

Examples of various types of OSC identified in fossil fuels through the years [44]

Jak dotąd w węglach stwierdzono [26] obecność organicznych związków siarki tylko dwuwartościowej, choć ich reaktywność jest zasadniczo różna. Stabilność termiczna i chemiczna tych związków jest związana ze strukturą podstawników połączonych z atomem siarki. Uważa się, że siarka organiczna w węglu występuje w następujących ugrupowaniach:

- tiole alkilowe (R-SH) i aryłowe (Ar-SH);
- sulfidy alkilowe (R-S-R'), alkilo-aryłowe (R-S-Ar), aryłowe (Ar-S-Ar') i cykliczne;
- disulfidy alkilowe (R-S-S-R'), alkilo-aryłowe (R-S-S-Ar) i aryłowe (Ar-S-S-Ar');
- związki heterocykliczne typu tiofenu i dibenzotiofenu.

Badania organicznych ugrupowań siarki obecnych w węglu, szeroko opisane w pracach przeglądowych [3,34,43,44], przyniosły wiele istotnych informacji na temat zawartości i struktury związków siarki, choć niektóre wyniki są sprzeczne, a inne dyskusyjne.

2.2.3.1. Oznaczanie zawartości siarki organicznej

Według standardowych metod ustalonych przez Polskie Normy (PN) [45] i Normy Amerykańskie (ASTM) [46], zawartość siarki organicznej w węglu oblicza się jako

różnicę między zawartością siarki całkowitej a zawartością siarki nieorganicznej. Taka metoda oznaczania siarki organicznej wykazuje szereg niedoskonałości, które podkreślano w wielu pracach [43,47,48,49]. Za podstawowe źródła błędów występujących w czasie oznaczeń uważa się:

- niecałkowite rozpuszczanie siarczanów w kwasie solnym (na przykład jarozytu z węgla utlenionych);
- niecałkowite rozpuszczanie pirytu w procesie ekstrakcji kwasem azotowym;
- częściowe usuwanie siarki organicznej w czasie ekstrakcji kwasem azotowym;
- obecność siarczków nieorganicznych innych niż piryt, na przykład ZnS, PbS;
- obecność siarki elementarnej, której nie uwzględnia się w normie na oznaczanie siarki organicznej.

Podkreśla się też fakt, że normy nie precyzują sposobu przechowywania próbek przed analizą. Różne warunki przechowywania węgla (temperatura, dostęp tlenu, wilgotność powietrza) są niejednokrotnie przyczyną znacznych różnic w wynikach otrzymanych dla tych samych węgli w różnych laboratoriach.

Przez szereg lat poszukiwano bezpośredniej metody oznaczania siarki organicznej w węglu, zarówno metodami chemicznymi (analiza stosunku izotopowego $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ w węglu, ekstrakcja węgla kwasem chlorowym (VII)), jak i instrumentalnymi (SEM-EDX – skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską, TEM-EDX – transmisyjna mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską, EPM – mikroanaliza elektronowa). Podjęte próby szczegółowo opisał Davidson w swoich pracach przeglądowych dotyczących siarki organicznej w węglu [43,50]. Pomimo, że uzyskano dużą zgodność wyników otrzymanych metodami SEM-EDX i TEM-EDX, z wynikami oznaczeń wykonanych według normy ASTM D2492 [51,52,53,54], jak dotąd żadna z zaproponowanych metod nie znalazła szerokiego zastosowania, m.in. z powodu konieczności posiadania nowoczesnej i drogiej aparatury. W bezpośrednich metodach chemicznych, podobnie jak to ma miejsce przy obliczaniu siarki organicznej „z różnicy”, nie udało się uniknąć nakładania się częściowych błędów innych oznaczeń.

Badania zawartości siarki organicznej w macerałach węglowych prowadzono technikami mikroskopowymi z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDX, TEM-EDX) [41,42,55]. Uważa się [43], że zawartość siarki organicznej w witrynie jest zbliżona do zawartości siarki organicznej w całym węglu w przypadkach, gdy:

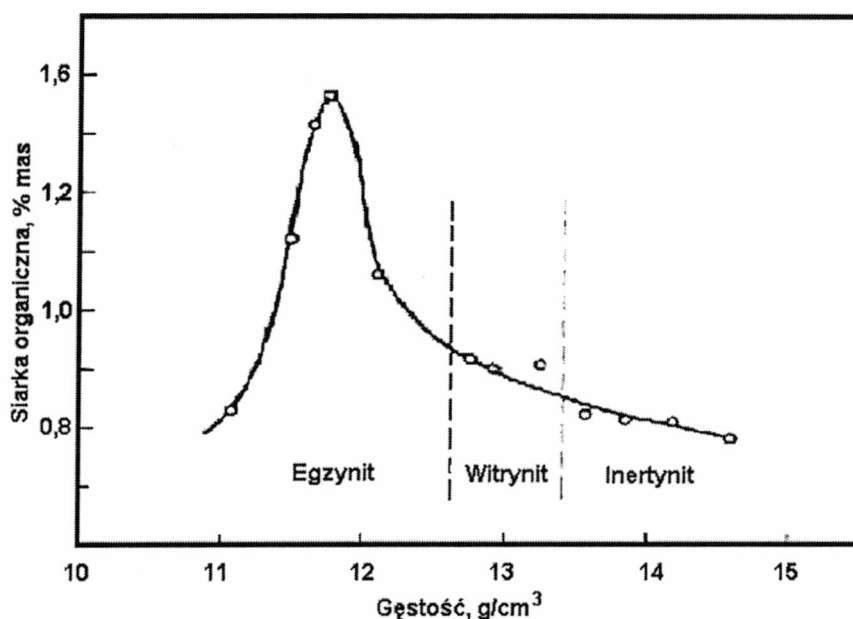
- witrinit jest dominującą formą w węglu;
- zawartość siarki w poszczególnych macerałach jest zbliżona.

Wert i inni [56] wykazali, że w przypadku macerałów wydzielonych z węgla zawartość siarki organicznej rośnie w kolejności:

$$S_{\text{inertynitu}} < S_{\text{witrynit}} < S_{\text{egzynitu}}$$

2.20

Różnice w zawartości siarki organicznej w macerałach przedstawiono na *Rysunku 2.12*. Ci sami autorzy w swoich kolejnych pracach stwierdzili, że zawartość siarki w egzynie, ze względu na jego różnorodność, może się zasadniczo różnić.



Rysunek 2.12

Zawartość siarki organicznej w macerałach według Werta i innych [43]

Figure 2.12

Organic sulphur content in macerals, according to Wert et al. [43]

Hippo i inni [43] podzielili macerały grupy egzynitu na dwie grupy: sporynit i pozostałe z wyłączeniem sporynit. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzili, że zmiany zawartości siarki organicznej w macerałach rosną w kierunku:

$$S_{\text{inertynit}} < S_{\text{egzynit bez sporynit}} < S_{\text{witrynit}} < S_{\text{sporynit}}$$

2.21

2.2.3.2. Metody badań organicznych ugrupowań siarki

W ostatnich latach, dzięki zastosowaniu metody TPR (ang. *temperature programmed reduction*), uzyskano wiele informacji dotyczących grup funkcyjnych siarki występujących w różnych materiałach stałych: węglach [57,58], gumach [59] i glinach [60]. Metodę tę opracowano na podstawie pionierskich prac Attara [61,62] dotyczących analizy organicznych ugrupowań siarki w węglu za pomocą katalitycznego rozkładu. Proces prowadzono ze wzrostem temperatury w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego (CoMo) i środka redukującego. W zaproponowanej metodzie założono, że:

- wszystkie organiczne ugrupowania siarki występujące w węglu w obecności wodoru ulegają rozkładowi z wydzieleniem H_2S , według reakcji (2.22-2.27);
- różne ugrupowania siarki ulegają temu rozkładowi w różnych zakresach temperatur.



Każda z tych reakcji ma określoną energię aktywacji i stałą szybkości reakcji. Zmieniają się one w pewnym zakresie dla każdej grupy związków siarki w zależności od struktury obecnego w niej podstawnika [61].

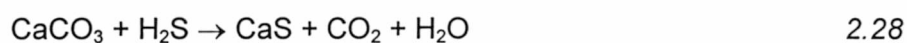
Majchrowicz i inni [63,64] udoskonalili metodę AP-TPR (ang. *atmospheric pressure-temperature programmed reduction*) zaproponowaną przez Attara. Rozkład związków siarki prowadzono w atmosferze azotu bez użycia katalizatora, ale z zastosowaniem mieszaniny redukującej, w skład której wchodziły: pirogallol, tetralina i rezorcyna. Zastosowano też czulszą, potencjometryczną detekcję siarkowodoru.

W ciągu kilku ostatnich lat Yperman i inni [64] dokonali wielu zmian układu do analizy próbek metodą AP-TPR. Zastosowano nowy typ reaktora, zmieniając

jednocześnie gaz z obojętnego na czysty wodór. Zoptymalizowano także przepływ gazu, ilość próbki i jej uziarnienie. Wszystko to wyraźnie zwiększyło stopień eliminacji siarki z próbki podczas analizy.

W celu określenia charakterystycznych temperatur rozkładu poszczególnych ugrupowań siarki metodą AP-TPR zbadano szereg związków modelowych immobilizowanych na krzemionce [65,66]. Stwierdzono, że zakres temperatur poniżej 600 °C jest charakterystyczny dla nietiofenowych związków siarki. Powyżej 600 °C uwodornieniu ulegają związki tiofenowe. Szczegółowy wykaz temperatur redukcji/uwodornienia nieorganicznych i organicznych ugrupowań siarki podano w Tabeli 4.3 (rozdział 4.2.5).

Maes i inni [67] wykazali, że obecność związków wapnia w postaci dolomitu ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) i kalcytu (CaCO_3) powoduje zniekształcenia detekcji jonów S^{2-} . W czasie analiz AP-TPR węgli zawierających w substancji mineralnej związki wapnia obserwowano niższy stopień eliminacji siarki z próbki w porównaniu z próbką po usunięciu tych związków. Jest to spowodowane tworzeniem się siarczku wapnia w wyniku reakcji węglanu i tlenku wapnia z powstającym w czasie pirolizy siarkowodorem:



W ten sposób część siarki, wcześniej zredukowanej do siarkowodoru, przechodzi do stałej pozostałości po procesie pirolizy. Wyniki te były zgodne z wynikami prac Attara [25,26], który opisał termodynamikę i kinetykę reakcji związków siarki w czasie pirolizy i hydropirolizy węgla.

W badaniach piryty metodą AP-TPR wykazano, że w zastosowanych warunkach ulega redukcji dwustopniowo. Najpierw piryt jest redukowany do troilitu (FeS) i siarkowodoru, a następnie troilit do żelaza i siarkowodoru [68], jak opisują reakcje (2.22) i (2.23). W pracy cytowanej powyżej stwierdzono także, że wraz ze wzrostem uziarnienia próbki rośnie temperatura maksimum redukcji piryty do troilitu, a zwiększanie masy próbki powoduje wzrost temperatury maksimum konwersji troilitu do żelaza.

Metodę AP-TPR stosowano także do badań wpływu różnych czynników na ugrupowania siarki występujące w węglu. Kozłowski i inni [69,70] badali przemiany ugrupowań siarki w procesie redukcji węgla układem: potas/ciekły azot. Wykazano, że w czasie redukcji następuje częściowe usuwanie siarki pirytovej i siarczanowej, rozrywanie wiązania C-S i tworzenie się grup –SH w wyniku przemian sulfidów i disulfidów. Van Aelst i inni [71,72] badali wpływ utleniania węgla kwasem azotowym i kwasem nadoctowym na organiczne ugrupowania siarki. Stwierdzono, że oznaczanie siarki pirytovej metodą klasyczną poprzez utlenianie próbki kwasem azotowym, powoduje częściowe usuwanie siarki organicznej. Działaniu czynników utleniających najłatwiej ulegają sulfidy alkilowe i alkilo-arylowe, a w mniejszym stopniu sulfidy arylowe i związki tiofenowe.

Snape i inni [73,74] zaproponowali modyfikację metody opracowanej przez Attara, prowadząc analizę związków siarki w obecności katalizatora molibdenowego pod zwiększonym ciśnieniem wodoru (3 MPa, 15 MPa) lub azotu (3 MPa) – HP-TPR (ang. *high pressure-temperature programmed reduction*).

Analogiczna do pirolizy w atmosferze wodoru jest, opracowana przez La Counta i współpracowników [75], metoda katalitycznego utleniania związków siarki w węglu do dwutlenku siarki (PTO, ang. *programmed temperature oxidation*). Istotą tej metody jest fakt, że utlenianie różnych grup siarki zachodzi w różnych, charakterystycznych zakresach temperatur.

Metodą często stosowaną do analizy ugrupowań siarki w węglu jest piroliza [31,76,77,78,79]. Jej połączenie z chromatografią gazową wyposażoną w różne systemy detekcji (Py-GC-MS, Py-GC-FPD) i z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (Py-HRMS), umożliwia ciągłą analizę składu gazów pirolitycznych w trakcie trwania procesu [43,80,81,82].

Sugawara i inni [83,84,85] prowadzili intensywne badania nad zachowaniem się związków siarki i kinetyką ich przemian w czasie hydropirolizy węgla.

Powyżej omówione metody badań opierają się na procesach prowadzących do degradacji substancji organicznej węgla i bezpośredniej analizie powstałych produktów. Do niedestrukcyjnych technik instrumentalnych, które stosowano do badań ugrupowań siarki należą różne rodzaje spektroskopii rentgenowskiej. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) i absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (XANES – ang. *X-ray absorption near edge structure* i XAFS – ang. *X-ray absorption fine structure*) umożliwiają oznaczanie nieorganicznych i organicznych ugrupowań siarki (sulfidów alkilowych, sulfidów arylowych i tiofenów) [86,87,88,89].

2.2.3.3. Organiczne ugrupowania siarki występujące w węglu

Większość informacji o organicznych związkach siarki w węglu uzyskano z badań ekstraktów węglowych, a także produktów termicznego rozkładu węgla. Rzecz jasna taka metodyka badań jest z założenia obarczona trudnymi do sprecyzowania ograniczeniami. Ekstrakty węglowe stanowią jedynie część substancji organicznej węgla wyjściowego, zwykle poniżej 30 %. Natomiast produkty rozkładu węgla mogą zawierać związki, które nie występują w materiale wyjściowym, lecz są wynikiem wtórnych reakcji zachodzących w procesie pirolizy. Nie zmienia to faktu, że ten sposób prowadzenia badań umożliwia głębsze poznanie budowy chemicznej węgla. Najlepiej poznaną grupą związków siarki występujących w węglu są tiofeny i związki zawierające w strukturze pierścieni tiofenowy oraz ich alkilowe pochodne. Na podstawie doniesień literaturowych na *Rysunku 2.13* przedstawiono podstawowe struktury związków siarki, które mogą występować w węglu. Znamienne jest to, że brak jest w tym zestawieniu alifatycznych związków siarki, których obecność w węglu jest niekwestionowana.

Tiole, disulfidy i polisulfidy

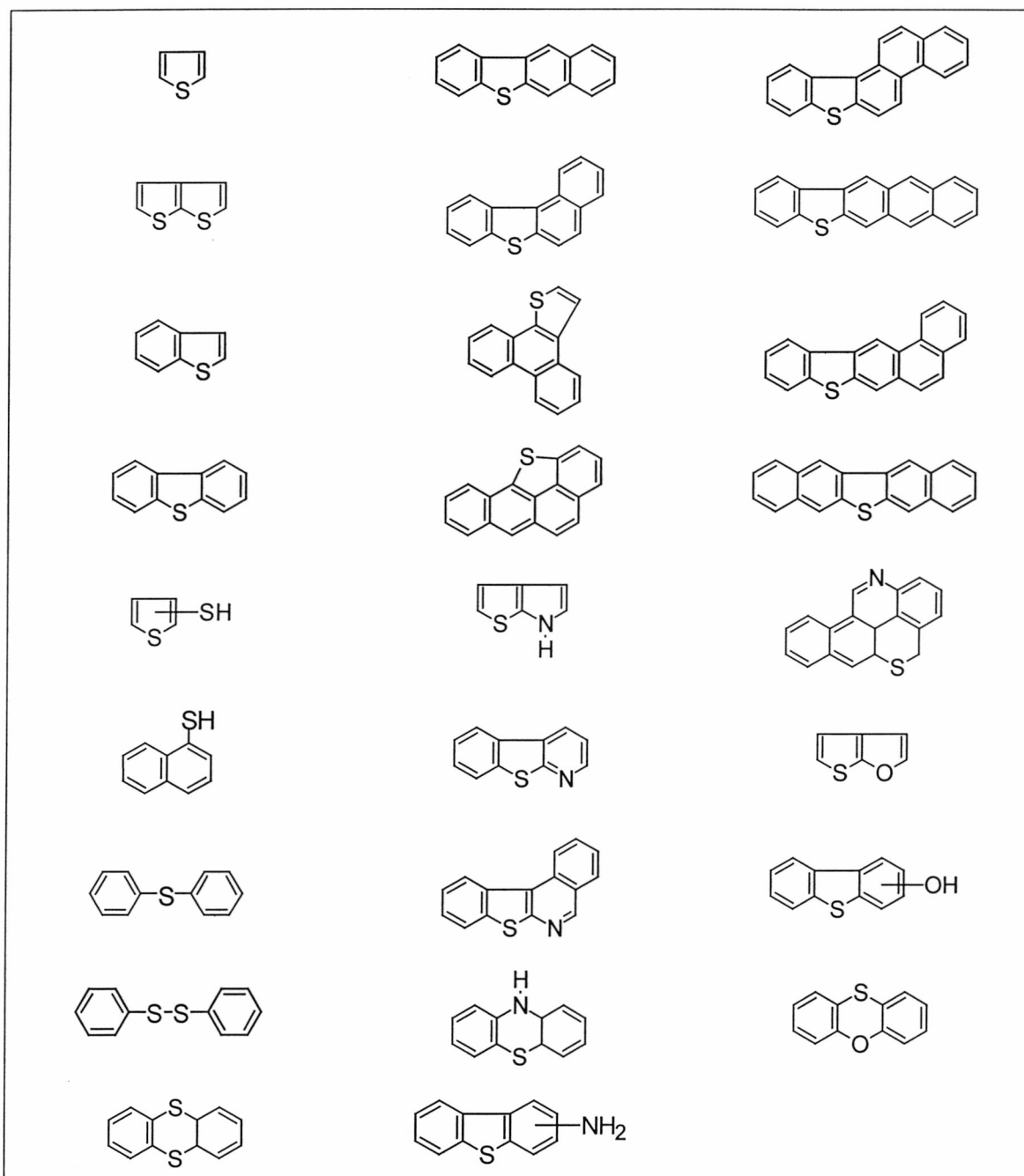
Tiole i disulfidy można rozpatrywać razem, ze względu na ich wzajemną przemianę w zależności od warunków:



Tiole w łagodnych warunkach utleniających ulegają przemianie w disulfidy, a łagodne warunki redukcyjne powodują reakcję odwrotną. Stabilność tioli i disulfidów jest mała, a tym samym ich usuwanie z węgla nie stanowi problemu. Łatwo ulegają rozkładowi do siarkowodoru i związków nienasyconych, choć w odpowiednich warunkach może zachodzić reakcja odwrotna. Dlatego Davidson poddaje w wątpliwość obecność tioli w znaczącej ilości w węglach, a Given uważa, że tiole są zbyt reaktywne, aby przetrwać procesy uwęglania [43].

Prace Attara [26,62] wykazały, że zawartość tioli jest znacznie wyższa w węglach brunatnych i w węglach kamiennych o dużej zawartości części lotnych, niż w węglach kamiennych o niskiej zawartości części lotnych. Obecność disulfidów w węglach jest ciągle przedmiotem dyskusji. Według Attara [26] disulfidy mogą być obecne w węglach brunatnych, ale w węglach kamiennych nie występują. Sinninghe Damsté i inni [90] wykazali obecność polisulfidów dimetylowych w produktach pirolizy węgla brunatnych. Co więcej uważają, że powstawanie polisulfidów w czasie wtórnych reakcji jest mało prawdopodobne, ze względu na natychmiastowe usuwanie produktów pirolizy ze strefy

reakcyjnej. Obecność di-, tri- i tetrasulfidów stwierdzono także w produktach pirolizy węgla brunatnych prowadzonej w atmosferze wodoru [91].



Rysunek 2.13

Podstawowe struktury organicznych związków siarki, które mogą występować w węglu [2,34,92,95, 97,98,99]

Figure 2.13

Basic organic sulphur-containing species that may be present in coal [2,34,92,95, 97,98,99]

W innej pracy [40] wykazano, że obecność disulfidów i polisulfidów w ekstraktach nadkrytycznych może być związana z ich tworzeniem w reakcji siarki elementarnej z węglowodorami.

Dotychczas ukazało się niewiele prac, opisujących skuteczne metody rozdzielenia i identyfikacji tioli i disulfidów. Identyfikacja tych związków jest utrudniona ze względu na ich małą stabilność w czasie procesów wydzielania i rozdzielenia. Bodzek i Marzec [92] w ekstraktach otrzymanych z węgla niskouwęglonego różnymi rozpuszczalnikami, w tym etylodiaminą i pirydyną, zidentyfikowały indanotiol i naftalenotiol. White i inni [39] badając ekstrakt pirydynowy otrzymany z węgla niskouwęglonego metodą niskonapięciowej wysokorozdzielczej spektrometrii mas – LVHRMS (ang. *Low-Voltage High-Resolution Mass Spectrometry*) stwierdzili obecność jonów odpowiadających tiolom i disulfidom arylowym.

Sulfidy

Sulfidy stanowią najważniejszą grupę nietiofenowych organicznych związków siarki występujących w węglu. Ich udział procentowy w węglu, w stosunku do związków tiofenowych, maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia. Attar [26] stwierdził, że sulfidy aryłowe, alicykliczne i alkilowe obecne w węglu pozostają w stosunku 3:2:1.

Największą stabilność chemiczną i termiczną wykazują sulfidy aryłowe, co wynika z przylegania atomu siarki do pierścienia aromatycznego. Uwodornienie sulfidów aromatycznych przebiega z wydzielaniem siarkowodoru. Nieco mniejszą stabilnością charakteryzują się sulfidy alicykliczne, a najmniejszą sulfidy alkilowe. Obie te grupy znacznie łatwiej ulegają uwodornieniu. Sulfidy alkilowe ulegają rozkładowi do związków nienasyconych i siarkowodoru.

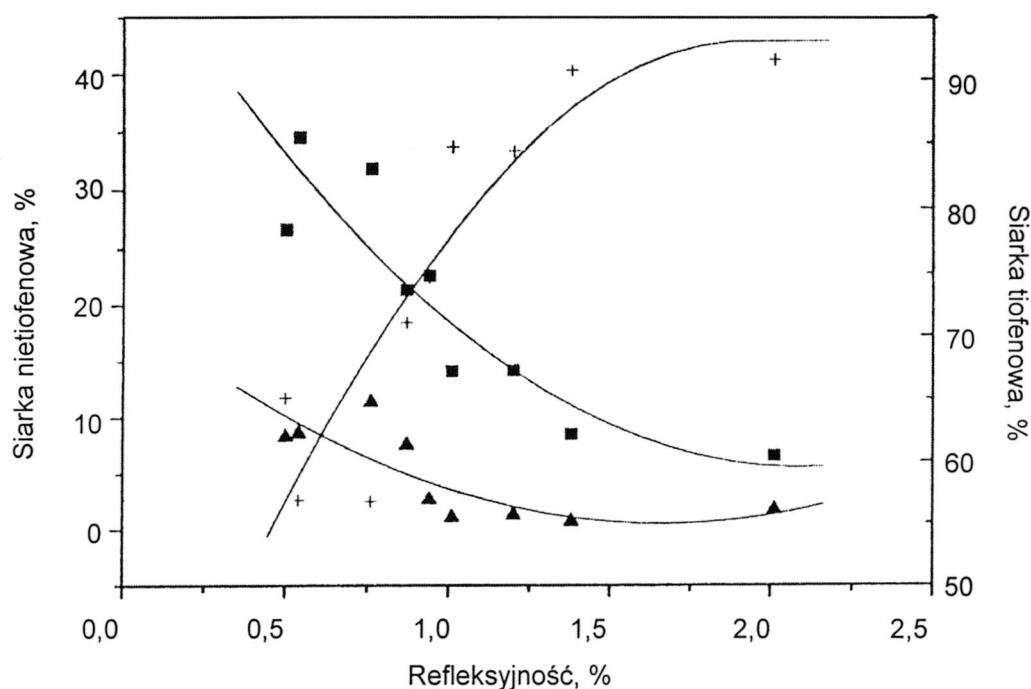
Sulfidy organiczne są obecne w produktach pirolizy węgla. Chou i inni [93] w lotnych produktach pirolizy węgla Illinois No 6 zidentyfikowali sulfid dipropylowy i sulfid dibutyłowy. Nishioka [94] w ekstrakcie węglowym wykrył obecność sulfidu naftalenopropylowego, a White i inni [95] w obszernej pracy dotyczącej charakterystyki hiszpańskiego węgla brunatnego Mequinenza ($S_{org} > 12\%$ mas.) stosując LVHRMS stwierdzili obecność jonów odpowiadających sulfidom arylowym, także z podstawnikami alifatycznymi. Sinninghe Damste i de Leeuw [44] wykazali obecność tiolanów i ich alkilowych pochodnych w produktach pirolizy węgla brunatnego.

Związki tiofenowe w węglu

Pośród związków siarki obecnych w węglu, najwięcej informacji dotyczy związków typu tiofenu, jego benzologów i ich pochodnych alkilowych. Obecność tych

związków stwierdzono metodami instrumentalnymi bezpośrednio w węglach, jak i w ekstraktach węglowych oraz produktach pirolizy i uwodornienia węgla.

Attar na podstawie swoich badań [26] stwierdził, że w węglach kamiennych udział siarki w połączeniach tiofenowych zmienia się w granicach 40-70 %. Maes i inni [57] badając wityrnyty wydzielone z polskich węgli o różnym stopniu uwęglenia stwierdzili, że udział siarki tiofenowej rośnie wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla, a tym samym maleje udział siarki w połączeniach nietiofenowych, *Rysunek 2.14*. Prawdopodobnie wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zwiększa się też liczba pierścieni aromatycznych połączonych z tiofenem.



Rysunek 2.14

Udział różnych form siarki organicznej w węglach o różnym stopniu uwęglenia: +, siarka tiofenowa; ▲, sulfidy alkilowe; ■, sulfidy aryłowe, według Maes i innych [57]

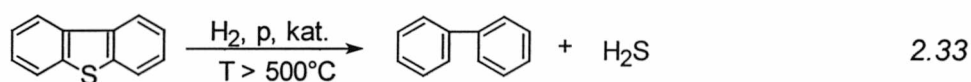
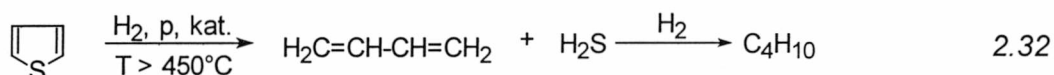
Figure 2.14

Relation between proportions of sulphur forms and reflectance as a measure of coal rank: +, thiophenic sulphur; ▲, aliphatic sulphides; ■, aromatic sulphides, according to Maes et al. [57]

Tiofen, jego benzologi oraz ich alkilowe pochodne wykazują podobne właściwości fizykochemiczne do właściwości odpowiadających im węglowodorów aromatycznych [96]. Ich identyfikacja w złożonych mieszaninach jest trudna ze względu na niskie stężenia tych związków. Istotnym ograniczeniem w identyfikacji związków tiofenowych jest także bardzo duża liczba izomerów strukturalnych, która wynika z różnej długości i podstawienia grup alkilowych oraz z różnych pozycji pierścienia tiofenowego i pierścienia benzenowego w strukturze. Opis metod

wydzielania związków tiofenowych ze złożonych mieszanin, metody rozdziu i identyfikacji tych związków omówiono w następnym rozdziale.

Związki tiofenowe wykazują bardzo duą trwałość w procesach termicznych. Szczegółowe informacje na temat reakcji i ich kinetyki można znaleźć w pracach Attara [25,26]. Alkilowe pochodne tiofenu tracą swoje podstawniki w temperaturze około 500 °C, a rozkład pierścienia tiofenowego następuje w temperaturze około 800 °C. W obecności tlenku glinu rozkład tiofenu rozpoczyna się w temperaturach powyżej 450 °C. Uwodornienie tiofenu i dibenzotiofenu przedstawiają poniższe reakcje [26]:



Analizy chromatograficzne zarówno ekstraktów, jak i gazów pirolitycznych wykazały obecność wielu związków tiofenowych [34,39,44,97], nawet pięciopierścieniowych benzologów tiofenu [98]. W badaniach stosowano chromatografię gazową połączoną ze spektrometrią mas lub specyficznymi detektorami związków siarki, na przykład płomieniowo-fotometrycznym FPD. W gazach pirolitycznych zidentyfikowano tiofen, benzotiofen i ich alkilowe pochodne [90,91]. Analiza związków tiofenowych w cieczach węglowych, dzięki zastosowaniu różnych metod wydzielania tych związków, przyniosła szereg informacji na temat związków o większej liczbie pierścieni aromatycznych [96,98]. Winans i inni wykazali [43], że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia rośnie liczba pierścieni w benzologach tiofenu.

Organiczne związki siarki zawierające inny heteroatom (N, O)

Oprócz atomów siarki w strukturę związku organicznego mogą być wbudowane inne heteroatomy, takie jak azot i tlen, tworząc związki o ogólnych wzorach: CHNS, CHOS i CHONS. Gdy w strukturze obecny jest atom azotu, tworzone są układy typu tiazolu, tiazyny i tiofenów z podstawnikiem typu -NH₂. W przypadku gdy w strukturze związku obecny jest atom tlenu powstają, na przykład związki typu hydroksytiofenów i ich homologi.

Bodzek i Marzec [92] badając ekstrakty węglowe metodą spektrometrii mas z jonizacją próbką polem elektrycznym stwierdziły obecność tiofenoindolu i hydroksynaftobenzotiofenu. Burchill i inni [99,100] oraz Nishioka i inni [2] badając

ciecze węglowe wykryli w nich azatiofeny, azadibenzotiofeny i ich pochodne alkilowe oraz aminodibenzotiofeny. White i inni [95] w ekstrakcie pirydynowym z węgla brunatnego Mequinenza stwierdzili obecność związków organicznych zawierających w swej strukturze atomy siarki, azotu i tlenu w różnych połączeniach. Badania węgla z zagłębia Raša metodą spektrometrii mas wykazały obecność kilkunastu organicznych związków siarki zawierających w strukturze atom azotu lub atom tlenu [101].

2.2.3.4. Badania związków siarki w ekstraktach węglowych

Ekstrakcja węgla rozpuszczalnikami organicznymi jest szeroko stosowana w badaniach węgla. Ukazało się wiele istotnych prac dotyczących wydzielania różnych typów związków z węgla, ich rozdziału oraz właściwości i budowy produktów ekstrakcji [102,103,104,105]. Badano także wpływ procesów ekstrakcji na właściwości użytkowe węgla, na przykład właściwości koksownicze [106]. Badania produktów ekstrakcji prowadzono różnymi technikami chemicznymi i instrumentalnymi [107,108,109], co pozwala uzyskać istotne informacje o ich strukturze i właściwościach.

Proces ekstrakcji zachowawczej pozwala otrzymać znaczne ilości ekstraktu w łagodnych warunkach. Daje to możliwość badania indywidualów obecnych w węglu bez zmiany ich struktury. Należy jednak pamiętać o tym, że wyniki uzyskiwane na podstawie badań ekstraktów dotyczą jedynie wyekstrahowanej części węgla, a ich odniesienie do substancji węglowej może być obarczone nawet poważnymi błędami. Z kolei stosowanie drastycznych metod dezintegracji węgla powoduje zmiany struktury chemicznej związków występujących w węglu wyjściowym.

Wydajność procesu ekstrakcji węgla zależy od rodzaju rozpuszczalników i warunków prowadzenia procesu. Stwierdzono, że rozpuszczalniki stosowane w ekstrakcji zachowawczej powinny powodować pęcznienie węgla i rozluźnienie jego struktury [5,102,110]. Wiele prac poświęconych ekstrakcji węgla [4,5] wykazało, że najskuteczniejsze są rozpuszczalniki zawierające w swej strukturze atom azotu lub atom tlenu posiadające wolną parę elektronów. Zaobserwowano jednak, że otrzymywane ekstrakty charakteryzują się zwiększoną zawartością azotu, nawet o 20-30 % w porównaniu z węglem wyjściowym [111].

Wiele badań potwierdziło zwiększoną skuteczność ekstrakcji mieszaninami rozpuszczalników. Mieszanina alkohol-benzen ekstrahuje parafiny z węgla brunatnych i niskouwęglonych skuteczniej niż pojedyncze rozpuszczalniki [112]. Iino i inni [112, 113,114] wykazali w swoich pracach znaczny wzrost wydajności procesu ekstrakcji węgla w całej skali uwęglenia, od węgla brunatnych do antracytów, przy zastosowaniu mieszanin różnych rozpuszczalników z disiarczkiem węgla w temperaturze pokojowej.

Największą wydajność ekstrakcji węgla średniouwęglonych, w zakresie 40-65 % mas., uzyskano stosując mieszaninę CS₂ i N-metylopirolidonu.

W badaniach struktury organicznej substancji węglowej coraz częściej wykorzystuje się ekstrakty otrzymane na drodze ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalników. W procesie tym połączenie ekstrakcji rozpuszczalnikowej (rozpuszczanie substancji stałej przez strumień cieczy) z destylacją (przechodzenie składników stałych i ciekłych do strumienia gazu nośnego) umożliwia lepszą penetrację ekstrahowanego materiału. Dzięki temu wydajność procesu jest wysoka. Bartle i inni [115] na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili, że ekstrahowany węgiel, jaki i otrzymane ekstrakty nie ulegają istotnym zmianom w czasie procesu ekstrakcji nadkrytycznej. Podobne wnioski wyciągnęli Ceylan i Olcay [116], którzy badali ekstrakt toluenowy otrzymany z węgla koksującego w 360 °C. O wydajności ekstrakcji nadkrytycznej decyduje rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika, stopień uwęglenia węgla [5,117,118], a także warunki prowadzenia procesu, tj. temperatura i ciśnienie [5,119,120,121]. Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami są toluen dla węgla średnio- i wysokouwęglonych oraz alkohole dla węgla brunatnych i węgla kamiennych niskouwęglonych. Duża skuteczność alkoholi jest związana z ich zdolnością do większej rozpuszczalności związków polarnych dzięki dipolowym siłom przyciągania i tworzeniu się wiązań wodorowych [122]. Stwierdzono też, że skuteczność alkoholi w podobnych warunkach rośnie wraz z długością łańcucha alkilowego [123,124]. Zaobserwowano, że wzrost temperatury procesu ekstrakcji nadkrytycznej powoduje obniżenie zawartości heteroatomów w pozostałości po procesie ekstrakcji [125]. Cahill i inni [126] wykazali, że stosując proces ekstrakcji nadkrytycznej można skutecznie usuwać organiczne związki siarki z węgla, o czym świadczy wyższa zawartość siarki w ekstraktach od zawartości siarki w węglach wyjściowych.

Dotychczasowe badania ekstraktów węglowych otrzymanych w warunkach zachowawczych wykazały brak wyraźnej selektywności rozpuszczalników organicznych w stosunku do organicznych związków siarki [43]. Możliwość wyekstrahowania z węgla zaledwie około 30 % siarki w połączeniach organicznych znacznie ogranicza ilość informacji, które można uzyskać z badań ekstraktów. Pomimo tych ograniczeń, dzięki zastosowaniu technik chromatograficznych możliwa jest identyfikacja organicznych związków siarki w ekstraktach węglowych.

Efektywna analiza ekstraktów węglowych wymaga zazwyczaj odpowiedniego zateżenia związków siarki w próbkach, a następnie ich skutecznego rozdzielenia metodami chromatograficznymi. Niskie stężenia przy jednoczesnej różnorodności

organicznych związków siarki powodują, że ich identyfikacja w nie rozdzielonych ekstraktach może być utrudniona, a czasami niemożliwa.

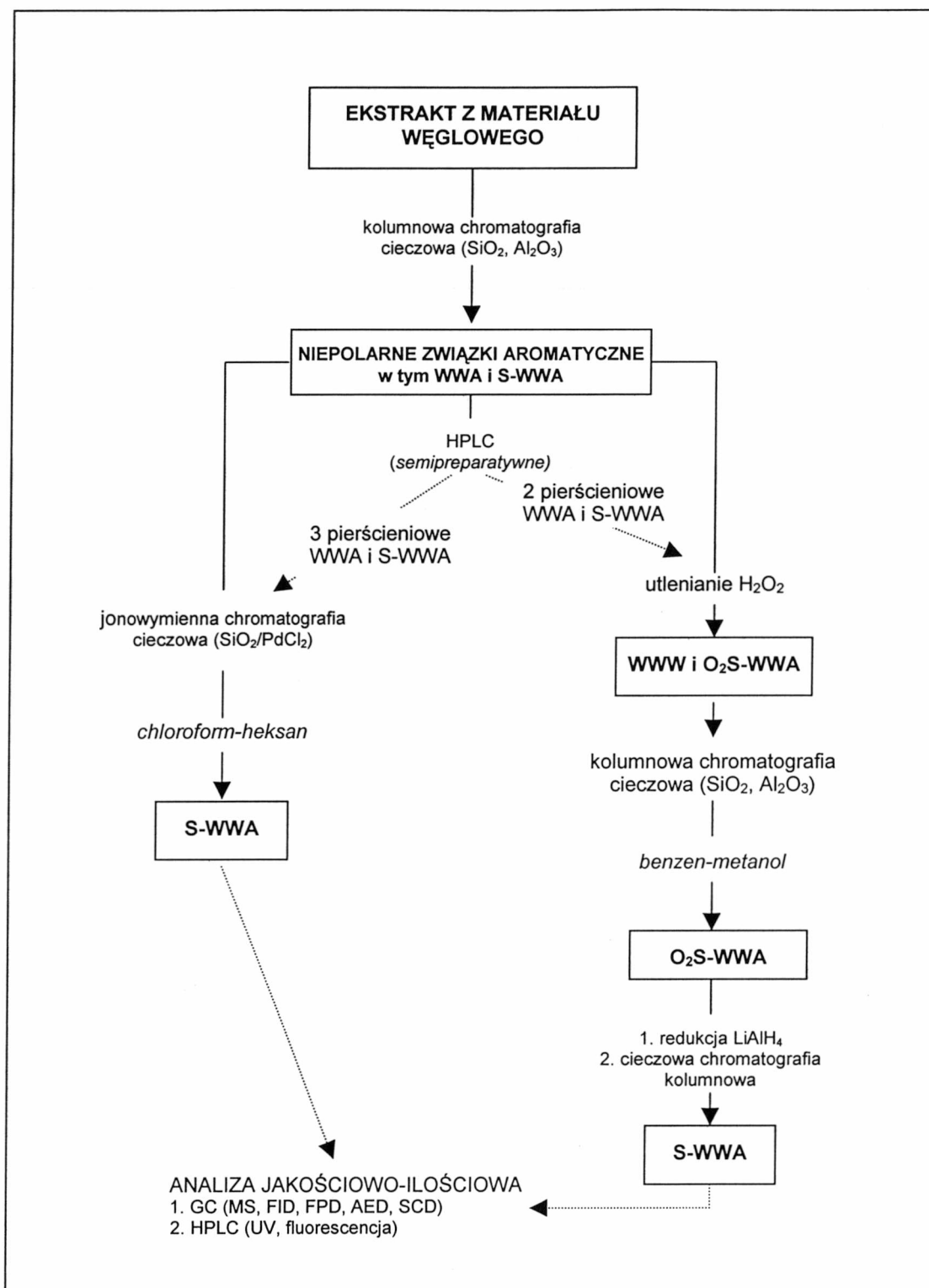
Z przeglądu literatury wynika [34,43,96,98,127,128,129], że opracowane metody wydzielania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawierających atom siarki (S-WWA) są skuteczne i umożliwiają zateżanie tych związków w wąskich frakcjach chromatograficznych. Pierwszym etapem zateżania S-WWA jest wydzielanie z ekstraktu frakcji aromatycznej, zawierającej węglowodory aromatyczne i heterocykliczne, w tym związki siarki. Najczęściej stosowaną metodą wydzielania tej frakcji jest rozdział ekstraktu metodą kolumnowej chromatografii adsorpcyjnej na tlenku glinu. Kolejnym etapem jest selektywne wydzielanie S-WWA z frakcji aromatycznej. Schemat wydzielania S-WWA przedstawiono na *Rysunku 2.15*.

Stosowane są głównie dwie techniki wydzielania S-WWA. Pierwsza z nich została zaproponowana przez Nishiokę i współpracowników [96,98], a wykorzystuje zdolność tych związków do tworzenia kompleksów z solami metali, na przykład palladu, miedzi, srebra i cynku. Metoda polega na wstępnej aktywacji żelu krzemionkowego solą metalu, najczęściej chlorkiem palladu i wydzieleniu frakcji S-WWA w postaci kompleksów z palladem. Związki siarki uwalnia się poprzez rozkład kompleksów dietyloaminą (DEA), która w porównaniu z S-WWA jest silniejszym czynnikiem wiążącym pallad.

Druga technika wydzielania S-WWA została zaproponowana przez Lee i współpracowników [130], a polega na utlenieniu S-WWA do związków sulfonowych (O_2S -WWA) i ich wydzieleniu na żelu krzemionkowym lub tlenku glinu. Jest to możliwe dzięki zwiększonej polarności O_2S -WWA w porównaniu z polarnością WWA. Wydzielone związki O_2S -WWA poddaje się redukcji do S-WWA za pomocą $LiAlH_4$, a następnie analizie stosując chromatografię gazową.

Jak dotąd brak jest informacji dotyczących skutecznych sposobów wydzielania sulfidów i tioli z ekstraktów węglowych. W dostępnej literaturze naukowej spotyka się jedynie metody wydzielania sulfidów i tioli z produktów naftowych [131] lub mieszanin związków modelowych [132,133,134]. Jednak stężenie tych związków w badanych próbkach było znacznie wyższe niż w ekstraktach węglowych.

Analiza ekstraktów węglowych i ich frakcji wzbogaconych w organiczne związki siarki w celu identyfikacji związków chemicznych, prowadzona jest zwykle metodą chromatografii gazowej połączonej z różnymi detektorami: płomieniowo-jonizacyjnym (FID), płomieniowo-fotometrycznym (FPD), emisji atomowej (AED) i chemiluminescencyjnym (SCD). Ze względu na znacznie łatwiejszą identyfikację związków, w porównaniu z innymi metodami, coraz większe znaczenie zyskuje chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS).

**Rysunek 2.15**

Schemat analizy związków siarki, według Janoszki i Bodzek [127]

Figure 2.15

Scheme of sulphur compounds separation, according to Janoszka and Bodzek [127]

3. CEL PRACY

Celem pracy było poznanie organicznych związków siarki występujących w węglach o różnym stopniu uwęglenia.

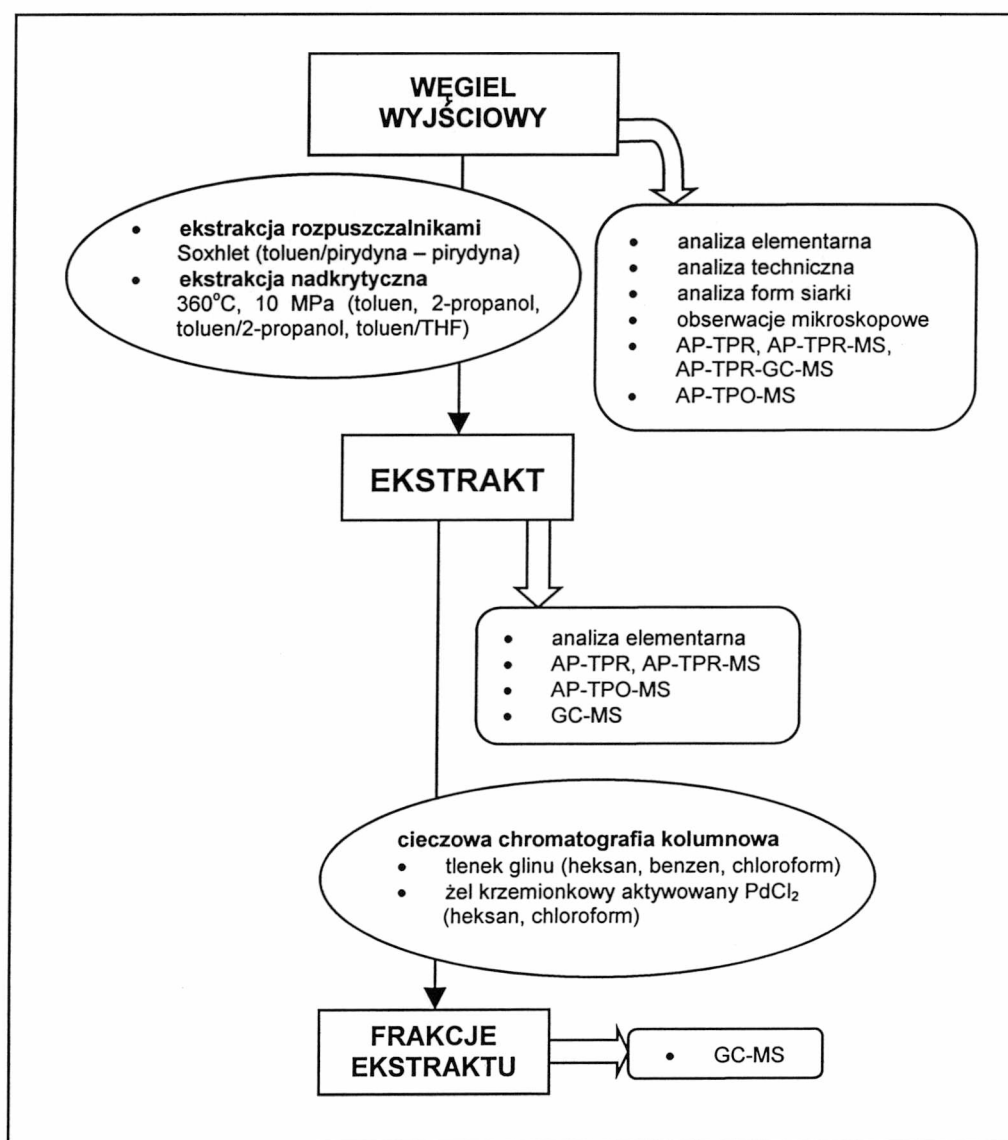
Pierwszy etap pracy obejmował badania grup funkcyjnych siarki metodą pirolizy w atmosferze wodoru. W dalszej części pracy podjęto próbę oznaczenia indywidualnych związków chemicznych zawierających w strukturze atom siarki metodą GC-MS w ekstraktach węglowych i w wydzielonych z nich frakcjach wzbogaconych w związki siarki.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. PRZEDMIOT I ZAKRES BADAŃ

Do badań wybrano trzy węgle o różnym stopniu uwęglenia i wysokiej zawartości siarki organicznej:

- ksylitowo-ziemisty węgiel brunatny z kopalni Bełchatów (złoże nie eksploatowane);
- węgiel płomienny, typ 31.1 z kopalni Siersza;
- węgiel ortokoksowy, typ 35.1 z kopalni 1 Maja.



Rysunek 4.1
Schemat badań

Figure 4.1
Scheme of research

Przedmiotem badań, oprócz węgla były ekstrakty węglowe otrzymane z tych węgla metodą ekstrakcji rozpuszczalnikami i ekstrakcji nadkrytycznej.

Na *Rysunku 4.1* zamieszczono sposób przygotowania próbek i zakres ich badań, zaś poniżej przedstawiono sposób oznaczania badanych próbek skrótami. Dla wszystkich badanych ekstraktów węglowych przyjęto skróty o ogólnym wzorze:

Xy-Z

gdzie:

X – oznacza skrót pochodzący od nazwy węgla:

B, węgiel brunatny z kop. Bełchatów;

S, węgiel płomienny z kop. Siersza;

M, węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja;

y – oznacza skrót pochodzący od metody ekstrakcji:

e, ekstrakt otrzymany w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikami w aparacie Soxhletha;

se, ekstrakt otrzymany w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikami w warunkach nadkrytycznych;

Z – oznacza skrót pochodzący od nazwy rozpuszczalnika:

Py, pirydyna;

T, toluen;

TiP, mieszanina toluen/2-propanol;

iP, 2-propanol;

TTHF, mieszanina toluen/tetrahydrofuran.

Na przykład skrót **Be-Py** oznacza ekstrakt z węgla brunatnego z kop. Bełchatów otrzymany w procesie ekstrakcji pirydyną w aparacie Soxhletha.

W *Tabeli 4.1* przedstawiono wykaz odczynników stosowanych w czasie prac doświadczalnych i ich pochodzenie. Wszystkie odczynniki stosowane w niniejszej pracy były klasy „czysty do analizy”.

Tabela 4.1

Odczynniki stosowane w czasie pracy doświadczalnej

Table 4.1*Chemical reagents used in research*

Odczynnik	Firma
Cykloheksan	Labo
Bromoform	POCh
Chlorek metylenu	Acros Organics/Fluka
Chlorek baru	POCh
Toluen	POCh
2-propanol	POCh
Tetrahydrofuran	Merck
Pirydyna	Labo
Aceton	POCh
Heksan	Merck
Benzen	POCh
Chloroform	POCh
Woda utleniona	POCh
Amoniak	POCh
Azotan rtęci(II)	POCh
Dwufenylokarbazon	POCh
Czerwień metylowa	RCB
Chlorek palladu	POCh
Kwas azotowy	Merck/POCh
Kwas solny	Merck/POCh
Wodorotlenek sodu	Merck/POCh
Sól disodowa EDTA	Acros Organics
Kwas askorbinowy	Acros Organics
Siarczek sodu	Fluka
Pirgallol	Merck
Rezorcyna	Ridel-de-Haën
Dihydroantracen	Merck
Fenantren	Merck
Tlenek glinu	POCh
Żel krzemionkowy	Redel-de-Haën

4.2. METODYKA BADAŃ

4.2.1. Charakterystyka węgla i ekstraktów węglowych

Skład elementarny. Analizę zawartości pierwiastków C, H, N wykonano przy użyciu analizatora składu elementarnego Perkin Elmer 2400CHN. Zawartość siarki całkowitej w węglu oznaczono metodą spalania w wysokiej temperaturze według Polskiej Normy PN-81/G-04514.02, a w ekstraktach węglowych stosując analizator siarki LECO SC132. Zawartość tlenu w próbkach obliczano z różnicy na podstawie wzoru (4.1):

$$O(\%) = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S_{org}) \quad 4.1$$

Formy siarki w węglach oznaczano według Polskich Norm:

siarka siarczanowa, S_{SO_4}	PN-G-04582:1997
siarka pirytowa, S_p	PN-G-04582:1997
siarka organiczna, S_o	PN-G-04582:1997

Siarkę elementarną ekstrahowano z węgla cykloheksanem w aparacie Soxhletha, a następnie oznaczono jej zawartość w ekstrakcie metodą GC-MS [135].

Analiza techniczna. Oznaczenia analityczne wykonano według obowiązujących Polskich Norm:

wilgoć, W^a	PN-80/G-04511
popiół, A^a	PN-80/G-04512
części lotne, V^{daf}	PN-81/G-04516
ciepło spalania, Q_s^{daf}	PN-81/G-04513

Obserwacje mikroskopowe. W celu określenia form występowania pirytu w węglach wykonano analizę mikroskopową zglądów węglowych przygotowanych z frakcji o rozdrobnieniu poniżej 1 mm. Obserwacje prowadzono pod mikroskopem optycznym MC 80 (Zeiss, Niemcy) w imersji olejowej, przy powiększeniu x250.

4.2.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikami w aparacie Soxhleta

Około 10 g węgla o uziarnieniu poniżej 0,2 mm suszono w temperaturze 70-75 °C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 12 godzin, a następnie umieszczano w gilzie ekstrakcyjnej z celulozy i poddawano procesowi ekstrakcji. Proces prowadzono w dwóch etapach w atmosferze inertej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. W pierwszym etapie do ekstrakcji stosowano mieszaninę azeotropową toluenu i pirydyny (78:22, obj./obj., $T_{wrz} = 110,1$ °C). Następnie mieszaninę rozpuszczalników zastępowano czystą pirydyną ($d = 0,98$ g/cm³, $T_{wrz} = 115$ °C) i proces kontynuowano, aż do pojawienia się bezbarwnych lub jasnożółtych porcji ekstraktu. Po zakończeniu procesu ekstrakcji rozpuszczalnik usuwano z ekstraktu na wyparce próżniowej. W celu usunięcia resztek pirydyny, suchy ekstrakt przemywano kilkakrotnie (3-5 razy) 50 ml rozcieńczonego kwasu solnego (5 ml stęż. HCl/1000 ml roztworu), a następnie odsączano na średnim sączku pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak otrzymany ekstrakt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 75 °C do stałej masy.

Wydajność ekstraktu obliczano według wzoru (4.2):

$$Y(\%) = \frac{m_e}{m_w} \cdot \frac{100}{100 - W^a - A^a} \cdot 100 \quad 4.2$$

gdzie:

m_e - masa ekstraktu, g;

m_w - masa węgla, g;

W^a - zawartość wilgoci w węglu, % mas.;

A^a - zawartość popiołu w węglu, % mas.

