



Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej

AUTOREFERAT

Formowanie sferycznych adsorbentów krzemionkowych
i węglowych do eliminacji lotnych związków organicznych

Kamil Machowski

Promotor: prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski

Kraków 2017

Stale rosnący stopień zanieczyszczenia atmosfery ziemskiej w znacznym stopniu odpowiada za degradację środowiska naturalnego. Spośród wszystkich substancji toksycznych emitowanych do atmosfery, wśród których wyróżnić można m. in. dwutlenek węgla, zawieszony pył, tlenki siarki i azotu, najszerszą grupę stanowią lotne związki organiczne generujące niejednokrotnie uciążliwe zapachy oraz wykazujące właściwości kancero- i mutagenne. Największe zagrożenie dla środowiska naturalnego powoduje ich zdolność do ulegania reakcjom fotochemicznym, które odpowiedzialne są za degradację ozonofery, z drugiej zaś strony wywołują powstawanie smogu fotochemicznego oraz ozonu troposferycznego. Zagrożenia jakie niesie za sobą zanieczyszczenie atmosfery lotnymi związkami organicznymi skutkują wprowadzaniem coraz ostrzejszych norm ich emisji, jak również dopuszczalnych stężeń w zamkniętych pomieszczeniach użytkowych. Poszukiwane są zatem coraz skuteczniejsze i wydajniejsze metody eliminacji lotnych związków organicznych.

Czynnikami wpływającymi na dobór odpowiedniej metody eliminacji są m. in. stężenie zanieczyszczeń w strumieniu gazu, jak również natężenie jego przepływu oraz chemiczny charakter polutanta. Dostępne metody eliminacji podzielić można na dwie grupy: destruktywne (utlenianie termiczne, katalityczne i biologiczne) oraz niestruktywne (kondensacja, separacja membranowa, absorpcja i adsorpcja). Ostatnia z wymienionych metod zasługuje na szczególną uwagę ze względu na szereg zalet. Adsorpcyjne usuwanie zanieczyszczeń odznacza się (i) nieskomplikowanym układem procesowym, (ii) niskim zapotrzebowaniem na energię w trakcie prowadzonych cykli adsorpcji i regeneracji oraz (iii) możliwością odzyskiwania cennych adsorbatów. Powszechnie stosowanymi adsorbentami w eliminacji lotnych związków organicznych z fazy gazowej są węgle aktywne. Poza szeregiem zalet, do których zaliczyć należy m.in. łatwość otrzymywania z ogólnie dostępnych surowców największą niedogodnością związaną z wykorzystaniem węgla aktywnych jest ich mikroporowata struktura. Umożliwia ona co prawda efektywne wiązanie zanieczyszczeń, jednak z drugiej strony powoduje znaczne ograniczenia dyfuzyjne, które spowalniają proces adsorpcji oraz uniemożliwiają adsorpcję większych molekuł. Ponadto, aby usunąć zaadsorbowane zanieczyszczenia z powierzchni adsorbentu, konieczne jest znaczne podniesienie temperatury, przez co często ich odzysk jest niemożliwy do przeprowadzenia bez częściowej destrukcji struktury adsorbentu oraz ekonomicznie nieuzasadniony.

Celem niniejszej pracy było opracowanie materiałów: (i) nanokompozytowych (otrzymanych na drodze termicznej aktywacji sferycznego żelu krzemionkowego oraz