4.2.3. Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych

Do ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych przygotowano frakcję węgla o uziarnieniu 0,315-0,5 mm. Próbkę o masie około 9 g umieszczano w reaktorze o objętości 18 ml i poddawano procesowi ekstrakcji. Do ekstrakcji wybrano rozpuszczalniki lub mieszaniny rozpuszczalników o temperaturach i ciśnieniach krytycznych, tak aby w warunkach prowadzenia procesu nie zachodził intensywny rozkład substancji organicznej. Charakterystykę stosowanych rozpuszczalników przedstawiono w Tabeli 4.2. W przypadku mieszanin rozpuszczalników podane są warunki pseudo-krytyczne obliczone na podstawie wzorów (4.3) i (4.4) podanych przez Kay'a [136]:

$$T_{pk} = x_A \cdot T_{kA} + x_B \cdot T_{kB} \quad 4.3$$

$$p_{pk} = x_A \cdot p_{kA} + x_B \cdot p_{kB} \quad 4.4$$

gdzie:

T_{pk} – temperatura pseudo-krytyczna mieszaniny rozpuszczalników;

p_{pk} – ciśnienie pseudo-krytyczne mieszaniny rozpuszczalników;

x_A, x_B – ułamki molowe poszczególnych składników mieszaniny;

T_{kA}, T_{kB} – temperatury krytyczne składników mieszaniny;

p_{kA}, p_{kB} – ciśnienia krytyczne składników mieszaniny.

Ekstrakcję w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalnika prowadzono w aparaturze przedstawionej na *Rysunku 4.2* w temperaturze 360 °C i pod ciśnieniem 10 MPa. Reaktor po załadowaniu próbką ogrzewano do około 70 °C, a następnie włączano pompę dozującą rozpuszczalnik. Po osiągnięciu przez układ warunków nadkrytycznych, ustawiano stały przepływ rozpuszczalnika na poziomie około 50 ml/godz. Proces prowadzono do uzyskania bezbarwnego lub jasnożółtego kondensatu. Po zakończeniu procesu z kondensatu usuwano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej, a następnie ekstrakt suszono do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze 75 °C. Wydajność procesu obliczano według wzoru (4.2).

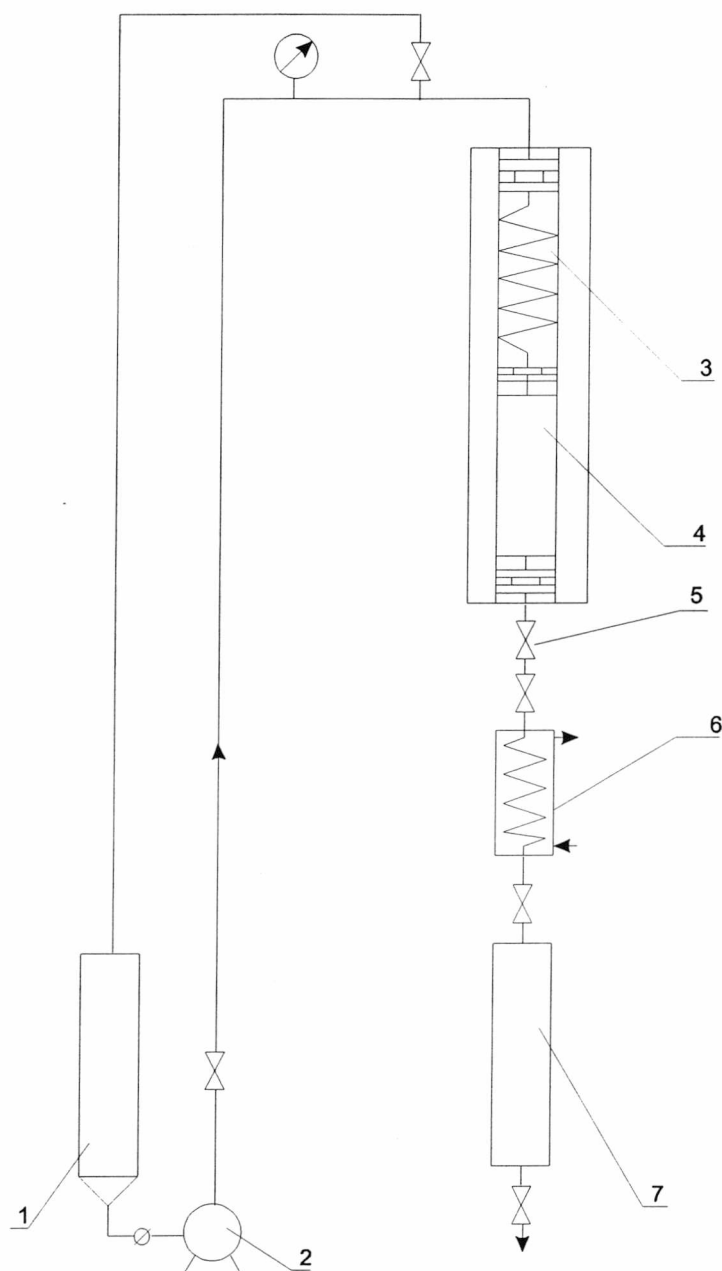
Tabela 4.2

Temperatury krytyczne i ciśnienia krytyczne rozpuszczalników

Table 4.2

Critical temperature and critical pressure of solvents

	T_k [°C]	p_k [MPa]
Toluen	319	4,2
2-Propanol	243	5,3
2-Propanol/toluen, 1:1 (obj./obj.)	275	4,8
Toluen/THF, 9:1 (obj./obj.)	312	4,3

**Rysunek 4.2**

Schemat aparatury do ekstrakcji nadkrytycznej węgla. 1, zbiornik rozpuszczalnika; 2, pompa rozpuszczalnika; 3, ogrzewanie reaktora; 4, ekstraktor; 5, zawory; 6, chłodnica; 7, zbiornik produktu

Figure 4.2

Apparatus for coal extraction with supercritical solvent. 1, solvent reservoir; 2, solvent pump; 3, reactor heater; 4, extraction vessel; 5, valves; 6, cooler; 7, product collector

4.2.4. Reakcje siarki elementarnej z rozpuszczalnikami

Przeprowadzono dwie serie doświadczeń różniących się warunkami prowadzenia reakcji. W pierwszej, 0,2 g granulowanej siarki elementarnej umieszczano w reaktorze do ekstrakcji nadkrytycznej i w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalnika, takich samych jak w przypadku ekstrakcji węgla. Proces prowadzono przez 1 godzinę.

Druga seria doświadczeń polegała na zatapianiu 2 mg siarki elementarnej z 20 μ l rozpuszczalnika w szklanej rurce (60 mm x 3 mm) po uprzednim usunięciu z niej powietrza. Tak przygotowane ampułki wygrzewano w temperaturach 200 °C, 250 °C i 275 °C przez 5 godzin. Następnie, po ochłodzeniu do około 5 °C, zawartość ampulek rozpuszczano w 2-3 ml rozpuszczalnika i analizowano metodą GC-MS.

4.2.5. Piroliza w atmosferze wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym (AP-TPR)

Metoda AP-TPR umożliwia oznaczanie grup funkcyjnych siarki na podstawie analizy profilu wydzielania siarkowodoru powstałego w wyniku ich uwodornienia lub redukcji. Analiza związków modelowych pozwoliła wyznaczyć zakresy temperatur redukcji/uwodornienia charakterystyczne dla różnych ugrupowań siarki, *Tabela 4.3*. Przeprowadzona w ten sposób „kalibracja” metody nie uwzględnia wpływu matrycy węglowej.

Tabela 4.3

Zakresy temperatur redukcji lub uwodornienia w metodzie AP-TPR charakterystyczne dla różnych ugrupowań siarki [59]

Table 4.3

Temperature ranges of reduction/hydrogenation of different sulphur functionalities in AP-TPR [59]

Ugrupowanie siarki	Temperatura [°C]
Tiole	180-400
Disulfidy	400-460
Sulfidy alkilowe	380-490
Sulfidy alkilo-arylowe	430-560
Piryty	480-590
Sulfotlenki	520-580
Sulfony	540-650
Sulfidy arylowe	500-640
Tiofeny	≥600
Troilit	>740
Inne siarczany (Mg, Ca, Ba)	≥800

Badania ugrupowań siarki metodą AP-TPR można prowadzić stosując dwa systemy detekcji siarkowodoru. Są to:

- potencjometryczne oznaczanie jonów siarczkowych S^{2-} pochodzących z powstającego siarkowodoru;
- spektrometria mas, która umożliwia analizę nie tylko H_2S , ale także innych lotnych związków siarki powstających w czasie pirolizy.

Analizę ugrupowań siarki metodą pirolizy w warunkach metody AP-TPR przeprowadzono pod kierunkiem profesora Jana Ypermana w Laboratorium Chemii Stosowanej w Limburgs Universitair Centrum w Diepenbeek w Belgii.

Piroliza w atmosferze wodoru z potencjometrycznym oznaczaniem H_2S

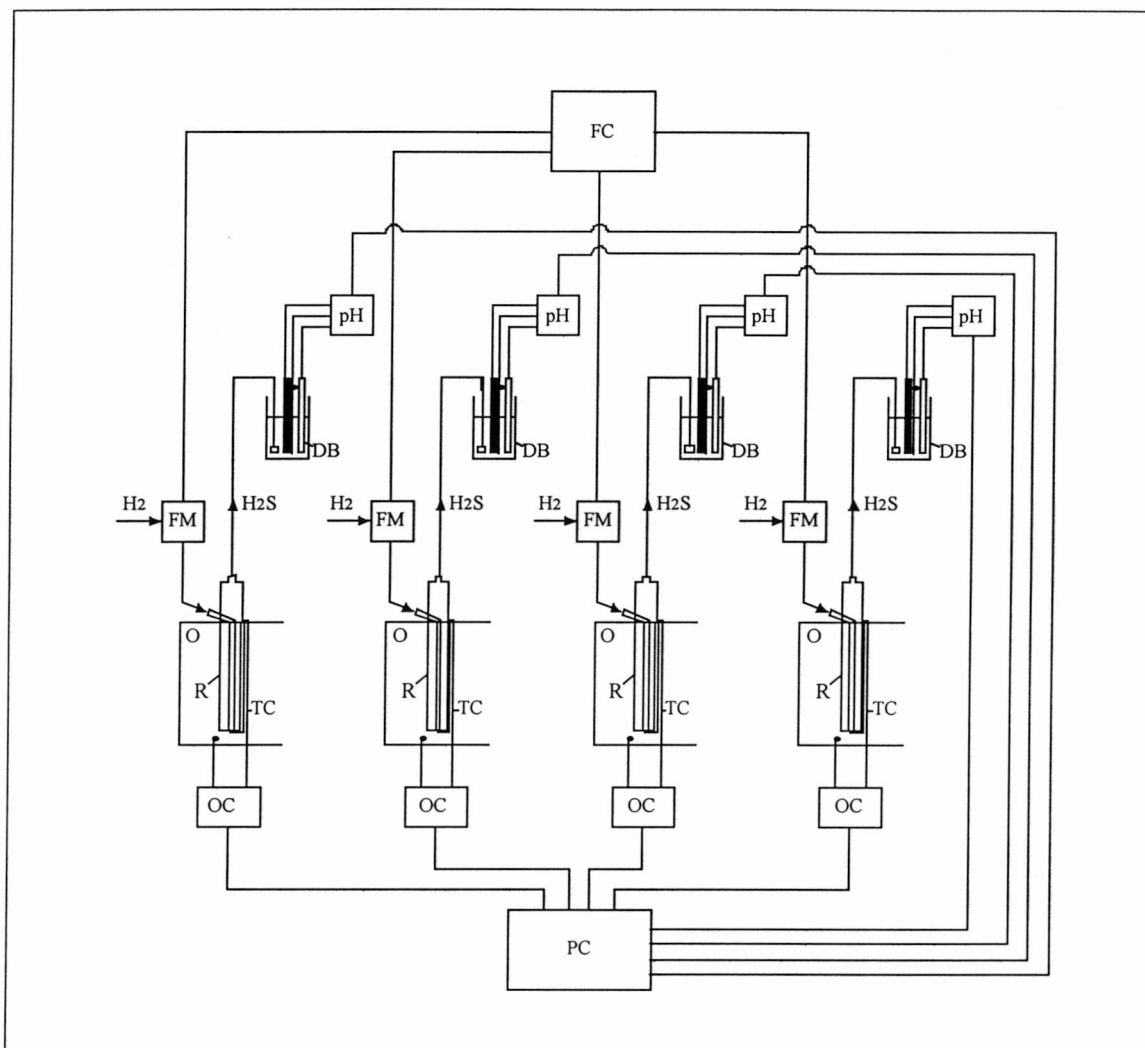
Aparatura. Schemat aparatury do oznaczania ugrupowań siarki metodą pirolizy w atmosferze wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym przedstawiono na *Rysunku 4.3*. Aparatura zbudowana jest z czterech identycznych układów pomiarowych, z których każdy składa się z reaktora, pieca, przepływomierza, regulatora temperatury, zestawu trzech elektrod (jonoselektywnej Ag_2S , szklanej, odniesienia) oraz układu rejestracji danych. Czterokanałowy przepływomierz MKS 247C reguluje przepływ wodoru, a pH-metr 764 i regulatory temperatury pieca FGH Series 1000 kontrolują odpowiednio stężenie jonów siarczkowych w roztworach (mV) i narost temperatury pieca.

Reaktor przedstawiono na *Rysunku 4.4*. Dolna część reaktora, ogrzewana do temperatury 1025 °C, jest wykonana ze szkła kwarcowego, a pozostałe elementy ze szkła borowo-krzemowego. Wodór doprowadzany jest bezpośrednio do próbki wewnętrzną rurką zakończoną otworem w kształcie krzyża, co umożliwia lepszy kontakt gazu z próbką.

Zestawy elektrod są termostatowane w 20 °C w sposób ciągły. Do oznaczania jonów siarczkowych S^{2-} wykorzystuje się elektrodę siarczkową Orion 9416. Ze względu na wysokie pH roztworów (pH = 13) i stosunkowo wysokie stężenie jonów siarczkowych w czasie pomiaru, stosuje się elektrodę odniesienia Ingold 373-90-WTE-ISE-S7/105-120 oraz elektrody szklane Ingold HA 265-S7/120. Do optymalnego oznaczania jonów siarczkowych elektrodą Ag_2S przygotowywano bufor zapobiegający utlenianiu siarczków (SAOB, ang. *sulphur antioxidant buffer*). W wodzie o czystości milli-Q rozpuszczano 80 g NaOH, 85 g soli disodowej EDTA, 36 g kwasu askorbinowego, a następnie roztwór uzupełniano wodą do objętości 1 litra. Bufor przechowywano w ciemnej komorze termostatowanej w 20 °C.

Roztwór wyjściowy o stężeniu jonów siarczkowych około 0,1 M przygotowywano przez rozpuszczenie około 9,5 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ w 250 ml SAOB. Stężenie roztworu

oznaczano przez jego miareczkowanie 0,01 M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$. Roztwór siarczku sodu o stężeniu około $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ przeznaczony do analizy przygotowywano poprzez kolejne rozcieńczenia roztworu wyjściowego.



Rysunek 4.3

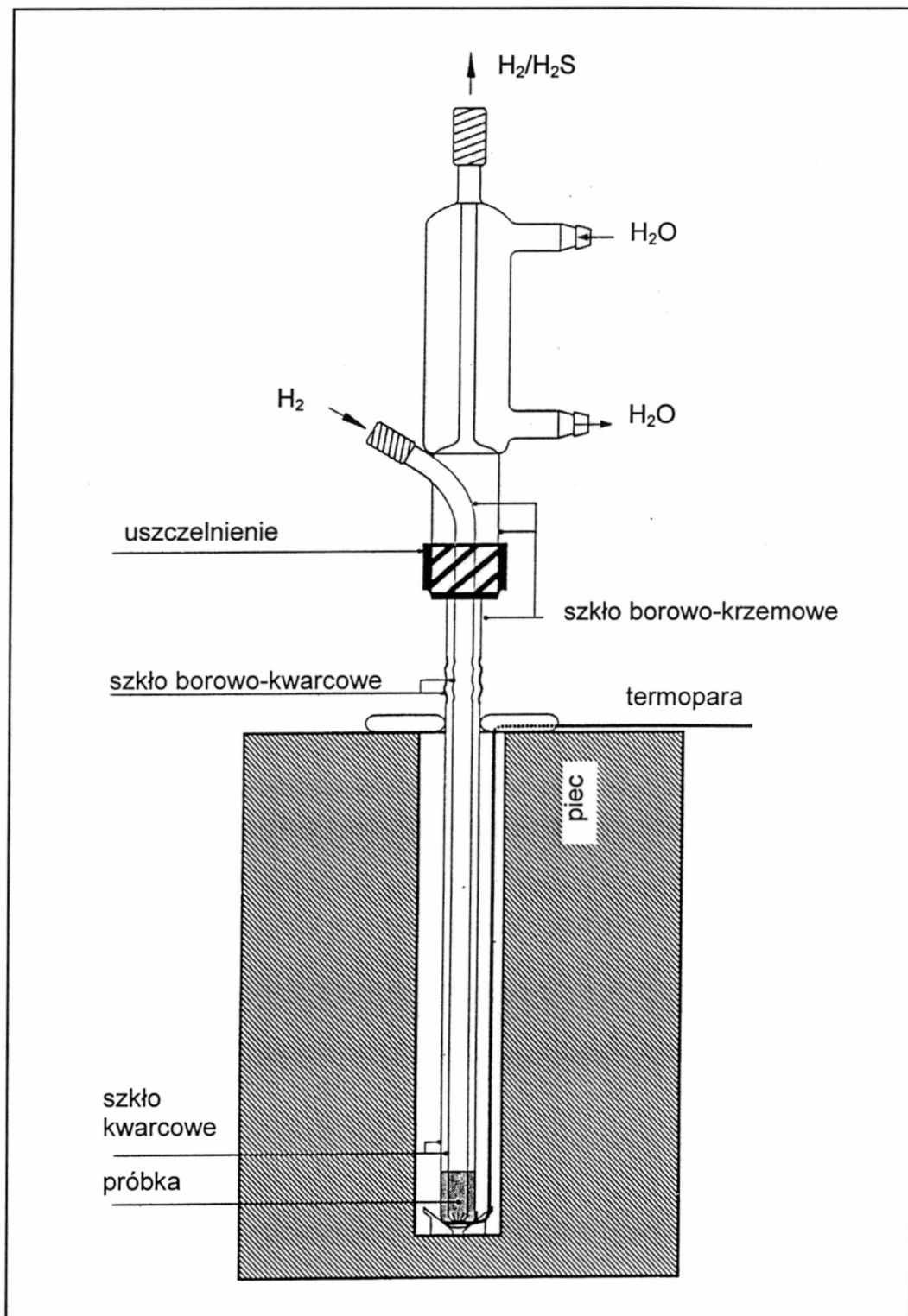
Schemat aparatury do pirolizy w atmosferze wodoru (AP-TPR). DB, zlewka z roztworem Na_2S ; FC, regulator przepływu gazu; FM, przepływomierz; OC, regulator temperatury pieca; PC, komputer; O, piec; TC, termopara; pH, pH-metr; R, reaktor

Figure 4.3

Global AP-TPR set-up. DB, detection beaker; FC, flow controller; FM, flow meter; OC, oven controller; PC, personal computer; O, oven; TC, thermocouple; pH, pH-meter; R, AP-TPR reactor

Procedura. 40 mg próbki rozdrobnionej do poniżej $88 \mu\text{m}$ dokładnie mieszano z około 30 mg krzemionki (*fumed silica*), a następnie ilościowo przenoszono do reaktora. Węgłe wyjściowe przed analizą poddawano procesowi demineralizacji 20-procentowym HCl w 60°C przez 1 godzinę. Celem demineralizacji było usunięcie

alkalicznych składników z substancji mineralnej, głównie związków wapnia, które wiążą H_2S powstający w czasie pirolizy.



Rysunek 4.4

Schemat reaktora do pirolizy w warunkach metody AP-TPR

Figure 4.4

AP-TPR reactor

Następnie reaktor z próbką przepłukiwano wodorem ze stałą szybkością przepływu 100 ml/min, aż do ustabilizowania się wszystkich parametrów pracy urządzenia. Analizę AP-TPR prowadzono z narostem temperatury 5 °C/min od 25 °C do 1025 °C. W trakcie pomiaru tworzący się siarkowodór był wynoszony z reaktora wraz z przepływającym przez układ wodorem do naczynia z roztworem Na₂S.

Do niektórych prób dodawano mieszaninę redukującą, MIX, złożoną z 25 mg rezorcyny, 25 mg 9,10-dihydroantracenu, 25 mg fenantrenu i 65 mg pirogallolu. Zastosowanie mieszaniny redukującej pozwala na skuteczniejszą redukcję lub uwodornienie ugrupowań siarki w temperaturach pomiędzy 100-300 °C. Ma to zasadnicze znaczenie w przypadku obecności w próbce siarki elementarnej, czy też ugrupowań typu tioli i disulfidów. W wyższych temperaturach składniki mieszaniny odparowują i prawdopodobnie reagują z matrycą węglową, co może mieć wpływ na ilość wydzielającego się siarkowodoru. Z tego powodu wyniki uzyskane dla prób z dodatkiem MIX są prezentowane w ograniczonym zakresie temperatur, tj. do 400 °C.

Zintegrowany sygnał w postaci zależności ilości powstającego siarkowodoru od temperatury (w miligramach siarki na gram próbki) jest przetwarzany i różniczkowany według metody Savitskiego-Golay'a-Gorry'ego [137,138]. Otrzymuje się tak zwany kinetogram, który przedstawia profil wydzielania się siarkowodoru w zależności od temperatury. Każdy kinetogram jest normalizowany, tak jakby cała siarka obecna w próbce była wydzielana w postaci siarkowodoru. Na podstawie temperatury maksimum sygnału (piku) określa się rodzaj ugrupowania siarki.

Analizę AP-TPR dodatkowo opisuje parametr S_{rec} określany jako stopień eliminacji siarki, który oblicza się według wzoru (4.5):

$$S_{rec}(\%) = (S_1/S_2) \cdot 100 \quad 4.5$$

gdzie:

S_{rec} – stopień eliminacji siarki, %;

S_1 – ilość siarki oznaczona jako S^{2-} w odniesieniu do 1 g analizowanej próbki, mg/g;

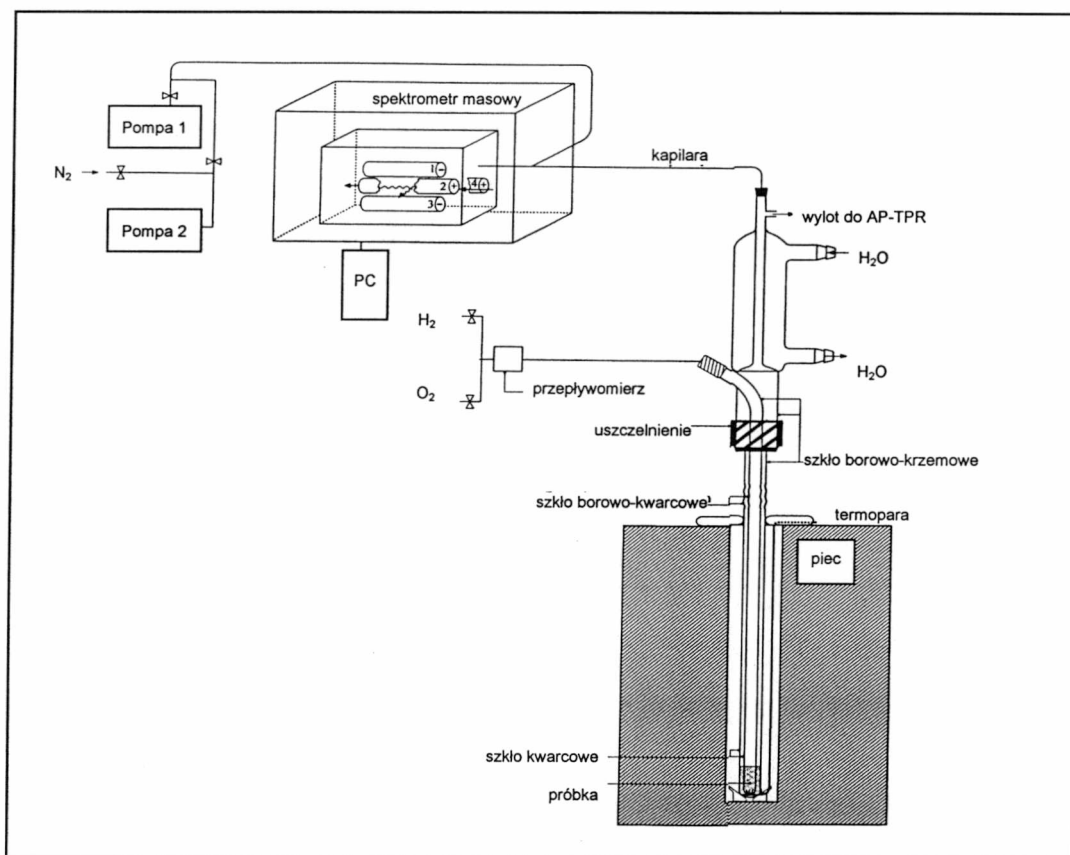
S_2 – ilość siarki w 1 g analizowanej próbki obliczona na podstawie S_t^{db} , mg/g.

Jako ostateczny wynik podaje się średnią arytmetyczną z dwóch pomiarów, a przypadku znacznych rozbieżności wyników S_{rec} wykonuje się dodatkowe oznaczenie. S_{rec} podaje jaka część siarki zawartej w analizowanej próbce uległa konwersji do H₂S w warunkach metody. W *Załączniku A* przedstawiono jako przykład wyniki dwóch analiz wykonanych dla ekstraktu węglowego.

AP-TPR sprzężony ze spektrometrem mas (AP-TPR-MS)

Metoda AP-TPR w przypadku niektórych prób daje stosunkowo niski stopień eliminacji siarki S_{rec} . Uniemożliwia to pełną analizę ugrupowań siarki organicznej. Dobrym rozwiązaniem jest więc połączenie metody AP-TPR ze spektrometrią mas, co pozwala na analizę nie tylko siarkowodoru, ale także innych lotnych związków siarki powstających w czasie pirolizy na podstawie rejestracji charakterystycznych jonów fragmentacyjnych. Na przykład dla dwutlenku siarki są to jony m/z 48 i m/z 64, a dla tioli alkilowych jon o m/z 47. Możliwa jest też obserwacja jonów charakterystycznych dla fragmentów alifatycznych i aromatycznych pochodzących z rozkładu substancji organicznej.

Na Rysunku 4.5 przedstawiono schemat aparatury do AP-TPR-MS. Układ do analizy AP-TPR jest połączony ze spektrometrem mas (FISONS – VG Thermolab MS) kapilarą o stałej temperaturze 135 °C. Spektrometr mas wyposażony w analizator kwadropolowy był ustawiony na skanowanie jonów w zakresie m/z 15-150. Energia jonizacji wynosiła 70 eV.



Rysunek 4.5
Schemat aparatury do AP-TPR-MS

Figure 4.5
Scheme of AP-TPR-MS

AP-TPR połączony z chromatografem gazowym sprzężonym ze spektrometrem mas (AP-TPR-GC-MS)

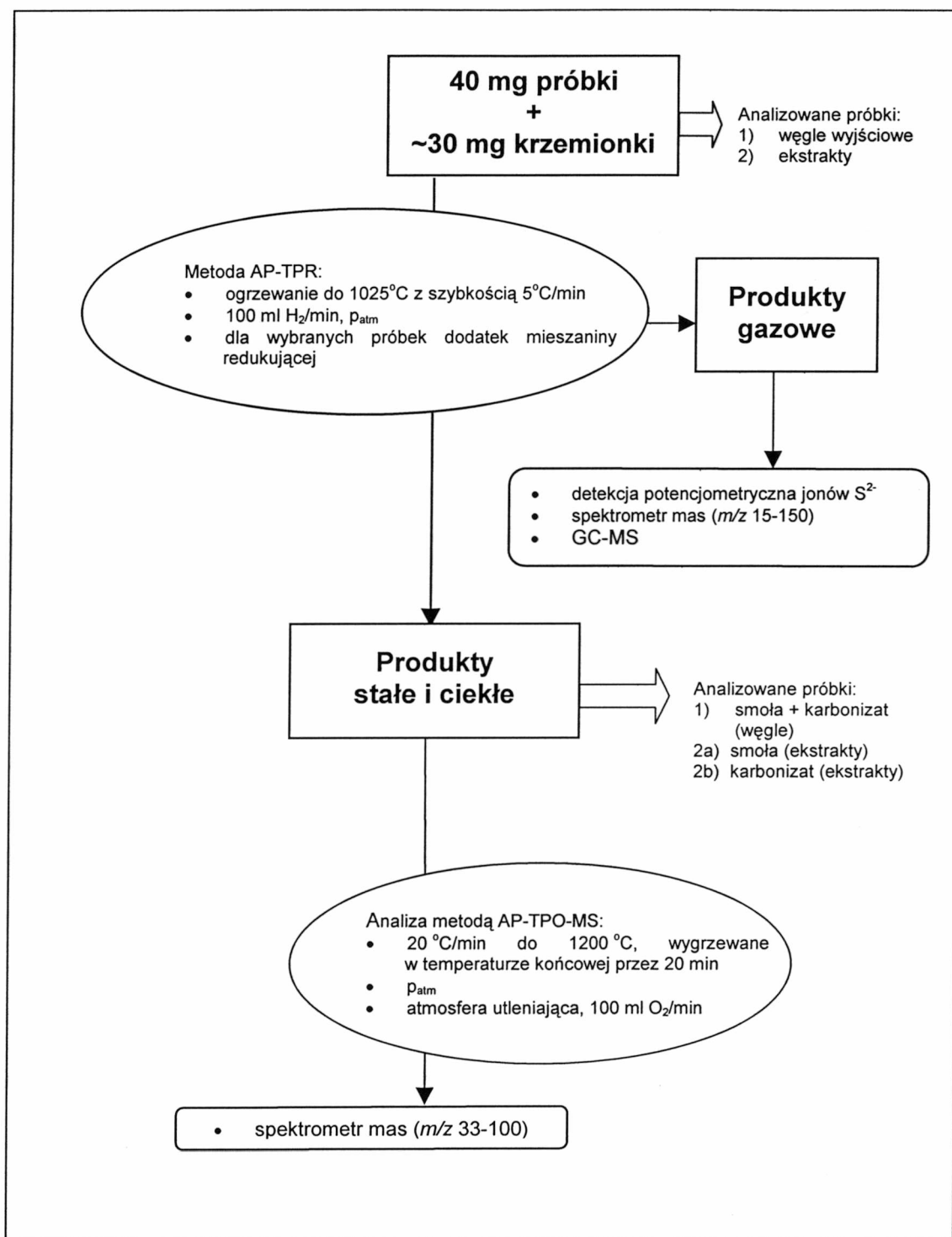
Układ do analizy AP-TPR połączono z chromatografem gazowym wyposażonym w detektor mas (GC-MS). Warunki ogrzewania prób w układzie do pirolizy pozostały takie same, jakie stosowano w przypadku AP-TPR i AP-TPR-MS. Pirolizę prowadzono w atmosferze wodoru lub helu. Przepływ gazu wynosił 100 ml/min. Gazy wydzielające się w czasie procesu przed każdą analizą magazynowano w przeznaczonych do tego celu pętli o objętości 250 μ l. Nadmiar powstającego gazu wypuszczano poza układ. W czasie analizy GC-MS gaz nośny – hel, przepływał przez pętlę wypychając zgromadzone w niej gazy do kolumny. Po dwuminutowym okresie izotermicznym w 40 °C, stosowano narost temperatury kolumny chromatograficznej z szybkością 20 °C/min do 280 °C. Do rozdziału próbek zastosowano kolumnę kapilarną o długości 15 m i średnicy 0,25 mm. Spektrometr mas pracował w systemie SCAN (zakres m/z 20-250). Energia jonizacji wynosiła 70 eV. Analizie poddawano gazy powstające w czasie ogrzewania węgla w zakresie temperatur 100-900 °C.

4.2.6. Piroliza w atmosferze utleniającej (AP-TPO-MS)

W celu określenia, jaka część siarki pozostała w ciekłych i stałych produktach pirolizy zastosowano metodę AP-TPO-MS, w której wykorzystano układ do analizy AP-TPR-MS, zastępując wodór tlenem. Przepływ gazu w czasie pomiaru był stały i wynosił 100 ml/min. Reaktor ogrzewano z szybkością 20 °C/min od 25 °C do 1200 °C utrzymując temperaturę końcową przez 20 minut. Spektrometr mas był ustawiony na skanowanie jonów w zakresie m/z 33-100. Energia jonizacji wynosiła 70 eV.

Wyniki analiz AP-TPR-MS i AP-TPO-MS przedstawione zostały w postaci zależności intensywności sygnału od temperatury. Na rysunkach obrazujących te wyniki nie przedstawiono wartości intensywności sygnałów, gdyż nie można ich interpretować w sposób ilościowy.

Podsumowując, na *Rysunku 4.6* przedstawiono przedmiot i metodykę badań opartą na pirolizie w atmosferze wodoru (AP-TPR) i w atmosferze utleniającej (AP-TPO).



Rysunek 4.6
Procedura analizy próbek metodą AP-TPR

Figure 4.6
Procedure of AP-TPR analysis

4.2.7. Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS)

Organiczne związki siarki analizowano za pomocą chromatografu gazowego (HP 6890) sprzężonego ze spektrometrem mas (HP 5973). Detektor ogrzewano do temperatury 280 °C. Do rozdziału związków stosowano kolumnę kapilarną HP-5MS o długości 30 m i średnicy 0,25 mm, z fazą aktywną (5 % fenylometylosiloksanu) o grubości 0,25 µm. Jako gaz nośny stosowano hel o czystości 99,999 %. Po dwuminutowym okresie izotermicznym w temperaturze 40 °C, stosowano narost temperatury z szybkością 5 °C/min do 280 °C utrzymując temperaturę końcową przez kolejnych 10 minut.

Ekstrakty analizowano dwukrotnie. Pierwsza analiza była wykonywana dla próbki bezpośrednio po ekstrakcji, tj. bez usuwania rozpuszczalnika. Następnie tę samą próbkę, po usunięciu rozpuszczalnika i suszeniu, analizowano w postaci 0,1-procentowego roztworu w rozpuszczalniku stosowanym do procesu ekstrakcji. Frakcje ekstraktów otrzymane w wyniku rozdziału na kolumnach lub płytkach chromatograficznych analizowano w postaci 0,1-procentowych roztworów w chlorku metylenu.

Produkty otrzymane w procesie ogrzewania siarki elementarnej w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalnika przesączało pod zmniejszonym ciśnieniem na sączku o średniej wielkości porów w celu usunięcia części nierozpuszczalnych, a następnie analizowano je bez usuwania rozpuszczalników.

Spektrometr mas pracował w dwóch systemach zbierania danych:

- SCAN, w którym analizowano wszystkie jony w zakresie stosunków mas do ładunków, m/z 15-400;
- SIM (ang. *selected ion monitoring*), w którym analizowano wybrane m/z , charakterystyczne dla określonych związków lub grup związków, na przykład m/z 47 odpowiadający fragmentowi CH_3S^+ i m/z 97 odpowiadający fragmentowi $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$.

Próbki jonizowano strumieniem elektronów o energii 70 eV.

Identyfikację związków siarki przeprowadzono porównując widma masowe otrzymane w czasie analizy GC-MS z elektroniczną biblioteką widm masowych oraz na podstawie czasów retencji związków.

4.2.8. Rozdział ekstraktów metodą kolumnowej chromatografii adsorpcyjnej i jonowymiennej

Ze względu na złożoną budowę ekstraktów węglowych analiza organicznych związków siarki metodą GC-MS jest utrudniona. Niejednokrotnie przed analizą ekstraktów metodą chromatografii gazowej są stosowane procedury mające na celu koncentrację wybranych grup związków. Jednym z takich sposobów jest chromatografia cieczowa. Decydujące znaczenie w rozdziale mieszanin ma dobór eluentów i sposób aktywacji adsorbentów.

W niniejszej pracy stosowano cieczową chromatografię kolumnową. Dobór eluentów, podobnie jak i metody aktywacji adsorbentów zastosowanych do rozdziału ekstraktów węglowych poprzedzono próbami rozdziału modelowych związków siarki.

Kolumnowa chromatografia adsorpcyjna

Rozdział ekstraktów metodą adsorpcyjnej chromatografii kolumnowej przeprowadzono w szklanej kolumnie o długości 25 cm i średnicy 13 mm. Jako wypełnienie zastosowano obojętny tlenek glinu o uziarnieniu 0,15-0,3 mm i aktywności I według Brockmanna, który przed użyciem aktywowano w temperaturze 160 °C.

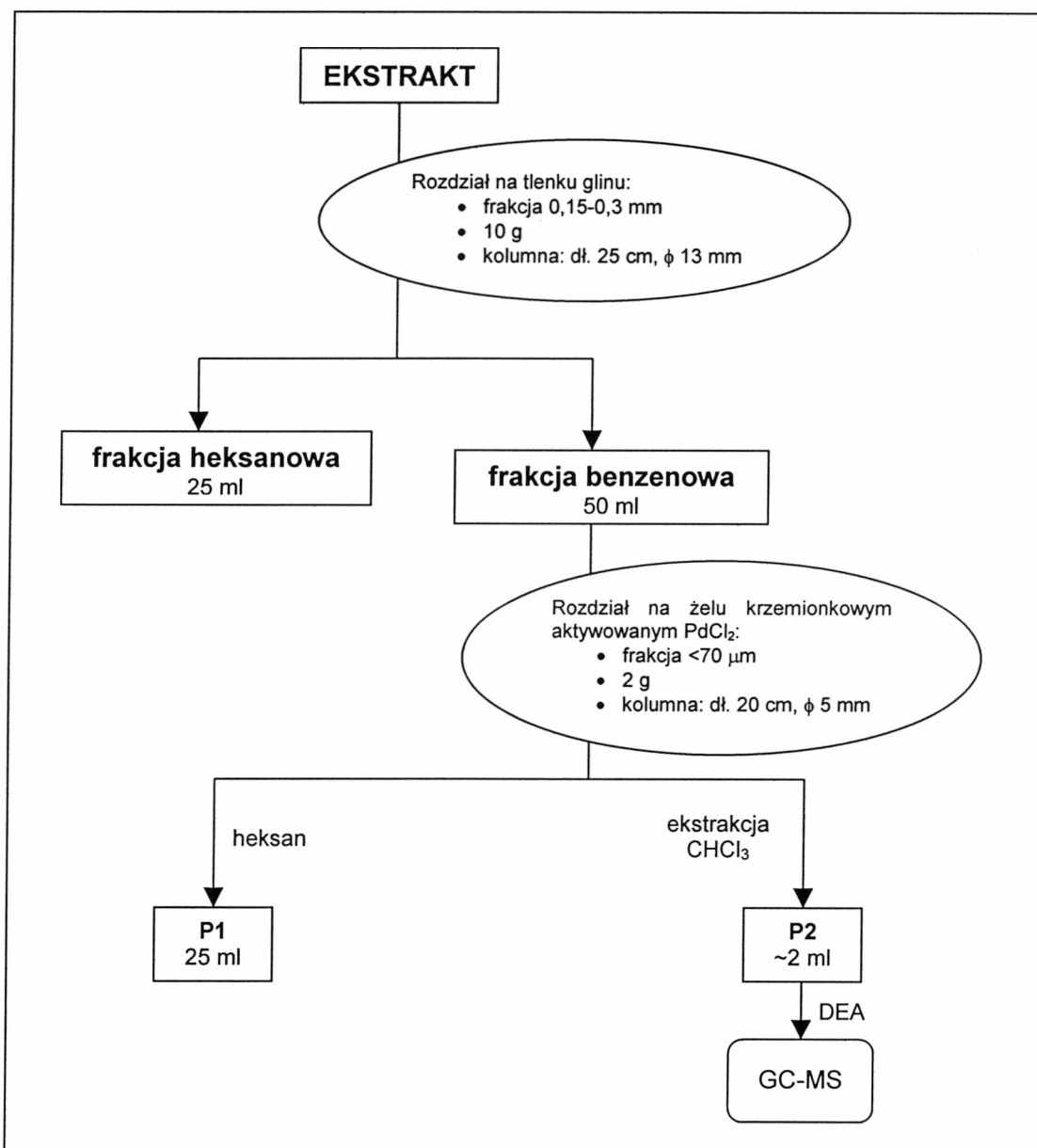
Na dnie kolumny umieszczano watę kwarcową, a następnie 10 g tlenku glinu. Próbkę w ilości około 0,3 g rozpuszczano w niewielkiej ilości chlorku metylenu i mieszano z 0,5 g tlenku glinu, a następnie rozpuszczalnik odparowywano. Tak przygotowaną próbkę umieszczano na szczycie kolumny, przysypując ją dodatkowo 0,5 g tlenku glinu i przykrywając watą kwarcową.

Próbkę rozdzielano na frakcje stosując jako rozpuszczalniki kolejno: heksan (25 ml), benzen (50 ml) i chloroform (do uzyskania bezbarwnego eluentu). Odebrane frakcje analizowano techniką GC-MS.

Kolumnowa chromatografia jonowymienna

Frakcja aromatyczna (benzenowa) była poddana rozdziałowi na kolumnie o długości 20 cm i średnicy 5 mm, wypełnionej żelalem krzemionkowym aktywowanym chlorkiem palladu. Aktywację żelu wykonano według procedury opisanej w literaturze [96,129]. Do żelu krzemionkowego o uziarnieniu poniżej 70 µm dodano 5 % masowych PdCl₂. Mieszaninę po zdyspergowaniu w wodzie intensywnie mieszano przez około 10 minut, a następnie wodę odparowano w temperaturze 80-90 °C. Przed użyciem żel aktywowano w temperaturze 200 °C przez co najmniej 24 godziny. Kolumnę wypełniano 2 g aktywowanego żelu, a na szczyt kolumny podawano rozdzielaną próbkę wymieszaną z niewielką ilością żelu.

Rozdział prowadzono przy zastosowaniu jako rozpuszczalników heksanu (50 ml) i chloroformu (60 ml). Frakcje zatężano do objętości około 1 ml i dodawano 1-2 krople dietyloaminy (DEA) w celu rozłożenia kompleksów powstałych w reakcji chlorku palladu z organicznymi związkami siarki. Wydzielanie wielopierścieniowych aromatycznych związków siarki (S-WWA) prowadzono także metodą ekstrakcyjną, gdzie wymywanie zastąpiono ekstrakcją frakcji aromatycznej małą objętością chloroformu (2-3 ml) w temperaturze wrzenia. Do tak przygotowanej frakcji dodawano DEA, a następnie analizowano ją metodą GC-MS. Podsumowując, na Rysunku 4.7 przedstawiono schemat przygotowywania frakcji ekstraktów do analizy GC-MS.



Rysunek 4.7
Schemat rozdziału ekstraktu

Figure 4.7
Scheme of extract separation

4.3. WYNIKI BADAŃ

4.3.1. Charakterystyka węgla

Wyniki analizy technicznej, elementarnej oraz form siarki przedstawiono w Tabeli 4.4.

Tabela 4.4
Charakterystyka węgla

Table 4.4
Characteristics of raw coals

Oznaczenie	Bełchatów	Siersza	1 Maja
Analiza techniczna, % mas.			
Wilgoć	29,4	16,9	1,1
Popiół (db)	23,9	13,2	9,5
Części lotne (daf)	54,5	38,3	29,8
Ciepło spalania (daf), kJ/kg	20 727	28 323	36 035
Analiza elementarna, % mas.			
C ^{daf}	62,6	79,4	87,5
H ^{daf}	6,7	5,4	4,7
N ^{daf}	1,3	1,3	1,8
S ^{db}	8,5	1,75	4,3
O ^{daf} (różnica)	20,9	12,7	4,3
Formy siarki (db), % mas.			
Siarka organiczna	3,74	1,18	1,55
Siarka siarczanowa	0,59	0,03	0,27
Siarka pirytowa	4,08	0,52	2,36
Siarka elementarna	0,09	0,02	0,12

O doborze węgla do badań decydowała wysoka zawartość siarki organicznej. Nie mniejsze znaczenie miał stopień uwęglenia próbek. Z przeglądu literatury [57] wynika, że stopień uwęglenia decyduje o rodzaju organicznych ugrupowań siarki obecnych w węglu. Węgle będące przedmiotem badań w niniejszej pracy, charakteryzują się różną zawartością pierwiastka C, w przedziale 62,6-87,5% mas. Wraz ze wzrostem stopnia

uwęglenia badanych węgli maleje zawartość wilgoci, części lotnych, a rośnie ciepło spalania.

Zawartość siarki całkowitej w węglach zmienia się od 1,7 do 8,5 % mas., *Tabela 4.4*. Badane węgle charakteryzują się wysoką zawartością siarki organicznej, w granicach 1,18-3,74 % mas. Najwięcej siarki pirytovej, 4,08 % mas., występuje w węglu brunatnym, a najmniej w węglu z kop. Siersza, 0,52 % mas. Zawartość siarki siarczanowej mieści się w przedziale 0,03-0,59 % mas. Wszystkie próby węgla zawierają siarkę elementarną, w ilości 0,02-0,12 % mas. Obecność siarki siarczanowej i siarki elementarnej w węglach świadczy o częściowym utlenieniu pirytu podczas ich przechowywania.

Obserwacje mikroskopowe pirytu

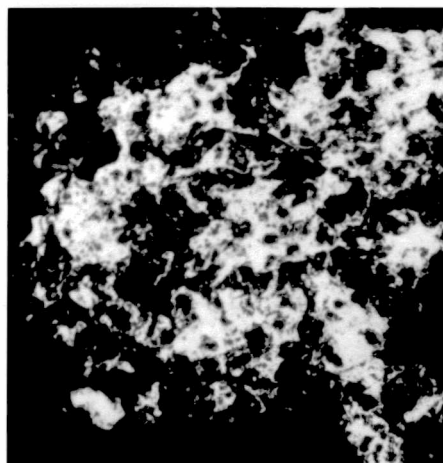
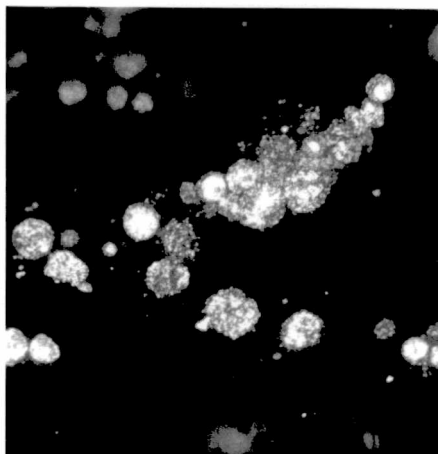
W celu określenia form pirytu, wielkości jego ziaren oraz stopnia związania z organiczną substancją węglową wykonano badania mikroskopowe węgla.

W węglu brunatnym, który zawiera największą ilość siarki pirytovej, występują różne formy pirytu takie jak piryt framboidalny, euhedralny i typu „massive”, *Rysunek 4.8a*. Znaczna ilość pirytu framboidalnego jest całkowicie lub częściowo związana z organiczną substancją węglową. Najdrobniejsze ziarna są równomiernie rozmieszczone w składnikach witrinitowych. Wyniki obserwacji wskazują, że jedynie silne rozdrobnienie próby węglowej umożliwiłoby usunięcie z niej wolnych lub częściowo związanych z substancją węglową ziaren pirytu.

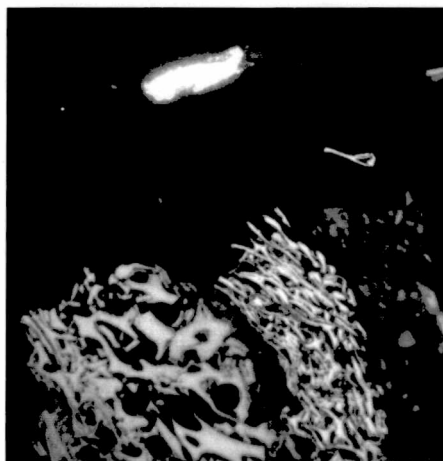
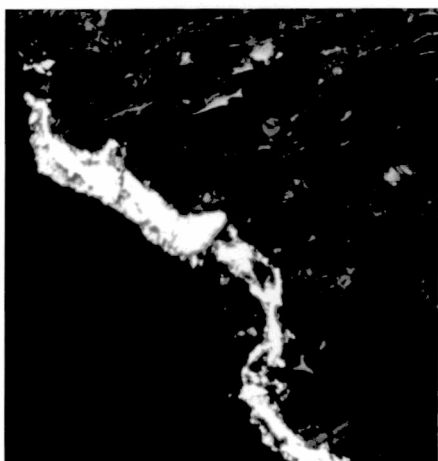
Analiza mikroskopowa węgla z kop. Siersza (*Rysunek 4.8b*) wykazała, że dominującą formą pirytu są luźne ziarna o nieregularnym kształcie i wielkości $>50\ \mu\text{m}$. Zaobserwowano jedynie nieliczne ziarna pirytu typu framboidalnego związanego z organiczną substancją węglową lub z substancją mineralną, głównie ilastą.

W węglu z kop. 1 Maja piryt występuje w postaci zarówno dużych, jak i bardzo drobnych ziaren. Duże ziarna pirytu występują głównie w postaci dendrytycznej. Ponadto zaobserwowano wtrącenia pirytu euhedralnego i framboidalnego, *Rysunek 4.8c*. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że w tej próbie większość pirytu znajduje się w formie niezwiązanej z substancją organiczną węgla. Stwierdzono przy tym, że najdrobniejsze ziarna o wielkości $< 5\ \mu\text{m}$ są równomiernie rozproszone w substancji organicznej.

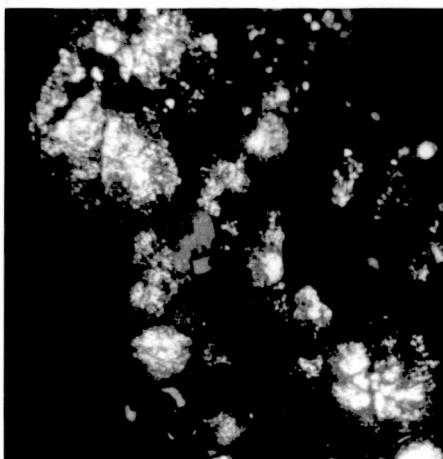
a)



b)



c)

**Rysunek 4.8**

Formy pirytu występujące w: a, węglu brunatnym z kop. Bełchatów; b, węglu płomiennym z kop. Siersza; c, węglu ortokoksowym z kop. 1 Maja

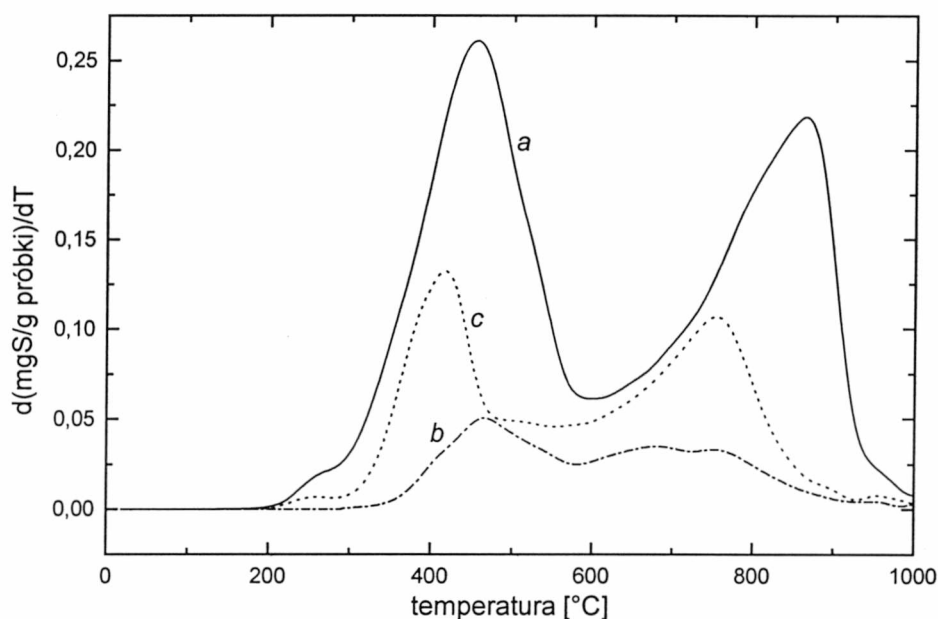
Figure 4.8

Pyrite forms in: a, Bełchatów lignite; b, coal from Siersza mine; c, coal from 1 Maja mine

4.3.2. Analiza ugrupowań siarki w węglach metodą AP-TPR

AP-TPR-detekcja potencjometryczna

Profil wydzielania siarkowodoru w czasie pirolizy węgla w warunkach redukujących (AP-TPR) przedstawiono na *Rysunku 4.9*. Stopień eliminacji siarki był wysoki dla wszystkich prób osiągając 93 % dla węgla brunatnego, 90 % dla węgla płomienno i 91 % dla węgla ortokoksowego.



Rysunek 4.9

Kinetogramy AP-TPR uzyskane dla węgla analizowanych bez dodatku mieszaniny redukującej. a, węgiel z kop. Bełchatów; b, węgiel z kop. Siersza; c, węgiel z kop. 1 Maja.

Figure 4.9

AP-TPR kinetograms of raw samples analysed without reducing mixture. a, lignite from Bełchatów mine; b, coal from Siersza mine; c, coal from 1 Maja mine.

Na kinetogramach otrzymanych dla węgla brunatnego z kop. Bełchatów (*Rysunek 4.9, profil a*) i węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja (*Rysunek 4.9, profil c*) obserwuje się dwa intensywne, dobrze rozdzielone sygnały z maksimami intensywności w zakresach temperatur 400-450 °C i 780-850 °C. Obydwa sygnały H₂S można odpowiednio przypisać, pierwszy redukcji pirytu do troilitu, a drugi redukcji troilitu do żelaza. Ponadto słabe sygnały w zakresie temperatur 200-300 °C świadczą o obecności niewielkich ilości siarki elementarnej i ugrupowań siarki organicznej najmniej trwałych w warunkach analizy AP-TPR, tj. tioli i disulfidów.

Analiza węgla z kop. Siersza (*Rysunek 4.9, profil b*) wykazała obecność trzech sygnałów. Pik z maksimum w temperaturze 470 °C odpowiada redukcji pirytu do

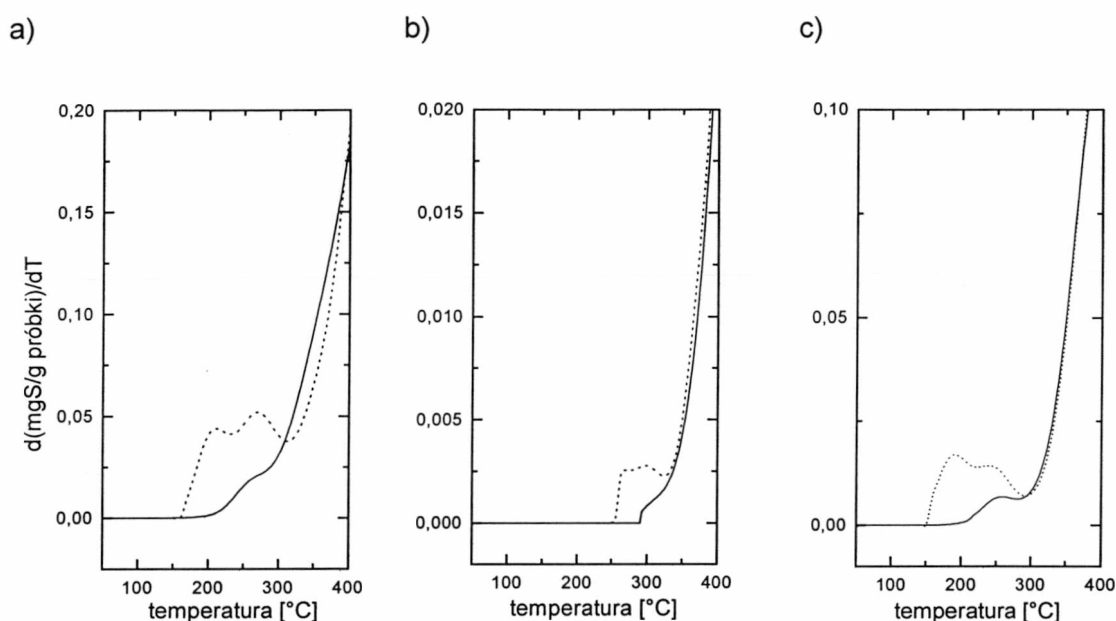
troilitu, a dwa pozostałe szerokie sygnały z maksimami w temperaturach 680 °C i 760 °C są wynikiem odpowiednio uwodornienia sulfidów arylowych lub/i tiofenów oraz redukcji troilitu do żelaza.

Stwierdzenie obecności innych organicznych ugrupowań siarki w węglach metodą AP-TPR nie jest możliwe ze względu na nakładanie się sygnału pochodzącego od siarkowodoru z redukcji pirytu.

Analiza węgli wykazała pewne różnice w temperaturach maksimum redukcji pirytu do troilitu (420-460 °C). Jest to prawdopodobnie związane z odmienną morfologią pirytu i różną wielkością jego wtrąceń w tych próbach. Znacznie większą rozpiętość temperatur zaobserwowano w przypadku maksimum redukcji troilitu. Dla węgla z kop. Bełchatów maksimum jest obserwowane w temperaturze 860 °C, podczas gdy dla węgla z kop. Siersza i z kop. 1 Maja temperatury te wynoszą odpowiednio 760 °C i 750 °C.

Dokładniejsze poznanie ugrupowań siarki redukowanych lub/i uwodornianych w temperaturach poniżej 300 °C wymagało analizy węgli z dodatkiem mieszaniny redukującej. Wcześniejsze badania wykazały [69,139], że dodatek MIX zwiększa skuteczność redukcji lub/i uwodornienia najmniej stabilnych ugrupowań siarki. Powyżej 300 °C następuje odparowanie składników mieszaniny redukującej, a tym samym kończy się jej wpływ na uwodornienie związków siarki.

Profile H₂S uzyskane dla węgla z dodatkiem MIX przedstawiono na *Rysunku 4.10*. Analiza węgla z kop. Bełchatów (*profil a*) i węgla z kop. 1 Maja (*profil c*) wykazała obecność dwóch wyraźnych sygnałów w temperaturach poniżej 300 °C. Potwierdza to obecność w tych próbkach nie tylko tioli, ale także siarki elementarnej, co jest zgodne z wynikami analiz GC-MS ekstraktów cykloheksanowych otrzymanych z węgli. Analiza AP-TPR węgla z kop. Siersza z dodatkiem mieszaniny redukującej (*profil b*) wykazała obecność zaledwie śladowych ilości związków typu tioli, disulfidów i siarki elementarnej o czym może świadczyć sygnał o bardzo niskiej intensywności.

**Rysunek 4.10**

Kinetogramy AP-TPR uzyskane dla węgli analizowanych bez dodatku MIX (—) i z dodatkiem MIX (····). a, węgiel kop. Bełchatów; b, węgiel z kop. Siersza; c, węgiel z kop. 1 Maja

Figure 4.10

AP-TPR kinetograms of raw samples analysed without MIX (—) and with MIX (····). a, lignite from Bełchatów mine; b, coal from Siersza mine; c, coal from 1 Maja mine

AP-TPR-MS

Sprzężenie metody AP-TPR ze spektrometrią mas jest obiecującą techniką umożliwiającą analizę nie tylko H_2S , ale także innych składników gazu zawierających atomy siarki, na przykład SO_2 , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$. Takie połączenie jest szczególnie użyteczne, gdy badane są próby, dla których stopień eliminacji siarki jest niski.

Przeprowadzone analizy węgli metodą AP-TPR-MS nie przyniosły dodatkowych informacji. Profil sumy jonów pochodzących od H_2S (m/z 33 i m/z 34) był niemal identyczny z uzyskanym potencjometryczną metodą detekcji. Nie stwierdzono obecności innych jonów charakterystycznych dla związków siarki poza bardzo niskim poziomem sygnałów m/z 48 i m/z 64 odpowiadających SO_2 .

Z przedstawionych powyżej wyników badań wynika, że analiza węgla metodą pirolizy w warunkach redukujących w celu oznaczenia organicznych ugrupowań siarki wymaga wcześniejszego usunięcia siarki pirytovej.

AP-TPR-GC-MS

Badania metodą AP-TPR zakończono wykonując analizy węgla za pomocą AP-TPR-GC-MS w systemie analizy „online”. Zastosowanie pętli umożliwiło zbieranie w niej gazów powstających w ściśle określonych temperaturach. Wyniki uzyskane dla węgla przedstawiono w Tabeli 4.5, gdzie część a) dotyczy pirolizy w warunkach redukujących (100 ml H₂/min), natomiast część b) dotyczy pirolizy w warunkach inertnych (100 ml He/min).

W wyniku ogrzewania węgla w atmosferze wodoru w całym przedziale temperatur wydziela się siarkowodór, co jest zgodne z wcześniej prezentowanymi wynikami analiz AP-TPR węgla. W niższych temperaturach (<500 °C) stwierdzono także nieznaczne ilości dwutlenku siarki i metanotolu w gazach wydzielających się podczas pirolizy węgla brunatnego i węgla płomienno. W czasie analizy węgla z kop. Siersza w gazach powstających w zakresie temperatur od 200 °C do 600 °C zidentyfikowano także metylofien. Niewielkie ilości związków siarki, innych niż siarkowodór, potwierdzają bardzo wysoki stopień eliminacji siarki (>90 % w postaci H₂S) z węgla wyznaczony na podstawie analizy AP-TPR z detekcją potencjometryczną.

Analiza próbek ogrzewanych w atmosferze inertej przyniosła dodatkowe informacje na temat związków siarki w węglu. Dla wszystkich węgla obserwowano w wydzielającym się gazie znaczne ilości dwutlenku siarki. W gazowych produktach pirolizy węgla brunatnego i węgla płomienno stwierdzono pewne ilości dwusiarczku węgla, którego nie zidentyfikowano w produktach gazowych otrzymanych z węgla ortokoksowego. Ponadto w produktach gazowych otrzymanych z węgla w temperaturach poniżej 600 °C, stwierdzono obecność metanotolu, a w gazie z węgla brunatnego z kop. Bełchatów zidentyfikowano sulfid dimetylowy, disulfid dimetylowy i metylofien. Ten ostatni związek, a także C₂-tiofen zidentyfikowano w produktach gazowych otrzymanych z węgla płomienno z kop. Siersza.

Technikę AP-TPR-GC-MS uruchomiono pod koniec ubiegłego roku i po raz pierwszy zastosowano w tej pracy. Interesujące wyniki, które uzyskano badając węgle nie mogą być poddane głębszej interpretacji, gdyż technika wymaga dalszego udoskonalenia. Optymalizacji należy poddać przede wszystkim układ koncentracji gazu pirolitycznego, jak i warunki analizy GC-MS.

Tabela 4.5

Związki siarki zidentyfikowane w gazowych produktach otrzymanych w czasie analizy węgla wyjściowych metodą AP-TPR-GC-MS w atmosferze: a, wodoru; b, helu

Table 4.5

Sulphur compounds identified in gaseous products evolving during AP-TPR-GC-MS of raw coal in: a, hydrogen; b, helium.

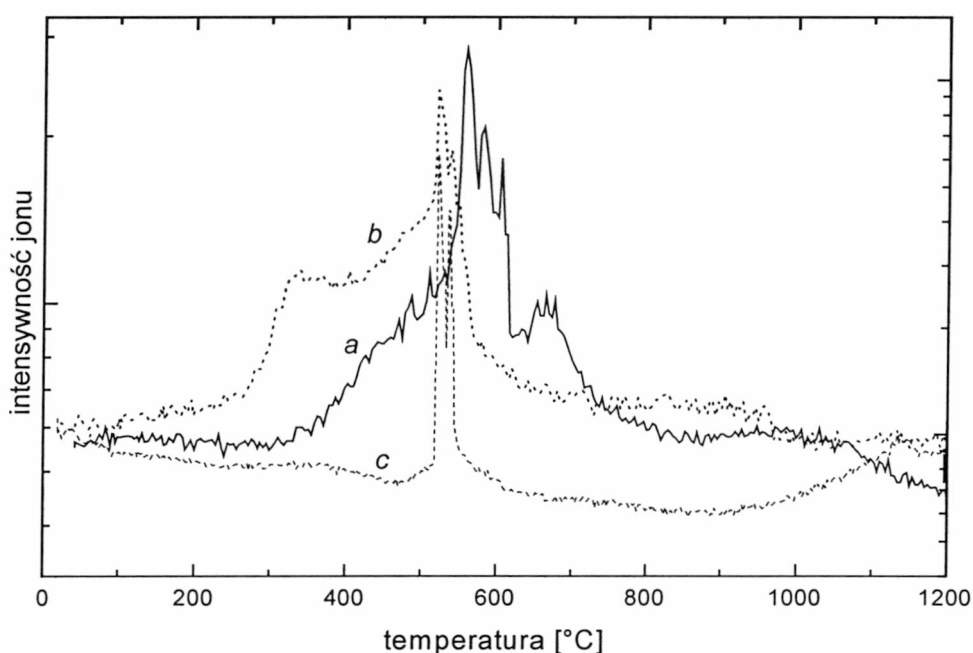
Związek	Bełchatów								Siersza								1 Maja							
	200	300	400	500	600	700	800	900	200	300	400	500	600	700	800	900	200	300	400	500	600	700	800	900
a	[°C]								[°C]								[°C]							
H ₂ S	•	•	•	•	•	•	•	•	◊	•	•	•	•	•	•	◊	•	•	•	•	•	•	•	•
SO ₂	◊								◊	◊	◊		◊											
CH ₃ SH		◊	◊	◊					◊	◊	◊													
C ₁ -tiofen										•	•	•	◊											
b																								
H ₂ S	•	•	•	•	•	•	•	•	◊	•	•	•	•	•	◊	◊	•	•	•	•	•	•	•	•
SO ₂	•	•	•	•	•	•	◊		•	•	•	•	◊				•	•	•	•	•			
CS ₂	•	•	•	•	•	◊	◊		•	•	•													
CH ₃ SH	•	•	◊							◊	•	•	◊				◊	◊	◊					
CH ₃ -S-CH ₃	•	•																						
CH ₃ -SS-CH ₃				•																				
C ₁ -tiofen			•	•	•							•	◊											
C ₂ -tiofen												•												

•, sygnał o dużej intensywności

◊, sygnał o bardzo małej intensywności

AP-TPO-MS

W celu sprawdzenia obecności siarki w stałym i ciekłym produkcie pirolizy prowadzonej w atmosferze wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym wykonano dla węgla analizę jonów charakterystycznych dla SO_2 metodą AP-TPO-MS, *Rysunek 4.11*. Badania wykazały obecność sygnału pochodzącego od dwutlenku siarki z maksimum w temperaturach 500-600 °C, który jest wynikiem utleniania skondensowanych związków tiofenowych [59]. Ponadto, dla pozostałości po procesie pirolizy węgla Bełchatów i 1 Maja stwierdzono słaby sygnał SO_2 w zakresie temperatur od 1000 °C do 1100 °C, co świadczy o występowaniu niewielkich ilości nieorganicznych związków siarki w tych próbkach [59].



Rysunek 4.11

Analiza AP-TPO-MS. Profile SO_2 dla pozostałości po pirolizie węgla prowadzonej w warunkach metody AP-TPR. a, węgiel z kop. Bełchatów; b, węgiel z kop. Siersza; c, węgiel z kop. 1 Maja

Figure 4.11

AP-TPO-MS analysis. SO_2 profiles of AP-TPR residues from raw coals. a, lignite from Bełchatów mine; b, coal from Siersza mine; c, coal from 1 Maja mine

4.3.3. Proces ekstrakcji węgla

Wydajności procesu ekstrakcji pirydyną i ekstrakcji nadkrytycznej wybranymi rozpuszczalnikami przedstawiono w Tabeli 4.6. Wyniki te dowodzą, że w warunkach ekstrakcji w aparacie Soxhleta pirydyna jest najskuteczniejsza w przypadku węgla ortokoksowego ($C^{daf} = 87,5 \%$). Jest to zgodne z licznymi doniesieniami literaturowymi [4,5]. Wydajność procesu ekstrakcji węgla z kop. 1 Maja wyniosła 29,3 %. Dla węgla brunatnego i węgla płomiennego uzyskano wydajności rzędu kilku procent masowych, odpowiednio 7,0 % i 6,7 %.

Tabela 4.6

Wydajność ekstrakcji rozpuszczalnikowej i nadkrytycznej, % mas

Table 4.6

Yield of solvent and supercritical extraction processes, wt. %

Rozpuszczalnik	Bełchatów	Siersza	1 Maja
Pirydyna	7,0	6,7	29,3
Toluen	14,5	14,4	23,9
2-propanol	19,7	12,1	2,8
2-propanol/toluen	43,1	39,9	11,4
Toluen/THF	35,0	17,2	21,9

Wydajności procesu ekstrakcji nadkrytycznej różnymi rozpuszczalnikami wskazują na to, że w przypadku węgla brunatnego, jak i węgla płomiennego zastosowanie pojedynczego rozpuszczalnika (toluen, 2-propanol) pozwala uzyskać ekstrakt z wydajnością kilkunastu procent. Zaobserwowano zwiększoną skuteczność 2-propanolu w ekstrakcji węgla brunatnego, 19,7 %, w porównaniu z toluenem, 14,5 %. Wynika to najprawdopodobniej z większej zdolności alkoholu do rozrywania obecnych w tym węglu połączeń. Najwyższą wydajność ekstrakcji nadkrytycznej węgla z kop. Bełchatów i węgla z kop. Siersza, odpowiednio 43,1 % i 39,9 %, uzyskano stosując mieszaninę 2-propanolu i toluenu. Jest to zgodne z wynikami innych prac [121,140,141], w których osiągnięto wysoką skuteczność mieszaniny węglowodoru i rozpuszczalnika polarnego w procesie ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnych. Wyraźnie zwiększona zdolność mieszaniny do ekstrakcji węgla w porównaniu z pojedynczym rozpuszczalnikiem jest najprawdopodobniej wynikiem efektu synergicznego, czyli współdziałania rozpuszczalników. Stwierdzono również, że przez dodatek tetrahydrofuranu do toluenu można wyraźnie zwiększyć wydajność procesu ekstrakcji węgla niskouwęglonych. Ponad dwukrotnie wzrasta wydajność ekstrakcji

węgla brunatnego, a w przypadku węgla płomiennego jest większa o około 20 %. Nie zaobserwowano natomiast pozytywnego efektu zastosowania mieszaniny toluen/THF dla węgla ortokoksowego.

Najwyższą wydajność procesu ekstrakcji węgla z kop. 1 Maja, 23,9 %, otrzymano stosując toluen. Wydajność ekstrakcji mieszaniną 2-propanol/toluen spadła do 11,4 %, podczas gdy dla 2-propanolu wydajność wyniosła zaledwie 2,8 %. Ze względu na trudności występujące w czasie ekstrakcji węgla z kop. 1 Maja 2-propanolem i niską wydajność procesu, zrezygnowano z przygotowania próbki Mse-iP w ilościach wystarczających do przeprowadzenia przewidzianych badań ekstraktu.

4.3.4. Skład elementarny ekstraktów

W Tabeli 4.7 przedstawiono wyniki analizy elementarnej ekstraktów otrzymanych z węgla metodą ekstrakcji w aparacie Soxhletha i ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych.

Tabela 4.7

Analiza elementarna ekstraktów, % mas.

Table 4.7

Ultimate analysis of extracts, wt. %

Ekstrakt	C	H	N	S	O
Be-Py	74,07	7,32	0,82	3,09	14,70
Bse-T	73,03	6,83	<0,10	3,30	~16,80
Bse-iP	72,34	7,25	<0,10	2,64	~17,80
Bse-TiP	75,12	6,85	<0,10	2,62	~15,40
Bse-TTHF	72,87	6,42	<0,10	3,54	~17,20
Se-Py	76,52	5,92	2,67	2,03	12,86
Sse-T	79,57	7,12	0,48	2,58	10,25
Sse-iP	-	4,47	<0,10	3,39	-
Sse-TiP	79,50	7,05	0,26	3,65	9,54
Sse-TTHF	79,34	6,72	<0,10	3,30	~10,60
Me-Py	83,32	5,41	1,42	2,69	7,16
Mse-T	86,08	5,62	0,81	2,17	5,32
Mse-TiP	83,85	6,56	0,42	2,97	6,20
Mse-TTHF	85,48	6,10	0,82	3,70	3,90

Ekstrakty pirydynowe. Ekstrakt z węgla brunatnego, w porównaniu z węglem, charakteryzuje się znacznie wyższą zawartością pierwiastków C i H. Pozostałe ekstrakty charakteryzują się niższą zawartością pierwiastka C i wyższą zawartością wodoru w porównaniu z węglami. W ekstrakcie Be-Py zawartość tlenu jest znacznie niższa niż w węglu, podczas gdy w ekstrakcie Se-Py jest ona zbliżona do zawartości tlenu w węglu. Z kolei zawartość tlenu w ekstrakcie Me-Py jest znacznie wyższa w porównaniu z zawartością tlenu w węglu. Zwiększona zawartość azotu w ekstrakcie pirydynowym z węgla z kop. Siersza świadczy o obecności niewielkich ilości rozpuszczalnika pomimo zastosowania dwuetapowej procedury usuwania pirydyny.

Zawartość siarki w ekstraktach pirydynowych rośnie w tym samym kierunku co zawartość siarki organicznej w węglach, tj. Siersza < 1 Maja < Bełchatów i wynosi odpowiednio 2,03 % mas., 2,69 % mas. i 3,09 % mas. Wskazuje to na brak selektywności pirydyny do ekstrakcji związków siarki.

Ekstrakty nadkrytyczne. Z porównania składu elementarnego węgla wyjściowego z kop. Bełchatów i otrzymanych ekstraktów (*Tabela 4.7*) wynika, że wskutek ekstrakcji nadkrytycznej nastąpił wyraźny wzrost zawartości pierwiastka C w ekstraktach, przy jednoczesnym obniżeniu zawartości tlenu. Na zbliżonym poziomie utrzymała się natomiast zawartość wodoru.

Ekstrakty nadkrytyczne otrzymane z węgla z kop. Siersza, w porównaniu z węglem, charakteryzują się zbliżoną zawartością pierwiastka C. Zawartość azotu i tlenu w ekstraktach jest nieco niższa, a zawartość wodoru i siarki wyraźnie wyższa.

W ekstraktach otrzymanych z węgla z kop. 1 Maja w porównaniu z węglem, zawartość pierwiastka C jest niższa, podczas gdy zawartość wodoru jest znacznie wyższa. Ekstrakty zawierają dużo więcej siarki niż węgiel.

Zawartość azotu we wszystkich ekstraktach otrzymanych w warunkach nadkrytycznych jest znacznie niższa w porównaniu z zawartością azotu w węglach. W skrajnych przypadkach, tj. w ekstraktach z węgla brunatnego, Sse-iP oraz Sse-TTHF zawartość azotu była na poziomie błędu analizy, < 0,1 % mas.

Badane ekstrakty, bez względu na stopień uwęglenia węgla wyjściowego, charakteryzują się wysoką zawartością siarki, która wyraźnie zależy od rodzaju stosowanego rozpuszczalnika. Najwyższą zawartością siarki charakteryzowały się ekstrakty otrzymane mieszaniną toluen/THF dowodząc, że THF jest bardzo skutecznym rozpuszczalnikiem w ekstrakcji organicznych związków siarki. Jedynie w przypadku ekstraktów z węgla Siersza nieco więcej siarki zawierały ekstrakty, gdy rozpuszczalnikiem była mieszanina toluenu z 2-propanolem.

4.3.5. Badania organicznych związków siarki (OSC) w ekstraktach węglowych

W tej części pracy opisano badania ekstraktów węglowych otrzymanych w procesie ekstrakcji pirydyną w aparacie Soxhleta i ekstrakcji różnymi rozpuszczalnikami w warunkach nadkrytycznych. Proces ekstrakcji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika pozwala uniknąć zmian struktury związków siarki obecnych w węglu, jednakże ekstrakty z węgla niskouwęglonych otrzymuje się z niską wydajnością. Prowadzenie ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalników wyraźnie zwiększa wydajność procesu, w niewielkim stopniu wpływając na strukturę rozpuszczanych związków. Badania organicznych związków siarki w ekstraktach węglowych podjęto ze względu na przeszkody w analizie tych związków bezpośrednio w węglu, wynikające z obecności w nim pirytu. Zastosowanie metody AP-TPR do badań organicznych ugrupowań siarki w ekstraktach węglowych pozwala uniknąć tych trudności. Drugą część pracy stanowiła analiza ekstraktów węglowych techniką GC-MS w celu identyfikacji związków chemicznych zawierających w swej strukturze atom/atomy siarki.

4.3.5.1. Badanie ekstraktów metodą AP-TPR

AP-TPR-detekcja potencjometryczna

Badania węgla metodą AP-TPR nie przyniosły oczekiwanych wyników, ze względu na zbyt wysoką zawartość w nich siarki piritowej. Piryt w warunkach metody AP-TPR ulega redukcji z wydzieleniem H_2S w temperaturach, w których ma miejsce także uwodornienie niektórych organicznych połączeń siarki. Tym samym sygnał pochodzący od pirytu nakłada się na sygnał odpowiadający organicznym ugrupowaniom siarki. To nie jest obserwowane w przypadku ekstraktów, które nie zawierają pirytu.

W pierwszym etapie badań ekstraktów wykonano analizy bez mieszaniny redukującej (MIX) i z jej dodatkiem, prowadząc detekcję jonów S^{2-} metodą potencjometryczną za pomocą elektrody siarczkowej. W Tabeli 4.8 przedstawiono stopień eliminacji siarki (S_{rec}) określony dla ekstraktów pirydynowych i nadkrytycznych w metodzie AP-TPR. Niskie wartości S_{rec} , nie przekraczające 65 %, wskazują na ograniczone możliwości zastosowania tej metody do oznaczania ugrupowań siarki organicznej w ekstraktach węglowych. Część siarki pozostała najprawdopodobniej w karbonizacie i smole po pirolizie w postaci związków aromatycznych, a część związków siarki nie uległa uwodornieniu przechodząc do gazów pirolitycznych. Niemniej jednak

stosując metodę AP-TPR można określić różnice w rozmieszczeniu organicznych grup funkcyjnych siarki w ekstraktach otrzymanych różnymi metodami z węgla różniących się stopniem metamorfizmu. Wnioski w niniejszej pracy sformułowano na podstawie analizy tych organicznych ugrupowań siarki, które zostały uwodornione do siarkowodoru w czasie analizy AP-TPR. Kinetogramy otrzymane dla ekstraktów przedstawiono na *Rysunkach 4.12-4.19*.

Tabela 4.8

Stopień eliminacji siarki w czasie analizy AP-TPR z ekstraktów węglowych otrzymanych w procesach ekstrakcji rozpuszczalnikowej i ekstrakcji nadkrytycznej

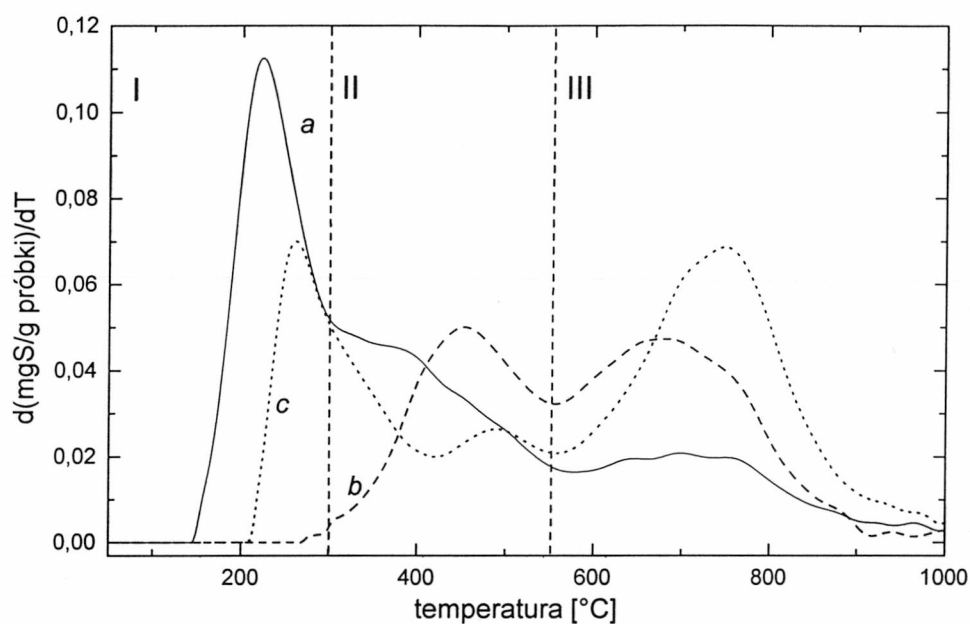
Table 4.8

Sulphur recovery in AP-TPR analyses of solvent and supercritical extracts

Ekstrakt	S _{rec} , %	Ekstrakt	S _{rec} , %	Ekstrakt	S _{rec} , %
Be-Py	36	Se-Py	31	Me-Py	45
Bse-T	31	Sse-T	37	Mse-T	50
Bse-iP	23	Sse-iP	6	Mse-TiP	48
Bse-TiP	30	Sse-TiP	23	Mse-TTHF	65
Bse-TTHF	44	Sse-TTHF	45		

Ekstrakty pirydynowe. Na kinetogramie ekstraktu z węgla brunatnego (*Rysunek 4.12, profil a*) obserwuje się obecność intensywnego sygnału w temperaturze 230 °C, który może pochodzić z redukcji polisulfidów oraz uwodornienia tioli i disulfidów. Możliwe jest, że część sygnału odpowiada redukcji siarki elementarnej obecnej w węglu. Mogą na to wskazywać dwa sygnały obserwowane na profilu H₂S tego ekstraktu analizowanego z dodatkiem MIX, *Rysunek 4.13 (profil a)*. Sygnał w zakresie temperatur 400-500 °C odpowiada uwodornieniu sulfidów alkilowych i alkilo-arylowych, a szeroki sygnał w zakresie 600-850 °C odnosi się do sulfidów arylowych i połączeń tiofenowych, *Rysunek 4.12 (profil a)*.

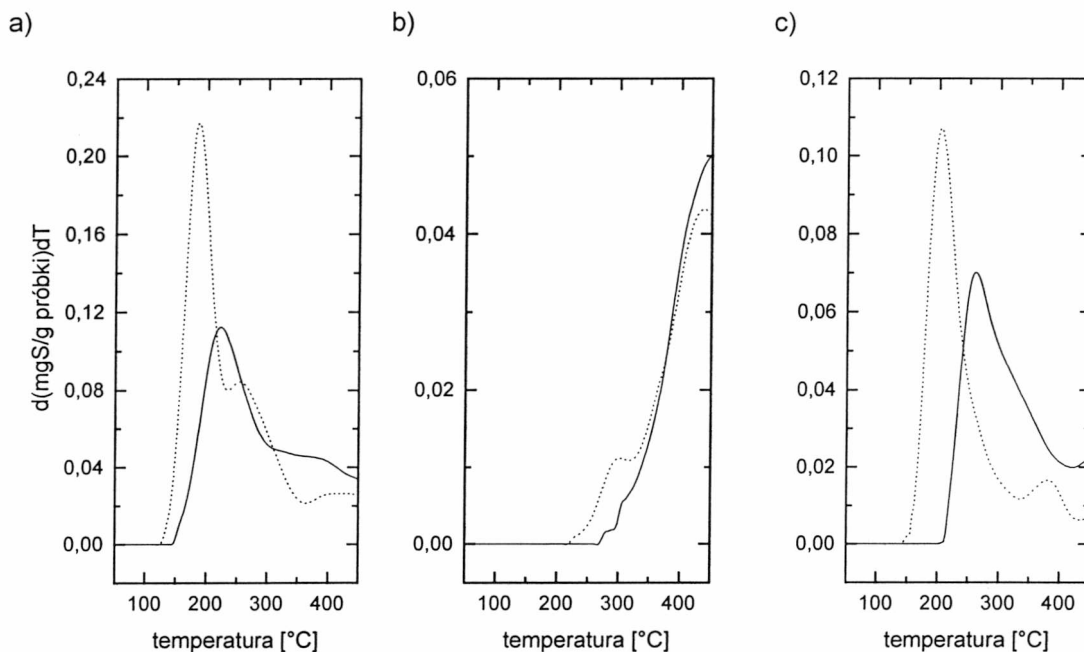
Analiza ekstraktu pirydynowego otrzymanego z węgla płomiennego, której wyniki przedstawiono na *Rysunku 4.12 (profil b)*, wykazała obecność jedynie dwóch wyraźnych pików. Pik z maksimum w temperaturze 430 °C odpowiada sulfidom alkilowym i alkilo-arylowym, a szeroki sygnał w zakresie temperatur 600-800 °C odpowiada hydrogenolizie wiązania C-S w sulfidach arylowych i ugrupowaniach tiofenowych. Analiza AP-TPR ekstraktu Se-Py z dodatkiem mieszaniny redukującej (*Rysunek 4.13, profil b*) wskazuje na obecność w badanej próbce niewielkich ilości polisulfidów, tioli i disulfidów o czym świadczy poszerzenie sygnału w temperaturze około 300 °C.

**Rysunek 4.12**

Kinetogramy AP-TPR ekstraktów pirydynowych. a, ekstrakt z węgla brunatnego; b, ekstrakt z węgla płomiennego; c, ekstrakt z węgla ortokoksowego

Figure 4.12

AP-TPR kinetograms of pyridine extracts. a, extract from Bełchatów lignite; b, extract from subbituminous coal; c, extract from bituminous coal

**Rysunek 4.13**

Kinetogramy AP-TPR ekstraktów pirydynowych analizowanych bez dodatku MIX (—) i z dodatkiem MIX (····). a, ekstrakt z węgla brunatnego; b, ekstrakt z węgla płomiennego; c, ekstrakt z węgla ortokoksowego

Figure 4.13

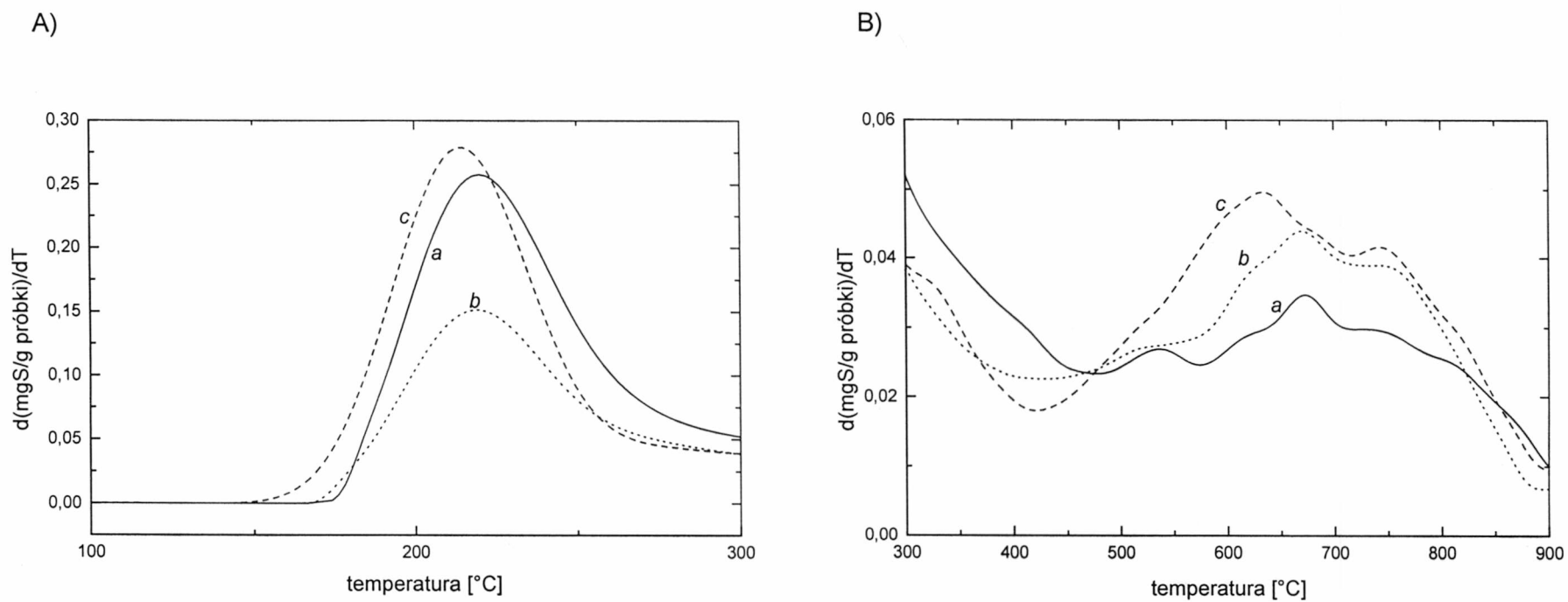
AP-TPR kinetograms of pyridine extracts analysed without MIX (—) and with MIX (····). a, extract from Bełchatów lignite; b, extract from Siersza coal; c, extract from 1 Maja coal

Intensywny pik z maksimum w temperaturze 290 °C obserwowany na kinetogramie ekstraktu pirydynowego z węgla ortokoksowego potwierdza obecność siarki elementarnej, *Rysunek 4.12 (profil c)*. Poszerzony sygnał w zakresie temperatur 300-400 °C sugeruje obecność disulfidów i sulfidów alkilowych, a pik z maksimum w temperaturze 490 °C odpowiada uwodornieniu sulfidów alkilo-arylowych. Szeroki i intensywny pik w zakresie temperatur 600-850 °C wskazuje, podobnie jak w przypadku ekstraktu z węgla z kop. Siersza, na znaczną zawartość sulfidów arylowych i połączeń tiofenowych. Szeroki sygnał w zakresie temperatur 200-400 °C został rozdzielony na dwa oddzielne piki z maksimum w temperaturach 200 °C i 390 °C, gdy analizę Me-Py wykonano z dodatkiem MIX (*Rysunek 4.13, profil c*). Pierwszy odpowiada redukcji siarki elementarnej, a drugi uwodornieniu tioli aromatycznych i/lub disulfidów aromatycznych.

Rysunek 4.12 przedstawiający profile H_2S dla ekstraktów pirydynowych podzielono na trzy zakresy temperatur, tj. I, 100-300 °C, II, 300-550 °C i III, 550-1000 °C. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia obniża się intensywność sygnałów w zakresie temperatur 300-550 °C, a zwiększa się intensywność sygnału w zakresie temperatur 550-900 °C pochodzącego od sulfidów arylowych i od ugrupowań tiofenowych. Jednocześnie temperatura maksimum sygnału z obszaru III rośnie wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia co świadczy o zwiększaniu się stopnia skondensowania układów zawierających pierścienie tiofenowy.

Ekstrakty nadkrytyczne. Wyniki badań ekstraktów nadkrytycznych metodą AP-TPR przedstawiono dla każdego węgla w postaci dwóch wykresów: (A) obejmujący zakres temperatur do 300 °C i (B) obejmujący zakres temperatur powyżej 300 °C. Taka forma prezentacji wyników została podyktowana znacznymi różnicami intensywności pików obserwowanych w tych zakresach i wynikającymi stąd trudnościami w interpretacji wyników.

Kinetogramy ekstraktów otrzymanych w procesie ekstrakcji nadkrytycznej węgla brunatnego różnymi rozpuszczalnikami przedstawiono na *Rysunku 4.14*. W zakresie temperatur 200-300 °C (*Rysunek 4.14A*) dla wszystkich ekstraktów obserwuje się jeden intensywny sygnał odpowiadający uwodornieniu tioli, disulfidów, a także redukcji polisulfidów i siarki elementarnej. Analiza Bse-T z dodatkiem mieszaniny redukującej wykazała obecność dwóch sygnałów, z których pierwszy odpowiada redukcji siarki elementarnej i polisulfidów, a drugi tioli i disulfidów, *Rysunek 4.15*.



Rysunek 4.14

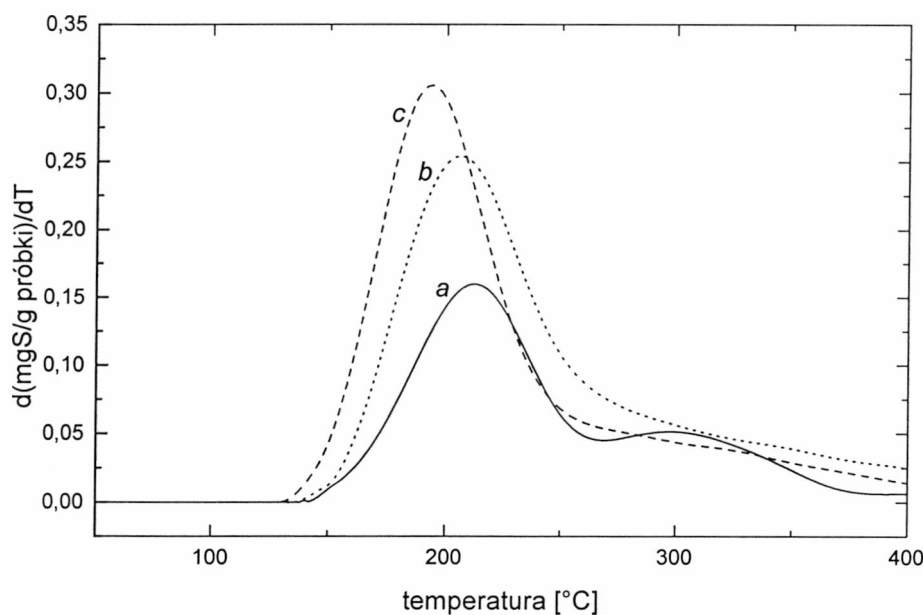
Kinetogramy AP-TPR ekstraktów nadkrytycznych z węgla brunatnego. a, Bse-T; b, Bse-TiP; c, Bse-TTHF

Figure 4.14

AP-TPR kinetograms of supercritical extracts from lignite. a, Bse-T; b, Bse-TiP; c, Bse-TTHF

Pik z maksimum w 200 °C w pozostałych ekstraktach (Bse-TiP i Bse-TTHF) ma najwyższą intensywność. Sygnał ten jest wyraźnie poszerzony w kierunku wyższych temperatur, co sugeruje nakładanie się na siebie sygnałów pochodzących z redukcji siarki elementarnej i polisulfidów oraz uwodornienia tioli.

Analiza kinetogramów ekstraktów nadkrytycznych z węgla z kop. Bełchatów w zakresie temperatur od 300 °C do 900 °C (*Rysunek 4.14B*) wskazuje na różnice w rozmieszczeniu ugrupowań siarki organicznej w zależności od rozpuszczalnika zastosowanego w procesie ekstrakcji. W ekstrakcie Bse-T stwierdzono obecność pewnych ilości sulfidów alkilowych lub/i alkilo-arylowych, na co wskazuje wyraźny sygnał z maksimum w 520 °C. W wyższych temperaturach obserwuje się szerokie pasmo odpowiadające uwodornieniu sulfidów arylowych, być może także alkilo-arylowych oraz związków tiofenowych. Bardzo podobny kształt profilu H₂S uzyskano dla próbek Bse-TiP i Bse-TTHF. Głębsza interpretacja sygnałów w zakresie temperatur >600 °C, odpowiadających hydrogenolizie wiązania C-S w sulfidach arylowych i związkach tiofenowych, nie jest możliwa ze względu na zbyt małe różnice ich intensywności.



Rysunek 4.15

Kinetogramy AP-TPR ekstraktów nadkrytycznych z węgla brunatnego analizowanych w obecności mieszaniny redukującej. a, Bse-T; b, Bse-TiP; c, Bse-TTHF

Figure 4.15

AP-TPR kinetograms of supercritical extracts from Bełchatów lignite analysed with reducing mixture. a, Bse-T; b, Bse-TiP; c, Bse-TTHF

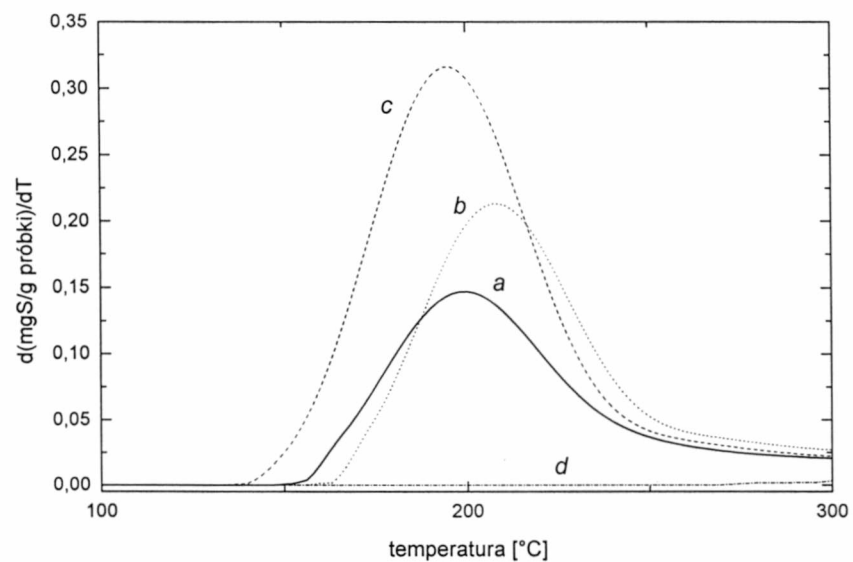
Wyniki analiz AP-TPR otrzymane dla ekstraktów nadkrytycznych z węgla płomiennego przedstawiono na *Rysunku 4.16*. Sygnał pochodzący z uwodornienia tioli i redukcji polisulfidów ($\sim 200^\circ\text{C}$) w ekstraktach nadkrytycznych zasadniczo odróżnia je od ekstraktu pirydynowego (*Rysunek 4.16, profil d*), w którym nie stwierdzono obecności tych ugrupowań. Analiza AP-TPR z dodatkiem mieszaniny redukującej (*Rysunek 4.17*) w przypadku Sse-T i Sse-TiP umożliwiła rozdzielenie sygnału na dwa piki, co świadczy o obecności zarówno polisulfidów, disulfidów i tioli.

Na *Rysunku 4.16B* przedstawiono kinetogramy AP-TPR ekstraktów nadkrytycznych z węgla z kop. Siersza, obejmujące zakres temperatur powyżej 300°C . Profile H_2S uzyskane dla badanych ekstraktów mają bardzo zbliżone kształty. Sygnał z maksimum intensywności w $400\text{--}450^\circ\text{C}$ odpowiada uwodornieniu sulfidów alkilo-arylowych. Dla wszystkich ekstraktów obserwuje się szerokie pasmo z maksimum w temperaturze $\sim 650^\circ\text{C}$, które przypisuje się sulfidom arylowym. Sygnał z maksimum powyżej 700°C odpowiadający uwodornieniu związków tiofenowych stwierdzono we wszystkich ekstraktach z węgla płomiennego.

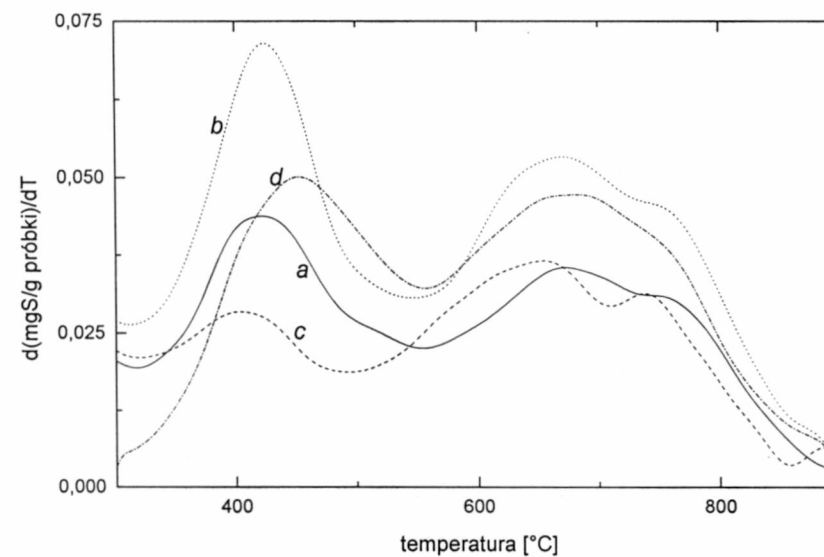
Analiza ekstraktów nadkrytycznych otrzymanych z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja, *Rysunek 4.18A*, wykazała obecność siarki elementarnej, co potwierdzają sygnały z maksimami intensywności w zakresie temperatur $220\text{--}250^\circ\text{C}$. Dodatek 2-propanolu lub tetrahydrofuranu do toluenu wydatnie zwiększa rozpuszczalność siarki elementarnej, o czym świadczy bardzo duża intensywność piku odpowiadającego jej redukcji. Zastosowanie mieszaniny redukującej wykazało w Mse-T obecność sygnału pochodzącego najprawdopodobniej z uwodornienia disulfidów i tioli aromatycznych, *Rysunek 4.19*. Podobna obserwacja nie była możliwa w przypadku prób Mse-TiP oraz Mse-TTHF, ze względu na zbyt duży udział siarki elementarnej.

Stwierdzono także, że w zakresie $>300^\circ\text{C}$ wszystkie ekstrakty nadkrytyczne mają bardzo zbliżone profile H_2S , *Rysunek 4.18B*. Większa część szerokiego sygnału w zakresie $600\text{--}900^\circ\text{C}$ odpowiada hydrogenolizie wiązania C-S w związkach tiofenowych, jedynie w przypadku Mse-TiP wyraźnie widać poszerzenie pasma pochodzące od sulfidów arylowych.

A)



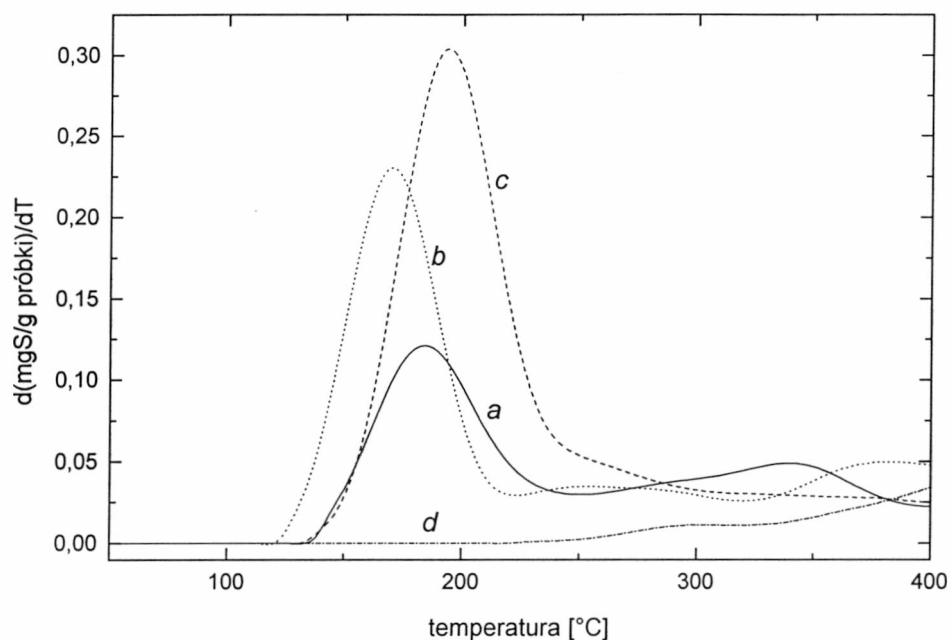
B)

**Rysunek 4.16**

Kinetogramy AP-TPR ekstraktów nadkrytycznych z węgla płomiennego. a, Sse-T; b, Sse-TiP; c, Sse-TTHF; d, Se-Py

Figure 4.16

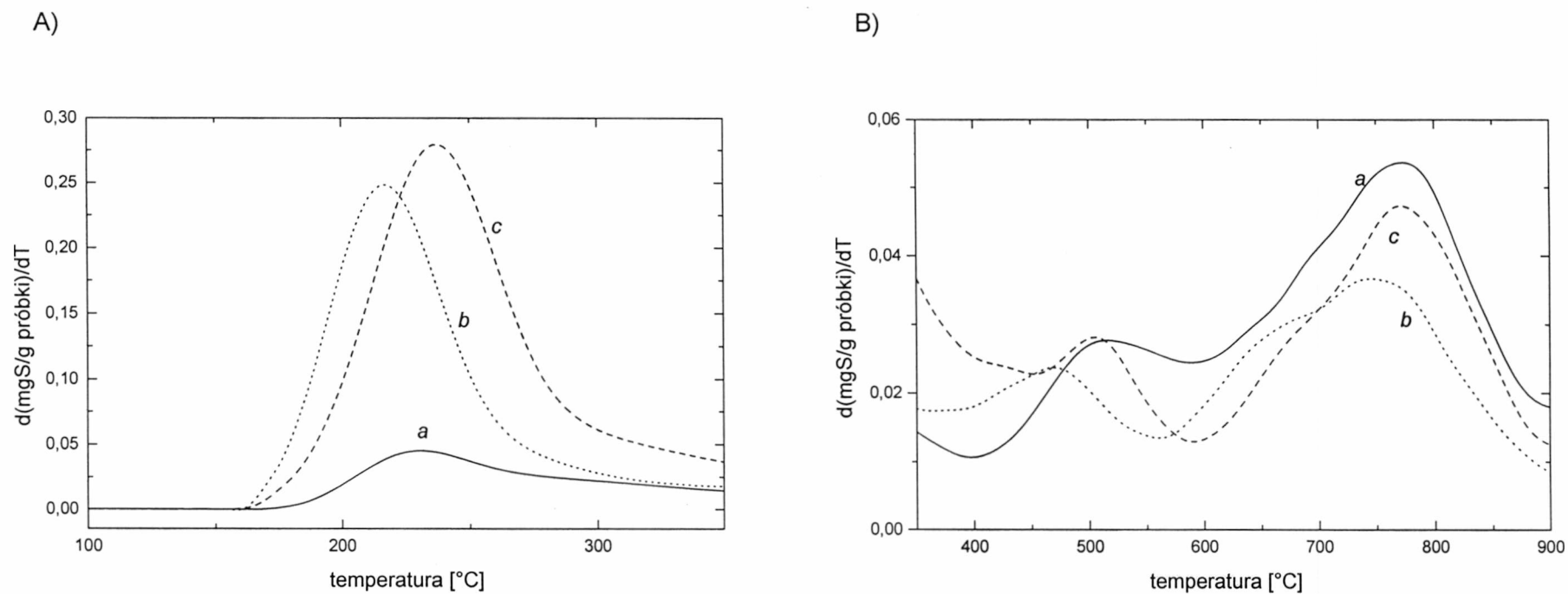
AP-TPR kinetograms of supercritical extracts from subbituminous coal. a, Sse-T; b, Sse-TiP; c, Sse-TTHF; d, Se-Py

**Rysunek 4.17**

Kinetogramy AP-TPR ekstraktów nadkrytycznych z węgla płomiennoego analizowanych w obecności mieszaniny redukującej. a, Sse-T; b, Sse-TiP; c, Sse-TTHF; d, Se-Py

Figure 4.17

AP-TPR kinetograms of supercritical extracts from subbituminous coal analysed with reducing mixture. a, Sse-T; b, Sse-TiP; c, Sse-TTHF; d, Se-Py

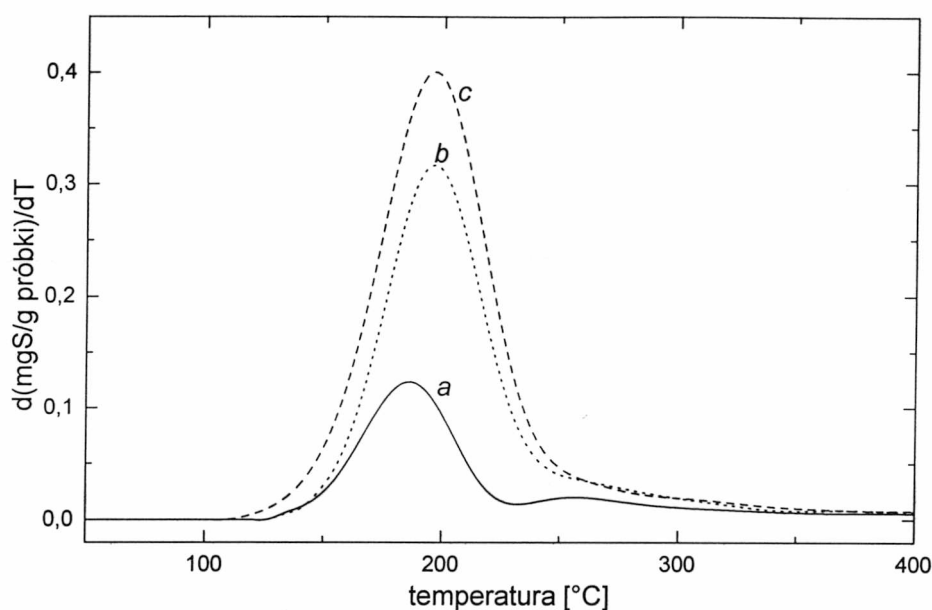


Rysunek 4.18

Kinetogramy AP-TPR ekstraktów nadkrytycznych z węgla ortokoksowego. *a*, Mse-T; *b*, Mse-TiP; *c*, Mse-TTHF.