mezoporowatych sit typu MCM-41 i MCM-48 o sferycznym uziarnieniu modyfikowanych powierzchniowo deponowanym filmem poli(alkoholu furfurylowego) (PFA)) oraz (ii) węglowych (replik sferycznego żelu krzemionkowego oraz mezoporowatych sit typu CMK-1, otrzymanych metodą odwzorowania twardych templatów na bazie sferycznego MCM-48 przy zastosowaniu poli(alkoholu furfurylowego) jako źródło węgla) jako efektywnych adsorbentów par lotnych związków organicznych. Materiały takie powinny odznaczać się wysokorozwiniętą powierzchnią właściwą oraz obecnością ugrupowań powierzchniowych aktywnych w chemisorpcji molekuł organicznych. Przedstawione cechy wraz ze strukturą mezoporowatą eliminującą ograniczenia dyfuzyjne powinny zapewnić wysoką skuteczność w usuwaniu tej klasy polutantów. Ponadto, kulisty kształt ziaren o jednorodnym rozmiarze zwiększa ich wytrzymałość mechaniczną, pozwala zachować identyczne warunki procesu w całej objętości złoża adsorbentu oraz stwarza możliwość dalszej modyfikacji polegającej na np. otoczkowaniu materiałem aktywnym katalitycznie.

Badania naukowe opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej związane są z syntezą sferycznych, mezoporowatych materiałów krzemionkowych i węglowych do zastosowania w adsorpcji lotnych związków organicznych (VOCs). Inspiracją do podjęcia poszukiwań w zakresie kontroli morfologii ziaren adsorbentów VOCs w kierunku ich kulistego kształtu, był pomysł konstrukcji nowatorskiego materiału dwufunkcyjnego, zdolnego do usuwania zanieczyszczeń organicznych na drodze katalitycznego utlenienia polutanta, którego ilość w oczyszczanym gazie jest zbyt niska, by opłacalne było zastosowanie powszechnie wykorzystywanych układów katalitycznych. Adsorbent ma stanowić rdzeń wspomnianego układu, natomiast faza aktywna katalitycznie będzie tworzyć porowatą otoczkę tlenkową. Cykliczna praca przedstawionego materiału pozwoli na wzrost jego żywotności dzięki drastycznemu skróceniu czasu stosowania podwyższonej temperatury, ograniczonego do regeneracji nasyconego złoża adsorbentu połączonej z jednoczesnym dopaleniem ewakuowanego zanieczyszczenia.

Przedstawiony problem badawczy zrealizowano na drodze dwóch niezależnych ścieżek syntetycznych. Sferyczne adsorbenty krzemionkowe otrzymano modyfikując powierzchnię mezoporowatych nośników krzemionkowych termicznie degradowanym filmem poli(alkoholu furfurylowego) (PFA). Zbadano przy tym wpływ temperatury karbonizacji otrzymanych nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych na stabilność ich struktury oraz pojemności sorpcyjne gotowego adsorbentu. Na podstawie badań spektroskopowych określono mechanizm oddziaływania par butan-2-onu z powierzchnią

niemodyfikowanego nośnika krzemionkowego oraz nanokompozytu zawierającego na powierzchni ugrupowania γ -diketonowe pochodzące od termicznie degradowanego polimeru.

Adsorbenty węglowe otrzymano na drodze odwrotnej replikacji sferycznych, krzemionkowych szablonów strukturotwórczych (żel krzemionkowy oraz sito mezoporowate MCM-48). Jako prekursor węgla zastosowano poli(alkohol furfurylowy). Nanokompozyty polimerowo-krzemionkowe odznaczające się całkowitym wypełnieniem systemu porów krzemionki materiałem organicznym poddano karbonizacji w atmosferze obojętnej. Przeprowadzono optymalizację ilości polimeru wprowadzanego do porów krzemionki oraz temperatury karbonizacji uzyskanego nanokompozytu. Zbadano również mechanizm termicznego rozkładu polimeru zachodzącego w trakcie procesu wygrzewania.