Figure 4.18

AP-TPR kinetograms of supercritical extracts from bituminous coal. *a*, Mse-T; *b*, Mse-TiP; *c*, Mse-TTHF.

**Rysunek 4.19**

Kinetogramy AP-TPR ekstraktów nadkrytycznych z węgla ortokoksowego analizowanych w obecności mieszaniny redukującej. a, Mse-T; b, Mse-TiP; c, Mse-TTHF

Figure 4.19

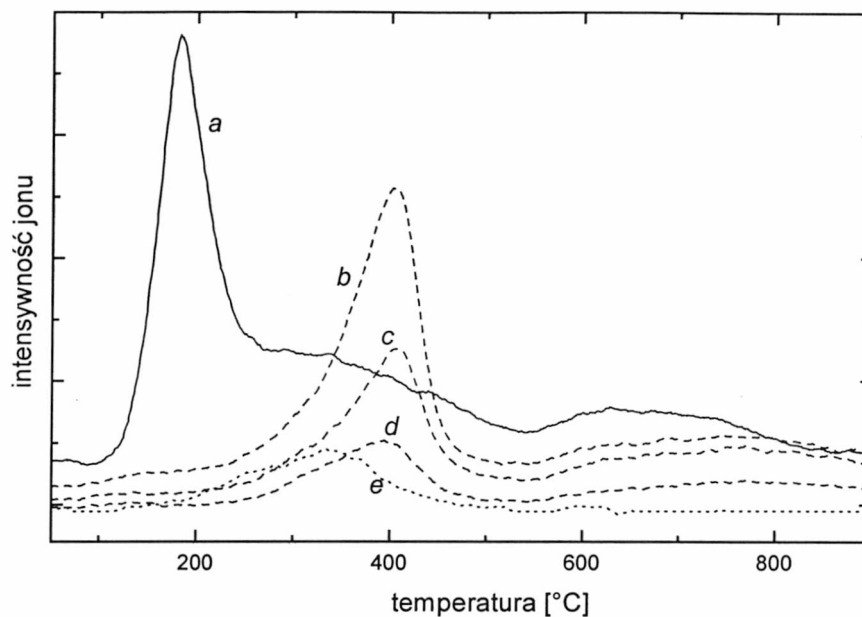
AP-TPR kinetograms of supercritical extracts from bituminous coal analysed with reducing mixture. a, Mse-T; b, Mse-TiP; c, Mse-TTHF

4.3.5.2. Badanie ekstraktów metodą AP-TPR-MS

Badanie metodą AP-TPR próbek nie zawierających pirytu, do których należą ekstrakty węglowe pozwala uniknąć trudności w analizowaniu organicznych ugrupowań siarki. Jednakże stopień eliminacji siarki w czasie pirolizy ekstraktów jest niski, a tym samym analiza organicznych ugrupowań siarki jest niepełna. Niska wartość S_{rec} dla ekstraktów może wskazywać na to, że część związków siarki nie ulega redukcji/uwodornieniu do H_2S , lecz przechodzi do gazów pirolitycznych. Można je zidentyfikować łącząc pirolizer ze spektrometrem mas.

Ekstrakty pirydynowe. Na Rysunkach 4.20-4.22 przedstawiono wyniki analizy AP-TPR-MS ekstraktów pirydynowych. Profile H_2S są zbliżone do tych, które otrzymano metodą potencjometrycznej detekcji jonów S^{2-} .

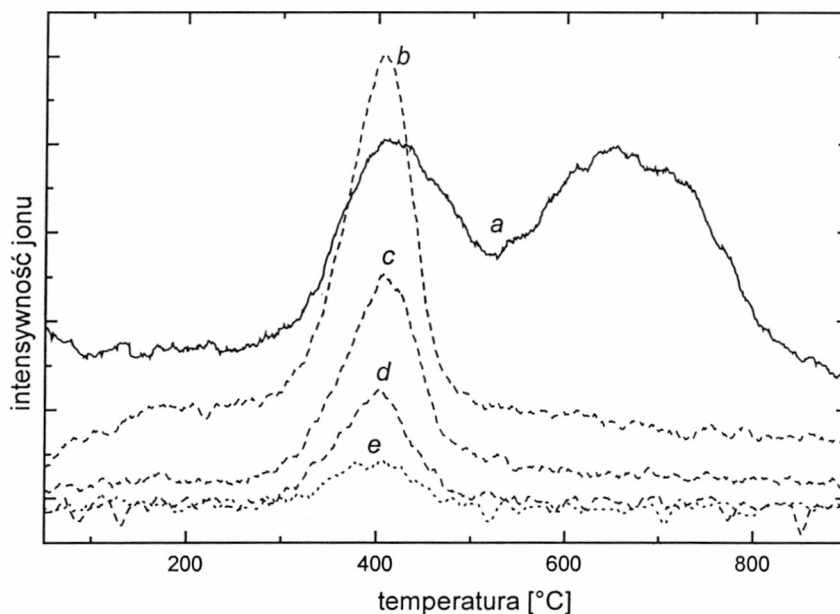
We wszystkich ekstraktach pirydynowych stwierdzono sygnały pochodzące od jonów o masach charakterystycznych dla tiofenu i jego alkilowych pochodnych, tj. o m/z 84, m/z 97, m/z 111 i m/z 126. Ponadto, w Be-Py i Se-Py stwierdzono niewielkie sygnały pochodzące od jonu o m/z 47, który odpowiada fragmentowi CH_3S^+ .

**Rysunek 4.20**

AP-TPR-MS. Profile wybranych jonów fragmentacyjnych powstałych w czasie analizy Be-Py. a, H_2S^+ (m/z 34); b, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111); e, CH_3S^+ (m/z 47).

Figure 4.20

AP-TPR-MS. Profiles of selected ions formed during analysis of Be-Py. a, H_2S^+ (m/z 34); b, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111); e, CH_3S^+ (m/z 47).

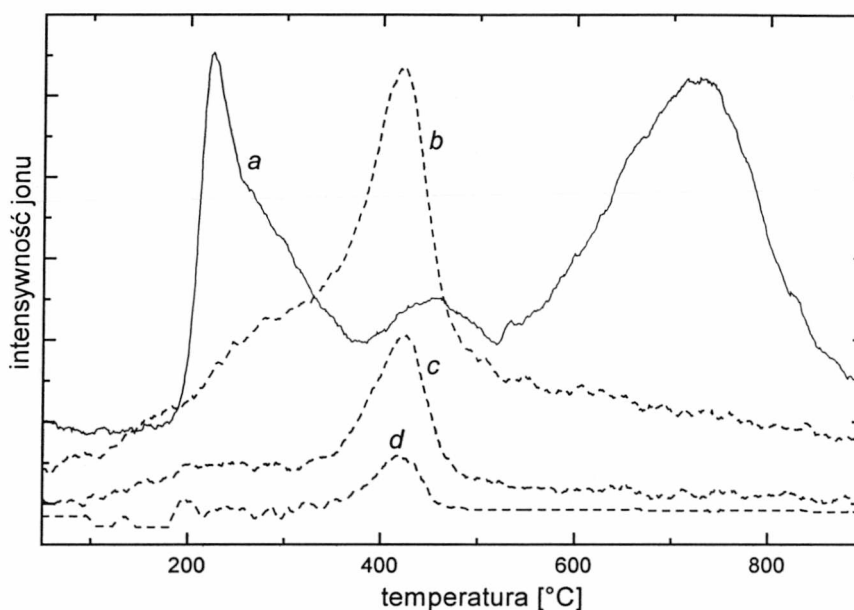
**Rysunek 4.21**

Wyniki AP-TPR-MS. Profile wybranych jonów fragmentacyjnych powstałych w czasie analizy Se-Py. a, H_2S^+ (m/z 34); b, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111); e, CH_3S^+ (m/z 47).

Figure 4.21

AP-TPR-MS. Profiles of selected ions formed during analysis of Se-Py. a, H_2S^+ (m/z 34); b, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111); e, CH_3S^+ (m/z 47).

W badanych ekstraktach nie stwierdzono obecności dwutlenku siarki, co świadczy o właściwym prowadzeniu ekstrakcji i przechowywaniu próbki.



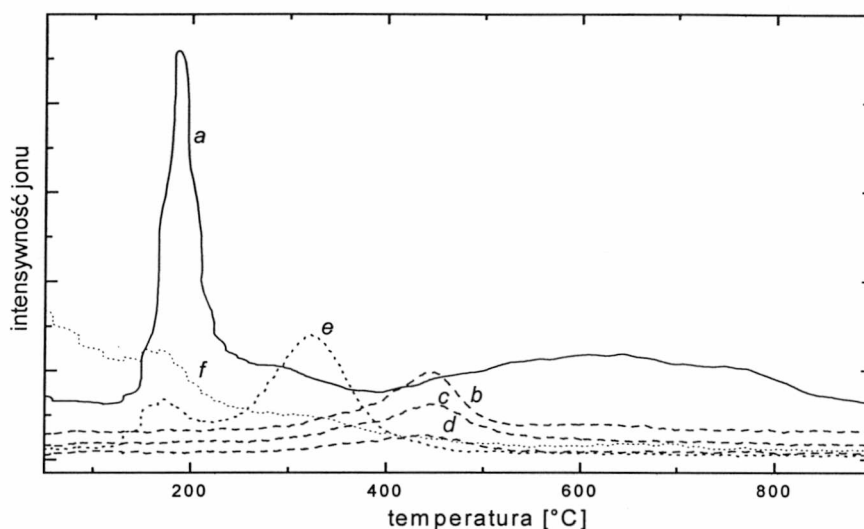
Rysunek 4.22

Wyniki AP-TPR-MS. Profile wybranych jonów fragmentacyjnych powstałych w czasie analizy Me-Py. a, H_2S^+ (m/z 34); b, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111).

Figure 4.22

AP-TPR-MS. Profiles of selected ions formed during analysis of Me-Py. a, H_2S^+ (m/z 34); b, (m/z) $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111).

Ekstrakty nadkrytyczne. Ze względu na duże podobieństwo wyników uzyskanych dla ekstraktów otrzymanych w procesie ekstrakcji nadkrytycznej, w niniejszej pracy przedstawiono na *Rysunku 4.23* jedynie przykład analizy AP-TPR-MS. Profile H_2S otrzymane w czasie analizy AP-TPR-MS są zbliżone do otrzymanych w czasie analizy AP-TPR z detekcją potencjometryczną jonów S^{2-} . Podobnie jak w ekstraktach pirydynowych stwierdzono obecność sygnałów pochodzących od tiofenu i jego alkilowych pochodnych. Zaobserwowano także dwa maksima dla jonu o m/z 47 odpowiadającego fragmentowi CH_3S^+ . Pierwsze pojawia się w temperaturze około 180 °C, a drugie podobnie jak w Be-Py i Se-Py występuje w zakresie temperatur 300-400 °C. Maksimum intensywności jonów m/z 47 i m/z 48 w temperaturze 180 °C, a także brak sygnałów pochodzących od jonu o m/z 64 (odpowiadającego SO_2^+) wskazuje na obecność metanotolu. Na tej podstawie w badanych ekstraktach nie stwierdzono obecności SO_2 .



Rysunek 4.23

AP-TPR-MS. Profile wybranych jonów fragmentacyjnych powstałych w czasie analizy Bse-T. a, H_2S^+ (m/z 34); b, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111); e, CH_3S^+ (m/z 47); f, CH_3SH^+ (m/z 48).

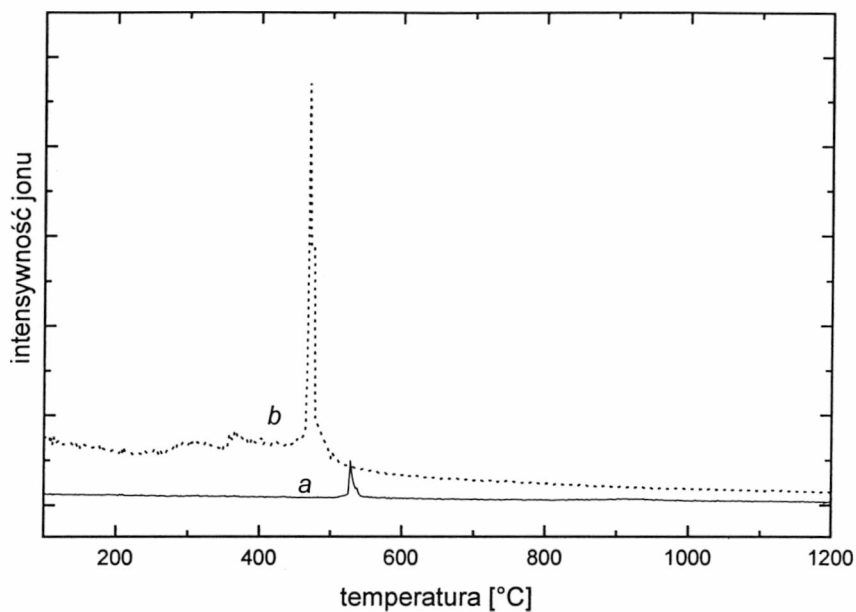
Figure 4.23

AP-TPR-MS. Profiles of selected ions formed during analysis of Bse-T. a, H_2S^+ (m/z 34); b, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (m/z 84); c, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (m/z 97); d, $\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (m/z 111); e, CH_3S^+ (m/z 47); f, CH_3SH^+ (m/z 48);

4.3.5.3. Badanie ekstraktów metodą AP-TPO-MS

Niski stopień eliminacji siarki mierzony ilością wydzielającego się H_2S można tłumaczyć także dystrybucją siarki pomiędzy wszystkie produkty pirolizy, a więc stałe, ciekłe i gazowe. W związku z tym karbonizat i smołę po analizie AP-TPR poddano pirolizie w warunkach utleniających, aby stwierdzić w nich obecność siarki.

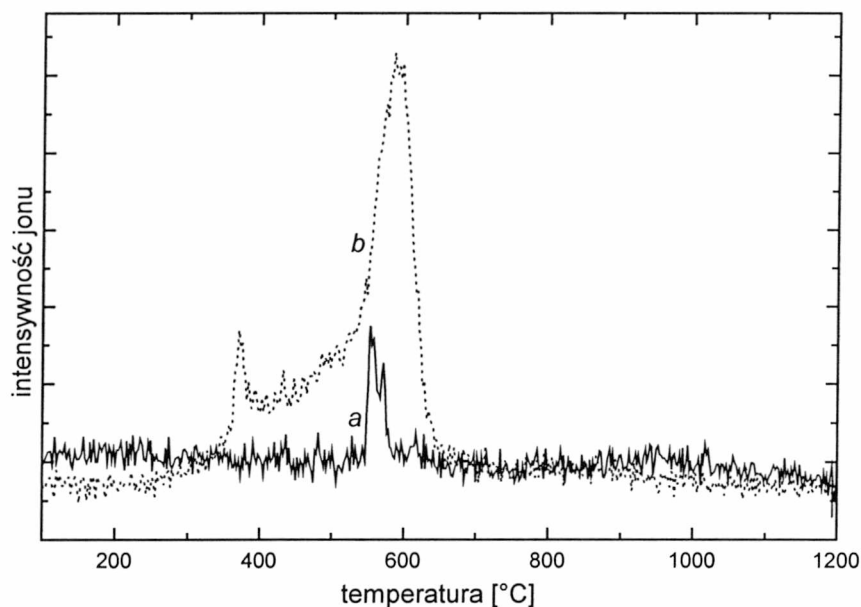
Wyniki analizy AP-TPO-MS stałych i ciekłych produktów pirolizy ekstraktów pirydynowych zilustrowano na *Rysunkach 4.24-4.26*, które przedstawiają profil wydzielania SO_2 dla karbonizatów (*profil a*) i smół (*profil b*). Sygnały dla jonów charakterystycznych dla SO_2 obserwowane w temperaturach 500-600 °C świadczą o obecności organicznych ugrupowań siarki w badanych pozostałościach. Porównując intensywności sygnałów SO_2 otrzymanych dla smół i dla karbonizatów można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglania węgla, z którego otrzymano ekstrakt, rośnie ilość związków siarki w karbonizacie, a maleje w smole.

**Rysunek 4.24**

Analiza AP-TPO-MS stałych i ciekłych produktów pirolizy Be-Py w warunkach metody AP-TPR. a, profil SO_2 dla karbonizatu; b, profil SO_2 dla smoły

Figure 4.24

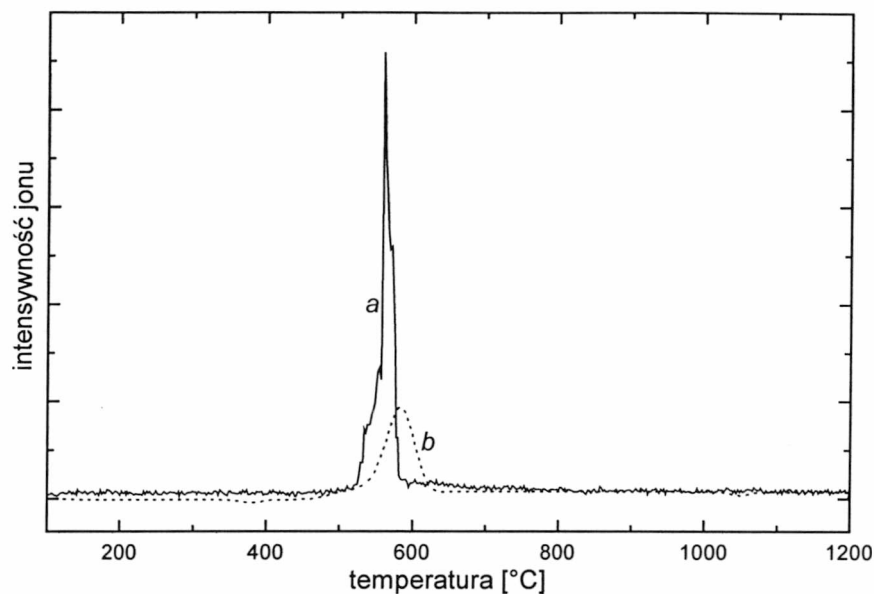
AP-TPO-MS of solid and liquid AP-TPR residues from Be-Py. a, SO_2 profile for char; b, SO_2 profile for tar

**Rysunek 4.25**

Analiza AP-TPO-MS stałych i ciekłych produktów pirolizy Se-Py w warunkach metody AP-TPR. a, profil SO_2 dla karbonizatu; b, profil SO_2 dla smoły

Figure 4.25

AP-TPO-MS of solid and liquid AP-TPR residues from Se-Py. a, SO_2 profile for char; b, SO_2 profile for tar

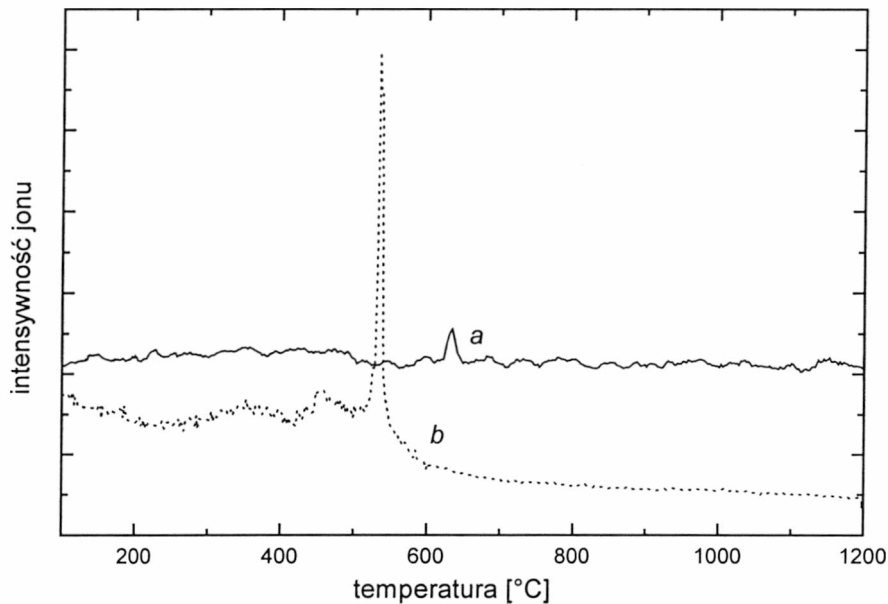


Rysunek 4.26

Analiza AP-TPO-MS stałych i ciekłych produktów pirolizy Me-Py w warunkach metody AP-TPR. a, profil SO_2 dla karbonizatu; b, profil SO_2 dla smoły.

Figure 4.26

AP-TPO-MS of solid and liquid AP-TPR residues from Me-Py. a, SO_2 profile for char; b, SO_2 profile for tar.



Rysunek 4.27

Analiza AP-TPO-MS stałych i ciekłych produktów pirolizy Bse-T w warunkach metody AP-TPR. a, profil SO_2 dla karbonizatu; b, profil SO_2 dla smoły.

Figure 4.27

AP-TPO-MS of solid and liquid AP-TPR residues from Bse-T. a, SO_2 profile for char; b, SO_2 profile for tar.

Rysunek 4.27 przedstawia przykład analizy AP-TPO-MS smoły i karbonizatu otrzymanych w procesie pirolizy ekstraktu nadkrytycznego w warunkach metody AP-TPR. Wyniki są bardzo podobne do tych, które uzyskano dla ekstraktu pirydynowego. Jedynie intensywność sygnału SO₂ dla karbonizatu jest znacznie niższa w porównaniu z karbonizatem z ekstraktu pirydynowego.

4.3.5.4. Analiza GC-MS smoły po AP-TPR

Ze względu na znaczne ilości smół otrzymanych w procesie pirolizy ekstraktów, wykonano analizy metodą GC-MS pod kątem związków siarki. Wyniki badań zestawiono w Tabeli 4.8 i przedstawiono na przykładzie cząstkowych chromatogramów jonowych (Rysunek 4.28).

Jedynie w smołach z ekstraktów otrzymanych z węgla ortokoksowego stwierdzono występowanie dibenzotiofenu, benzonaftotiofenu i dinaftotiofenu oraz ich pochodnych alkilowych. W innych próbkach nie stwierdzono obecności tych związków.

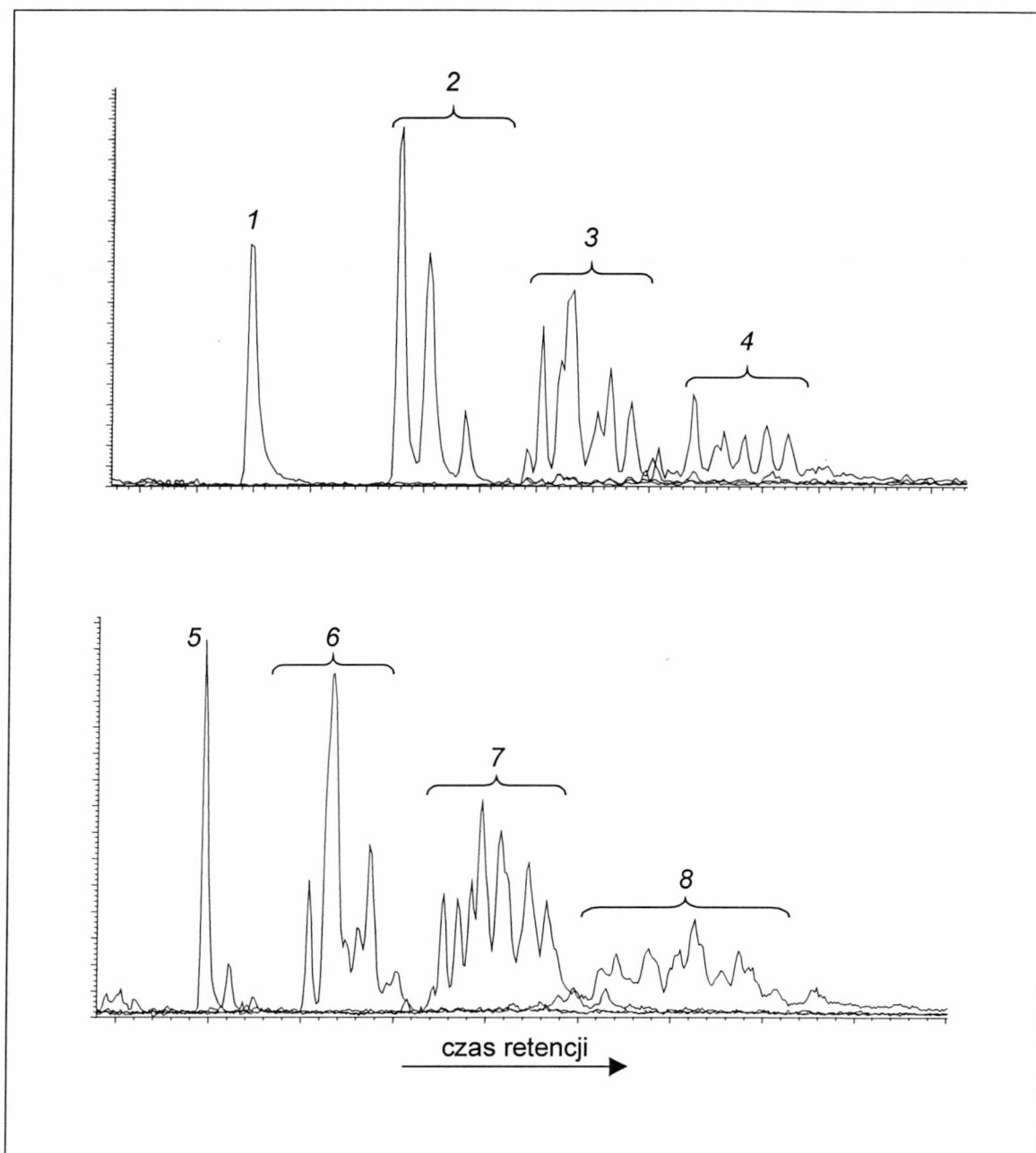
Tabela 4.8

Organiczne związki siarki zidentyfikowane metodą GC-MS w smołach otrzymanych z ekstraktów węglowych w czasie analizy AP-TPR

Figure 4.8

Organic sulphur compounds identified with GC-MS in tars obtained from extracts during AP-TPR analysis

Związek	Me-Py	Mse-T	Mse-iP	Mse-TiP	Mse-TTHF
Dibenzotiofen (DBT)	•	•	•	•	•
C ₁ -DBT	•	•	•	•	•
C ₂ -DBT	•	•	•	•	•
C ₃ -DBT	•	•	•	•	
Benzonaftotiofen (BNT)	•	•	•	•	
C ₁ -BNT	•	•	•	•	
C ₂ -BNT	•	•	•	•	
C ₃ -BNT	•	•	•	•	
Dinaftotiofen (DNT)	•	•			•
C ₁ -DNT	•	•			
C ₂ -DNT	•	•			

**Rysunek 4.28**

Cząstkowy chromatogram jonowy sumy m/z 184 + 198 + 212 + 226 + 234 + 248 + 262 + 276 dla smoły otrzymanej z Mse-T w czasie analizy AP-TPR. 1, Dibenzotiofen (DBT); 2, C₁-DBT; 3, C₂-DBT; 4, C₃-DBT; 5, Benzonaftotiofen (BNT); 6, C₁-BNT; 7, C₂-BNT; 8, C₃-BNT

Figure 4.28

Partial, accurate summed ion chromatogram of m/z 184 + 198 + 212 + 226 + 234 + 248 + 262 + 276 of tar obtained from Mse-T during AP-TPR. 1, Dibenzothiophene (DBT); 2, C₁-DBT; 3, C₂-DBT; 4, C₃-DBT; 5, Benzonaphthothiophene (BNT); 6, C₁-BNT; 7, C₂-BNT; 8, C₃-BNT.

4.3.5.5. Identyfikacja organicznych związków siarki w ekstraktach metodą GC-MS

Zasadniczy etap niniejszej pracy stanowiła analiza ekstraktów metodą GC-MS w celu poznania organicznych związków siarki występujących w węglu. Jak wynika z przeglądu dostępnej literatury znacznie więcej jest prac dotyczących stosowania ekstrakcji nadkrytycznej jako metody odsiarczania węgla [50,119], a niewiele prac dotyczy badań ekstraktów węglowych prowadzonych pod kątem identyfikacji indywiduów chemicznych zawierających atom siarki w strukturze. W pracach tych bardzo często podkreślano trudności związane z identyfikacją związków siarki, zwłaszcza niskowrzących, w ekstraktach węglowych. Niewiele jest też prac, w których w ekstraktach węglowych udało się zidentyfikować inne związki siarki niż benzologi tiofenu i ich alkilowe pochodne [50,92]. Poszerzenie wiedzy na temat ugrupowań typu tioli i sulfidów stanowiło podstawowy cel tej części pracy. Rozpatrując modele budowy węgla [4,5] można założyć, że niskocząsteczkowe związki siarki powinny zostać wyekstrahowane z fazy molekularnej, podczas gdy struktura makromolekularna nie powinna być naruszona.

4.3.5.5.1. Tiole

Identyfikacja tioli w cieczach węglowych, bez ich uprzedniej koncentracji, jest dość trudna. Wynika to przede wszystkim ze zbliżonych czasów retencji, a tym samym nakładania się na siebie sygnałów pochodzących od różnych związków. Zasadniczy wpływ na analizę tioli, sulfidów i niskowrzących tiofenów, ma ilość związków typu fenoli, benzodiolu i alkilowych pochodnych benzenu w analizowanej próbce. Tirole zidentyfikowane w ekstraktach węglowych zestawiono w *Tabeli 4.9*, a ich widma masowe w *Załączniku B*.

Tabela 4.9

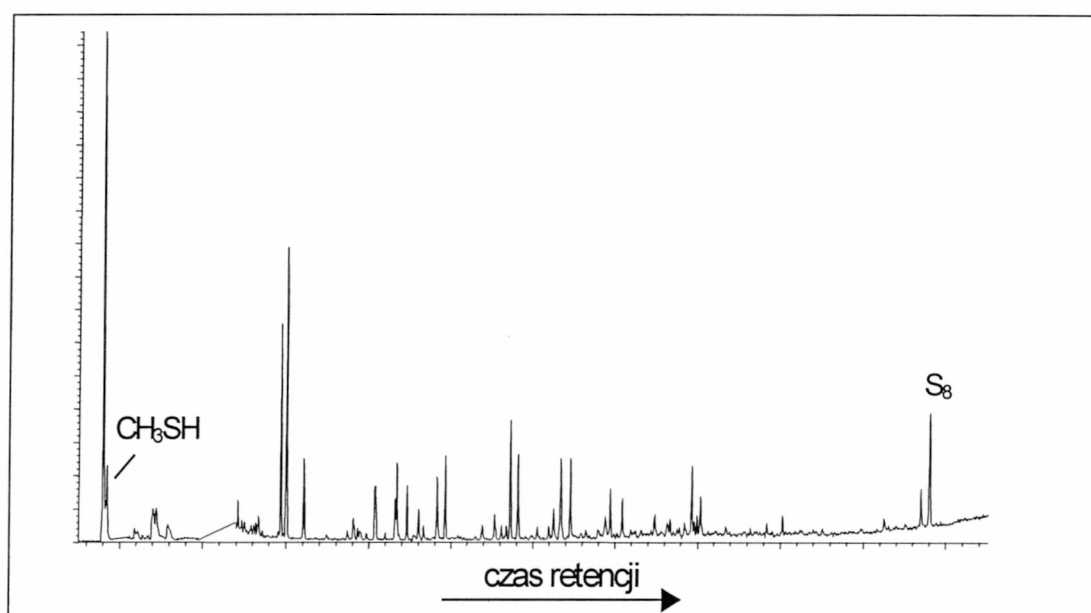
Tirole zidentyfikowane w ekstraktach węglowych

Table 4.9

Thiols identified in coal extracts

Związek	Nazwa próbki					
	Bse-iP	Bse-TiP	Bse-TTHF	Se-Py	Sse-TTHF	Mse-T
Metanotiol	•	•	•			
2-Propanotiol	•	•				
Benzenotiol	•	•	•		•	
Cykloheksanotiol				•		
α -Toluenotiol			•			•

W kondensatach Bse-iP, Bse-TiP i Bse-TTHF zidentyfikowano metanotiol i benzenotiol, który stwierdzono także w Sse-TTHF. Przykładowy całkowity chromatogram jonowy ekstraktu węglowego z sygnałem pochodzącym od metanotiolu został przedstawiony na *Rysunku 4.29*. 2-Propanotiol jest obecny tylko w tych ekstraktach, do otrzymania których stosowano 2-propanol. Ponadto w Bse-TTHF i Mse-T zidentyfikowano α -toluenotiol, a w ekstrakcie pirydynowym z węgla płomiennego – cykloheksanotiol.



Rysunek 4.29

Całkowity chromatogram jonowy Bse-TiP

Figure 4.29

Total ion current of Bse-TiP

4.3.5.5.2. Sulfidy

W *Tabelach 4.10-4.12* przedstawiono sulfidy i polisulfidy alkilowe i aryłowe zidentyfikowane w ekstraktach węglowych. W *Załączniku B* przedstawiono widma masowe zidentyfikowanych sulfidów. Najwięcej związków tego typu zidentyfikowano w ekstraktach nadkrytycznych otrzymanych z węgla brunatnego z kop. Bełchatów, *Tabela 4.10*. W ekstraktach Bse-iP i Bse-TiP stwierdzono obecność mono- i disulfidów izopropilo-metylowych oraz diizopropylowych, które powstały prawdopodobnie w wyniku reakcji 2-propanolu z siarką elementarną. Obecność mono-, di-, tri- i tetrasulfidów dimetylowych w badanych ekstraktach jest raczej wynikiem ich wyekstrahowania, a nie reakcji zachodzących w czasie procesu ekstrakcji nadkrytycznej. Ekstrakty nadkrytyczne z węgla z kop. Bełchatów, oprócz Bse-TiP,

zawierają także sulfid difenyłowy. W Bse-TTHF występuje ponadto tetrahydrotiofen, który powstał w czasie ekstrakcji prowadzonej w warunkach nadkrytycznych mieszaniną toluenu i tetrahydrofuranu.

Tabela 4.10

Sulfidy zidentyfikowane w ekstraktach nadkrytycznych otrzymanych z węgla brunatnego z kop. Bełchatów

Table 4.10

Sulphides identified with GC-MS in extracts from Bełchatów lignite

Związek*	Nazwa próbki			
	Bse-T	Bse-iP	Bse-TiP	Bse-TTHF
Me-S-Me	•			•
iP-S-Me		•	•	
iP-S-iP		•	•	•
Me-SS-Me	•	•	•	
iP-SS-Me		•	•	
iP-SS-iP		•	•	
Me-SSS-Me	•	•	•	•
Me-SSSS-Me		•		
Ph-S-Ph	•	•		•
Tetrahydrotiofen				•

* w celu uproszczenia zapisu zidentyfikowanych związków, zastosowano system skrótów, gdzie:

Me – oznacza grupę metylową, CH_3 -;

iP – oznacza grupę izopropylową, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -;

Ph – oznacza grupę fenyłową, C_6H_5 -;

C_1 - C_4 – oznaczają podstawniki alkilowe o łącznej liczbie atomów węgla od 1 do 4.

Sulfidy zidentyfikowane w ekstrakcie pirydynowym i ekstraktach nadkrytycznych z węgla płomiennego zestawiono w Tabeli 4.11. Spośród ekstraktów otrzymanych z tego węgla najwięcej sulfidów jest w ekstrakcie Sse-iP, który zawiera sulfidy i disulfidy izopropylometylowe oraz diizopropylowe. Stwierdzono w nim także obecność di- i trisulfidu dimetylowego. Se-Py zawiera disulfid dibutyłowy i sulfid difenyłowy. Ten ostatni związek, stwierdzono także w Sse-T, a w Sse-TTHF zidentyfikowano ponadto disulfid difenyłowy i tetrahydrotiofen.

W ekstraktach z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja nie stwierdzono obecności sulfidów, a di-, tri- i tetrasulfidy diizopropylowe zidentyfikowane w ekstraktach otrzymanych z udziałem 2-propanolu są przypuszczalnie wynikiem reakcji siarki elementarnej z rozpuszczalnikiem.

Tabela 4.11

Sulfidy zidentyfikowane w ekstraktach otrzymanych z węgla płomiennego z kop. Siersza

Table 4.11*Sulphides identified in extracts from subbituminous coal from Siersza mine*

Związek	Nazwa próbki				
	Se-Py	Sse-T	Sse-iP	Sse-TiP	Sse-TTHF
iP-S-Me			•		
iP-S-iP			•		
Me-SS-Me			•		
iP-SS-Me			•	•	
iP-SS-iP			•	•	
Bu-SS-Bu	•				
Me-SSS-Me			•		
Ph-S-Ph	•	•			
Ph-SS-Ph					•
Tetrahydrotiofen					•

Tabela 4.12

Sulfidy zidentyfikowane w ekstraktach otrzymanych z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja

Table 4.12*Sulphides identified technique in extracts from bituminous coal from 1 Maja mine*

Związek	Nazwa próbki	
	Mse-iP	Mse-TiP
iP-SS-iP	•	
iP-SSS-iP		•
iP-SSSS-iP	•	

4.3.5.5.3. Aromatyczne związki siarki w ekstraktach węglowych

Do grupy aromatycznych związków siarki zaliczono tiofeny, ich benzologi oraz alkilowe pochodne tych związków. W *Tabelach 4.13-4.15* zamieszczono aromatyczne związki siarki, które zidentyfikowano metodą GC-MS w ekstraktach otrzymanych z węgla o różnym stopniu uwęglenia, a w *Załączniku B* widma masowe wybranych związków.

Tiofeny

Jak wynika z dotychczasowych doniesień literaturowych najwięcej informacji o występowaniu w węglu poszczególnych indywiduów z grupy tiofenu i jego pochodnych uzyskano z analizy gazowych produktów pirolizy metodą Py/GC-MS [90,91]. W literaturze nie spotkano prac, w których dostępne byłyby dane na temat tych związków w ekstraktach węglowych.

Tabela 4.13

Związki tiofenowe zidentyfikowane w ekstraktach nadkrytycznych otrzymanych z węgla brunatnego z kop. Bełchatów

Table 4.13

Thiophenic compounds identified in coal supercritical extracts from Bełchatów lignite

Związek	Nazwa próbki			
	Bse-T	Bse-iP	Bse-TiP	Bse-TTHF
C ₁ -tiofen		•	•	
C ₂ -tiofen	•	•	•	•
C ₃ -tiofen	•	•	•	
Ph ₄ -tiofen		•		
Benzotiofen (BT)				•
C ₃ -BT		•	•	•
Ph-BT	•	•		
Dibenzotiofen (DBT)	•	•	•	•

Badania przeprowadzone w tej pracy wykazały, że w kondensatach otrzymanych z węgla brunatnego i węgla płomiennego znajdują się głównie alkilowe pochodne tiofenu, odpowiednio *Tabela 4.13* i *4.14*. W ekstraktach otrzymanych z węgla ortokoksowego nie wykryto żadnego związku z tej grupy, *Tabela 4.15*. Ma to swoje uzasadnienie w budowie węgla różniących się stopniem uwęglenia. Spośród węgla badanych w tej pracy węgiel ortokoksowy jest najwyżej uwęglony, a więc ma

najbardziej skondensowaną budowę. Trudno było tym samym oczekiwać, że w jego strukturze znajdują się związki tak niskocząsteczkowe, jak tiofen i jego alkilowe pochodne.

Benzotiofeny

W Tabelach 4.13-4.15 przedstawiono związki typu benzotiofenu zidentyfikowane w ekstraktach węglowych. W ekstraktach Bse-TTHF i Sse-TTHF stwierdzono obecność benzotiofenu. Nieznaczące ilości C₃-benzotiofenów znaleziono w Bse-iP, Bse-TiP, Bse-TTHF, Sse-iP, Sse-TTHF oraz Me-Py. Ponadto w ekstraktach otrzymanych z węgla brunatnego, Bse-T i Bse-iP obserwowano sygnał pochodzący od fenylobenzotiofenu.

Tabela 4.14

Związki tiofenowe zidentyfikowane w ekstraktach otrzymanych z węgla płomiennego z kop. Siersza

Table 4.14

Thiophenic compounds identified in coal extracts from subbituminous coal from Siersza mine

Związek	Nazwa próbki				
	Se-Py	Sse-T	Sse-iP	Sse-TiP	Sse-TTHF
Tiofen					•
C ₂ -tiofen	•		•		•
C ₃ -tiofen		•	•		•
C ₄ -tiofen			•		•
Benzotiofen (BT)					•
Dibenzotiofen (DBT)	•	•	○	○	•
C ₁ -DBT	○	○	○	○	
C ₂ -DBT	○	○	○	○	
C ₃ -DBT	○				
Benzonaftotiofen (BNT)	•	○		○	
C ₁ -BNT	•	○		○	
C ₂ -BNT	○	○		○	
Dinaftotiofen (DNT)	•				

○ - oznaczenie przyjęte dla związków siarki zidentyfikowanych po wydzieleniu S-WWA (P-2) z frakcji aromatycznej

Tabela 4.15

Związki tiofenowe zidentyfikowane w ekstraktach otrzymanych z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja

Table 4.15

Thiophenic compounds identified in coal extracts from bituminous coal from 1 Maja mine

Związek	Nazwa próbki				
	Me-Py	Mse-T	Mse-iP	Mse-TiP	Mse-TTHF
C ₃ -BT	○				
Dibenzotiofen (DBT)	•	•	•	•	○
C ₁ -DBT	•	•	•	•	○
C ₂ -DBT	•	•	•	•	○
C ₃ -DBT	•	•	•	•	○
Benzonaftotiofen (BNT)	•	•	•	•	○
C ₁ -BNT	•	•	•	•	○
C ₂ -BNT	•	•	•	•	○
C ₃ -BNT	•	•	•	•	○
Dinaftotiofen (DNT)	•	•		○	○
C ₁ -DNT		○		○	○
C ₂ -DNT		○		○	○

Wielopierścieniowe aromatyczne związki siarki (S-WWA)

Analiza związków tego typu w cieczach węglowych zazwyczaj nie sprawia poważnych trudności, co potwierdzają liczne doniesienia literaturowe [96,97,98]. Wynika to zarówno ze znacznej ich zawartości w ekstraktach węglowych, jak i niskiej lotności w porównaniu z rozpuszczalnikami stosowanymi w procesach ekstrakcji zachowawczej węgla. Analiza S-WWA jest jednak znacznie łatwiejsza po wcześniejszym wyizolowaniu tych związków z frakcji aromatycznych.

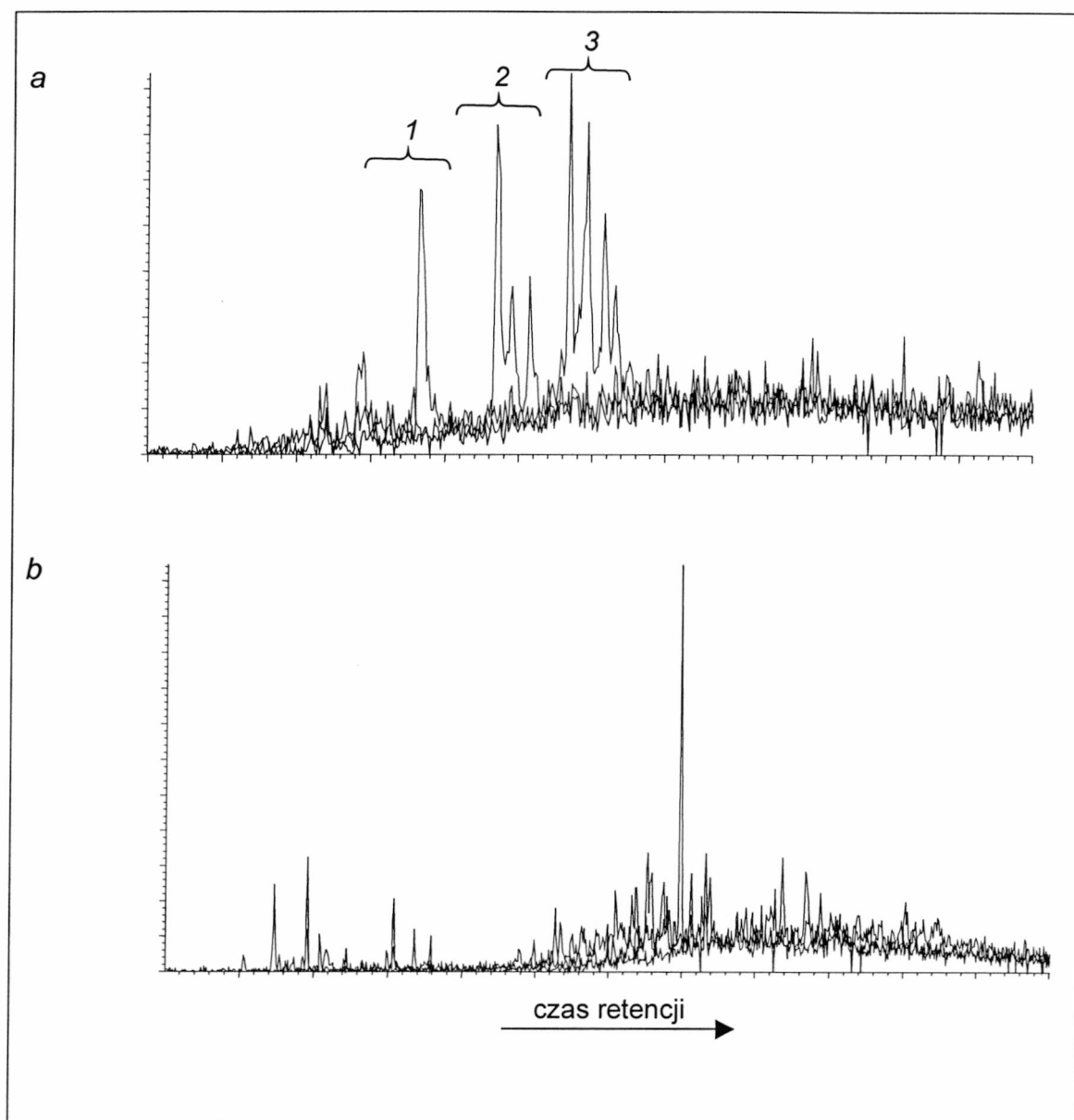
Identyfikacja S-WWA w ekstraktach węglowych bez ich uprzedniej koncentracji nie przyniosła w pełni oczekiwanych wyników, szczególnie biorąc pod uwagę ekstrakty otrzymane z węgla płomiennego z kop. Siersza. W tym węglu występują związki tiofenowe, co wykazała analiza AP-TPR zarówno węgla wyjściowego, jak i otrzymanych z niego ekstraktów. Oczekiwano więc, że techniką GC-MS uda się zidentyfikować benzologi tiofenu w ekstraktach otrzymanych z tego węgla. Tymczasem udało się to jedynie w ekstrakcie pirydynowym identyfikując kilka indywiduów, w tym dibenzotiofen, benzonaftotiofen i dinaftotiofen. Trudności związane z analizą S-WWA w cieczach węglowych wynikają przede wszystkim z nakładania się w czasie

analizy GC-MS sygnałów pochodzących od WWA i S-WWA. Konieczne jest więc wydzielenie z badanych próbek frakcji wzbogaconej w wielopierścieniowe aromatyczne związki siarki.

Przed rozdzieleniem ekstraktów węglowych metodą cieczerwowej chromatografii kolumnowej adsorpcyjnej i jonowymiennej (*Rysunek 4.7*) wykonano optymalizację warunków wydzielania frakcji S-WWA na przykładzie dibenzotiofenu jako związku modelowego. Na podstawie wyników analizy kolejnych 10 ml porcji rozpuszczalnika dobrano ilość eluentów stosowanych do rozdzielenia ekstraktów na frakcję heksanową i benzenową. Najlepszy rozdział uzyskano stosując 50 ml heksanu i 60 ml benzenu.

W drugim etapie rozdzielenia, tj. na żelu krzemionkowym aktywowanym chlorkiem palladu, przeprowadzono optymalizację procesu z zastosowaniem ekstraktu Mse-TiP jako układu modelowego. Ekstrakt ten zawierał znaczne ilości benzologów tiofenu i ich pochodne, co stwierdzono na podstawie analizy GC-MS ekstraktu. Przeprowadzone badania wykazały, że ekstrakcja chloroformem w temperaturze wrzenia jest blisko dwukrotnie skuteczniejsza od wymywania powstałych kompleksów rozpuszczalnikiem z kolumny. Ma to zasadnicze znaczenie w przypadku prób zawierających znikome ilości S-WWA, na przykład ekstraktów otrzymanych z węgla płomiennoego, w których poza DBT, BNT, DNT nie znaleziono innych związków tego typu.

W dalszych badaniach ekstraktów rozdział frakcji benzenowej prowadzono stosując ekstrakcję CHCl_3 (frakcja P2). Przykład cząstkowego chromatogramu jonowego uzyskany dla frakcji P2 (Sse-T) przedstawiono na *Rysunku 4.30a*. Dla porównania, na *Rysunku 4.30b* przedstawiono analogiczny cząstkowy chromatogram jonowy całego ekstraktu. Wyniki te jednoznacznie wskazują na konieczność przygotowywania frakcji wzbogaconych w poszukiwane grupy związków. Jest to szczególnie istotne w przypadku ekstraktów, których analiza nie wykazała obecności związków typu S-WWA lub wykazała sygnały o bardzo niskiej intensywności, co także utrudnia ich identyfikację.

**Rysunek 4.30**

Cząstkowy chromatogram jonowy sumy m/z 184 + 198 + 212 + 226 + 234 + 248 + 262 + 276 dla: a, frakcji P-2 wydzielonej z ekstraktu Sse-T; b, ekstraktu Sse-T. 1, Dibenzotiofen (DBT); 2, C₁-DBT; 3, C₂-DBT

Figure 4.30

Partial, accurate summed ion chromatogram of m/z 184 + 198 + 212 + 226 + 234 + 248 + 262 + 276 in: a, P-2 fraction separated from Sse-T; b, Sse-T. 1, Dibenzothiophene (DBT); 2, C₁-DBT; 3, C₂-DBT

4.3.5.5.4. Związki siarki zawierające inny heteroatom (N, O)

W badanych ekstraktach zidentyfikowano także związki zawierające oprócz atomu siarki, także atom azotu lub tlenu. Wyniki analizy ekstraktów metodą GC-MS przedstawiono w Tabeli 4.16. W ekstraktach pirydynowych zidentyfikowano benzotiazol i merkaptobenzotiazol. Obecność tych związków jest przypuszczalnie wynikiem wbudowania azotu w strukturę związków siarkowych w czasie procesu ekstrakcji.

Tabela 4.16

Organiczne związki siarki zawierające w strukturze inny heteroatom (N, O) zidentyfikowane w ekstraktach węglowych

Table 4.16

Multi-heteroatomic organic sulphur compounds identified in coal extracts

Związek	Nazwa próbki			
	Bse-TTHF	Se-Py	Sse-iP	Me-Py
Benzotiazol		•		•
Merkaptobenzotiazol		•		
Dihydrotiofenon	•			
1-(2-tienyl)-1-propanon			•	
Izotiocyanian fenylu				•

Mogą na to wskazywać doniesienia literaturowe dotyczące badań ekstraktów pirydynowych [103,107], w których zaobserwowano wzrost zawartości azotu w porównaniu z węglami. W ekstrakcie Bse-TTHF zidentyfikowano dihydrotiofenon, który najprawdopodobniej powstał w wyniku uwodornienia i utlenienia tiofenu. Natomiast w Sse-iP zidentyfikowano 1-(2-tienyl)-1-propanon, który mógł powstać w wyniku przyłączenia alkoholu do cząsteczki tiofenu.

4.3.5.6. Wpływ usuwania rozpuszczalnika na skład OSC w ekstraktach węglowych

Na Rysunkach 4.31-4.34 (chromatogramy b) i w Tabeli 4.17 (kolumny b) przedstawiono jako przykład wyniki analizy GC-MS ekstraktów z węgla brunatnego po usunięciu rozpuszczalnika według procedury opisanej w punkcie 4.2.7. Wyniki te zostały porównane z wynikami analiz GC-MS ekstraktów wykonanych bez usuwania rozpuszczalnika, Rysunki 4.31-4.34 (chromatogramy a) i Tabela 4.17 (kolumny a).

Wykazano, że usuwanie rozpuszczalnika z ekstraktu w wyparce próżniowej, a następnie usuwanie resztek rozpuszczalnika w suszarce próżniowej powoduje znaczne straty lotnych alifatycznych i aromatycznych związków, w tym także organicznych związków siarki. *Rysunek 4.31* przedstawia całkowite chromatogramy jonowe (TIC – *total ion current*) (a) kondensatu oraz (b) ekstraktu po usunięciu rozpuszczalnika. Analiza GC-MS próbki, z której usunięto rozpuszczalnik, w porównaniu z analizą kondensatu, wykazała utratę lub znaczny ubytek związków z grupy fenoli, sulfidów alkilowych, difenyletylenu i difenyletanu. Wyniki te potwierdzają obserwacje Sinninghe Damste i współpracowników [142], którzy przypuszczali, że związki o temperaturach wrzenia $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ są usuwane bezpowrotnie w trakcie przygotowywania próbek do analizy chromatograficznej.

Analiza i identyfikacja najbardziej lotnych organicznych związków siarki obecnych w ekstraktach jest możliwa, ale tylko bez wcześniejszego usuwania rozpuszczalnika z otrzymanego ekstraktu.

Na kolejnym *Rysunku 4.32* przedstawiono cząstkowe chromatogramy dla m/z 47 (a) kondensatu oraz (b) ekstraktu otrzymanego z węgla brunatnego 2-propanolem w warunkach nadkrytycznych. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że w ekstrakcie (b) nie występują związki siarki tworzące w czasie fragmentacji jon CH_3S^+ , takie jak tiole (1,2), sulfidy alkilowe (5,6), disulfidy (8,9) i trisulfidy (11), ponieważ zostały usunięte wraz z rozpuszczalnikiem. Cząstkowy chromatogram dla m/z 64 ekstraktu (*Rysunek 4.33b*) potwierdził znaczne straty disulfidów i trisulfidów alkilowych stwierdzonych w kondensacie (*Rysunek 4.33a*). Jako ostatni przykład wpływu usuwania rozpuszczalnika z ekstraktu na jego skład, przedstawiono cząstkowe chromatogramy dla m/z 97 (a) kondensatu i (b) ekstraktu, *Rysunek 4.34*. Wyraźne różnice kształtu tych chromatogramów wskazują na wysoki stopień usunięcia tiofenów podstawionych krótkimi łańcuchami alifatycznymi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ (13-16).

Podobnych strat podczas usuwania rozpuszczalnika z ekstraktów nie zaobserwowano w przypadku związków wyżej cząsteczkowych, na przykład sulfidów arylowych, czy też wielopierścieniowych aromatycznych związków siarki, co przedstawia *Tabela 4.17*.

Uzyskane wyniki dowodzą tego, że usuwanie rozpuszczalnika z ekstraktu może w znacznym stopniu zmieniać skład obecnych w nim organicznych związków siarki.

Tabela 4.17

Wpływ usuwania rozpuszczalnika z ekstraktu węglowego na skład OSC na przykładzie ekstraktów nadkrytycznych otrzymanych z węgla z kop. Bełchatów

Table 4.17

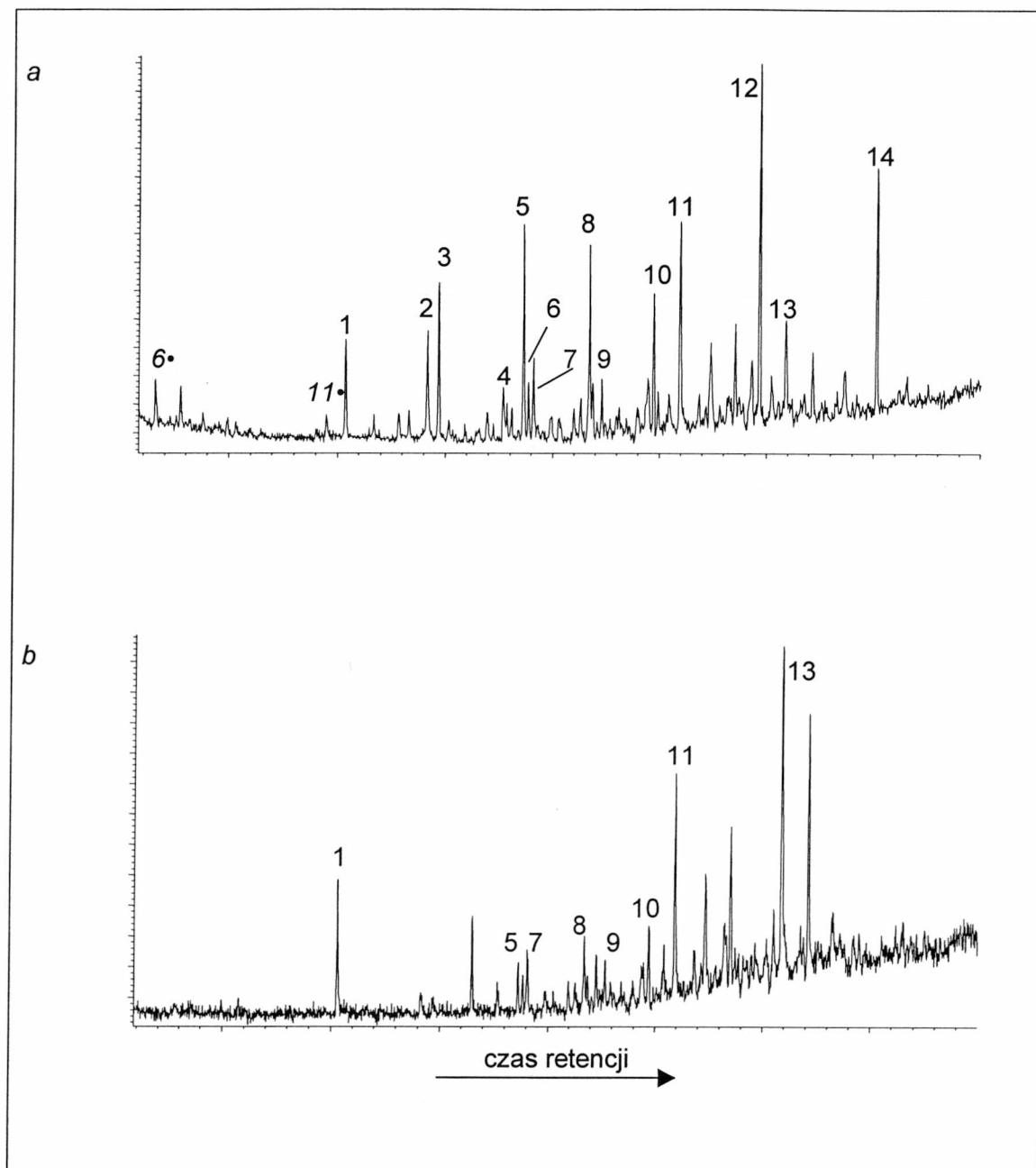
Influence of solvent removal from extract on the OSC identified in the extracts obtained from Bełchatów lignite in SFE

Nr	Związek	Bse-T		Bse-iP		Bse-TiP		Bse-TTHF	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1	Metanotiol			•		•			
2	2-Propanotiol			•		•			
3	Benzenotiol					•		•	
4	Sulfid dimetylowy	•						•	
5	Sulfid izopropylu-metylowy			•		•			
6	Sulfid diizopropylu			•		•			
7	Sulfid difenylowy	•	•	•	•				
8	Disulfid dimetylowy	•		•		•			
9	Disulfid izopropylu-metylowy			•		•			
10	Disulfid diizopropylu			•		•			
11	Trisulfid dimetylowy	•		•		•		•	
12	Tetrahydrotiofen							•	
13	C ₁ -tiofen			•		•			
14	C ₂ -tiofen	•		•		•		•	
15	C ₃ -tiofen	•		•		•		•	
16	C ₄ -tiofen	•		•		•			
17	Benzotiofen							•	•
18	Dibenzotiofen	•	•	•	•	•	•	•	•

* Opis kolumn:

a – wyniki analizy GC-MS ekstraktu bez usuwania rozpuszczalnika;

b – wyniki analizy GC-MS ekstraktu po usunięciu rozpuszczalnika.

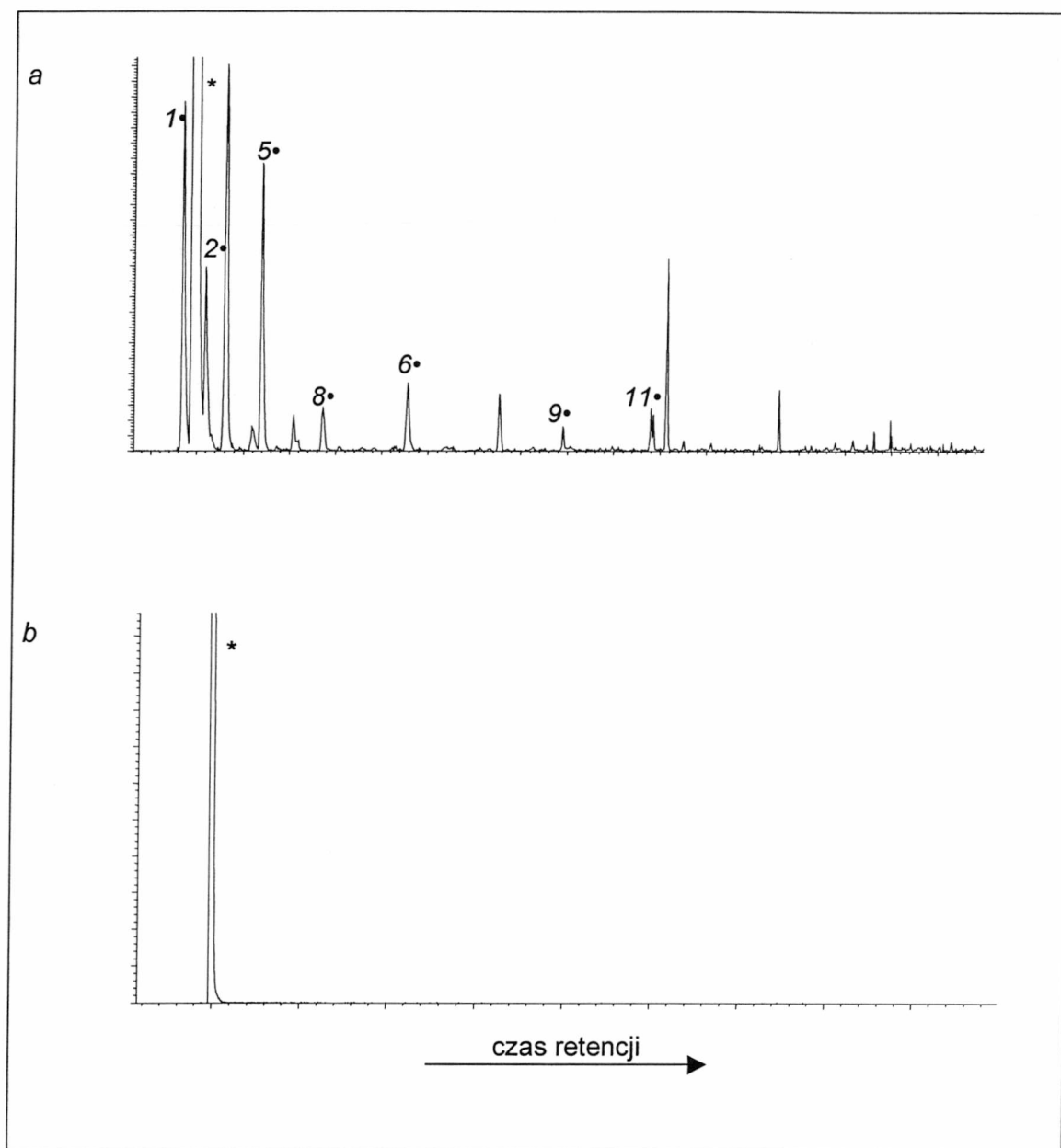


Rysunek 4.31

Całkowity chromatogram jonowy Bse-iP; a, bez usunięcia rozpuszczalnika, b, po usunięciu rozpuszczalnika. Liczby pisane kursywą, np. 6• odpowiadają organicznym związkom siarki zestawionym w Tabeli 4.17. Inne związki organiczne zidentyfikowane w ekstrakcie to: 1, fenol; 2, metylofenol; 3, hydroksyanizol; 4, etylofenol; 5, metoksymetylofenol; 6, izopropylofenol; 7, dihydroksybenzen; 8, etylometoksyfenol; 9, dihydroksymetylobenzen; 10, kwas hydroksymetylofenylooctowy; 11, etylometoksyfenol; 12, difenylloetan; 13, butylohydroksyanizol; 14, difenylloetylen

Figure 4.31

Total ion current of Bse-iP; a, without solvent removal; b, with solvent removal. *Italic numerals (i.e. 6•) refer to organic sulphur compounds identified in extracts and are listed in Table 4.17. Non-sulphur compounds: 1, phenol; 2, methyl phenol; 3, hydroxy anisole; 4, ethyl phenol; 5, methoxy methyl phenol; 6, isopropyl phenol; 7, dihydroxy benzene; 8, ethyl methoxy phenol; 9, methyl dihydroxy benzene; 10, hydroxymethylbenzene acetic acid; 11, ethyl methoxy phenol; 12, diphenyl ethane; 13, butyl hydroxy anisole; 14, diphenyl ethylene*

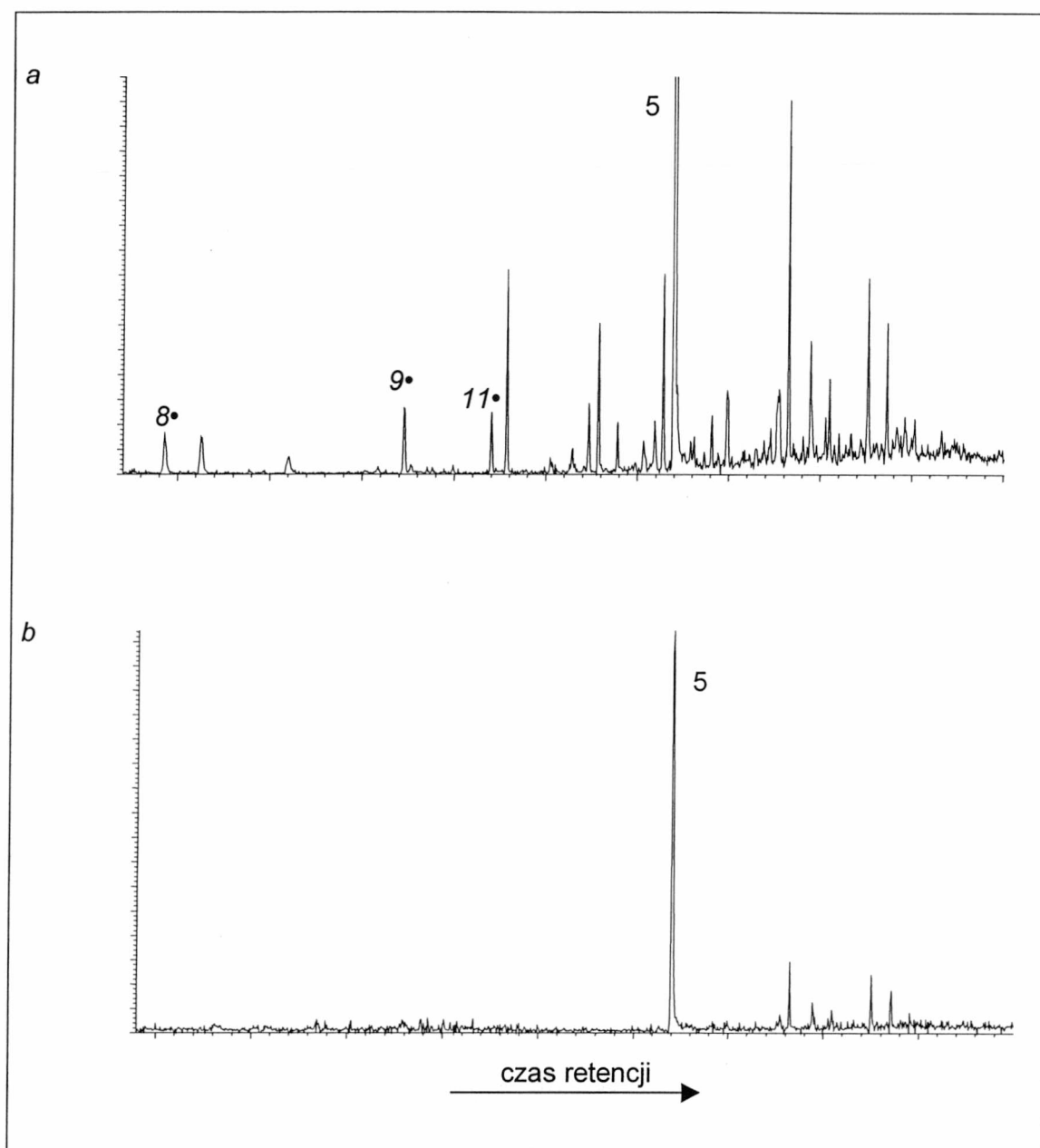


Rysunek 4.32

Cząstkowy chromatogram jonowy m/z 47 ekstraktu Bse-iP; a, bez usunięcia rozpuszczalnika, b, po usunięciu rozpuszczalnika. Liczby pisane kursywą odpowiadają organicznym związkom siarki zestawionym w Tabeli 4.17. Symbol * oznacza pik rozpuszczalnika stosowanego w ekstrakcji

Figure 4.32

Partial ion chromatogram of m/z 47 of Bse-iP; a, without solvent removal; b, with solvent removal. *Italic numerals* refer to organic sulphur compounds identified in extracts and are listed in Table 4.17. Symbol * indicates the solvent used for extraction

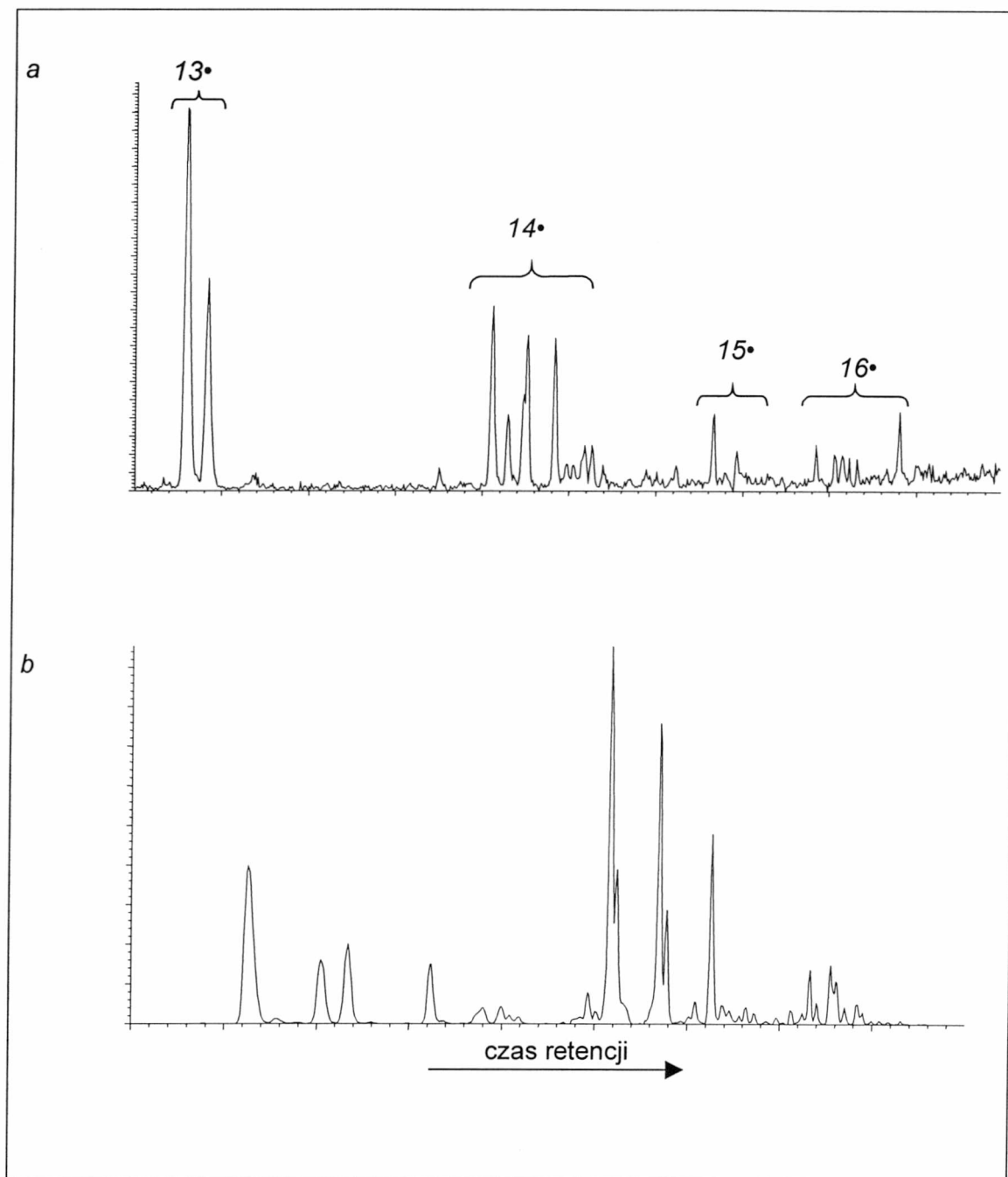


Rysunek 4.33

Cząstkowy chromatogram jonowy m/z 64 ekstraktu Bse-iP; a, bez usunięcia rozpuszczalnika, b, po usunięciu rozpuszczalnika. Liczby pisane kursywą odpowiadają organicznym związkom siarki zestawionym w Tabeli 4.17; 5, metoksymetylofenol

Figure 4.33

Partial ion chromatogram of m/z 64 of Bse-iP; a, without solvent removal; b, with solvent removal. *Italic numerals* refer to organic sulphur compounds identified in extracts and are listed in Table 4.17; 5, methoxy methyl phenol



Rysunek 4.34

Cząstkowy chromatogram jonowy m/z 97 ekstraktu Bse-iP; a, bez usunięcia rozpuszczalnika, b, po usunięciu rozpuszczalnika. Liczby pisane kursywą odpowiadają organicznym związkom siarki zestawionym w Tabeli 4.17

Figure 4.34

Partial ion chromatogram of m/z 97 of Bse-iP; a, without solvent removal; b, with solvent removal. *Italic numerals* refer to organic sulphur compounds identified in extracts and are listed in Table 4.17

4.3.5.7. Wpływ siarki elementarnej w węglu na skład OSC w ekstraktach nadkrytycznych

Obecność siarki elementarnej w węglu brunatnym (0,09% mas) i węgla ortokoksowym (0,12% mas.) może mieć istotny wpływ na rodzaj i ilość identyfikowanych w ekstraktach organicznych związków siarki. Na *Rysunku 4.29* przedstawiono przykład całkowitego chromatogramu jonowego ekstraktu Bse-TiP. Sygnał pochodzący od S_8 wykazuje znaczną intensywność, co świadczy o wysokiej zawartości siarki elementarnej w próbce. Warto zauważyć, że w ekstraktach otrzymanych 2-propanolem i mieszaniną tolenu/2-propanol stwierdzono obecność sulfidów i polisulfidów diizopropylowych i izopropylometylowych, których nie stwierdzono w pozostałych ekstraktach. Obecność tych związków jest prawdopodobnie wynikiem reakcji siarki elementarnej z 2-propanolem w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalnika. Aby potwierdzić powyższe przypuszczenie przeprowadzono modelowe reakcje siarki elementarnej z 2-propanolem (iP), toluenem (T) i mieszaniną tolenu/2-propanol (TiP) w warunkach nadkrytycznych takich samych, w jakich prowadzono procesy ekstrakcji węgla. Wyniki tych reakcji przedstawiono w *Tabeli 4.18*.

Tabela 4.18

Organiczne związki siarki zidentyfikowane w produktach reakcji siarki elementarnej z różnymi rozpuszczalnikami w warunkach nadkrytycznych

Table 4.18

Organic sulphur compounds produced by reaction of elemental sulphur with different solvents under SFE conditions

Związek	$S_{el} + iP$	$S_{el} + T$	$S_{el} + TiP$
S_8	•	•	•
α -Toluenotiol		•	
Sulfid diizopropylowy	•		•
Disulfid diizopropylowy	•		•
Trisulfid diizopropylowy	•		•
Dimetylotiofen	•	•	•
Fenylotiofen			•
Fenylbenzotiofen			•
alkilo- 1,2-Ditiofan	•		
alkilo- Tritiofan			•
1,3,5-Tritian	•		•

Sulfid diizopropylowy, disulfid diizopropylowy i trisulfid diizopropylowy stwierdzono w produktach reakcji siarki elementarnej z iP oraz z mieszaniną TiP. Żadnego z tych związków nie zidentyfikowano w produktach reakcji $S_{el} + T$.

Co więcej w produktach reakcji siarki elementarnej z toluenem (*Tabela 4.18*) stwierdzono obecność dimetylotiofenu oraz α -toluenotiolu. Dimetylotiofen został zidentyfikowany także w pozostałych produktach reakcji, tj. $S_{el} + iP$, $S_{el} + TiP$. Oznacza to, że jego obecność w ekstraktach może być wynikiem reakcji siarki elementarnej z rozpuszczalnikiem, ale może też pierwotnie występować w badanym węglu.

W produktach reakcji stwierdzono także obecność cyklicznych związków siarki, takich jak 1,3,5-tritian, 1,2-ditiolan oraz tritioalan z podstawnikiem alkilowym. Wyniki te wskazują, że w warunkach nadkrytycznych siarka elementarna (S_8) rozpadała się na mniejsze fragmenty i łączyła się z grupą izopropylową pochodzącą od rozpuszczalnika, a następnie powstały związek ulegał cyklizacji.

W nawiązaniu do pracy White'a i innych [40], którzy badali reakcje siarki elementarnej z metanolem (wygrzewanie substratów w temperaturze 240 °C) wykonano eksperyment w podobnych warunkach, ale z zastosowaniem 2-propanolu. Wyniki analizy GC-MS produktów reakcji przeprowadzonych w temperaturach 200-275 °C przedstawiono w *Tabeli 4.19*. Nie stwierdzono obecności sulfidów, ani polisulfidów izopropylowych w badanych próbkach. Tymczasem w produktach reakcji S_{el} z metanolem prowadzonej w temperaturze 240°C znaleziono mono-, di-, tri- i tetrasulfidy dimetylowe [40].

Tabela 4.19

Organiczne związki siarki zidentyfikowane w produktach reakcji siarki elementarnej z 2-propanolem w szklanych rurkach

Table 4.19

Organic sulphur compounds produced by reaction of elemental sulphur with 2-propanol during heating in glass tube

Związek	$S_{el} + iP$		
	200°C	250°C	275°C
S_8	•	•	•
Siarkowodór		•	•
Tetrafenyloftiofen			•
Fenylobenzotiofen			•
Benzotienobenzotiofen			•

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania podjęte w prezentowanej pracy miały na celu poznanie siarki występującej w połączeniach organicznych w węglach o różnym stopniu uwęglenia. Obecny stan wiedzy wskazuje na konieczność prowadzenia dalszych badań zmierzających do lepszego poznania organicznych związków siarki w węglu.

Do badań wybrano węgle o różnym stopniu uwęglenia, charakteryzujące się wysoką zawartością siarki organicznej, tj. węgiel brunatny z kop. Bełchatów, węgiel płomienny z kop. Siersza i węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja. Oprócz węgla przedmiotem badań były otrzymane z nich ekstrakty.

W pierwszym etapie pracy przeprowadzono standardową charakterystykę węgla, w tym analizę techniczną i analizę składu elementarnego, określając także zawartość poszczególnych form siarki. Stwierdzono, że poza wysoką zawartością siarki organicznej węgle charakteryzowały się znacznym udziałem siarki piritowej. Za pomocą mikroskopii optycznej określono formy występowania pirytu. Węgiel brunatny i węgiel ortokoksowy zawierały ponadto niewielkie ilości siarczanów i siarki elementarnej.

W kolejnym etapie węgle analizowano metodą AP-TPR, która umożliwia określanie rodzaju organicznych grup funkcyjnych siarki. Analizy próbek wykonano zarówno z dodatkiem mieszaniny redukującej, jak i bez jej udziału. Wykazano, że obecność pirytu w znacznym stopniu ogranicza możliwość określenia organicznych ugrupowań siarki w węglu, ze względu na nakładanie się sygnałów pochodzących od siarkowodoru powstającego w wyniku redukcji pirytu i uwodornienia organicznych grup funkcyjnych siarki. Jedynie w węglu płomiennym, który zawierał najmniej pirytu obserwowano sygnał powyżej 600 °C, charakterystyczny dla sulfidów arylowych i tiofenów.

Natomiast istotne informacje w zakresie temperatur do 300 °C uzyskano z analizy AP-TPR węgla w obecności mieszaniny redukującej. W węglu brunatnym i ortokoksowym stwierdzono obecność siarki elementarnej tioli i/lub disulfidów. W węglu z kop. Siersza nie obserwowano tych ugrupowań siarki. Występowanie tioli i disulfidów w węglu brunatnym jest prawdopodobne. Obecność grup -SH w węglu średniouwęglonym, biorąc pod uwagę modele budowy węgla, jest dyskusyjna, choć nie można wykluczyć obecności tioli arylowych w węglu tego typu. Pojawienie się sygnału charakterystycznego dla tioli w węglu ortokoksowym można wytłumaczyć reakcjami siarki elementarnej z organiczną substancją węglową w temperaturach do około 300 °C.

Analiza związków siarki w węglach metodą AP-TPR wykazała, że wielkość i morfologia ziaren pirytu wpływa na temperaturę maksimum intensywności sygnału pochodzącego od siarkowodoru wydzielanego w wyniku redukcji pirytu do troilitu. Najniższą wartość tej temperatury obserwowano dla węgla z kop. 1 Maja, 420 °C, a dla pozostałych węgli wynosiła 460 °C. Prawdopodobnie silne rozproszenie ziaren pirytu i ich występowanie w formie dendrytycznej charakteryzującej się dużym stopniem rozwinięcia powierzchni, jak to ma miejsce w węglu ortokoksowym, umożliwia lepszy dostęp wodoru do ziarna pirytu. Tym samym jego redukcja zachodzi łatwiej osiągając maksimum w niższej temperaturze. W węglu brunatnym dominuje piryt typu „massive” i piryt framboidalny co sprawia, że dostęp wodoru do ziarna pirytu jest ograniczony. W węglu płomiennym dominują dość duże, luźne ziarna pirytu o małym stopniu rozwinięcia powierzchni.

Nie zaobserwowano natomiast wpływu zawartości pirytu w węglu na temperaturę maksimum jego redukcji. Wpływ ten okazał się znaczący dla temperatury maksimum intensywności H_2S pochodzącego z redukcji troilitu, $FeS + H_2 \leftrightarrow Fe + H_2S$. Stwierdzono, że temperatura maksimum przesuwana się w kierunku wyższych wartości ze wzrostem zawartości siarki całkowitej w węglu. Tak jest w przypadku węgla z kop. Bełchatów i kop. 1 Maja, które zawierają siarkę w ilości odpowiednio 8,5 % i 4,3 % mas., a temperatury maksimum redukcji troilitu wynoszą 860 °C i 750 °C. W obu próbkach udział pirytu jest wysoki, odpowiednio 55 % i 48 %. Istotny wpływ na temperaturę maksimum ma ilość wydzielanego siarkowodoru, nadmiar którego sprzyja reakcji odwrotnej. Taka reakcja opóźnia zakończenie rozkładu troilitu do żelaza i siarkowodoru. Dla węgla płomiennego ($S_t^{db} = 1,75\%$), w którym piryt stanowi 30 % siarki całkowitej, wpływ ten nie jest obserwowany, ale i sygnał charakterystyczny dla troilitu nie jest tak dominujący, jak w pozostałych węglach.

Analiza AP-TPR-MS węgli nie przyniosła nowych informacji na temat organicznych ugrupowań siarki, co wynika z wysokich wartości S_{rec} , około 90 %, uzyskanych w klasycznej metodzie AP-TPR.

Dokładniejszą analizę jakościową gazów pirolitycznych wydzielonych z węgli, w porównaniu z AP-TPR-MS, przeprowadzono stosując metodę AP-TPR-GC-MS. Dzięki rozdzielności chromatograficznej możliwa jest identyfikacja związków siarki, występujących w bardzo małych ilościach. Głównym związkiem siarki w gazowych produktach pirolizy prowadzonej w atmosferze wodoru był siarkowodor. Obecność niewielkich, w porównaniu z ilością siarkowodoru, ilości dwutlenku siarki, metanotolu i metylotiofenów w produktach gazowych otrzymanych z węgla brunatnego i węgla płomiennego świadczy o niecałkowitym uwodornieniu najbardziej lotnych związków

wydzielanych w czasie pirolizy. W produktach gazowych z węgla średniouwęglonego siarkowodór był jedynym zidentyfikowanym związkiem siarki.

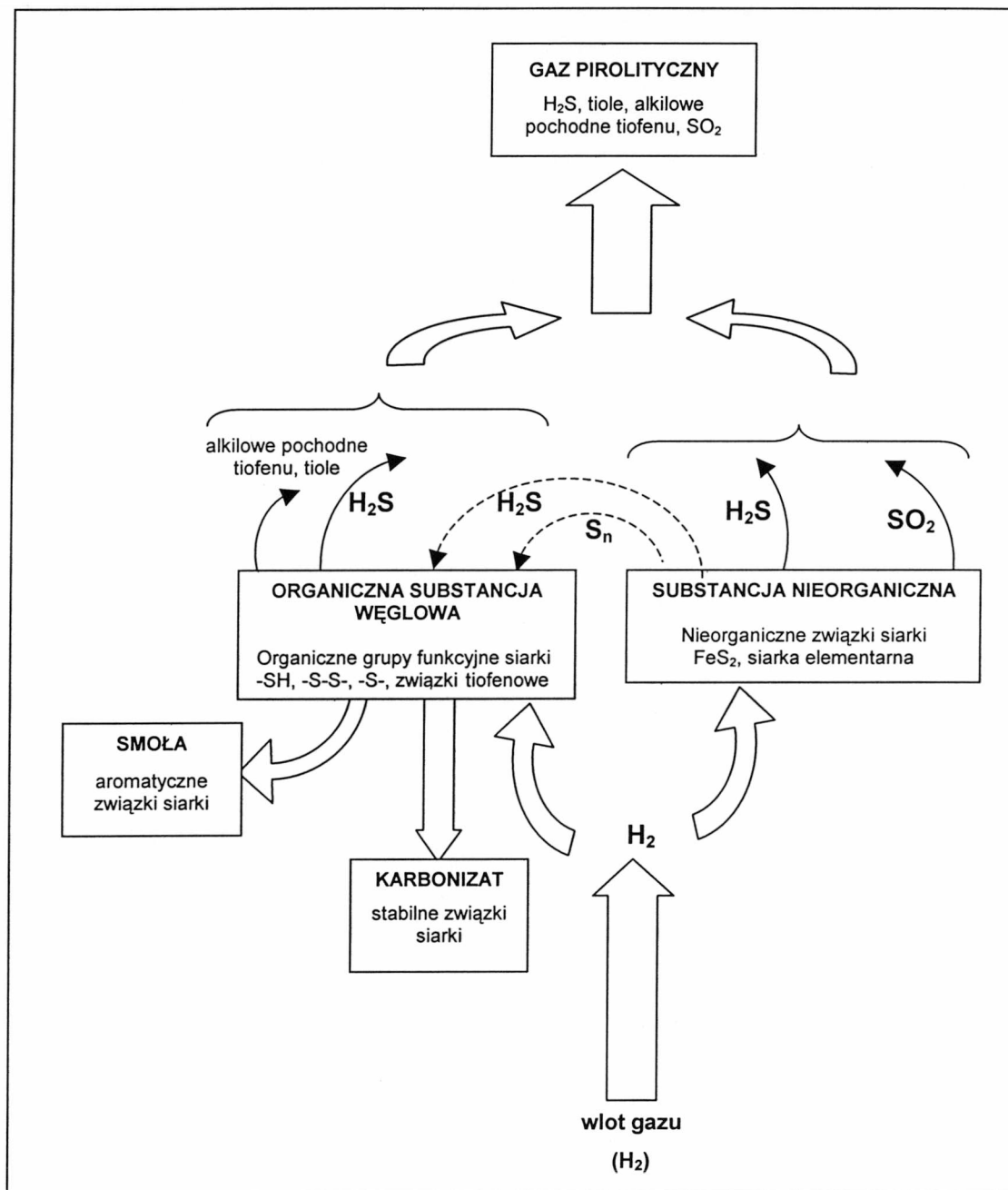
W gazie z pirolizy w atmosferze helu ilość siarkowodoru była znacznie niższa, w porównaniu z pirolizą prowadzoną w warunkach redukcyjnych. Jest to związane z tym, że w czasie pirolizy w atmosferze inertej hydrogenoliza związków siarki z wydzielaniem siarkowodoru zachodzi jedynie dzięki reaktywnemu wodorowi (*in statu nascendi*) tworzącemu się w wyniku termicznego rozkładu organicznej substancji węglowej. W gazach pirolitycznych otrzymanych w atmosferze inertej stwierdzono ponadto obecność SO_2 , CS_2 , metanotolu, sulfidu dimetylowego, disulfidu dimetylowego, C_1 - i C_2 -tiofenów.

Intensywność pików pochodzących od dwutlenku siarki była podobna do intensywności pików pochodzących od H_2S , a pozostałych znacznie niższa. Obecność dwutlenku siarki w produktach pirolizy jest zazwyczaj wynikiem rozkładu siarczanów, jeśli występują w węglach. Badane w tej pracy węgle przed analizą AP-TPR były poddane demineralizacji kwasem solnym, co prowadzi do usunięcia z nich siarczanów i węglanów. W związku z tym obecność SO_2 należy wiązać z innym mechanizmem. Ibarra i inni [76] uważają, że SO_2 może powstawać w wyniku pirolizy organicznych sulfonów lub utleniania sulfidów tlenem zaadsorbowanym chemicznie w porowatej strukturze węgla. Jak wynika z przeglądu literatury sulfony i sulfotlenki występują jedynie w węglach poddanych działaniu dość silnych czynników utleniających. Wydaje się, że obserwowany dwutlenek siarki jest wynikiem utleniania pirytu tlenem zaadsorbowanym w strukturze porowatej węgla.

Obecność CS_2 jest najprawdopodobniej wynikiem reakcji siarkowodoru z dwutlenkiem węgla powstającym w wyniku rozkładu grup karboksylowych w temperaturach 120-350 °C. Ilość disiarczku węgla maleje wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia, a więc wraz ze zmniejszaniem się zawartości grup karboksylowych w węglu. W gazowych produktach pirolizy węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja ($\text{C}^{\text{daf}} = 87,5\%$) nie stwierdzono obecności disiarczku węgla. Ma to związek z tym, że w węglach średniouwęglonych grupy karboksylowe nie występują [4].

W gazowych produktach pirolizy węgla brunatnego i węgla płomiennego zidentyfikowano metanotiol, C_1 - i C_2 -tiofeny, a w procesie pirolizy węgla brunatnego wydzielają się także sulfid dimetylowy i disulfid dimetylowy. Obecność związków siarki (CH_3SH , $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) zidentyfikowanych w niższych temperaturach do około 300 °C jest związana z niską stabilnością grup $-\text{SH}$, $-\text{S-}$ i ich odszczepianiem się od matrycy węglowej. Stabilniejsze tiofeny wydzielane są w wyższych temperaturach, co jest wynikiem rozkładu substancji organicznej węgla. Gaz pirolityczny z węgla ortokoksowego zawiera oprócz H_2S i SO_2 jedynie śladowe ilości metanotolu.

Analiza AP-TPO-MS karbonizatów i smół po analizie AP-TPR, pomimo uzyskania wysokiej wartości S_{rec} , wykazała obecność organicznych ugrupowań siarki. W karbonizatach z węgla z kop. Bełchatów i z kop. 1 Maja stwierdzono także niewielkie sygnały charakterystyczne dla siarki nieorganicznej. Jej obecność może być wynikiem reakcji H_2S ze składnikami mineralnymi węgla w czasie pirolizy, w wyniku czego powstają stabilne w 1000 °C nieorganiczne związki siarki, na przykład CaS i ZnS.



Rysunek 5.1

Schemat przemian związków siarki w czasie AP-TPR

Figure 5.1

Scheme of sulphur compounds transformations during AP-TPR

Metoda AP-TPO-MS wymaga opracowania ilościowego oznaczania wydzielanego SO_2 . To umożliwiłoby lepszy bilans siarki usuwanej z badanych próbek w czasie następujących po sobie analiz ugrupowań siarki metodami AP-TPR i AP-TPO.

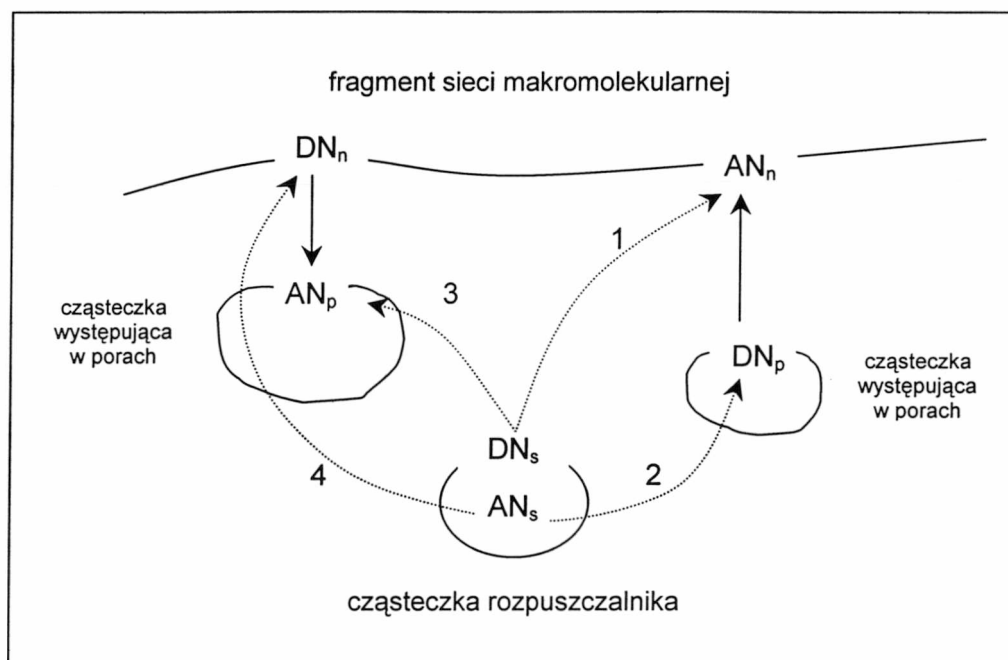
Na podstawie uzyskanych wyników można przedstawić uproszczony model przemian organicznych związków siarki w czasie pirolizy w warunkach metody AP-TPR, *Rysunek 5.1*. Podstawę modelu stanowi substancja organiczna węgla poddawana pirolizie w atmosferze wodoru. Większość związków siarki ulega uwodornieniu do H_2S dzięki wodorowi dostarczanemu do układu, jak i powstającemu w czasie rozkładu organicznej substancji węglowej. Część siarki w postaci najstabilniejszych połączeń pozostaje w karbonizacie, a część wydziela się z ciekłymi produktami (sulfidy arylowe i związki tiofenowe). Jeśli w układzie znajdują się lotne związki siarki, na przykład metanotiol i niskowrzące tiofeny, to mogą one przechodzić do gazu pirolitycznego w postaci niezmienionej. W procesie pirolizy w atmosferze wodoru należy również wziąć pod uwagę możliwość powstawania wtórnych związków siarki w wyniku reakcji S_8 i H_2S z substancją organiczną węgla [83,84]. W zależności od ich struktury ulegają uwodornieniu, przechodzą do smoły lub pozostają w karbonizacie.

W kolejnym etapie badań przygotowano ekstrakty węglowe metodą ekstrakcji rozpuszczalnikami w aparacie Soxhleta i metodą ekstrakcji prowadzonej w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalników. Stwierdzono, że wydajność tych procesów zależy od rodzaju ekstrahowanego węgla, stosowanego rozpuszczalnika i warunków prowadzenia ekstrakcji.

Wydajności procesu ekstrakcji pirydyną w aparacie Soxhleta uzyskane dla węgla brunatnego i węgla płomiennego były niskie, około 7 %, podczas gdy dla węgla ortokoksowego wydajność ta była kilkakrotnie większa i wynosiła 29,3 %.

Marzec [143] zaproponowała model ekstrakcji węgla koksujących, w którym uwzględniła oddziaływania między siecią makromolekularną i cząsteczkami wypełniającymi pory tej sieci, *Rysunek 5.2*. Jej zdaniem zarówno w sieci makromolekularnej, jak i w cząsteczkach wypełniających pory sieci (faza molekularna) występują centra elektrono-donorowe oraz elektrono-akceptorowe. Dlatego też istnieją między nimi wzajemne oddziaływania elektrono-donoro-akceptorowe, których siła wpływa na skuteczność procesu ekstrakcji. Jeżeli oddziaływanie donorowo-akceptorowe między rozpuszczalnikiem a cząsteczkami wypełniającymi pory sieci będzie większe niż takie oddziaływanie między siecią makromolekularną a wypełniającymi ją cząsteczkami, to ekstrakcja będzie skuteczniejsza. Marzec stwierdziła ponadto, że znaczący wpływ na skuteczność rozpuszczania węgla ma

różnica między liczbą donorową (DN) i liczbą akceptorową (AN) rozpuszczalnika. Uwzględniając te parametry ustaliła, że węgiel koksujący może być rozpuszczany jedynie przez rozpuszczalniki, dla których różnica DN-AN ma wartość większą od zera.



Rysunek 5.2

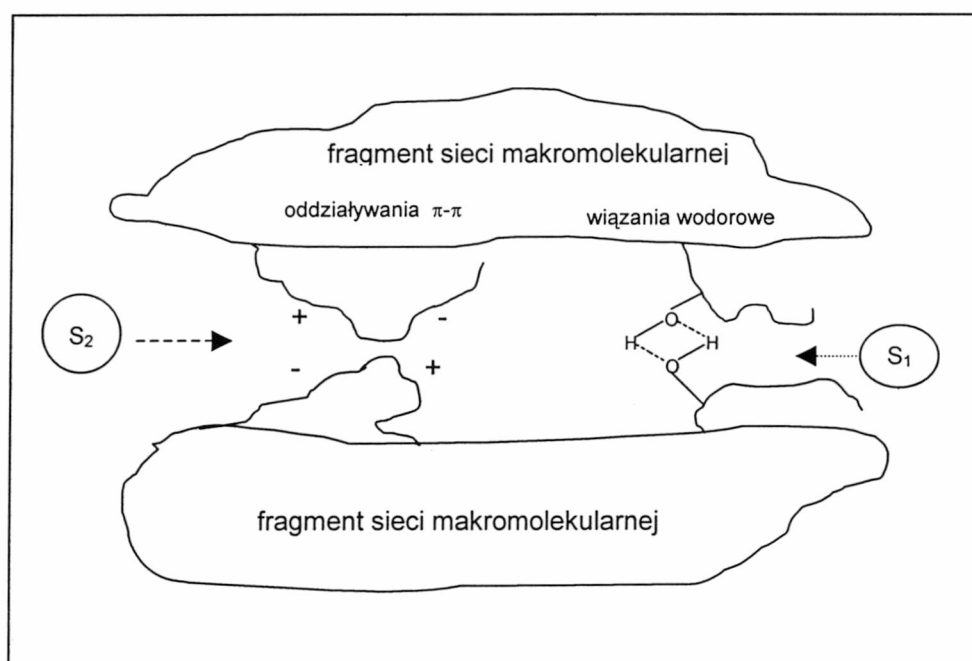
Model ekstrakcji węgla według Marzec [143]. $DN_n \rightarrow AN_p$, $DN_p \rightarrow AN_n$ – rodzaje wiązań donorowo-akceptorowych występujących w węglu. 1,2,3,4 – możliwe drogi powstawania wiązań między centrami donorowo-akceptorowymi cząsteczki rozpuszczalnika i centrami donorowo-akceptorowymi występującymi w węglu.

Figure 5.2

Model of coal extraction, according to Marzec [143]. $DN_n \rightarrow AN_p$, $DN_p \rightarrow AN_n$ – types of donor-acceptor bonds present in coal. 1,2,3,4 – possible routes of donor-acceptor bond formation between solvent and electron-donor or acceptor-donor centres of coal.

Badania przeprowadzone w prezentowanej pracy doktorskiej potwierdziły obserwacje Marzec. Pirydyna ($DN-AN = 18,9$) okazała się najskuteczniejszym rozpuszczalnikiem dla węgla z kop. 1 Maja. Ma to zapewne także związek z polepszaniem się właściwości elektrono-akceptorowych (AN_p) fazy molekularnej wraz ze wzrostem stopnia skondensowania układu aromatycznego. Rozpuszczalniki, które zastosowano w procesie ekstrakcji nadkrytycznej charakteryzujące się niższą różnicą DN-AN w porównaniu z pirydyną, wykazały mniejszą skuteczność rozpuszczania węgla ortokoksowego niż pirydyna. Najniższą skuteczność ekstrakcji, 2,8 %, wykazał 2-propanol, dla którego różnica DN-AN jest najniższa spośród zastosowanych rozpuszczalników i wynosi -13,5. Wysoka wartość AN_p fazy molekularnej węgla z kop. 1 Maja nie sprzyja oddziaływaniom elektrono-donoro-akceptorowym między fazą molekularną a 2-propanolem.

Wyniki ekstrakcji węgla prowadzonej w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalnika wskazują na to, że węgiel brunatny i węgiel płomienny można wyekstrahować z kilkunastoprocentową wydajnością. Zwiększona skuteczność 2-propanolu, 19,7 %, w porównaniu z toluenem, 14,5 %, w procesie ekstrakcji węgla brunatnego wynika najprawdopodobniej z dużej zawartości ugrupowań polarnych w tym węglu, do których alkohol ma większe powinowactwo. Odwrotnie rzecz ma się w przypadku ekstrakcji węgla płomiennego pojedynczymi rozpuszczalnikami. Większą wydajność ekstrakcji uzyskano stosując jako rozpuszczalnik toluen, 14,4 %, co prawdopodobnie jest związane z większym stopniem kondensacji układów aromatycznych i zmniejszeniem się ilości polarnych grup funkcyjnych. Zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników zwiększyło skuteczność procesu dzięki synergizmowi, czyli współdziałaniu rozpuszczalników o różnych właściwościach. Model takich oddziaływań pomiędzy rozpuszczalnikami a fazą molekularną zaproponowano na Rysunku 5.3.



Rysunek 5.3

Model rozpuszczania węgla podczas ekstrakcji mieszaniną rozpuszczalników - synergizm. S_1 , cząsteczka rozpuszczalnika polarnego; S_2 , cząsteczka rozpuszczalnika niepolarnego.

Figure 5.3

Model of coal extraction with mixture of solvents – synergism of solvents. S_1 , molecule of polar solvent; S_2 , molecule of non-polar solvent.

Dodatek zaledwie 10 % THF do toluenu zwiększył wydajność ekstrakcji węgla brunatnego do 35 %, a w przypadku węgla z kop. Siersza do 21,9 %. Na szczególną uwagę zasługuje tu jednak skuteczność mieszaniny toluen/2-propanol, której zastosowanie ponad dwukrotnie zwiększyło wydajność ekstrakcji w porównaniu z

ekstrakcją pojedynczym rozpuszczalnikiem. Dla węgla brunatnego wydajność osiągnęła 43,1 %, a dla węgla płomiennego 39,9 %. Węgłe te zawierają dużo grup hydroksylowych tworzących wiązania wodorowe, które utrudniają cząsteczkom toluenu penetrację węgla. Niskocząsteczkowy, polarny 2-propanol powoduje rozrywanie tych wiązań i ułatwia cząsteczkom toluenu dostęp do sieci makromolekularnej. Węgiel brunatny i węgiel płomienny zawierają także niskokondensowane układy aromatyczne, między którymi występują oddziaływania π - π , co powoduje sieciowanie struktury makromolekularnej. Utrudnia to penetrację węgla przez cząsteczki alkoholu. Współdziałanie toluenu w tym przypadku polega na rozrywaniu niepolarnych wiązań pomiędzy fragmentami sieci makromolekularnej.

Przeprowadzona analiza składu elementarnego ekstraktów wykazała, że zawartość poszczególnych pierwiastków zależy od budowy ekstrahowanego węgla. Wpływ na skład ekstraktów ma nie tylko budowa węgla, ale także rodzaj stosowanych rozpuszczalników i warunki prowadzenia procesu ekstrakcji.

Stwierdzono, że zawartość pierwiastka C w porównaniu z węglem zwiększa się w ekstraktach uzyskanych z węgla brunatnego, jest zbliżona w ekstraktach z węgla płomiennego i niższa w ekstraktach z węgla ortokoksowego. Takie zmiany wynikają z różnic w budowie węgli. Węgiel brunatny, którego struktura w czasie ekstrakcji nadkrytycznej może w największym stopniu ulec zmianom, traci znaczne ilości tlenu, a jednocześnie zwiększa się zawartość pierwiastka C w ekstraktach. Brak wyraźnych zmian w zawartości pierwiastka C w ekstraktach z węgla z kop. Siersza, w porównaniu z węglem wskazuje na zbliżony procentowy udział tego pierwiastka w fazie makromolekularnej i w fazie molekularnej. Nieznaczny spadek zawartości pierwiastka C w ekstraktach z węgla ortokoksowego, w porównaniu z węglem jest prawdopodobnie wynikiem rozpuszczania fragmentów o niższym stopniu kondensacji, a tym samym wyższym stosunku H/C fazy molekularnej w porównaniu z nierozpuszczalną częścią węgla, która po procesie ekstrakcji stanowi pozostałość. To mogłoby jednocześnie tłumaczyć wzrost zawartości wodoru w ekstraktach z węgla ortokoksowego.