Nośniki krzemionkowe, materiały nanokompozytowe oraz repliki węglowe poddano charakteryzacji fizykochemicznej (proszkowa dyfraktometria promieniowania X, skaningowa mikroskopia elektronowa i niskotemperaturowa sorpcja azotu) mającej na celu potwierdzenie ich struktury oraz morfologii ziaren, a także określenie parametrów teksturalnych, takich jak powierzchnia właściwa, czy objętość i rozmiar porów. Materiały węglowe zbadano pod kątem składu powierzchniowego, biorąc pod uwagę, że tlen obecny na powierzchni w formie ugrupowań hydroksylowych i karbonylowych odgrywa istotną rolę w procesie adsorpcji par zarówno polarnych, jak i niepolarnych lotnych związków organicznych. Przeprowadzone testy adsorpcyjne potwierdziły osiągnięcie przez otrzymane materiały wysokich pojemności sorpcyjnych wobec badanych przedstawicieli VOCs. Adsorbenty krzemionkowe odznaczały się selektywnością wyłapywania par polarnych zanieczyszczeń, podczas gdy repliki węglowe wykazywały wysokie powinowactwo także do adsorbatów niepolarnych.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje naukowe

1. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, B. Dudek, M. Michalik, *Elimination of ketone vapors by adsorption on spherical MCM-41 and MCM-48 silicas decorated with thermally activated poly(furfuryl alcohol)*, Mater. Chem. Phys., 165 (2015) 253–260 (IF = 2,259)
2. **K. Machowski**, P. Natkański, A. Białas, P. Kuśtrowski, *Influence of thermal treatment conditions on efficiency of PFA/MCM-48 composite and CMK-1 carbon replica in adsorption of volatile organic compounds*, J. Therm. Anal. Calorim., 126 (2016) 1313–1322 (IF = 2,042)

Wystąpienia konferencyjne

1. R. Janus, **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, B. Dudek, A. M. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *Wpływ porowatości oraz modyfikacji chemicznej sit mezoporowatych typu MCM-41 na pojemność sorpcyjną względem lotnych związków organicznych o zróżnicowanej polarności*, XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 13–15 marca 2013, Kraków – poster.
2. S. Jarczewski, **K. Machowski**, A. Rutkowska, P. Kuśtrowski, P. Michorczyk, *Wpływ rodzaju prekursora węglowego na właściwości katalityczne i adsorpcyjne replik węglowych typu CMK-3*, XLV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 13–15 marca 2013, Kraków – komunikat ustny.
3. **K. Machowski**, R. Janus, P. Kuśtrowski, B. Dudek, A. M. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *Wpływ porowatości oraz modyfikacji chemicznej sit mezoporowatych typu MCM-41 na pojemność sorpcyjną względem lotnych związków organicznych o zróżnicowanej polarności*, Forum – Innowacyjne Materiały, 18–19 czerwca 2013, Lublin – poster.
4. S. Jarczewski, **K. Machowski**, P. Janus, A. Wach, P. Kuśtrowski, P. Michorczyk, *Wpływ rodzaju prekursora węglowego na właściwości katalityczne i adsorpcyjne replik węglowych typu CMK-3*, Forum – Innowacyjne Materiały, 18–19 czerwca 2013, Lublin – poster.
5. **K. Machowski**, B. Dudek, P. Kuśtrowski, M. Michalik, *Synteza materiałów mezoporowatych typu MCM-41 o kontrolowanym uziarnieniu do zastosowań w adsorpcji lotnych związków organicznych*, 56 Zjazd PTChem i SITPChem, 16–20 września 2013, Siedlce – komunikat ustny.

6. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, B. Dudek, M. Michalik, *Synteza materiałów mezoporowatych typu MCM-41 o kontrolowanym uziarnieniu do zastosowań w adsorpcji lotnych związków organicznych*, XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 19–21 marca 2014, Kraków – poster.
7. M. Jabłońska, **K. Machowski**, M. Fiuk, L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Adamski, *Proekologiczne wykorzystanie ciepła odpadowego z heterogenicznych procesów katalitycznych*, XLVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 19–21 marca 2014, Kraków – poster.
8. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, *Influence of porosity and chemical modification of MCM-type molecular sieves on adsorption capacity of volatile organic compounds*, Horyzonty Nauki: Forum Prac Dyplomowych, 28 maja 2014, Kraków – komunikat ustny.
9. D. Macina, **K. Machowski**, M. Fiuk, A. Białas, L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Adamski, *Pro-ecological Use of Waste Heat from Heterogeneous Catalytic Processes, International Symposium on Air & Water Pollution Abatement Catalysis*, 1–5 września 2014, Kraków – poster.
10. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, *Eliminacja par ketonów na drodze adsorpcji na sitach MCM-41 i MCM-48 o sferycznym uziarnieniu modyfikowanych termicznie degradowanym poli(alkoholem furfurylowym)*, MAŁA WIELKA NAUKA Mikro, nano i co dalej?, 4–5 grudnia 2014, Łódź – poster.
11. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, A. Wach, A. Białas, M. Michalik, *Adsorption of ketone vapors on spherical MCM-41 and MCM-48 silicas decorated with thermally degraded poly(furfuryl alcohol)*, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), 9–13 marca 2015, Sitges – poster.
12. **K. Machowski**, B. Kosior, T. Kondratowicz, B. Dudek, M. Michalik, P. Kuśtrowski, *Synteza i charakterystyka replik węglowych o sferycznym uziarnieniu do adsorpcji lotnych związków organicznych*, XLVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 16–18 marca 2015, Kraków – poster.
13. **K. Machowski**, S. Jarczewski, B. Dudek, P. Kuśtrowski, M. Michalik, *Synthesis and characterisation of spherical carbon replicas for adsorption of volatile organic compounds*, 9th International Mesostructured Materials Symposium, 17–20 sierpnia 2015, Brisbane – poster.
14. **K. Machowski**, P. Natkański, P. Kuśtrowski, *Influence of thermal treatment conditions on efficiency of PFA/MCM-48 composite and CMK-1 carbon replica in adsorption of*

- volatile organic compounds poly(furfuryl alcohol)*, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25–28 sierpnia 2015, Lublana – poster.
15. **K. Machowski**, M. Drozdek, A. Białas, S. Jarczewski, P. Kuśtrowski, *Optymalizacja temperatury aktywacji termicznej nanokompozytu PFA/MCM-48 oraz repliki węglowej CMK-1 pod kątem zastosowania w adsorpcji lotnych związków organicznych*, 8. Kongres Technologii Chemicznej "Surowce - energia - materiały", 30 sierpnia – 4 września 2015, Rzeszów – poster.
 16. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, *Elimination of volatile organic compounds by adsorption on spherical CMK-1 carbon replica*, XX Forum Zeolitowe, 22–26 września 2015, Stryszawa – komunikat ustny.
 17. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, *Synthesis and characterization of spherical carbon/silica composites and carbon replicas for removal of volatile organic compounds*, 5th Czech-Polish doctoral seminar, 27 listopada 2015, Ostrawa –komunikat ustny.
 18. **K. Machowski**, T. Kondratowicz, A. Białas, M. Drozdek, M. Michalik, P. Kuśtrowski, *Eliminacja lotnych związków organicznych na drodze adsorpcji z użyciem replik węglowych typu CMK-1 o morfologii sferycznej*, XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, 16–18 marca 2016, Kraków – poster.
 19. **K. Machowski**, S. Jarczewski, P. Kuśtrowski, *Spherical mesoporous carbon replicas as adsorbents for volatile organic compounds removal*, French Conference on Catalysis – FC Cat 1, 23–27 maja 2016, Fréjus – poster.
 20. **K. Machowski**, P. Kuśtrowski, *Adsorption of volatile organic compounds on spherical mesoporous carbon replicas*, 18th International Zeolite Conference, 19–24 czerwca 2016, Rio de Janeiro – poster.

Udział w projektach badawczych

Wykonawca w projekcie badawczym OPUS pt. „*Dwufunkcyjne kompozyty węglowo-tlenkowe typu "core-shell" do eliminacji lotnych związków organicznych metodą adsorpcyjno-katalityczną*”, finansowanym ze środków Narodowego Centrum Nauki (numer umowy UMO-2013/11/B/ST5/01550).

Nagrody i stypendia

1. Stypendium naukowe dla najlepszych studentów, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, rok akademicki 2009/2010.