Obniżona zawartość tlenu w ekstraktach otrzymanych z węgla brunatnego i z węgla płomiennego może świadczyć o rozkładzie najmniej stabilnych, karboksylowych połączeń tlenowych obecnych w węglach tego typu. Z kolei wzrost zawartości tlenu w ekstraktach z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja wynika najprawdopodobniej z tego, że połączenia tlenowe w węglu średniouwęglonym mogą być skoncentrowane w fazie molekularnej.

Podwyższona zawartość azotu w ekstraktach pirydynowych w porównaniu z ekstraktami nadkrytycznymi wskazuje na ślady pirydyny.

Zawartość siarki w ekstraktach pirydynowych rośnie w tym samym kierunku co zawartość siarki organicznej w węglach, tj. Siersza < 1 Maja < Bełchatów. Świadczy to o braku selektywności pirydyny do ekstrakcji związków siarki. Zawartość siarki w ekstraktach nadkrytycznych zależy od stosowanego rozpuszczalnika. Szczególnie wysoką zdolność rozpuszczania związków siarki wykazał tetrahydrofuran. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że wszystkie ekstrakty, pomimo pewnych różnic w składzie elementarnym, charakteryzowały się wysoką zawartością siarki. Miało to zasadnicze znaczenie dla dalszej części pracy, w której skoncentrowano się na badaniach grup funkcyjnych siarki i identyfikacji związków zawierających atom siarki.

Przeprowadzone analizy AP-TPR ekstraktów wykazały, że stopień eliminacji siarki obliczony na podstawie wydzielającego się siarkowodoru jest niski i nie przekracza 65 %. Takie wyniki wskazują na ograniczone możliwości zastosowania tej metody do oznaczania grup funkcyjnych siarki występujących w ekstraktach. Niskie wartości S_{rec} wskazują na to, że podczas pirolizy zachodzą wtórne reakcje ograniczające wydzielanie się siarkowodoru. Z jednej strony można przypuszczać, że w czasie trwania analizy TPR zachodzą reakcje prowadzące do powstania lotnych niskocząsteczkowych organicznych związków siarki, które nie ulegają uwodornieniu, a przechodzą do gazu pirolitycznego. Niewykluczone jest też powstawanie wielopierścieniowych aromatycznych związków siarki, które są stabilne w warunkach prowadzenia pirolizy i wiązanie C-S nie ulega hydrogenolizie. Tego typu związki mogą koncentrować się w karbonizacie. Należy także pamiętać o obecności siarki elementarnej, która występuje w ekstraktach z węgla brunatnego i z węgla ortokoksowego. Siarka elementarna w warunkach metody AP-TPR ulega tylko częściowo redukcji do siarkowodoru. Co więcej siarka elementarna może mieć swój udział w tworzeniu wtórnych organicznych związków siarki w reakcji z substancją organiczną węgla.

Badania ekstraktów pirydynowych metodą AP-TPR z detekcją potencjometryczną siarkowodoru wykazały różnice w zawartości tiofenowych i nietiofenowych ugrupowań siarki w węglach o różnym stopniu uwęglenia. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla rośnie zawartość siarki w ugrupowaniach dających sygnały powyżej 600 °C, charakterystyczne dla połączeń tiofenowych. Jednocześnie maleje zawartość tioli, sulfidów alkilowych i alkilo-arylowych. Wyniki te są zgodne z wynikami uzyskanymi w innych pracach [57,88].

W przypadku ekstraktów nadkrytycznych otrzymanych z węgla stwierdzono niewielkie różnice intensywności sygnałów charakterystycznych dla tych samych ugrupowań siarki.

Porównanie kinetogramów otrzymanych dla ekstraktu pirydynowego z węgla płomiennego i ekstraktów nadkrytycznych z tego węgla wykazało między nimi wyraźne różnice w kształcie profilu H_2S . Pojawienie się sygnału charakterystycznego dla polisulfidów i tioli na kinetogramach ekstraktów nadkrytycznych może sugerować z jednej strony lepszą rozpuszczalność tych związków w czasie ekstrakcji nadkrytycznej, a z drugiej strony zachodzenie reakcji między składnikami fazy molekularnej i rozpuszczalnikiem w zastosowanych warunkach nadkrytycznych. Jednocześnie stwierdzono, że wszystkie kinetogramy ekstraktów z węgla płomiennego mają zbliżone kształty w zakresie wyższych temperatur ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Kinetogramy ekstraktu pirydynowego i ekstraktów nadkrytycznych nie różniły się w istotnym stopniu dla węgla brunatnego, a także dla węgla ortokoksowego.

Niskie wartości S_{rec} spowodowały, że analiza ugrupowań siarki w ekstraktach była niepełna i wymagała dodatkowych analiz. Przeprowadzono więc badania ekstraktów metodami AP-TPR-MS i AP-TPO-MS. Uzyskane wyniki potwierdziły, że w warunkach metody AP-TPR nie następuje całkowita hydrogenoliza wiązań C-S w ekstraktach pirydynowych i ekstraktach nadkrytycznych. W gazach pirolitycznych stwierdzono obecność związków dających charakterystyczne jony o m/z odpowiadających fragmentom CH_3S^+ , $C_4H_4S^+$, $C_5H_5S^+$ i $C_6H_7S^+$. W smołe i karbonizacie otrzymanych po pirolizie zaobserwowano sygnały pochodzące od jonów fragmentacyjnych SO^+ i SO_2^+ . Jednocześnie stwierdzono, że ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla rośnie zawartość dwutlenku siarki w karbonizacie w porównaniu z jego zawartością w smołe pirolitycznej. Wskazuje to na zwiększający się stopień skondensowania układów aromatycznych w ekstraktach otrzymanych z węgli wyżej uwęglonych. Zwiększa się tym samym stabilność związków siarki i trudność ich uwodornienia.

W kolejnym etapie pracy w celu identyfikacji organicznych związków siarki (OSC) w ekstraktach wykonano analizy chromatograficzne metodą GC-MS. Analiza ekstraktów przeprowadzona pod kątem aromatycznych związków siarki, w tym tiofenu, jego benzologów i ich alkilowych pochodnych potwierdziła obecność znacznych ilości związków tego typu w ekstraktach. Stwierdzono pewne zmiany w składzie ekstraktów w zależności od rodzaju węgla poddanego ekstrakcji. Im wyżej uwęglony jest węgiel, tym stopień kondensacji pierścieni aromatycznych przyłączonych do cząsteczki tiofenu jest większy. W węglu z kop. Bełchatów i z kop. Siersza udało się zidentyfikować szereg alkilowych pochodnych tiofenu, których obecności nie stwierdzono w węglu z kop. 1 Maja. W węglu płomiennym i w węglu ortokoksowym zidentyfikowano dibenzotiofen, benzonaftotiofen, dinaftotiofen i ich alkilowe pochodne. Wyniki te są zgodne z budową węgli o różnym stopniu uwęglenia. Potwierdzono skuteczność

wydzielania tej grupy związków z frakcji benzenowej ekstraktu metodą chromatografii jonowymiennej, gdzie czynnikiem kompleksującym jest chlorek palladu.

Powodzeniem zakończyła się także analiza ekstraktów mająca na celu identyfikację związków z grupy tioli i sulfidów. W ekstraktach z węgla brunatnego stwierdzono obecność metanotiolu, benzenotiolu i cykloheksanotiolu. Natomiast obecność 2-propanotiolu w ekstraktach Bse-iP i Bse-TiP wskazuje na to, że powstał prawdopodobnie w reakcji rozpuszczalnika z CH_3SH zidentyfikowanym w tych ekstraktach. Przedstawia to poniższa reakcja:

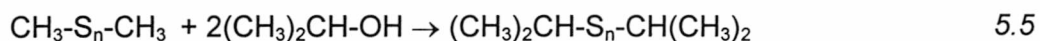
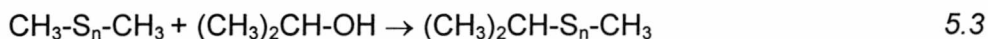
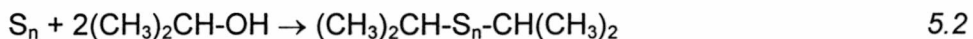


W ekstraktach z węgla brunatnego i z węgla płomiennego stwierdzono szereg sulfidów i polisulfidów podstawionych grupą $-\text{CH}_3$ i grupą izopropylową. W ekstraktach z węgla ortokoksowego stwierdzono jedynie obecność polisulfidów diizopropylowych. Wyniki te wskazują na zachodzenie reakcji między siarką elementarną a 2-propanolem w procesie ekstrakcji nadkrytycznej.

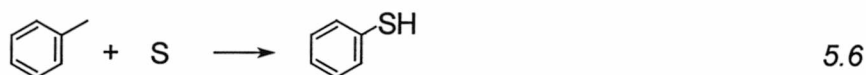
W celu określenia wpływu obecności siarki elementarnej w węglu na skład OSC w ekstraktach przeprowadzono reakcje siarki elementarnej z rozpuszczalnikami w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej. W produktach reakcji siarki elementarnej z 2-propanolem stwierdzono obecność mono-, di- i trisulfidów podstawionych grupą izopropylową. Związków tych nie zidentyfikowano w produktach reakcji $\text{S}_{\text{el}} + \text{T}$. W produktach reakcji stwierdzono disulfid dimetylowy, trisulfid dimetylowy i tetrasulfid dimetylowy. W produktach reakcji siarki elementarnej z toluenem stwierdzono obecność α -toluenotiolu, który zidentyfikowano tylko w ekstraktach otrzymanych w warunkach nadkrytycznych toluenu, tj. w Bse-TTHF i Mse-T.

Zastosowanie 2-propanolu jako rozpuszczalnika do procesu ekstrakcji prowadzonej w warunkach nadkrytycznych wydaje się korzystniejsze niż stosowanie metanolu ze względu na powstawanie mniejszej liczby organicznych związków siarki w czasie reakcji rozpuszczalnika z siarką elementarną. Ponadto użycie 2-propanolu zamiast alkoholu metylowego pozwala, dzięki obecności charakterystycznej grupy izopropylowej, identyfikować związki powstające w czasie procesu ekstrakcji, a nie występujące pierwotnie w węglu. Unika się w związku z tym błędnej interpretacji wyników analizy GC-MS badanych ekstraktów.

Należy zatem stwierdzić, że obecność sulfidów i polisulfidów diizopropylowych i izopropylometylowych jest związana z obecnością siarki elementarnej w węglu i z zastosowaniem 2-propanolu jako rozpuszczalnika w procesie ekstrakcji nadkrytycznej. Związki te powstają prawdopodobnie według poniższych reakcji:



α -Toluenotiol zidentyfikowany w ekstraktach Bse-TTHF i Mse-T powstał prawdopodobnie w wyniku reakcji siarki elementarnej z toluenem, co przedstawia poniższe równanie:



Dla każdego ekstraktu wykonano dwie analizy GC-MS, pierwszą – kondensatu i drugą – ekstraktu po usunięciu rozpuszczalnika. Stwierdzono, że procedura usuwania rozpuszczalnika z ekstraktu ma znaczący wpływ na możliwość identyfikacji niskocząsteczkowych organicznych związków siarki w ekstraktach, powodując utratę znacznych ilości tych związków. Takiego wpływu nie obserwuje się w przypadku związków o większych masach cząsteczkowych, w tym sulfidów arylowych i wielopierścieniowych aromatycznych związków siarki. W celu uniknięcia podobnych problemów niezbędne wydaje się opracowanie metody przygotowywania ekstraktu do analizy metodą chromatografii gazowej, tak aby straty lotnych związków siarki były zminimalizowane.

Podsumowując wyniki analizy ekstraktów metodą GC-MS należy podkreślić dużą skuteczność identyfikacji tioli i sulfidów w ekstraktach węglowych, nawet bez wcześniejszego wydzielania tych związków. Zastosowanie metody GC-MS z systemem SIM umożliwiło analizę wybranych jonów charakterystycznych dla różnych grup związków siarki. Dotychczasowe badania prezentowane w innych pracach [3,39,43,142] wskazywały na ograniczoną możliwość analizy niskocząsteczkowych związków siarki. Niewątpliwie uzyskane wyniki stanowią jedynie podstawową informację na temat dystrybucji organicznych związków siarki, a do ich pełnej identyfikacji w ekstraktach węglowych niezbędne jest opracowanie skutecznej metody wydzielania tioli, sulfidów i niskocząsteczkowych związków tiofenowych. Liczne ograniczenia, na przykład niska stabilność tioli lub tworzenie bardzo trwałych kompleksów między związkami siarki i czynnikami kompleksującymi, utrudniają opracowanie takiej metody.

Wykazano też dużą zgodność wyników uzyskanych metodą AP-TPR z wynikami analiz GC-MS ekstraktów węglowych. Obydwie metody wykazały obecność w węglu brunatnym tioli i disulfidów. W tym węglu występują także sulfidy, głównie alkilowe oraz alkilowe pochodne tiofenu. Niewiele jest natomiast związków tiofenowych o większej liczbie pierścieni aromatycznych, które występują w węglu płomiennym i w węglu ortokoksowym.

6. WNIOSKI

- 1) Analiza organicznych ugrupowań siarki w węglach metodą pirolizy w atmosferze wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym (AP-TPR) jest utrudniona ze względu na obecność w nich pirytu. Konieczne jest usunięcie siarki pirytovej lub wydzielenie substancji organicznej z węgla w sposób zachowawczy.
- 2) Na podstawie analizy AP-TPR z udziałem mieszaniny redukującej stwierdzono, że węgiel brunatny z kop. Bełchatów oraz węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja zawierają siarkę elementarną, tiole i/lub disulfidy. Związków tych nie stwierdzono w węglu płomiennym z kop. Siersza. Jednocześnie stwierdzono pozytywny wpływ mieszaniny redukującej na efektywność uwodornienia związków typu tioli i disulfidów w temperaturach poniżej 300 °C, a także na rozdział sygnałów pochodzących od tych związków.
- 3) Badania ekstraktów węglowych metodami AP-TPR wykazały zależność występowania różnych organicznych ugrupowań siarki od stopnia uwęglenia węgla, z których otrzymano ekstrakty. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla rośnie udział sulfidów arylowych i związków tiofenowych w ekstrakcie, a maleje udział sulfidów alkilowych i alkilo-arylowych.
- 4) Badania węgla i ekstraktów węglowych metodą AP-TPR-GC-MS i AP-TPR-MS dowiodły, że w warunkach prowadzenia analizy oprócz siarkowodoru mogą być wydzielane lotne związki siarki, np. tiole, disulfidy i alkilowe pochodne tiofenu. Ponadto część siarki wydziela się z produktami ciekłymi w postaci związków aromatycznych, a część w postaci związków nie ulegających uwodornieniu w warunkach metody AP-TPR pozostaje w karbonizacie.
- 5) Na podstawie analiz GC-MS ekstraktów węglowych stwierdzono, że siarka w węglu brunatnym występuje w postaci metanotolu i benzenotolu, sulfidu, disulfidu i polisulfidów dimetylowych, a także C₁-C₃ alkilowych pochodnych tiofenu. W węglu płomiennym stwierdzono obecność mono-, di- i trisulfidów dimetylowych, C₁-C₄ alkilowych pochodnych tiofenu, a także C₁-C₂ alkilowych pochodnych dibenzotiofenu i benzonaftotiofenu. W węglu ortokoksowym zidentyfikowano głównie C₁-C₃ alkilowe pochodne dibenzotiofenu, benzonaftotiofenu i dinaftotiofenu.

- 6) Wydzielenie z ekstraktów węglowych frakcji wzbogaconej w pierścieniowe aromatyczne związki siarki metodą chromatografii jonowymiennej na żelu krzemionkowym aktywowanym chlorkiem palladu umożliwiło identyfikację C₁-C₃ alkilowych pochodnych dibenzotiofenu i benzonaftotiofenu oraz C₁-C₂ alkilowych pochodnych dinaftotiofenu.
- 7) Stwierdzono, że procedura usuwania rozpuszczalnika z ekstraktów węglowych powoduje znaczne straty niskowrzących związków siarki, głównie tioli alkilowych, mono-, di-, trisulfidów alkilowych i alkilowych pochodnych tiofenu. Za niezbędne wydaje się opracowanie mniej drastycznej metody „suszenia” ekstraktów.
- 8) Wykazano istotny wpływ obecności siarki elementarnej w węglach na skład organicznych związków siarki w ekstraktach nadkrytycznych. Stwierdzono, że niektóre rozpuszczalniki stosowane w procesie ekstrakcji nadkrytycznej, szczególnie 2-propanol, mogą reagować z siarką elementarną, co prowadzi do powstania wtórnych organicznych związków siarki. Charakterystyczna grupa izopropylowa pozwala unikać błędnej interpretacji uzyskiwanych wyników, jak to może mieć miejsce w przypadku stosowania metanolu do procesu ekstrakcji.

7. LITERATURA CYTOWANA

- [1] Tilak B.D., Carcinogenesis by thiophene isosters of polycyclic hydrocarbons synthesis of condensed thiophenes, *Tetrahedron* 9, 1960, 76-95.
- [2] Nishioka M., Smith P.A., Booth G.M., Lee M.L., Kudo H., Muchiri D.R., Castle R.N., Klemm L.H., Determination and mutagenic activity of nitrogen-containing thiophenic compounds in coal-derived products, *Fuel* 65, 1986, 711-714.
- [3] Calkins W.H., The chemical forms of sulfur in coal: a review, *Fuel* 73, 1994, 475-484.
- [4] Van Krevelen D.W., *Coal (Typology-Chemistry-Physics-Constitution)*, Elsevier, Amsterdam 1993.
- [5] *Chemia i fizyka węgla*, pod red. S. Jasieńki, Wydawnictwa PWR, Wrocław 1995.
- [6] Roga B., Wnękowska L., Ihnatowicz A., *Chemia węgla*, PWT, Warszawa 1955.
- [7] Bent R., Joy W.K., Lander W.R., On estimation of the methyl groups in coals and coal derivatives, *Fuel* 43, 1964, 5-12.
- [8] Kowalski J., Rosiński S., *Chemia i technologia węgla brunatnego*, PWN, Warszawa 1957.
- [9] Menster M., O'Donnel H.J., Ergun S., X-ray scattering intensities of anthracites and meta-anthracites, *Fuel* 41, 1962, 153-161.
- [10] Rusin A., Z badań spektroskopowych nad strukturą węgla, *Wiadomości Chemiczne* 37, 1983, 821-851.
- [11] Jasieńko S., Machnikowska H., Świetlik U., Wilk P., Kaczmarczyk J., Kozłowski A., Studies of the properties and colloidal structure of hard coals and lithotypes, w: *Proceedings of International Conference on Coal Science*, Banff, Canada 1993, 55-58.
- [12] Hesseley R.K., Reasoner J.W., Riley J.T., *Coal Science. An introduction to chemistry, technology and utilization*, J. Wiley&Sons, Inc., New York 1986.
- [13] Larsen J.W., Lee D., Shawver S.E., Coal macromolecular structure and reactivity, *Fuel Processing Technology* 12, 1986, 51-62.
- [14] Marzec A., Macromolecular and molecular model of coal structure, *Fuel Processing Technology* 14, 1986, 39-46.
- [15] Spiro C.L., Space-filling models for coal: a molecular description of coal plasticity, *Fuel* 60, 1981, 1121-1126.
- [16] Spiro C.L., Kosky P.G., Space-filling models for coal. 2. Extension to coals of various ranks, *Fuel* 61, 1982, 1080-1084.
- [17] Shinn J.H., From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure, *Fuel* 63, 1984, 1187-1196.
- [18] Thomas M.G., Padrick T.D., Stohe F.V., Stephens H.P., Decomposition of pyrite under coal liquefaction conditions: a kinetic study, *Fuel* 61, 1982, 761-764.
- [19] Silver H.F., Frazee W.S., Effect of iron and sulphur compounds on liquefaction of Wyoming subbituminous coal, *Fuel* 64, 1985, 743-746.
- [20] Casagrande D.J., Sulphur in peat and coal, w: *Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances*, Oxford 1987, 87-105.
- [21] Vairavamurthy M.A., Orr W.L., Manowitz B., *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur: An Introduction*, w: *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*, Eds. Vairavamurthy M.A., Schoonen M.A.A., American Chemical Society, Washington, DC, 1995.
- [22] Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1979.

-
- [23] Tsai S.C., *Fundamentals of coal beneficiation and utilization*, Coal Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [24] Kneller W.A., Maxwell G.P., Size, shape and distribution of microscopic pyrite in selected Ohio coals, w: *Processing and Utilization of High Sulfur Coals*, Coal Science and Technology 9, Elsevier, Amsterdam 1985, 41-65.
- [25] Attar A., Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A review, *Fuel* 57, 1978, 201-211.
- [26] Attar A., Sulfur reactions in coal pyrolysis and hydrogenation, *Coal Processing Technology* 4, 1978, 26-34.
- [27] Gryglewicz G., Jasieńko S., The behaviour of pyritic sulphur during pyrolysis of low rank coals, *Fuel* 71, 1992, 1225-1229.
- [28] Gryglewicz G., Jasieńko S., The behaviour of pyritic sulphur during pyrolysis of metaanthracite, w: *Processing and Utilization of High Sulfur Coals III*, eds. R. Markuszewski, T.D. Wheelock, Elsevier, Amsterdam 1990, 437-445.
- [29] Gryglewicz G., Sulfur transformation during coal pyrolysis of a high sulfur Polish coking coal, *Fuel* 74, 1995, 356-361.
- [30] Медведев К.Р., Петропольская В.М., О летучести различных видов сульфатной серы в процессе коксования углей, *Кокс и Химия* 2, 1966, 8-12.
- [31] Ibarra J.V., Palacios J.M., Gracia M., Gancedo J.R., Influence of weathering on the sulphur removal from coal by pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 21, 1989, 63-73.
- [32] White C.M., Lee M.L., Identification and geochemical significance of aromatic components of coal, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1980, 1825-1832.
- [33] Richard J.J., Vick R.D., Junk G.A., Determination of elemental sulfur by gas chromatography, *Environmental Science&Technology* 11, 1977, 1084-1086.
- [34] Stock L.M., Wolny R., Bal B., Sulfur distribution in American bituminous coals, *Energy&Fuels* 3, 1989, 651-661.
- [35] Duran J.E., Mahasay S.R., Stock L.M., The occurrence of elemental sulphur in coals, *Fuel* 65, 1986, 1167-1168.
- [36] Narayan R., Kullerud G., Wood K.V., A new perspective on the nature of „organic” sulfur in coal, *Preprints Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society*, 33, 1988, 193-199.
- [37] Horton A.W., The mechanism of the reactions of hydrocarbons with sulfur, *Journal of Organic Chemistry* 14, 1949, 761-770.
- [38] White C.M., Douglas L.J., Schmidt C.E., Hackett M., Formation of polycyclic thiophenes from reaction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons with elemental sulfur and/or pyrite under mild conditions, *Energy&Fuels* 2, 1988, 220-223.
- [39] White C.M., Douglas L.J., Perry M.B., Schmidt C.E., Characterization of extractable organosulfur constituents from Bevier Seam coal, *Energy&Fuels* 1, 1987, 222-226.
- [40] White C.M., Rohar P.C., Shaw L.J., Collins L.W., Formation of dimethyl polysulfides via reaction of methanol and elemental sulfur, *Energy&Fuels* 10, 1996, 1187-1188.
- [41] Ge Y., Wert C.A., Spatial uniformity of organic sulphur in macerals, *Fuel* 67, 1988, 1578-1580.
- [42] Wert C.A., Tseng B.H., Hsieh K.C., Buckentin M., Ge Y.P., Spatial variation of organic sulphur in coal, *Preprints Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society*, 32, 1987, 250-259.
- [43] Davidson R.M., *Organic sulphur in coal*, IEA Coal Research, London 1993.

- [44] Sinninghe Damsté J.S., de Leeuw J.W., Organically bound sulphur in coal: a molecular approach, *Fuel Processing Technology* 30, 1992, 109-178.
- [45] PN-G-04582:1997
- [46] ASTM D2492. Standard method for forms of sulfur in coal. w: *Annual book of ASTM standards*. Volume 05.05 gaseous fuels: coal and coke, ASTM, Philadelphia 1992, 279-284.
- [47] Wachowska H., Kozłowski M., Pietrowski M., Analiza form siarki w polskich węglach kamiennych, *Karbo-Energochemia-Ekologia* 6, 1996, 199-204.
- [48] Bottrel S.H., Louie P.K.K., Timple R.C., Hawthorne S.B., The use of stable sulfur isotope ratio analysis to assess selectivity of chemical analyses and extractions of forms of sulfur in coal, *Fuel* 73, 1994, 1578-1582.
- [49] Hackley K.C., Buchanan D.H., Coombs K., Chaven C., Kruse C.W., Solvent extraction of elemental sulfur from coal and a determination of its source using stable sulfur isotopes, *Fuel Processing Technology* 24, 1990, 431-436.
- [50] Davidson R.M., Quantifying organic sulfur in coal, *Fuel* 73, 1994, 988-1005.
- [51] Solomon P.R., Manzione A.V., New method for sulphur concentration measurements in coal and char, *Fuel* 56, 1977, 393-396.
- [52] Timmer J.M., Van der Burgh N., Automated determination of organic sulphur in coal. Use of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis, *Fuel* 64, 1984, 1645-1648.
- [53] Ge Y., Wert C., Spatial variation of organic sulfur in coal, w: *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels* (ACS Symposium Series 429), Eds. Orr W.L., White C.M., Washington DC, American Chemical Society, 1990, 316-325.
- [54] Hsieh K.C., Wert C.A., Direct measurement of organic sulphur in coal, *Fuel* 64, 1985, 255-262.
- [55] Tseng B.-H., Buckentin M., Hsieh K.C., Wert C.A., Dyrkacz G.R., Organic sulphur in coal macerals, *Fuel* 65, 1986, 385-389.
- [56] Hsieh K.C., Tseng B.-H., Buckentin M., Wert C.A., Measurement of organic sulfur in fossil fuels, *Preprints Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society* 30, 1985, 37-46.
- [57] Maes I.I., Gryglewicz G., Machnikowska H., Yperman J., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Rank dependence of organic sulfur functionalities in coal, *Fuel* 76, 1997, 391-396.
- [58] Majchrowicz B.B., Yperman J., Reggers G., Francois J.P., Gelan J., Martens H.J., Mullens J., Van Poucke L.C., Characterization of organic sulfur functional groups in coal by means of temperature programmed reduction, *Fuel Processing Technology* 15, 1987, 363-376.
- [59] Mullens S., Praca doktorska, LUC, Diepenbeek, 2000.
- [60] Mullens J., Yperman J., Carleer R., Franco D., Van Poucke L.C., Van der Biest J., Sulphur determination (TPR) and evolved gas analysis (TGA-FTIR) of Kortemark Clay, *Applied of Clay Science* 8, 1993, 91-99.
- [61] Attar A., Dupuis F., On the distribution of organic sulfur functional groups in coal, *Preprints Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society* 23, 1978, 44-53.
- [62] Attar A., Dupuis F., Data on the distribution of organic sulfur functional groups in coal, *Preprints Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society* 24, 1979, 166-177.
- [63] Majchrowicz B.B., Yperman J., Reggers G., Francois J.P., Gelan J., Martens H.J., Mullens J., Van Poucke L.C., Characterization of organic sulfur functional groups in coal by means of temperature programmed reduction, *Fuel Processing Technology* 15, 1987, 363-376.

- [64] Yperman J., Maes I.I., Van der Rul H., Mullens S., Van Aelst J., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Sulphur group analysis in solid matrices by atmospheric pressure-temperature programmed reduction, *Analytica Chimica Acta* 395, 1999, 143-155.
- [65] Ismail K., Mitchell S.C., Brown S.D., Snape C.E., Buchanan A.C. III, Britt P.F., Franco D.V., Maes I.I., Yperman J., Silica-immobilized sulfur compounds as solid calibrants for temperature-programmed reduction and probes for the thermal behavior of organic sulfur forms in fossil fuels, *Energy&Fuels* 9, 1995, 707-716.
- [66] Van Aelst J., Yperman J., Franco D.V., Van Poucke L.C., Buchanan A.C. III, Britt P.F., Study of silica-immobilized sulfur model compounds as calibrants for the AP-TPR study of oxidized coal samples, *Energy&Fuels* 14, 2000, 1002-1008.
- [67] Maes I.I., Gryglewicz G., Yperman J., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Effect of calcium minerals in coal on its thermal analysis, *Fuel* 76, 1997, 143-147.
- [68] Maes I.I., Yperman J., Van den Rul H., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Gryglewicz G., Wilk P., Study of coal-derived pyrite and its conversion products using atmospheric pressure-temperature programmed reduction, *Energy&Fuels* 9, 1995, 950-955.
- [69] Kozłowski M., Wachowska H., Yperman J., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Atmospheric pressure-temperature programmed reduction study of high-sulphur coals reduced in a potassium/liquid ammonia system, *Energy&Fuels* 12, 1998, 1142-1147.
- [70] Kozłowski M., Maes I.I., Wachowska H., Yperman J., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Reduction of high-sulphur coal in potassium-liquid ammonia system, *Fuel* 78, 1999, 769-774.
- [71] Van Aelst J., Yperman J., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Palmer S.R., Sulphur distribution in Illinois No. 6 coal subjected to different oxidation pre-treatments, *Fuel* 76, 1997, 1377-1381.
- [72] Van Aelst J., Álvarez Rodríguez R., Yperman J., Clemente Jul C., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., AP-TPR investigation of the effect of nitric acid leaching on the sulphur distribution in coal, *Fuel* 79, 2000, 537-544.
- [73] Lafferty C.J., Mitchell S.C., Garcia R., Snape C.E., Investigation of organic sulphur forms in coals by high pressure temperature-programmed reduction, *Fuel* 72, 1993, 367-371.
- [74] Mitchell S.C., Snape C.E., Garcia R., Ismail K., Bartle K.D., Determination of organic sulfur forms in some coals and kerogens by high pressure temperature-programmed reduction, *Fuel* 73, 1994, 1159-1166.
- [75] La Count R.B., Anderson R.R., Friedman S., Blaustein B.D., Sulphur in coal by programmed-temperature oxidation, *Fuel* 66, 1987, 909-913.
- [76] Ibarra J.V., Bonet A.J., Moliner R., Release of volatile sulfur compounds during low temperature pyrolysis of coal, *Fuel* 73, 1994, 933-939.
- [77] Gryglewicz G., Jasieńko S., The behaviour of sulphur forms during the pyrolysis of low-rank coal, *Fuel* 71, 1992, 1225-1229.
- [78] Xu X., McDonald L.M., McGowan C.W., Glinski R.J., Examination of sulfur forms in coal by direct pyrolysis and chemiluminescence detection, *Fuel* 74, 1995, 1499-1504.
- [79] Czaplicki A., Smółka W., Sulfur distribution within coal pyrolysis products, *Fuel Processing Technology* 55, 1998, 1-11.
- [80] Boudou J.P., Boulègue J., Maléchaux L., Nip M., de Leeuw J.W., Boon J.J., Identification of some sulphur species in a high organic sulphur coal, *Fuel* 66, 1987, 1558-1569.
- [81] Selsbo P., Almén P., Ericsson I., Quantitative analysis of sulfur in coal by pyrolysis-gas chromatography and multivariate data analysis, *Energy&Fuels* 10, 1996, 751-756.

- [82] Calkins W.H., Determination of organic sulfur-containing structures in coal by flash pyrolysis experiments, *Energy&Fuels* 1, 1987, 59-64.
- [83] Suguwara T., Suguwara K., Ohashi I.H., Dynamic behaviour of sulphur forms in hydropyrolysis of coals, *Fuel* 67, 1988, 1263-1268.
- [84] Suguwara T., Suguwara K., Ohashi I.H., Kinetics of change in sulphur forms in hydropyrolysis of coals, *Fuel* 68, 1989, 1005-1011.
- [85] Suguwara T., Suguwara K., Nishiyama Y., Sholes M.A., Dynamic behaviour of sulphur forms in hydropyrolysis of coals, *Fuel* 70, 1991, 1091-1097.
- [86] Kelemen S.R., George G.N., Gorbaty M.L., Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals. 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach, *Fuel* 69, 1990, 939-944.
- [87] Gorbaty M.L., George G.N., Kelemen S.R., Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals. 2. The sulphur K edge X-ray absorption spectroscopy approach, *Fuel* 69, 1990, 945-949.
- [88] Gorbaty M.L., George G.N., Kelemen S.R., Sansone M., Direct determination and quantification of sulfur forms in coals from the Argonne Premium Sample Program, *Energy&Fuels* 5, 1991, 93-97.
- [89] Huffman G.P., Mitra S., Huggins F.E., Shah N., Vaidya S., Lu F., Quantitative analysis of all major forms of sulfur in coal by X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Energy&Fuels* 5, 1991, 574-581.
- [90] Sinninghe Damsté J.S., de las Heras, F.X.C., de Leeuw J.W., Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, The type III-s kerogen, *Journal of Chromatography* 607, 1992, 361-376.
- [91] Zhiguang S., Batts B.D., Smith J.W., Hydrous pyrolysis reactions of sulphur in three Australian brown coals, *Organic Geochemistry* 29, 1998, 1469-1485.
- [92] Bodzek D., Marzec A., Molecular components of coal and coal structure, *Fuel* 60, 1981, 47-51.
- [93] Chou M.M., Lake M.A., Griffin R.A., Flash pyrolysis of coal, coal maceral, and coal-derived pyrite with on-line characterization of volatile sulfur compounds, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 13, 1988, 199-207.
- [94] Nishioka M., Aromatic sulfur compounds other than condensed thiophenes in fossil fuels: enrichment and identification, *Energy&Fuels* 2, 1988, 214-219.
- [95] White C.M., Collins L.W., Veloski G.A., Irdi G.A., Rothenbarger K.S., Gray R.J., LaCount R.B., Kasrai M., Bancroft G.M., Brown J.R., Huggins F.E., Shah N., Huffman G.P., A study of Mequinenza lignite, *Energy&Fuels* 8, 1994, 155-171.
- [96] Nishioka M., Campbell R.M., Lee M.L., Castle R.N., Isolation of sulphur heterocycles from petroleum- and coal-derived materials by ligand exchange chromatography, *Fuel* 65, 1986, 270-273.
- [97] Burchill P., Herod A.A., Pritchard E., Determination of sulphur heterocycles in coal tar and pitch, *Journal of Chromatography* 242, 1982, 51-64.
- [98] Nishioka M., Lee M.L., Castle R.N., Sulphur heterocycles in coal-derived products. Relation between structure and abundance, *Fuel* 65, 1986, 390-396.
- [99] Burchill P., Herod A.A., Pritchard E., Determination of nitrogen-sulphur mixed heteroatomic compounds and sulphur heterocycles in an anthracene oil, *Journal of Chromatography* 242, 1982, 65-76.
- [100] Burchill P., Herod A.A., Pritchard E., Investigation of nitrogen compounds in coal tar products. 2. Basic fractions, *Fuel* 62, 1982, 20-29.

- [101] White C.M., Douglas L.J., Anderson R.R., Schmidt C.E., Gray R.J., Organosulfur constituents in Rasa coal, w: *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels* (ACS Symposium Series 429), eds. Orr W.L., White C.M., Washington DC, American Chemical Society, 1990, 261-286.
- [102] Dryden I.C.G., Action of solvents on coals at lower temperatures I – A qualitative survey of the effects of liquids upon bright coals of low rank, *Fuel* 30, 1951, 39-44.
- [103] Černý J., Pavlíková H., Structural analysis of low-rank-coal extracts and their relation to parent coals, *Energy&Fuels* 8, 1994, 375-379.
- [104] Jasieńko S., Machnikowska H., Ekstrakcja węgla kamiennych pirydyną – własności i struktura otrzymanych produktów, *Koks Smoła Gaz* 28, 1983, 179-183.
- [105] Stefanova M., Simoneit B.R.T., Stojanova G., Nosyrev I.E., Goranova M., Composition of the extract from a Carboniferous bituminous coal: 1. Bulk and molecular constitution, *Fuel* 74, 1995, 768-778.
- [106] Wachowska H., Kozłowski M., The influence of extraction with organic solvents on coking properties of raw and reduced coals, *Fuel* 75, 1996, 517-521.
- [107] Machnikowska H., Jasieńko S., Badania struktury składników petrograficznych węgla płomiennego i produktów jego ekstrakcji pirydyną, *Koks Smoła Gaz* 34, 1989, 267-271.
- [108] Kirby W.A., Lakey J.R.A., Sarjant R.J., A study of coal extracts by infrared spectroscopy, *Fuel* 33, 154, 480-496.
- [109] Kessler T., Raymond R., Sharkey A.G.Jr., Composition of pyridine extracts from reduced and untreated coals as determined by high-resolution mass spectrometry, *Fuel* 48, 1969, 179-186.
- [110] van Bodegom B., van Veen J.A.R., van Kessel G.M.B., Sinnige-Nijssen M.W.A., Stuiwer H.C.M., The action of solvent on coal at low temperatures. 2. Medium and high-rank coals, *Fuel* 64, 1985, 59-63.
- [111] Roy M.M., Infrared spectra of coal and coal extracts, *Fuel* 36, 1957, 249-250.
- [112] Iino M., Takanohashi T., Oshuga H., Toda K., Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature, *Fuel* 67, 1988, 1639-1647.
- [113] Takanohashi T., Ohkawa T., Yanagida T., Iino M., Effect of maceral composition on the extraction of bituminous coals with carbon disulphide-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature, *Fuel* 72, 1993, 51-55.
- [114] Takanohashi T., Iino M., Extraction of Argonne Premium Coal Samples with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature and ESR parameters of their extracts and residues, *Energy&Fuels* 4, 1990, 452-455.
- [115] Bartle K.D., Martin T.G., Williams D.F., Chemical nature of a supercritical-gas extract of coal at 350 °C, *Fuel* 54, 1975, 226-235.
- [116] Ceylan R., Olcay A., Supercritical-gas extraction of Turkish coking coal, *Fuel* 60, 1981, 197-200.
- [117] Kershaw J.R., Overbeek J.M., Bagnell L.J., Supercritical gas extraction of Victorian brown coals. The effect of coal properties, *Fuel* 64, 1985, 1070-1074.
- [118] Kershaw J.R., Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal, *Fuel* 76, 1997, 453-454.
- [119] Garcia R., Moinelo S.R., Snape C.E., Bernard P., Desulphurisation of a Spanish lignite via low temperature supercritical gas extraction, *Fuel Processing Technology* 24, 1990, 187-193.

- [120] Li W., Lazar I.M., Wan Y.J., Butala S.J., Shen Y., Malik A., Lee M.L., Determination of volatile hydrocarbons in coals and shales using supercritical fluid extraction and chromatography, *Energy&Fuels* 11, 1997, 945-950.
- [121] Yuan Q., Zhang Q., Hu H., Guo S., Investigation of extracts of coal by supercritical extraction, *Fuel* 77, 1998, 1237-1241.
- [122] Hippo E.J., Crelling J.C., Desulfurization of pure coal macerals, Preprints Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society 33, 1988, 209-216.
- [123] 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* 17, 1987, 85-102.
- [124] Mondragon F., Itoh H., Ouchi K., Solubility increase of coal by alkylation with various alcohols, *Fuel* 61, 1982, 1131-1134.
- [125] Stolarski M., Machnikowski J., Machnikowska H., Structural characterization of residues from supercritical gas extraction of brown coal, *Fuel* 72, 1993, 1497-1500.
- [126] Cahill P., Harrison G., Lawson G.J., Extraction of intermediate and low-rank coals with supercritical toluene, *Fuel* 68, 1989, 1152-1157.
- [127] Janoszka B., Bodzek D., Aromatyczne związki siarki w złożonych mieszaninach pochodzenia naturalnego i technicznego, *Karbo* 44, 1999, 20-27.
- [128] Andersson J.T., Retention properties of palladium chloride/silica sorbent for the liquid chromatographic separation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles, *Analytical Chemistry* 59, 1987, 2207-2209.
- [129] Andersson J.T., Schmid B., Polycyclic aromatic sulfur heterocycles IV. Determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector, *Journal of Chromatography A* 693, 1995, 325-338.
- [130] Kong R.C., Lee M.L., Iwao M., Tominaga Y., Pratap R., Thompson R.D., Castle R.N., Determination of sulphur heterocycles in selected synfuels, *Fuel* 63, 1984, 702-708.
- [131] Thomson J.S., Green J.B., McWilliams T.B., Determination of sulfides and thiols in petroleum distillates using solid-phase extraction and derivatization with pentafluorobenzoyl chloride, *Energy&Fuels* 11, 1997, 909-914.
- [132] Orr W.L., Separation of alkyl sulfides by liquid-liquid chromatography on stationary phases containing mercuric acetate, *Analytical Chemistry* 38, 1966, 1558-1562.
- [133] Orr W.L., Aqueous zinc chloride as a stationary phase for liquid-liquid chromatography of organic sulfides, *Analytical Chemistry* 39, 1967, 1163-1164.
- [134] Kaimai T., Matsunaga A., Determination of sulfur compounds in high-boiling petroleum distillates by ligand-exchange thin-layer chromatography, *Analytical Chemistry* 50, 1978, 268-270.
- [135] Wystyrk D., *Analiza siarki elementarnej w węglu*, praca magisterska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
- [136] Kay, W.B., *Industrial and Engineering Chemistry* 28, 1936
- [137] Savitzky A., Golay M.J.E., Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Analytical Chemistry* 36, 1964, 1627-1639.
- [138] Gorry P.A., General least-squares smoothing and differentiation by the convolution (Savitzky-Golay) method, *Analytical Chemistry* 62, 1990, 570-573.
- [139] Yperman J., Franco D.V., Mullens J., Van Poucke L.C., Gryglewicz G., Jasieńko S., Determination of sulfur groups in pyrolyzed low-rank coal by atmospheric-pressure t.p.r., *Fuel* 74, 1995, 1995, 1261-1266.

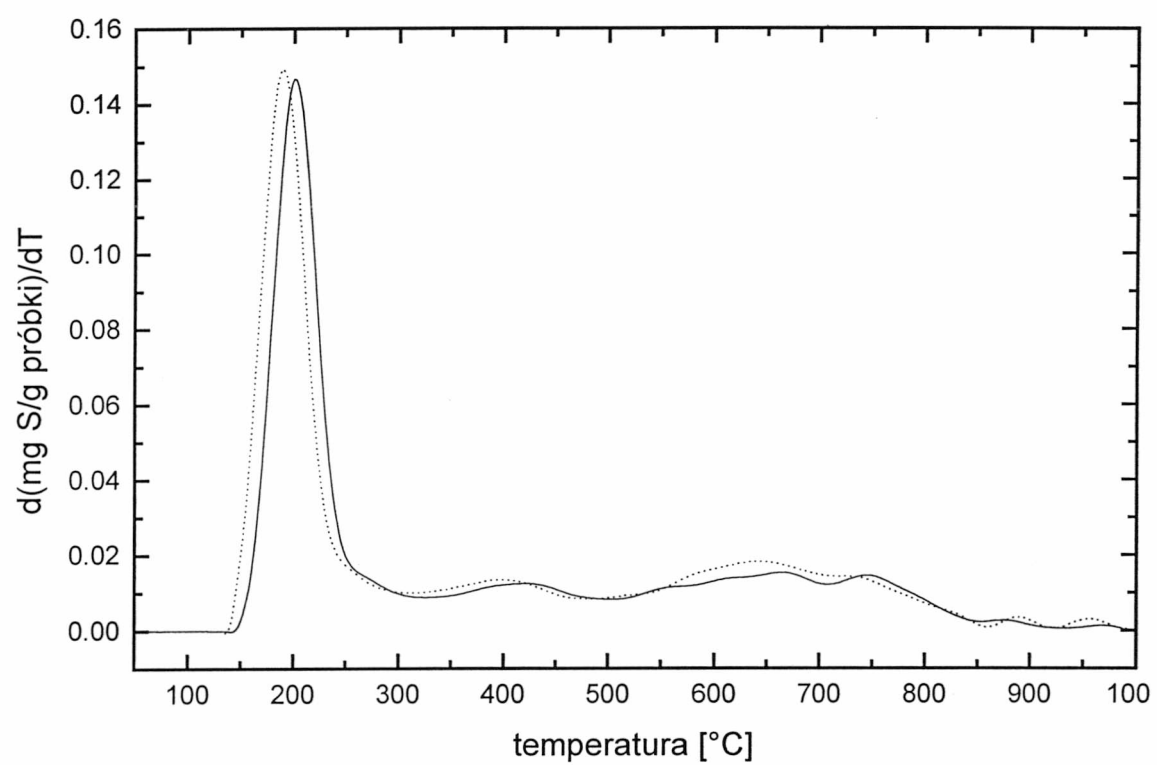
- [140] Shishido M., Mashiko T., Arai K., Co-solvent effect of tetralin or ethanol on supercritical toluene extraction of coal, *Fuel* 70, 1991, 545-549.
- [141] Kershaw J.R., Bagnell L.J., Extraction of brown coals with supercritical fluid mixtures: Implications for coal structure, *Fuel* 66, 1987, 1739-1741.
- [142] Sininghe Damste J.S., White C.M., Green J.B., de Leeuw J.W., Organosulfur compounds in sulfur-rich Raša coal, *Energy&Fuels* 13, 1999, 728-738.
- [143] Marzec A., Juzwa M., Betlej K., Sobkowiak M., Bituminous coal extraction in terms of electron-donor and -acceptor interactions in the solvent/coal system, *Fuel Processing Technology* 2, 1979, 35-44.



8. ZAŁĄCZNIKI

ZAŁĄCZNIK A

Rysunek 1. Porównanie dwóch kinetogramów AP-TPR otrzymanych dla tej samej próbki Bse-T



ZAŁĄCZNIK B

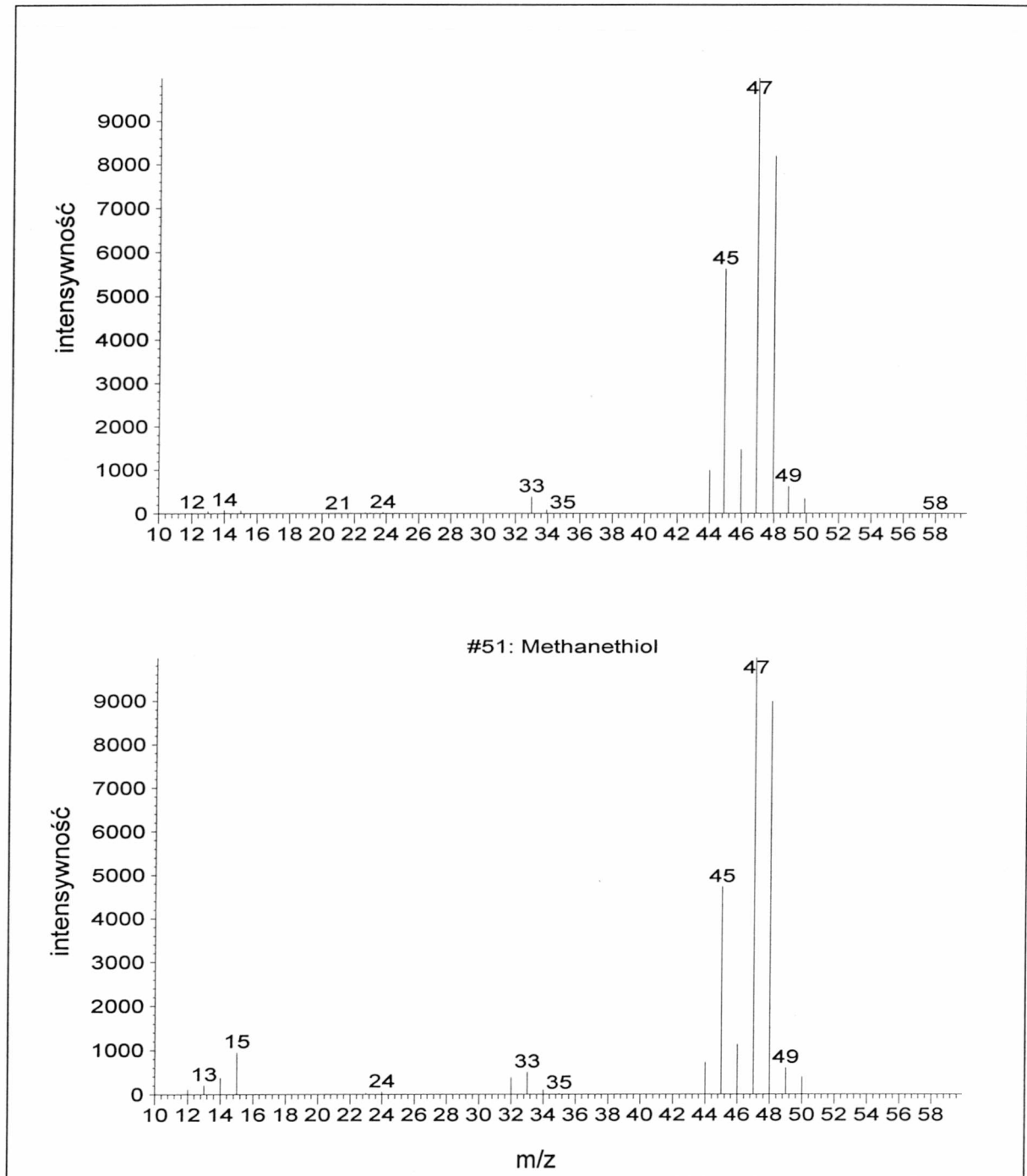
Wykaz jonów fragmentacyjnych, charakterystycznych dla organicznych związków siarki:

m/z	wzór fragmentu
33	HS^+
34	H_2S^+
47	CH_2SH^+
48	CH_3SH^+ (sulfidy metylowe), SO^+
49	CH_3SH_2^+ (sulfidy metylowe)
58	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$
64	S_2^+ , SO_2^+
66	H_2S_2^+
75	$\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}^+$
76	CS_2^+
80	CH_3SSH^+
83	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^+$ (tiofen i pochodne)
84	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (tiofen)
97	$\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$ (alkilotiofeny)
111	$\text{C}_6\text{H}_7\text{S}^+$ (alkilotiofeny)
125	$\text{C}_7\text{H}_9\text{S}^+$ (alkilotiofeny)

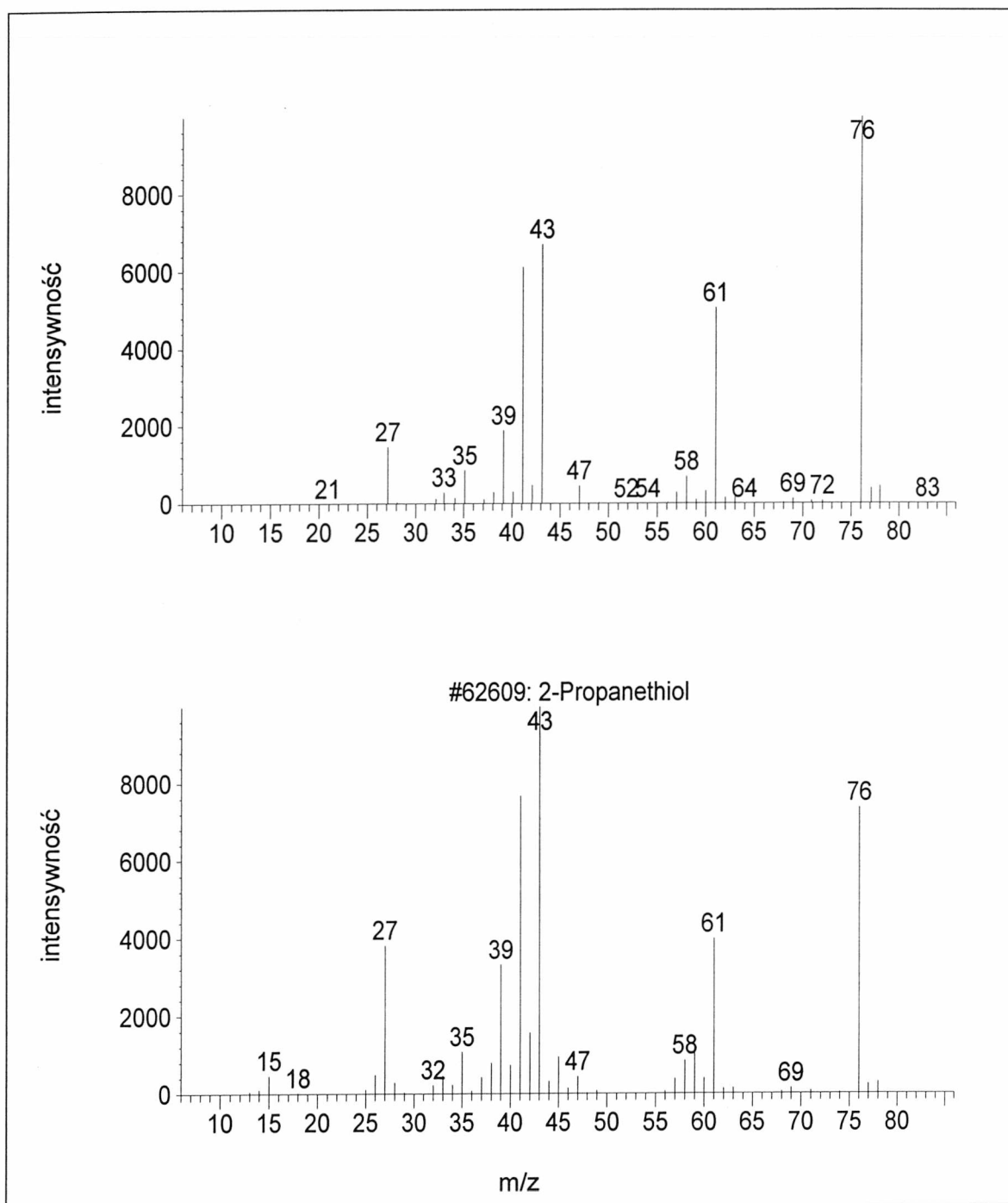
Spis widm masowych:

Rysunek 1.	Metanotiol
Rysunek 2.	2-Propanotiol
Rysunek 3.	α -Toluenotiol
Rysunek 4.	Benzenotiol
Rysunek 5.	Cykloheksanotiol
Rysunek 6.	Sulfid dimetylowy
Rysunek 7.	Sulfid izopropylo-metylowy
Rysunek 8.	Sulfid diizopropylowy
Rysunek 9.	Sulfid difenylowy
Rysunek 10.	Disulfid dimetylowy
Rysunek 11.	Disulfid izopropylo-metylowy
Rysunek 12.	Disulfid diizopropylowy
Rysunek 13.	Disulfid difenylowy
Rysunek 14.	Trisulfid dimetylowy
Rysunek 15.	Trisulfid diizopropylowy
Rysunek 16.	Tetrasulfid dimetylowy
Rysunek 17.	Tetrahydrotiofen
Rysunek 18.	C ₁ -Tiofen
Rysunek 19.	C ₂ -Tiofen
Rysunek 20.	C ₃ -Tiofen
Rysunek 21.	C ₄ -Tiofen
Rysunek 22.	Benzotiofen
Rysunek 23.	Fenylbenzotiofen
Rysunek 24.	Dibenzotiofen
Rysunek 25.	C ₁ -Dibenzotiofen
Rysunek 26.	C ₂ -Dibenzotiofen
Rysunek 27.	Benzonaftotiofen
Rysunek 28.	C ₁ -Benzonaftotiofen
Rysunek 29.	C ₂ -Benzonaftotiofen
Rysunek 30.	1,3,5-Tritian
Rysunek 31.	Siarka elementarna

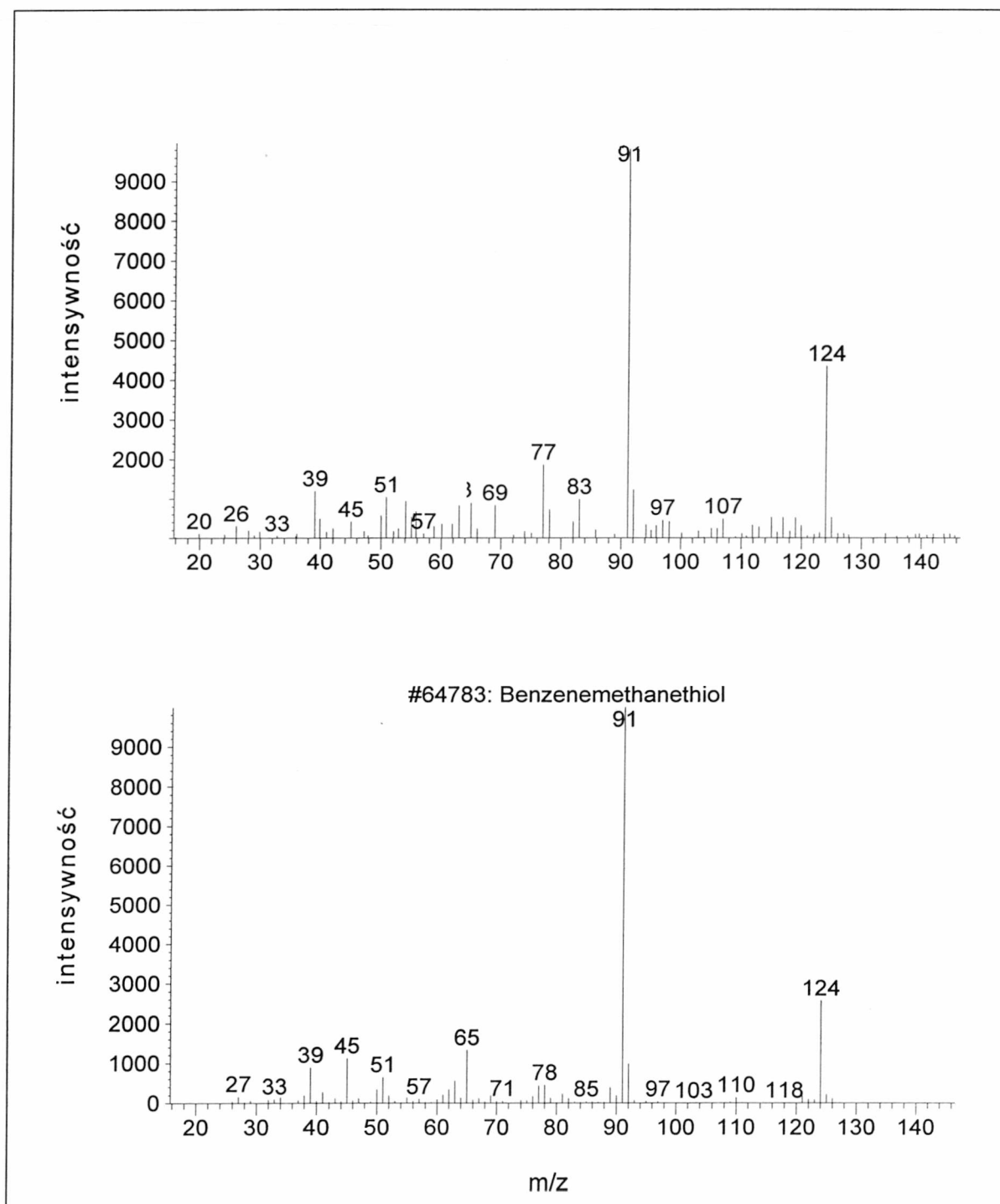
Rysunek 1. Metanotiol



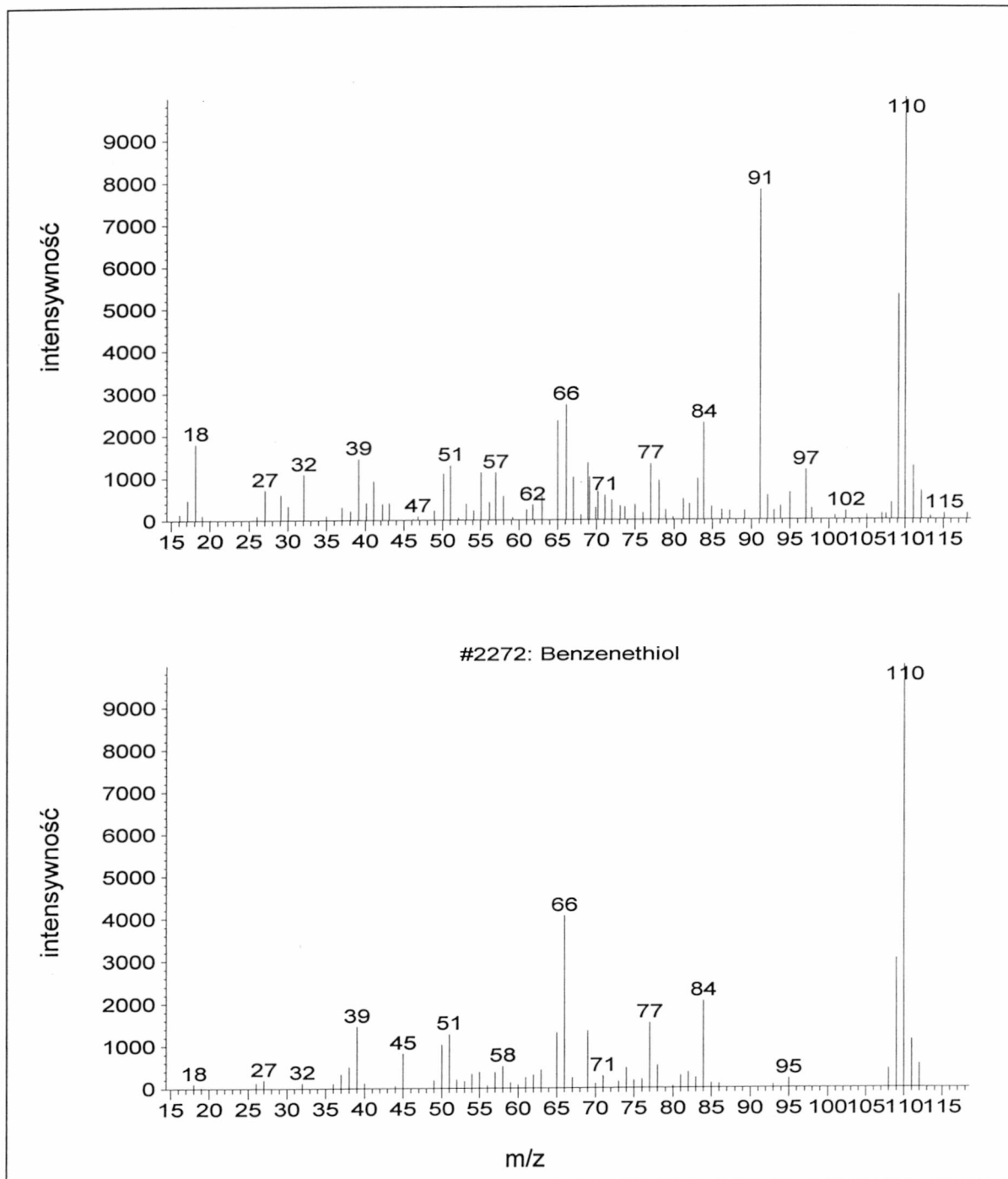
Rysunek 2. 2-Propanotiol



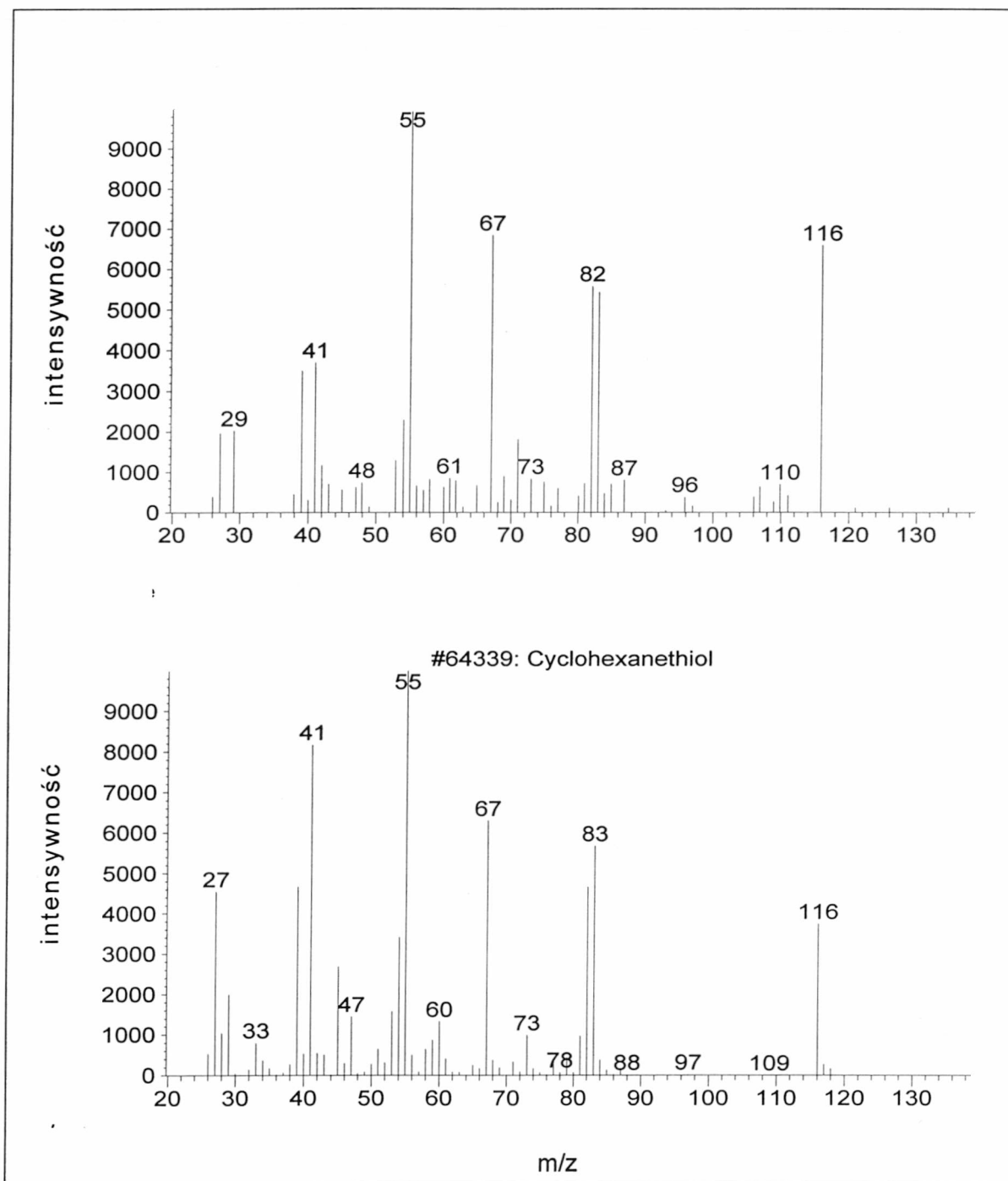
Rysunek 3. α -Toluenotiol



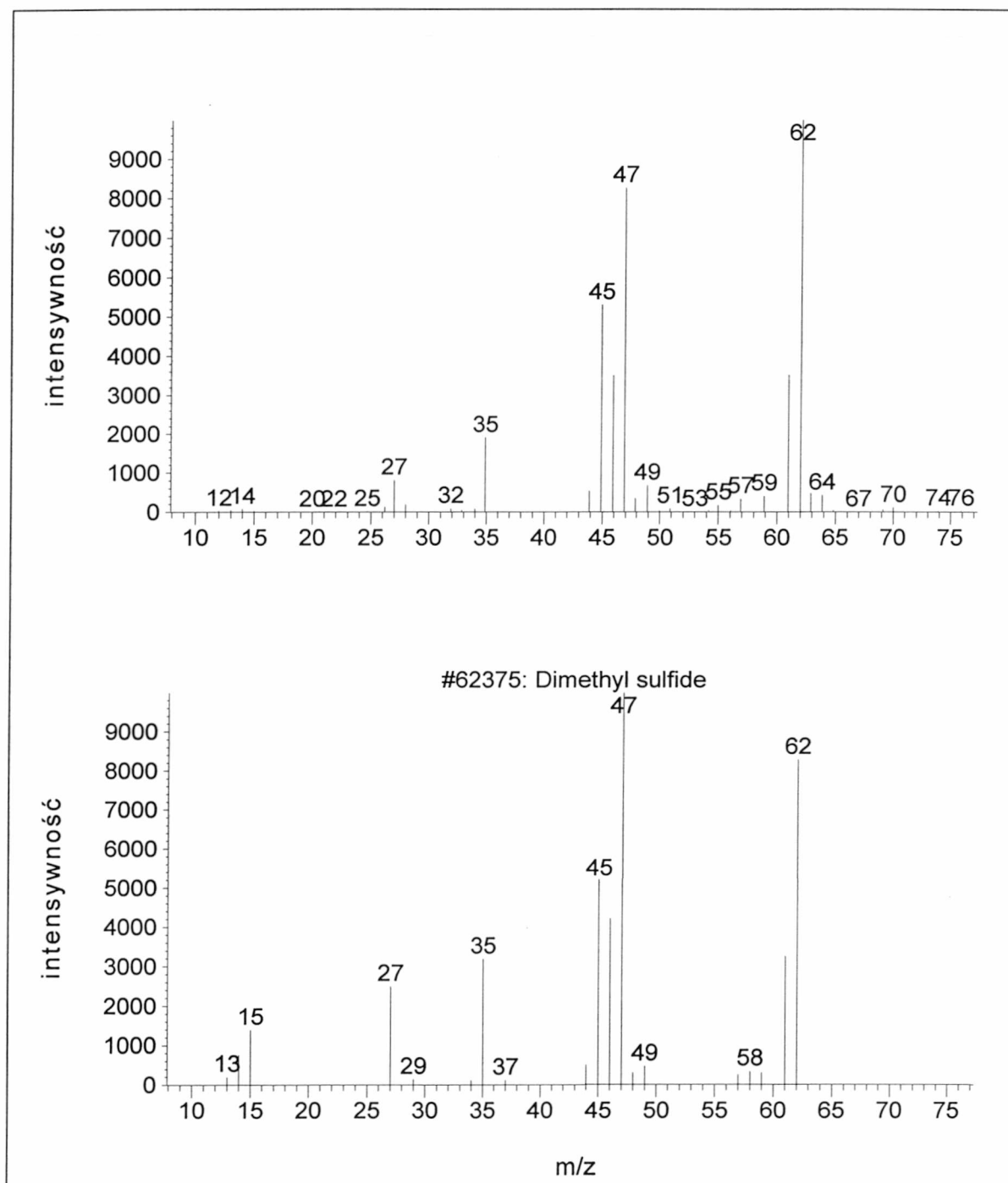
Rysunek 4. Benzenotiol



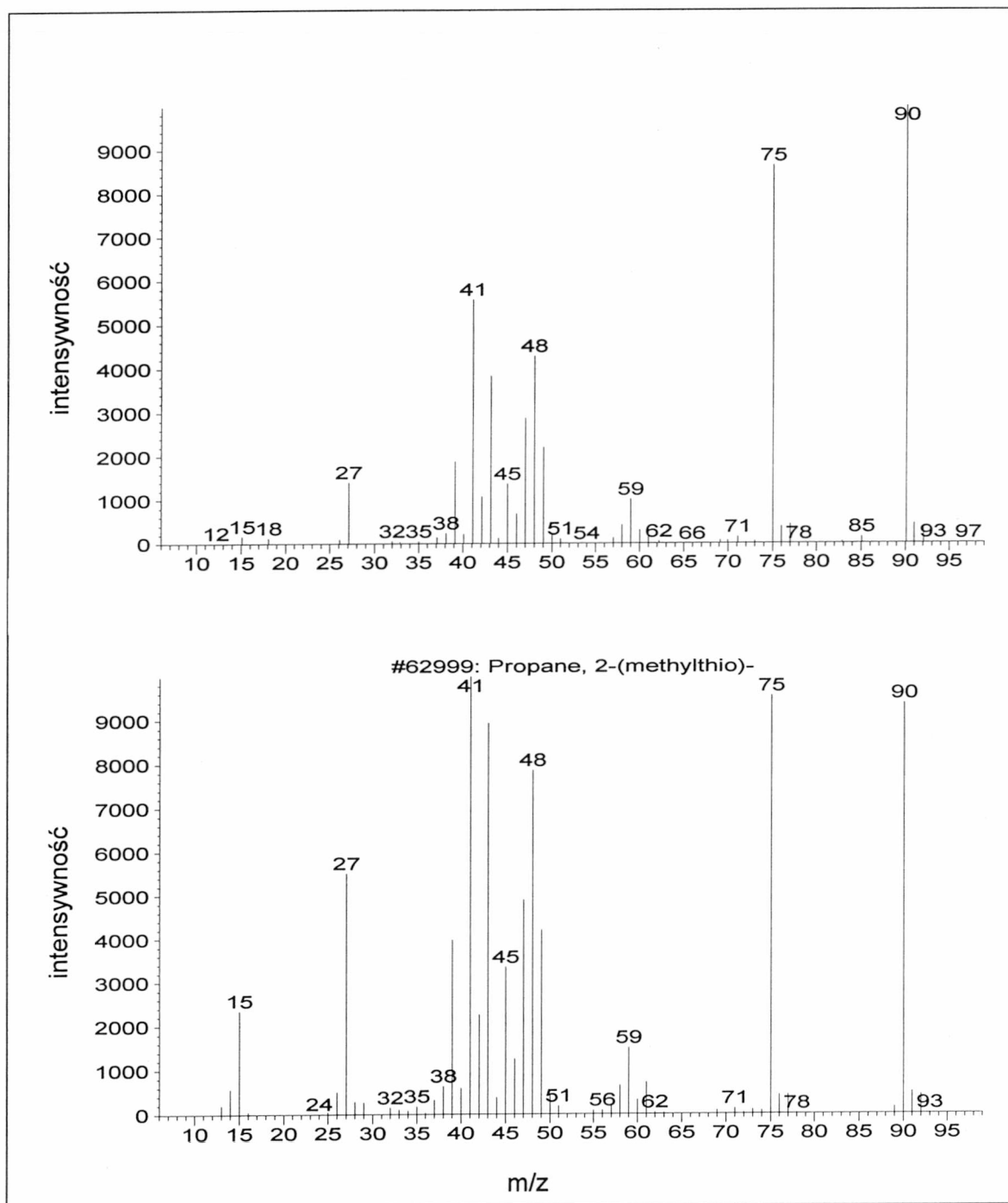
Rysunek 5. Cykloheksanotiol



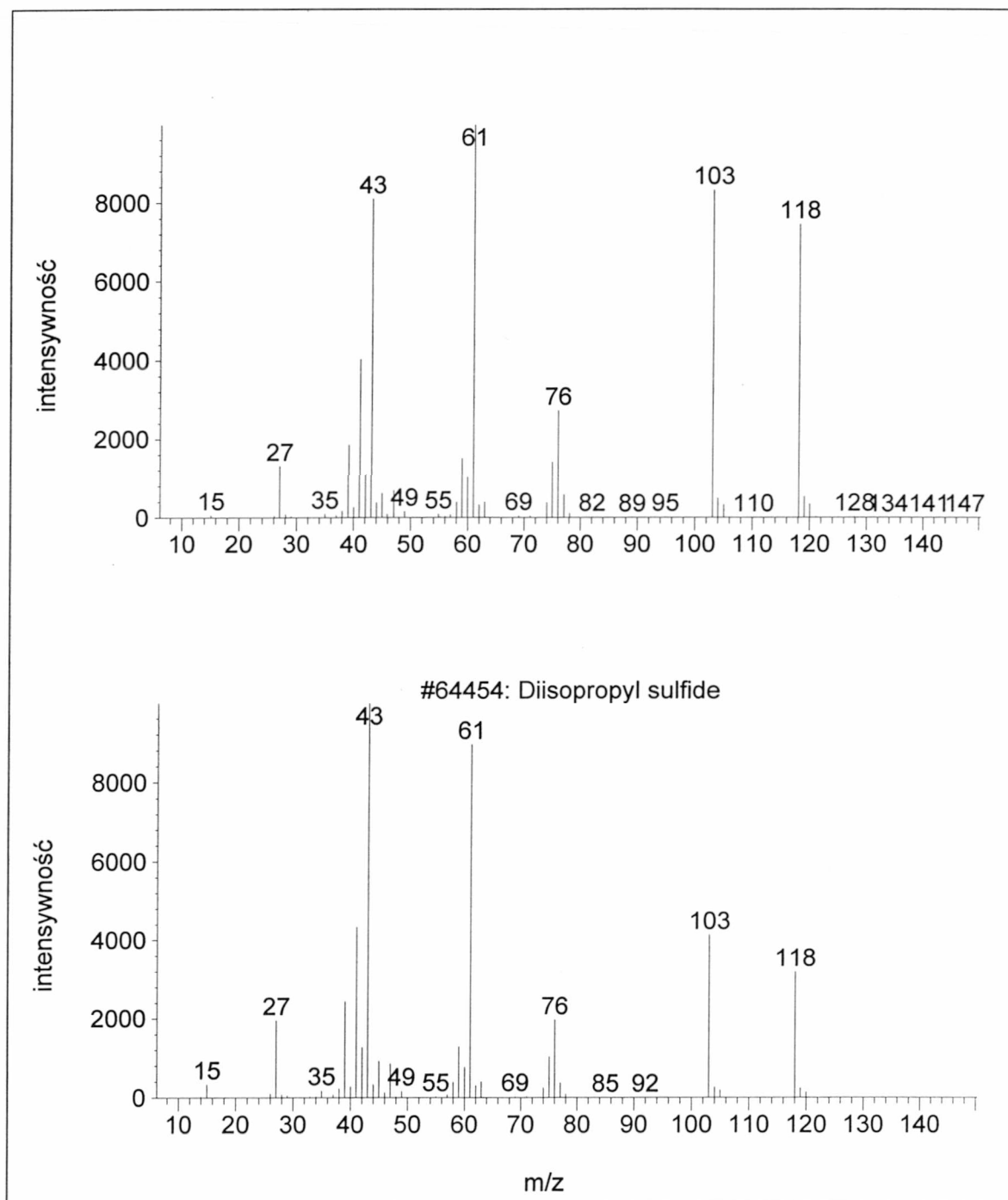
Rysunek 6. Sulfid dimetylowy



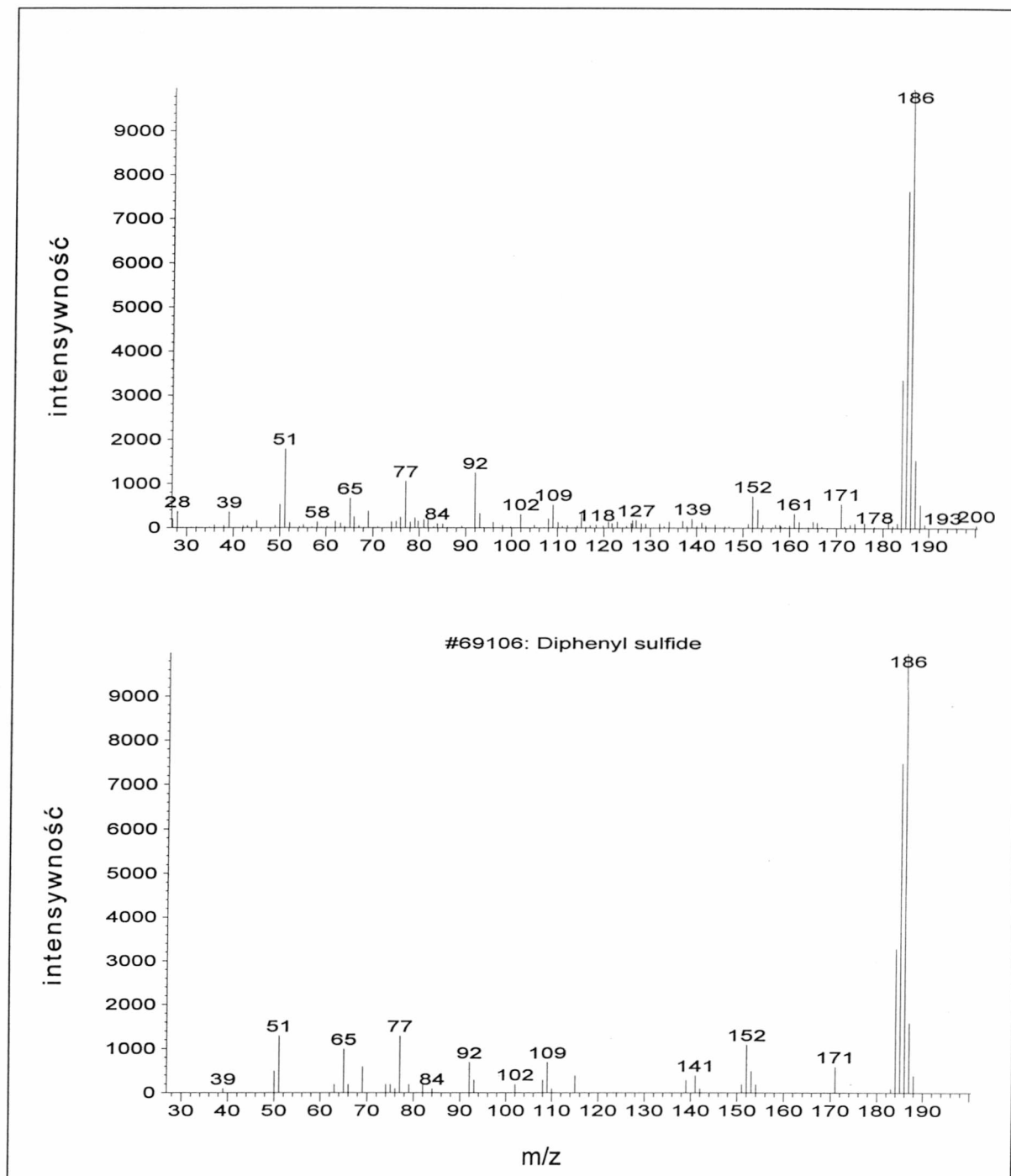
Rysunek 7. Sulfid izopropilo-metylowy



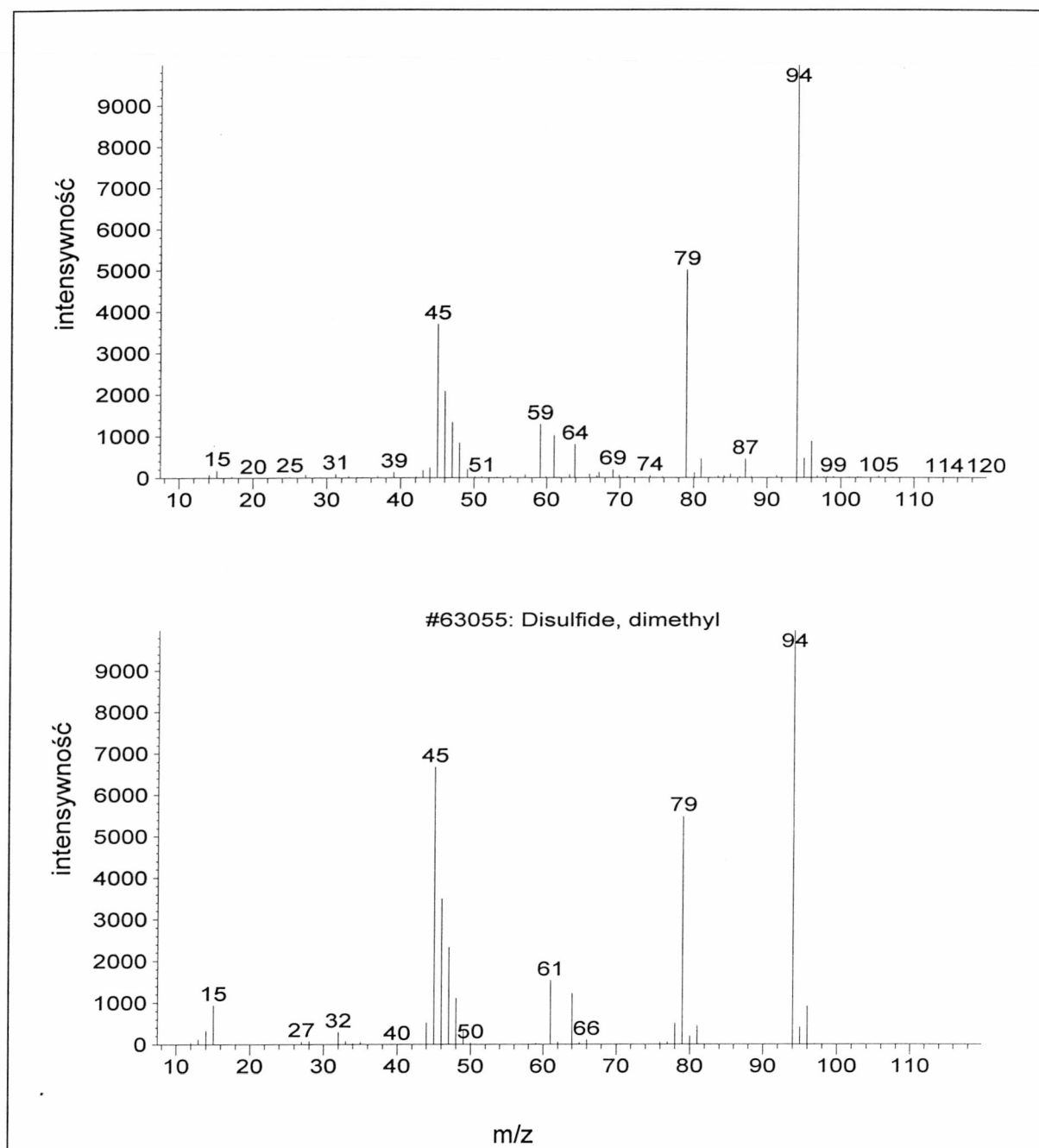
Rysunek 8. Sulfid diizopropylowy



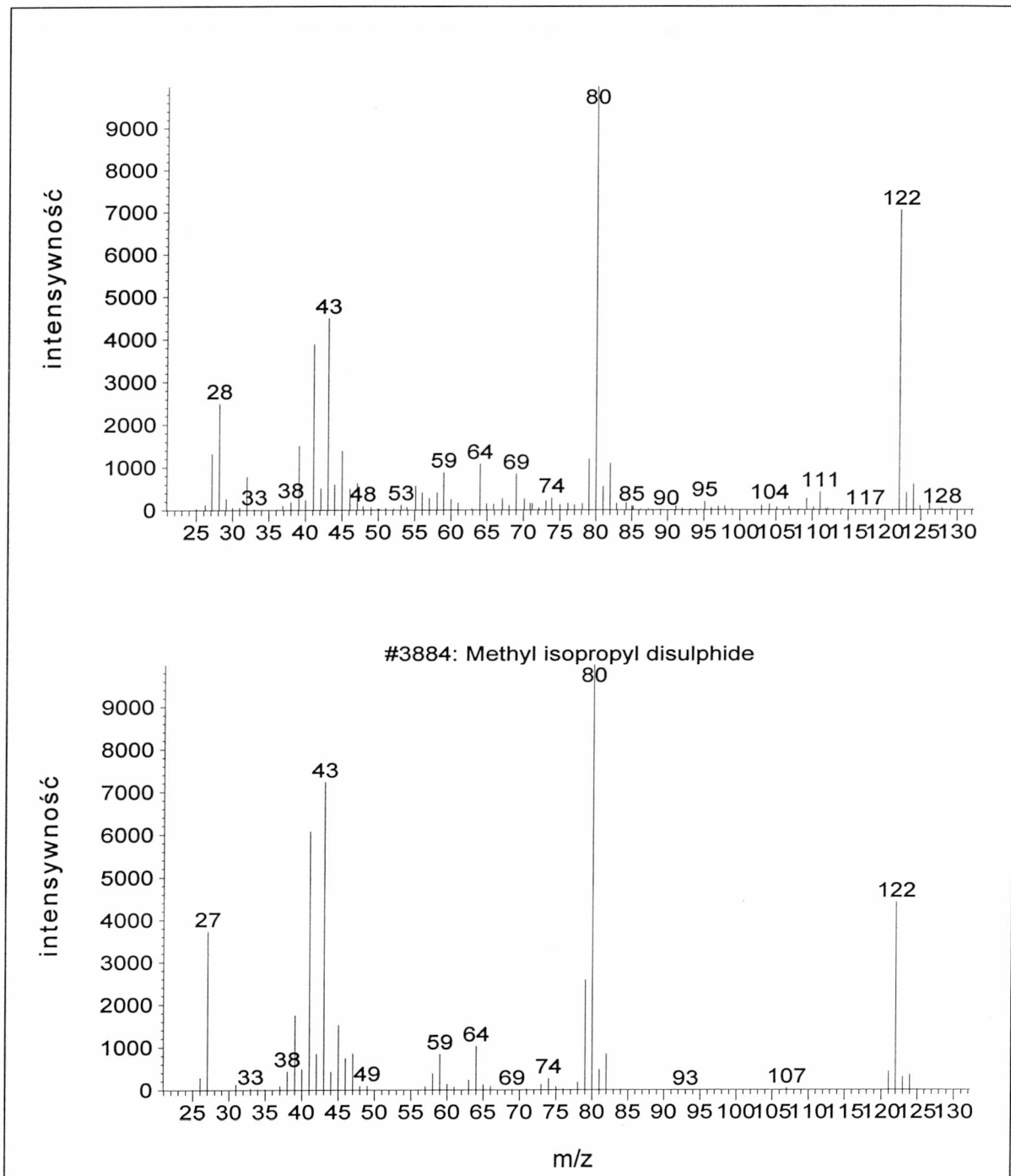
Rysunek 9. Sulfid difenylowy



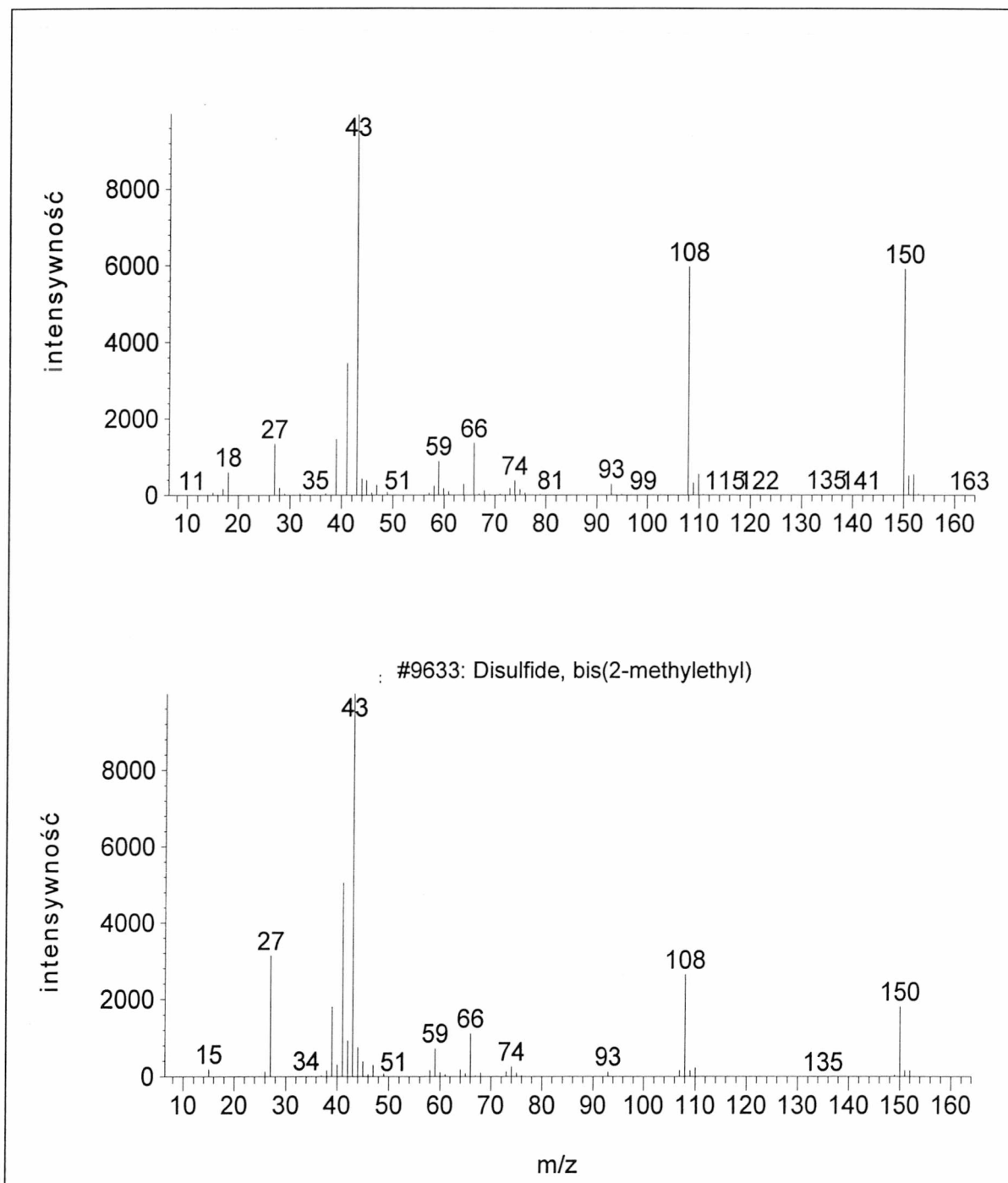
Rysunek 10. Disulfid dimetylowy



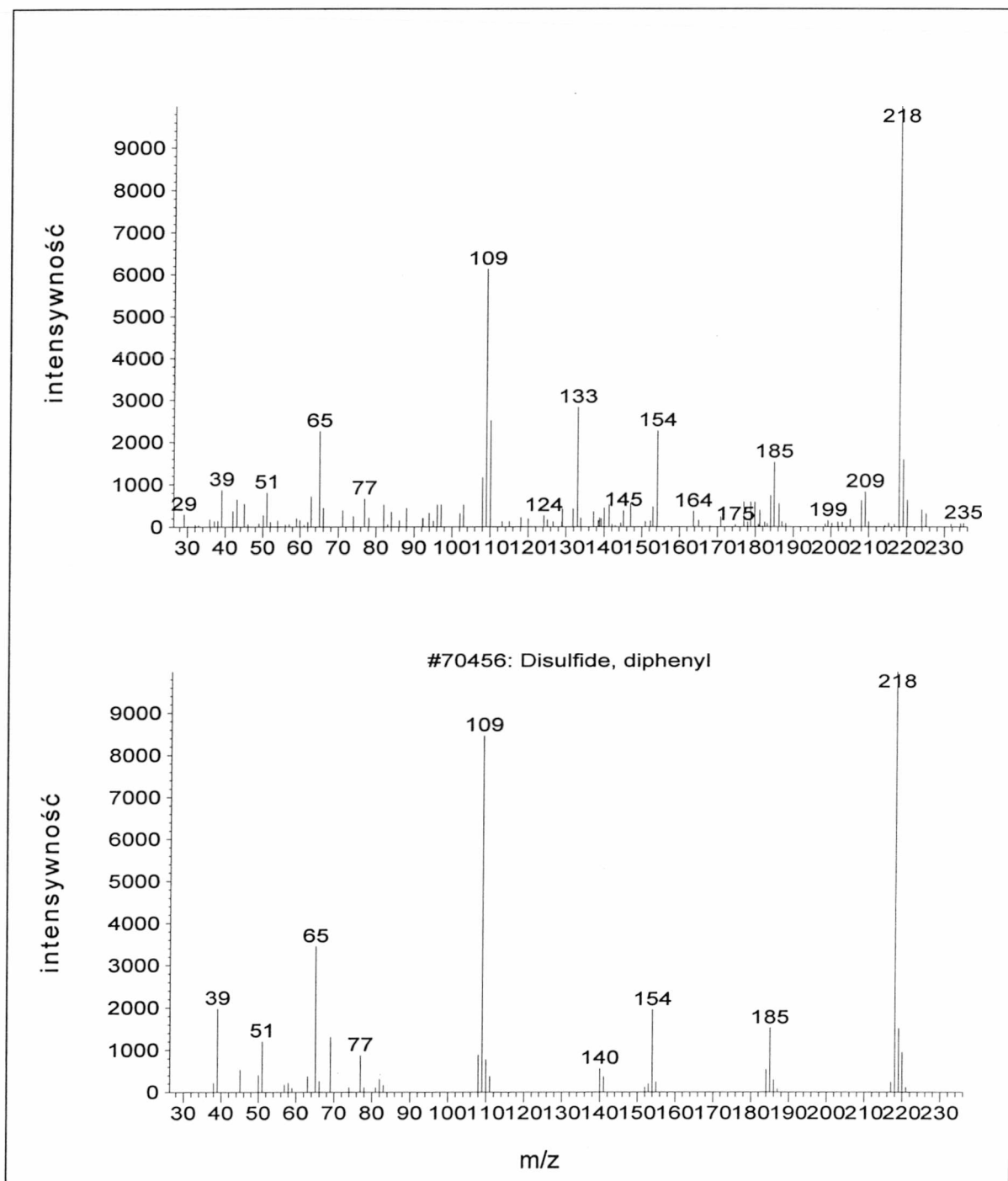
Rysunek 11. Disulfid izopropilo-metylowy



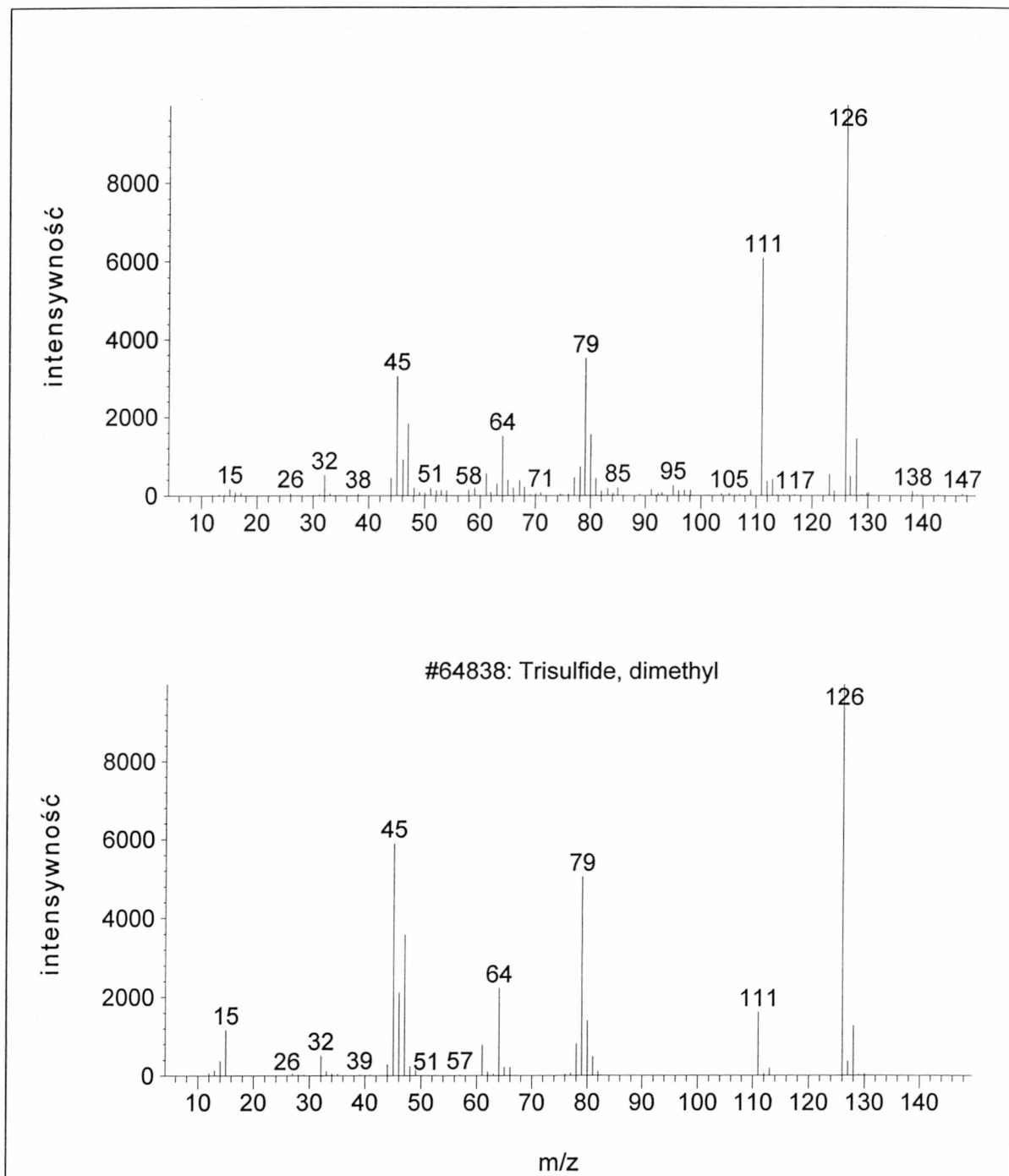
Rysunek 12. Disulfid diizopropylowy



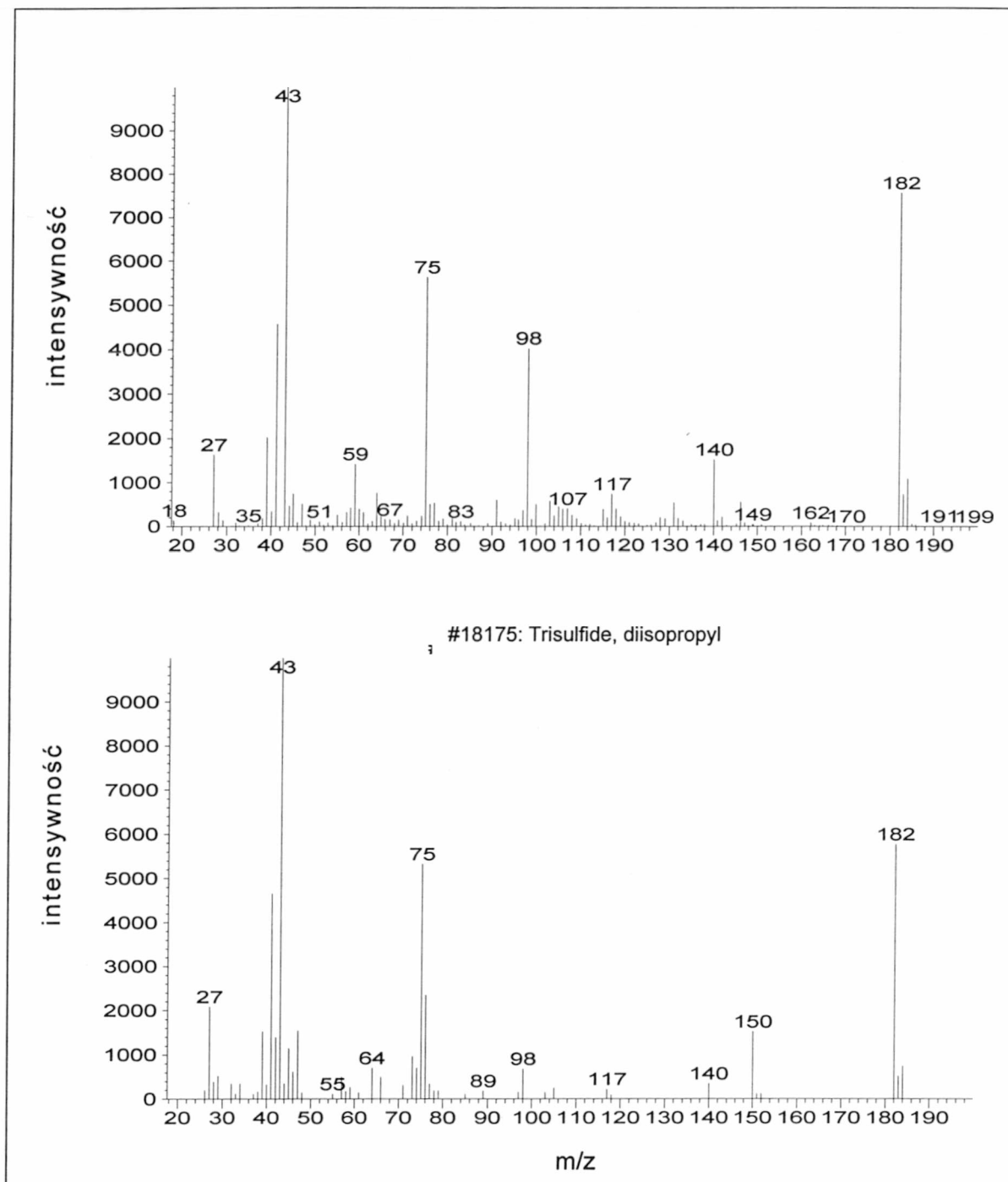
Rysunek 13. Disulfid difenylowy



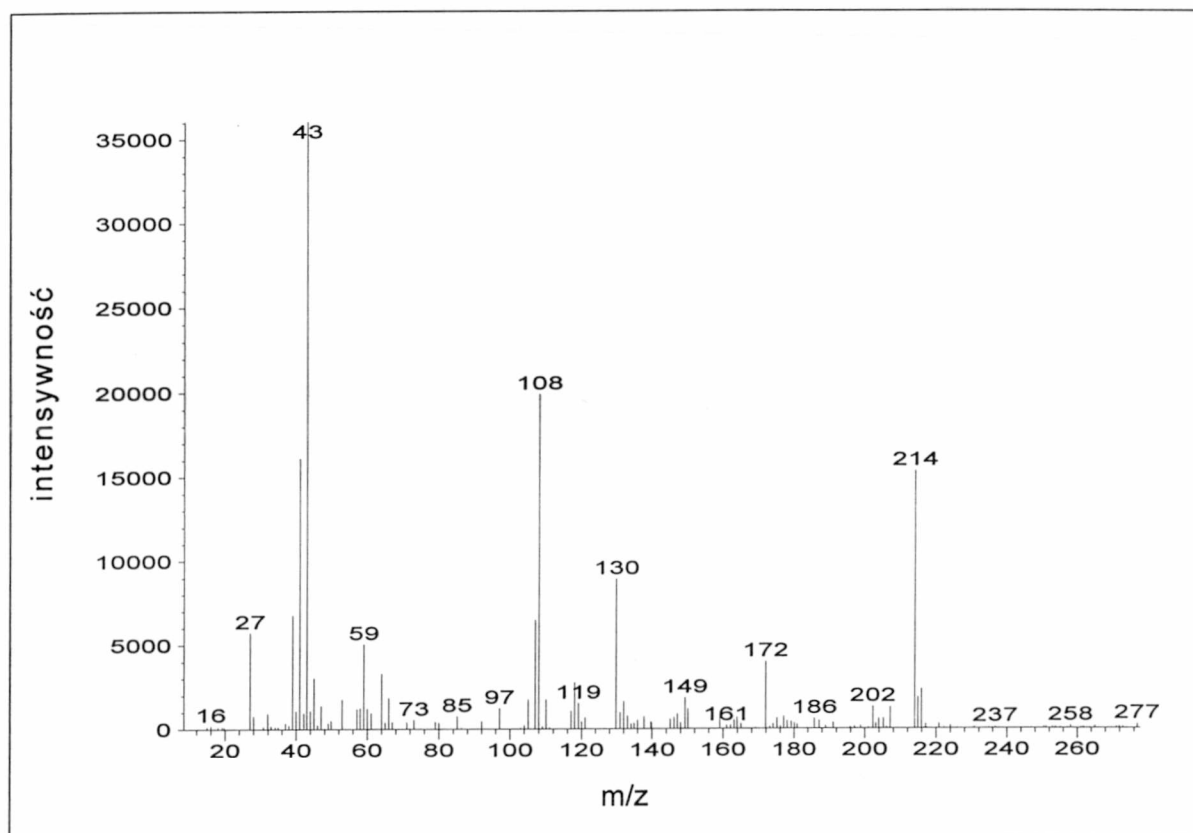
Rysunek 14. Trisulfid dimetylowy



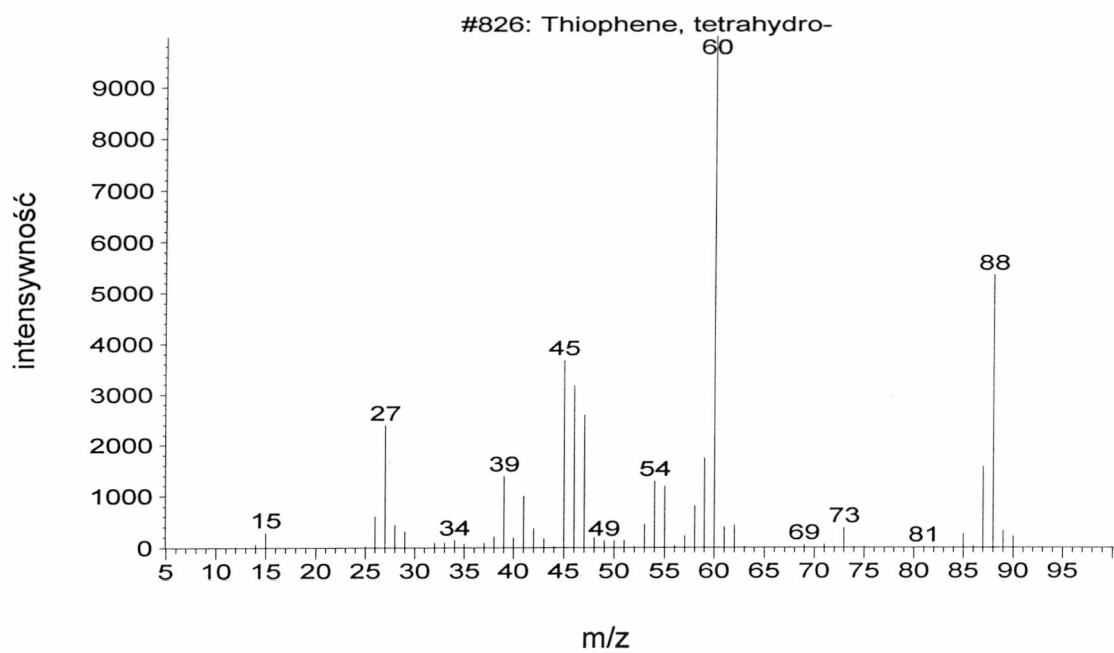
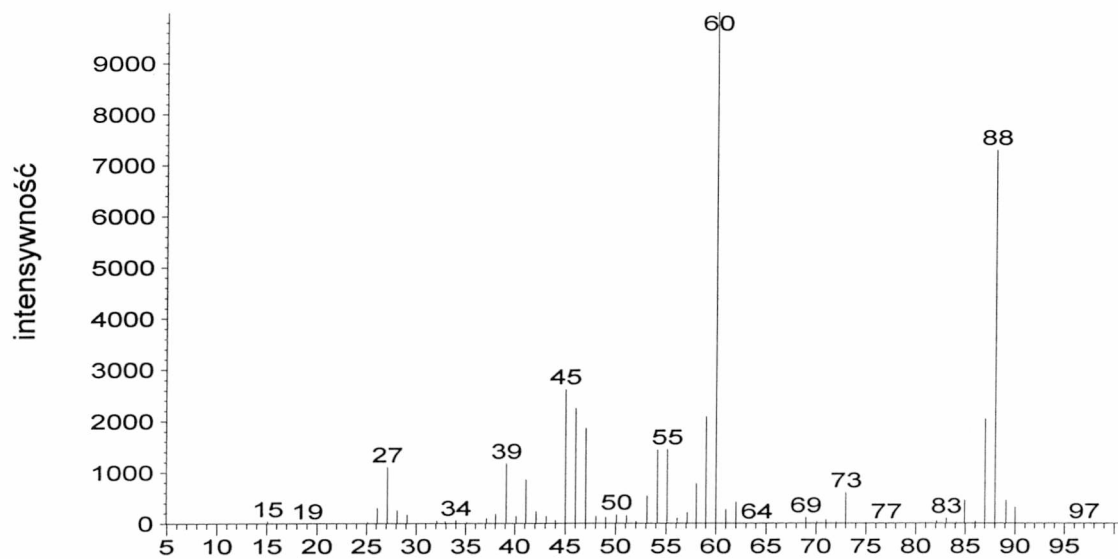
Rysunek 15. Trisulfid diizopropylowy



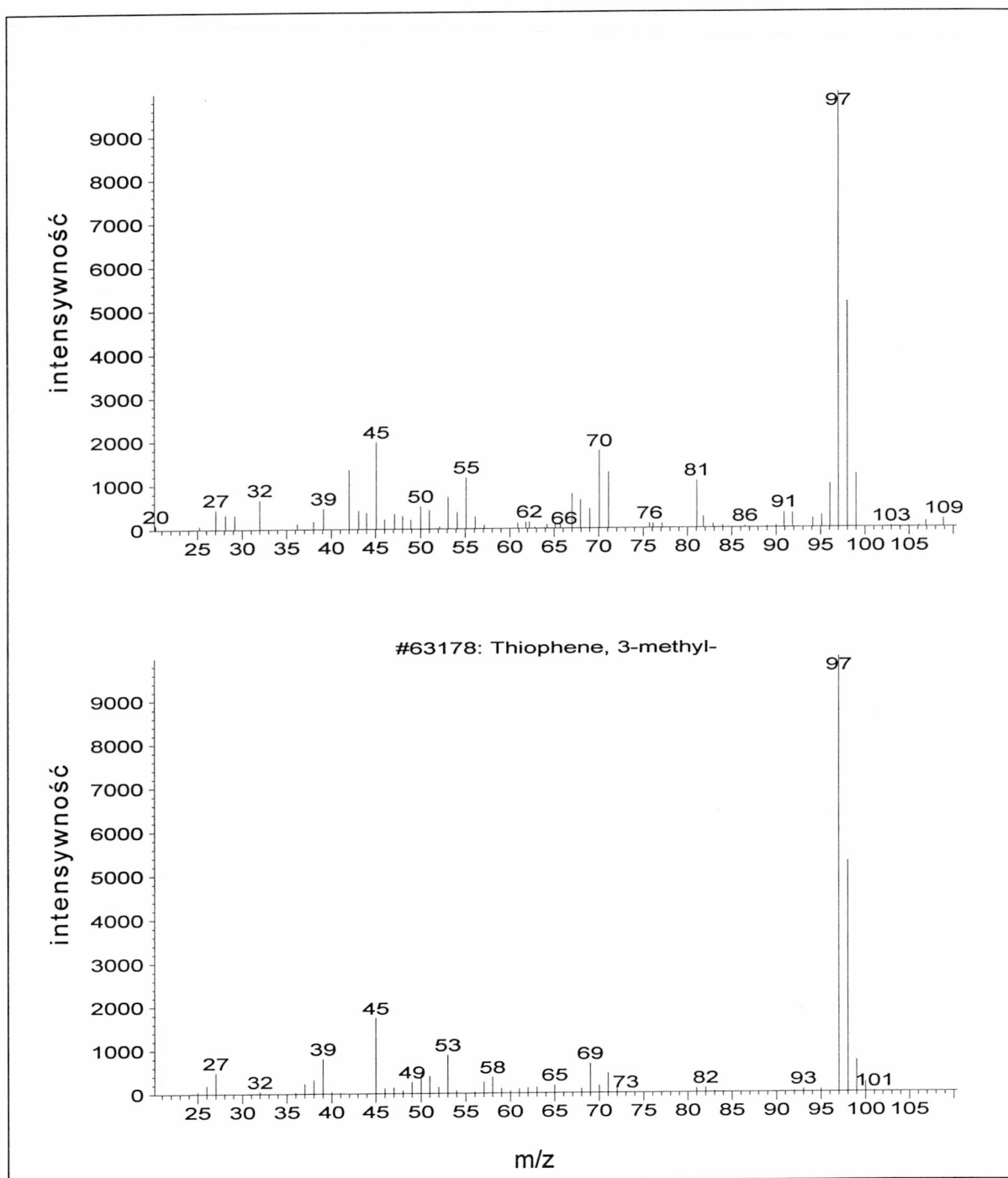
Rysunek 16. Tetrasulfid dimetylowy



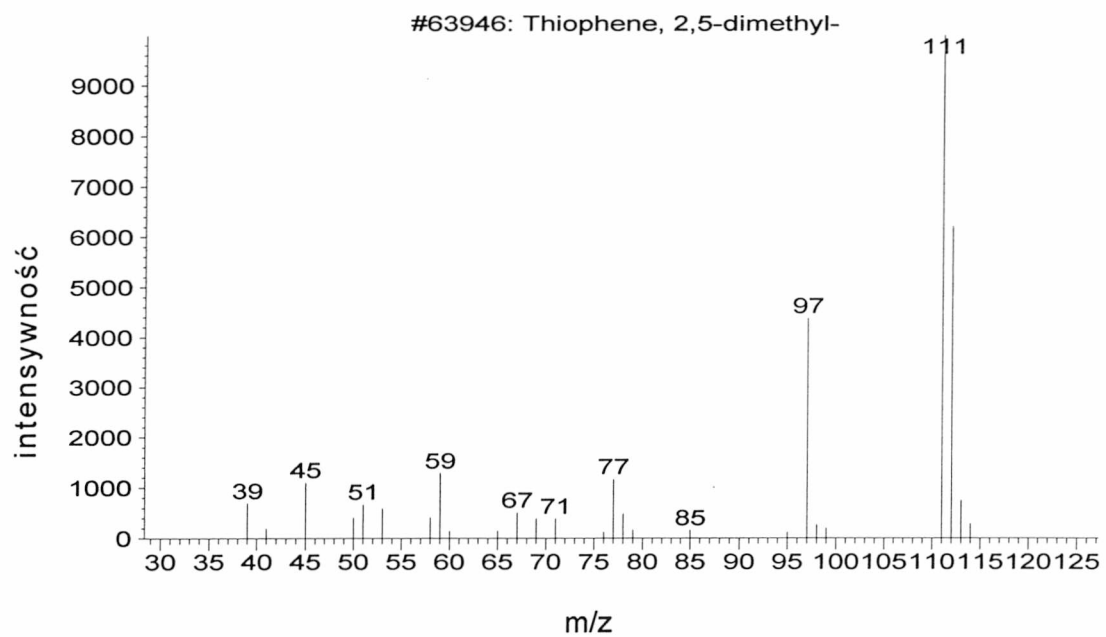
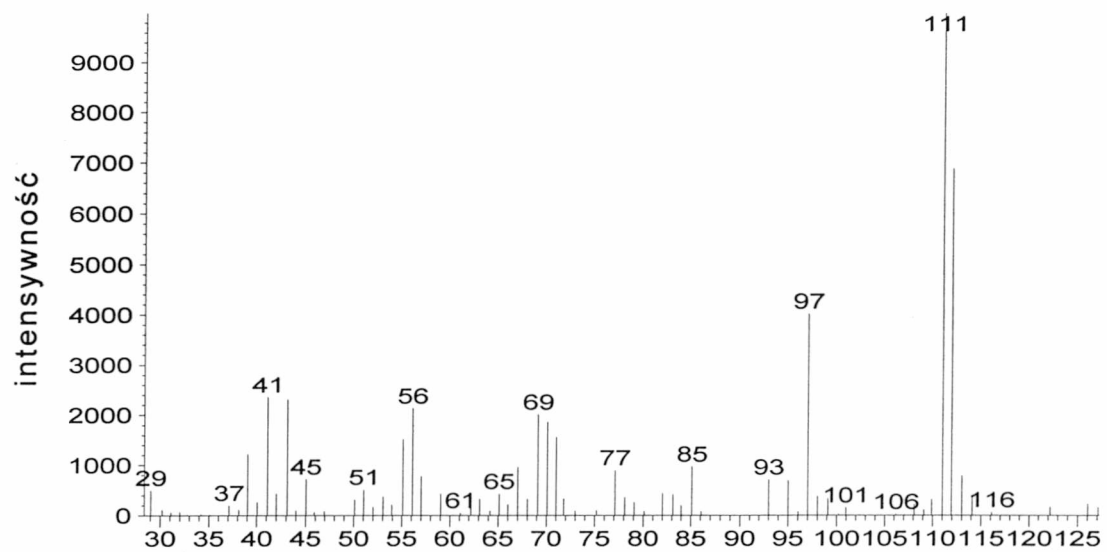
Rysunek 17. Tetrahydrotiofen



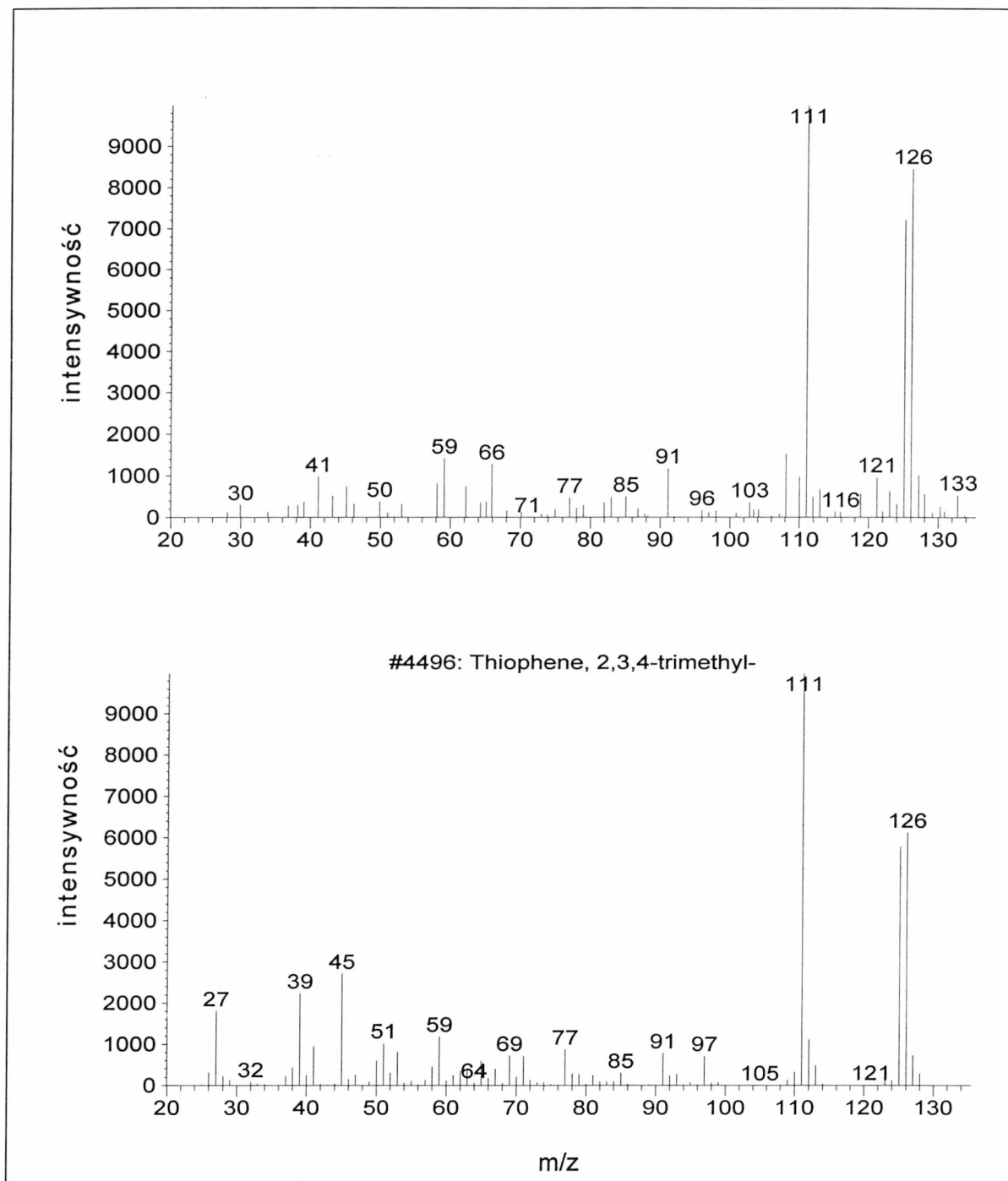
Rysunek 18. C₁-Tiofen



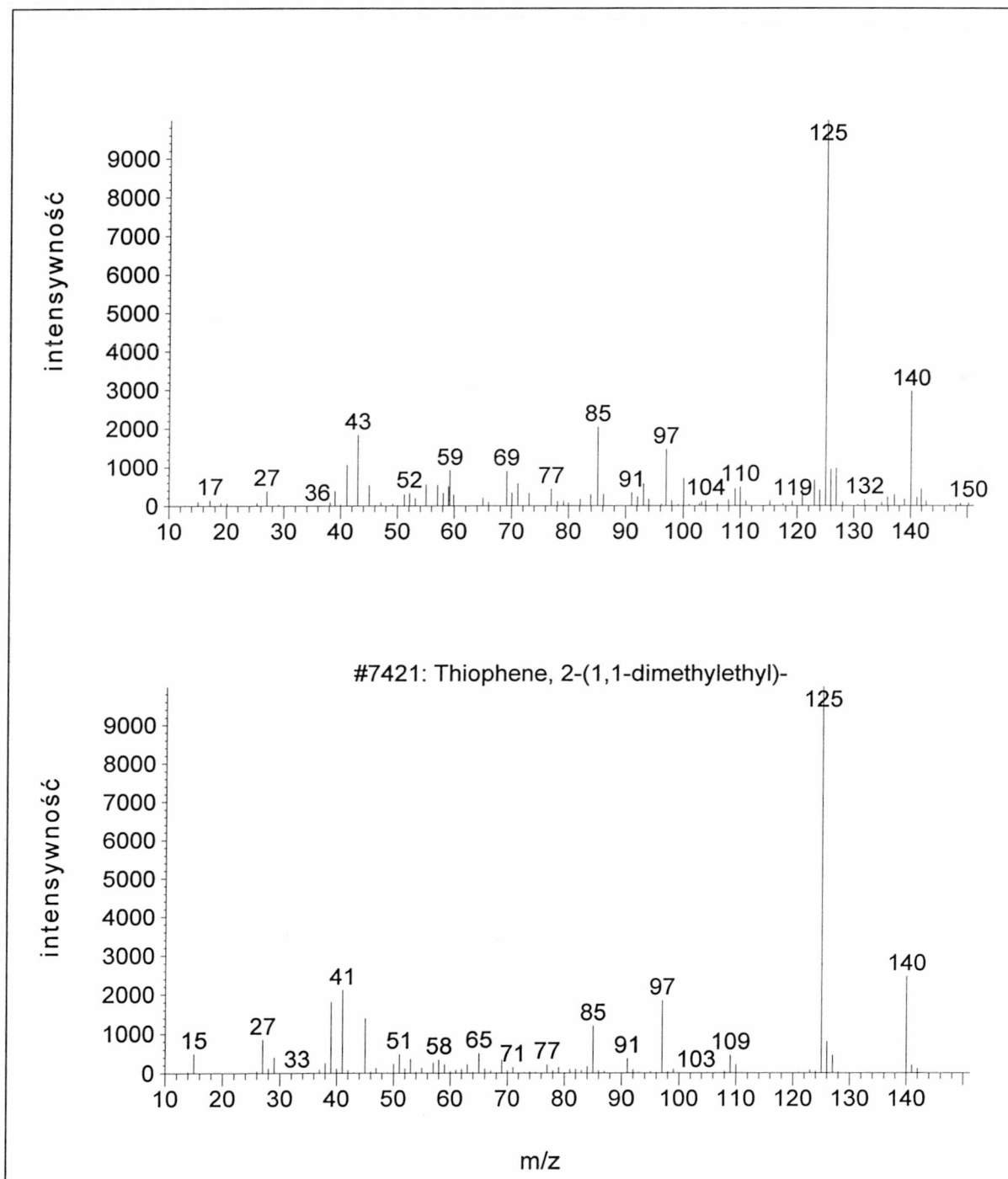
Rysunek 19. C₂-Tiofen



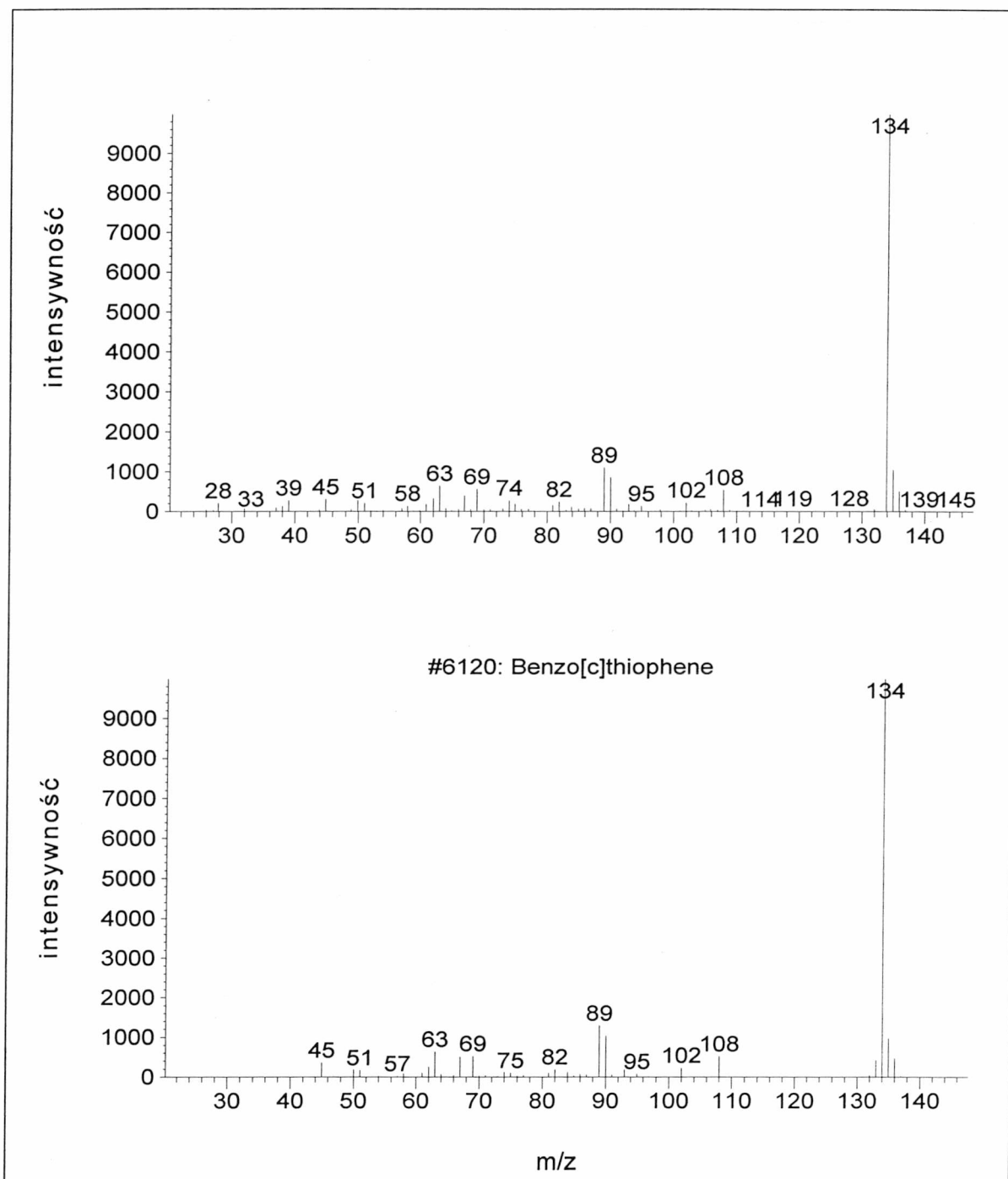
Rysunek 20. C₃-Tiofen



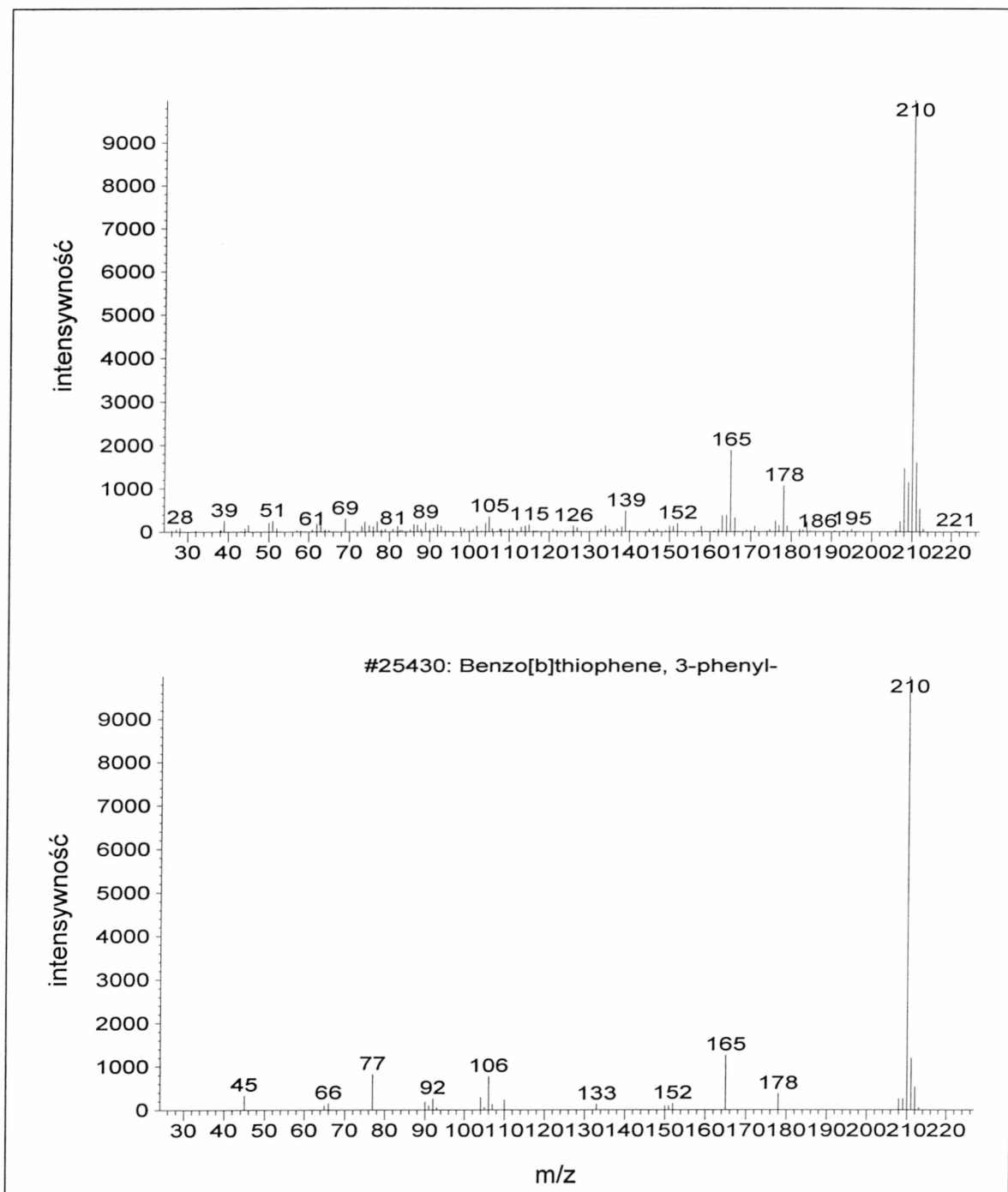
Rysunek 21. C₄-Tiofen



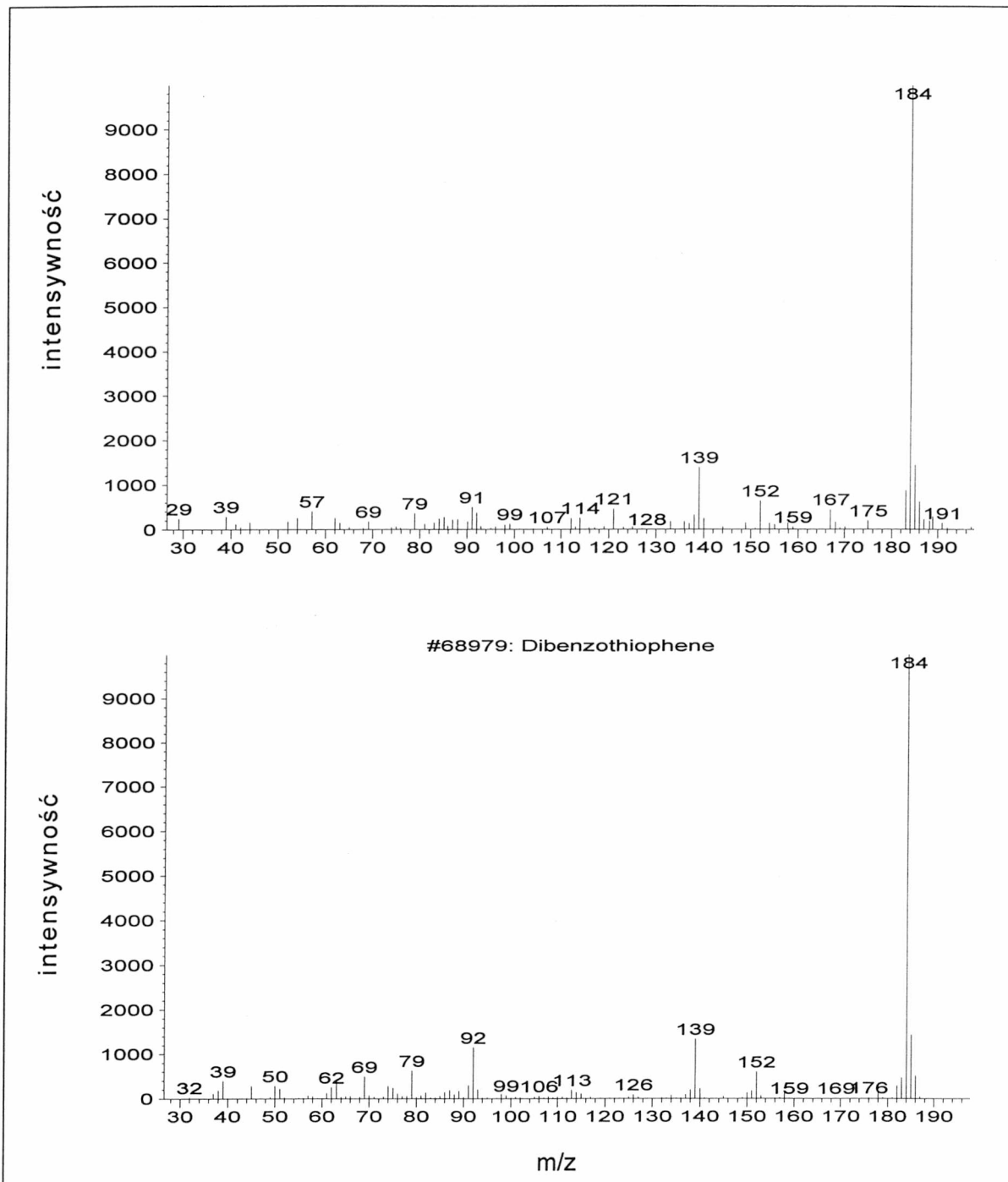
Rysunek 22. Benzotiofen



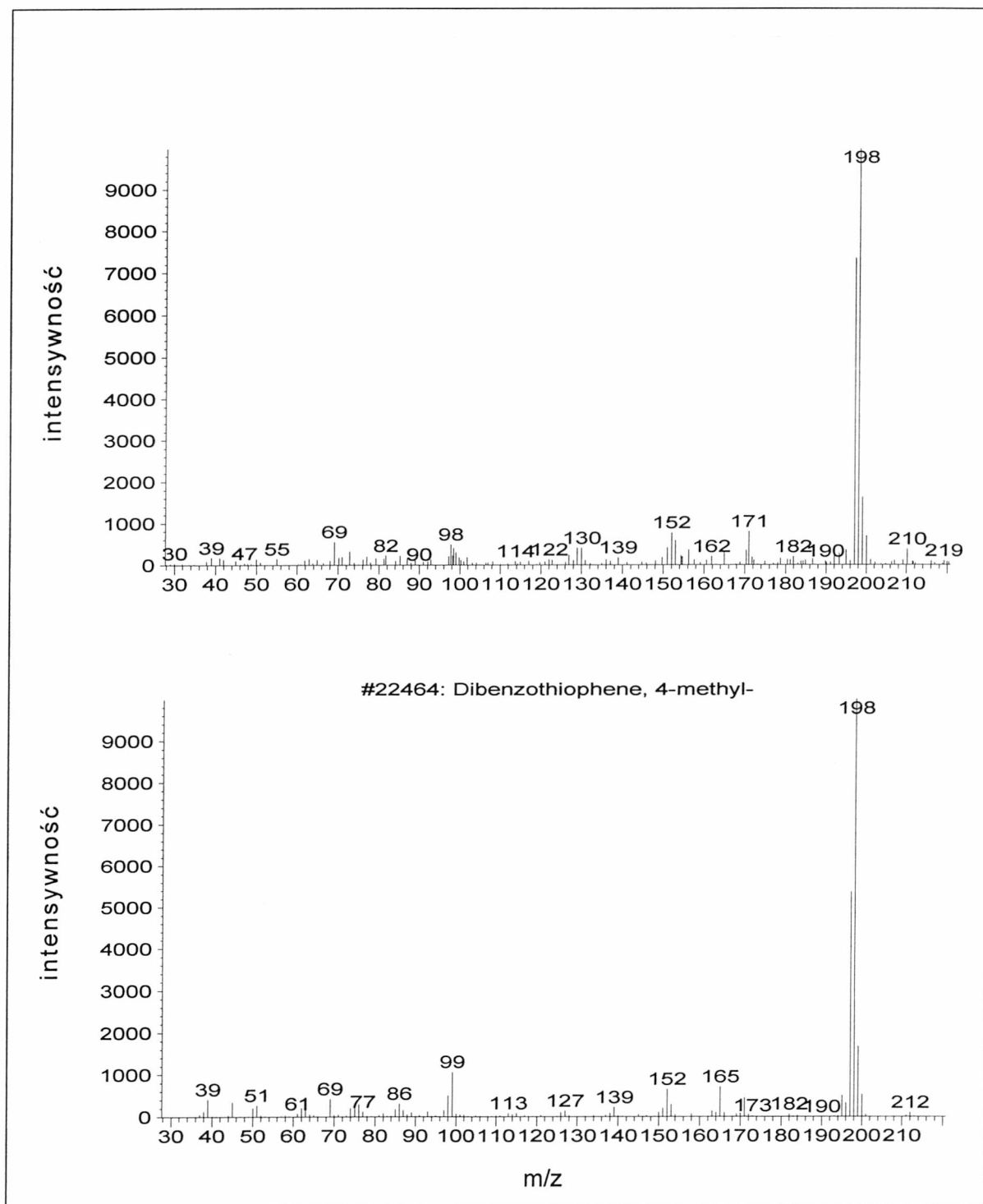
Rysunek 23. Fenylobenzotiofen



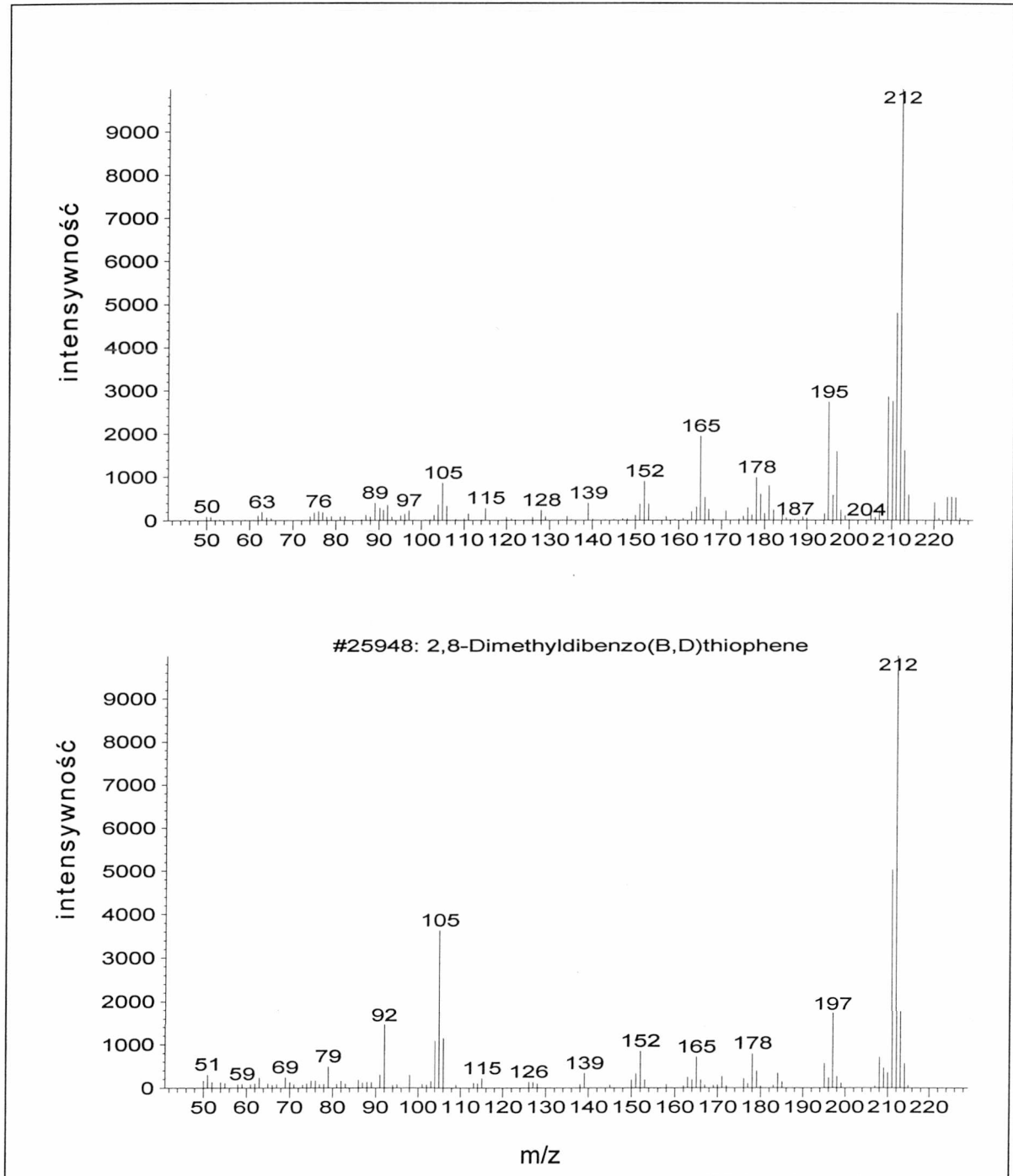
Rysunek 24. Dibenzotiofen



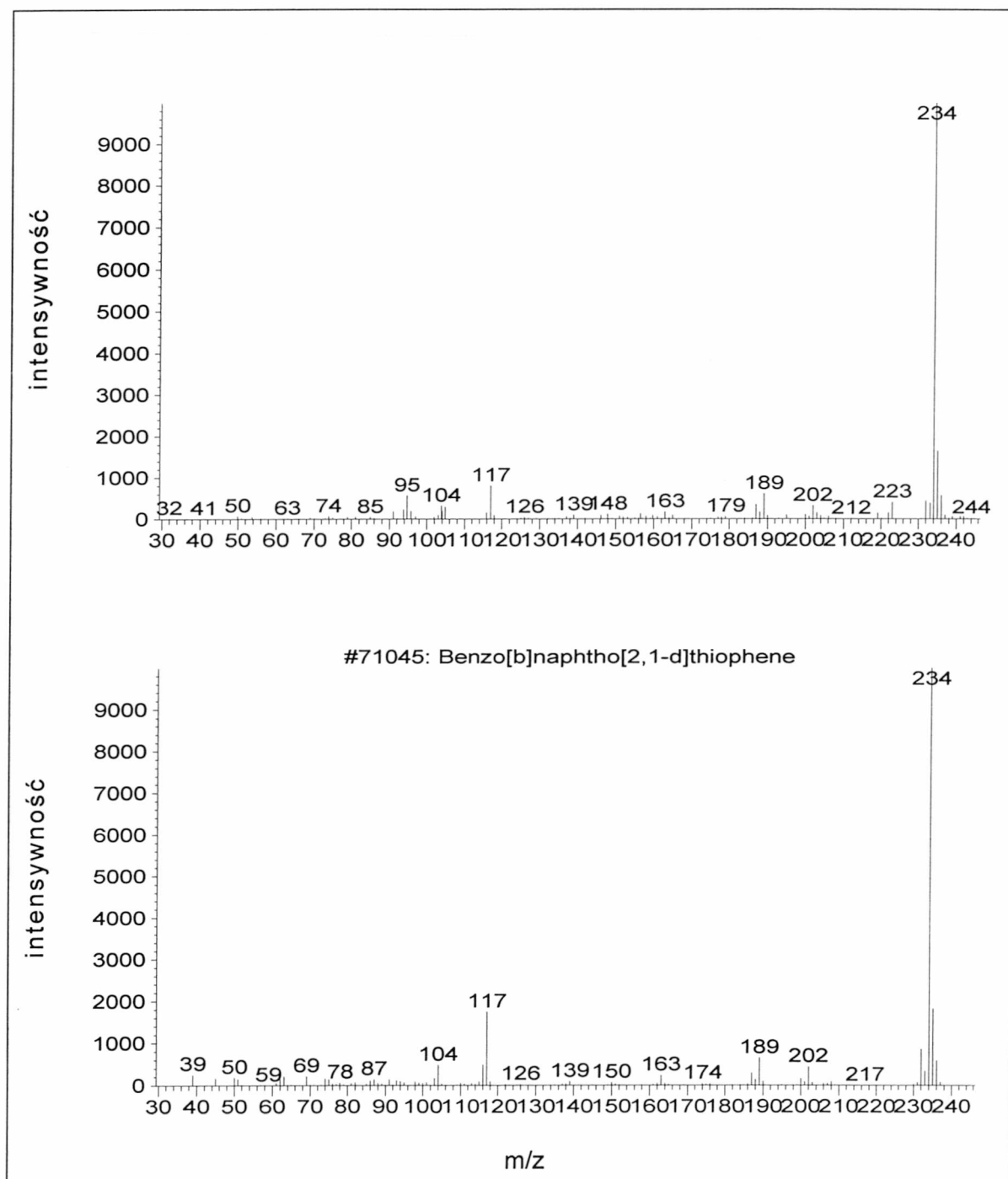
Rysunek 25. C₁- Dibenzotiofen



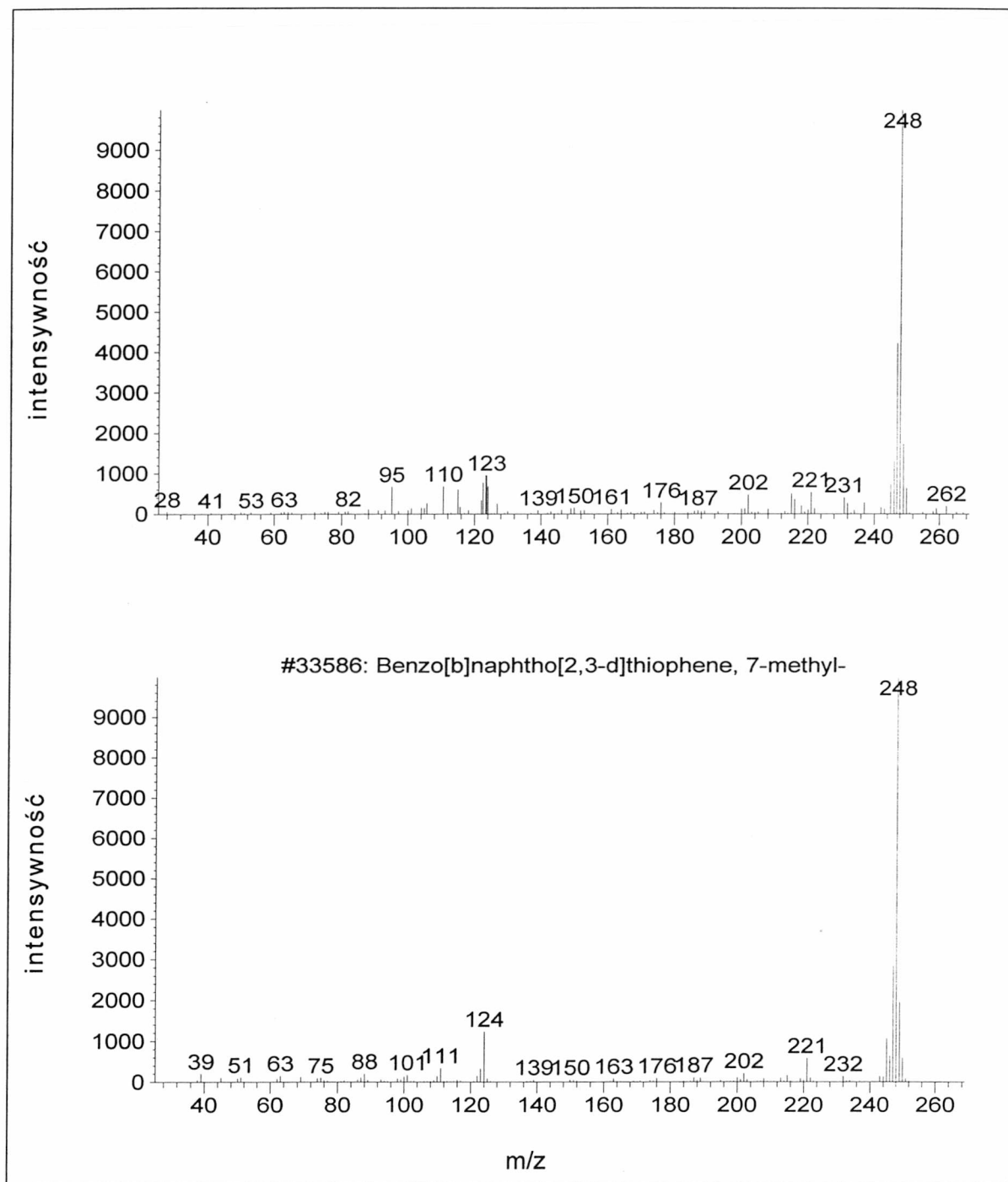
Rysunek 26. C₂-Dibenzotiofen



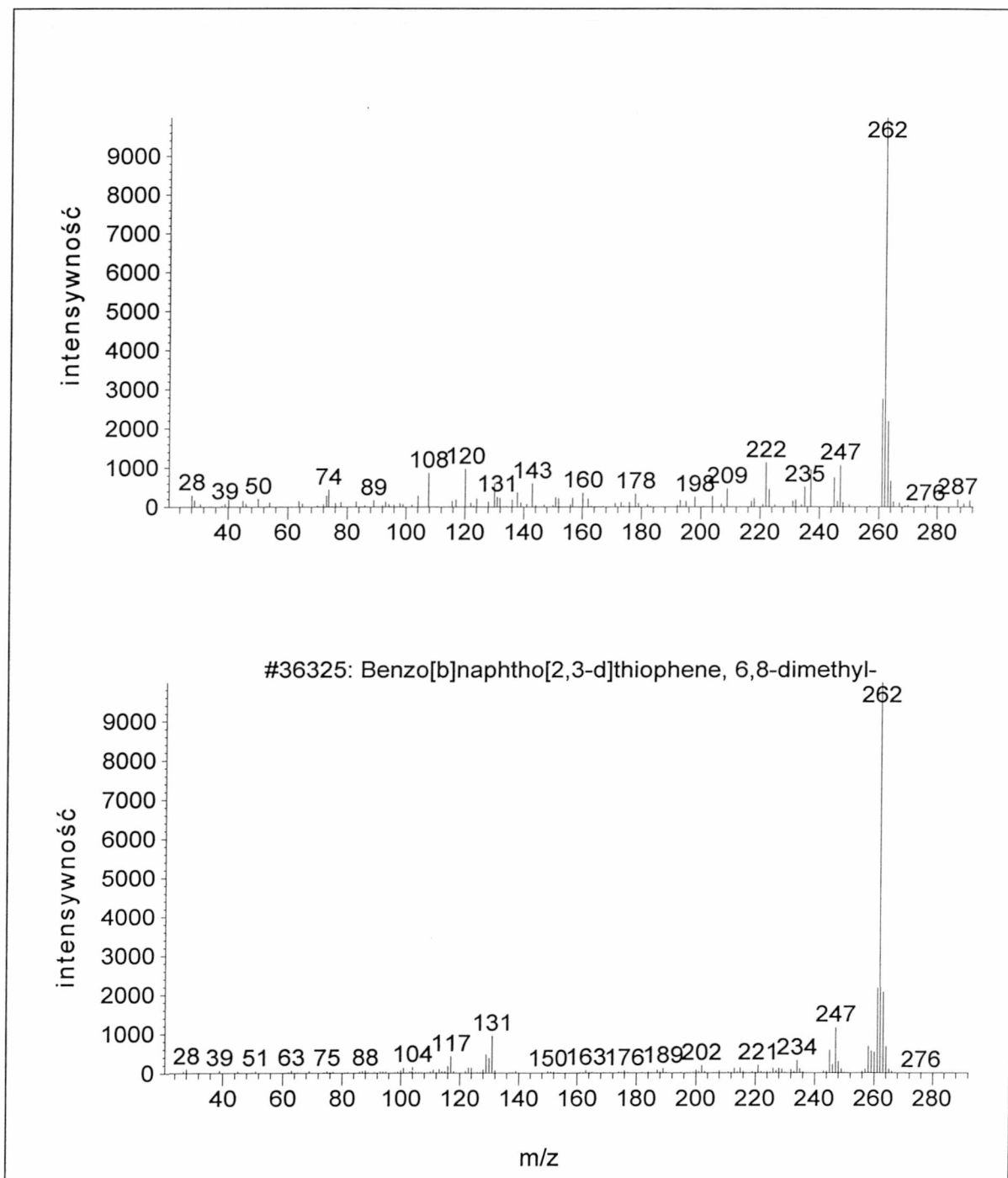
Rysunek 27. Benzonaftotiofen



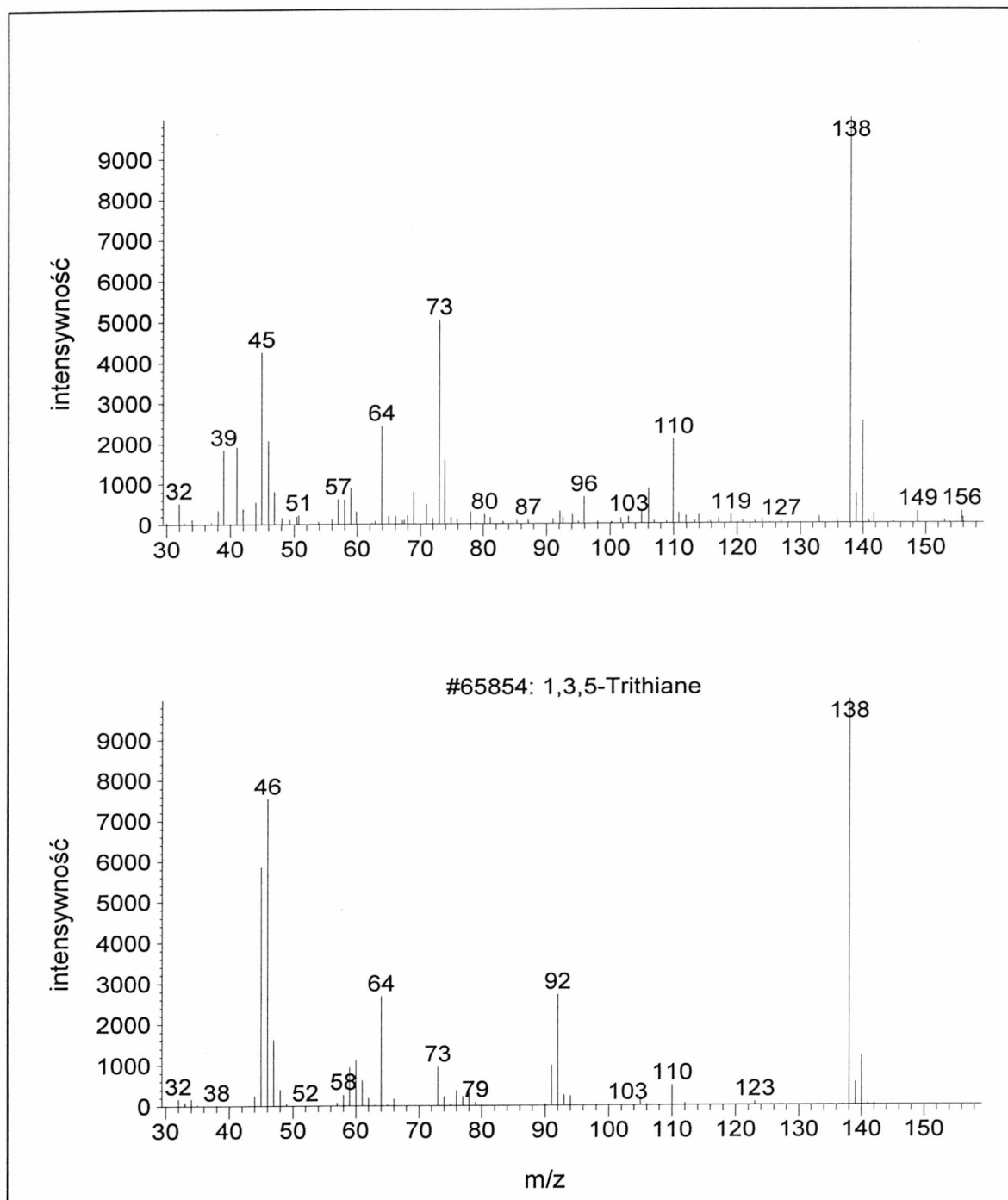
Rysunek 28. C₁-Benzonaftotiofen



Rysunek 29. C₂-Benzonaftotiofen



Rysunek 30. 1,3,5-Trithian



Rysunek 31. Siarka elementarna

