^aUniwersytet Warszawski; ^bOrlen SA, Płock

Studies on the adsorption of N-formylmorpholine on carbon and oxide adsorbents in a liquid hydrocarbon environment

Badania adsorpcji *N*-formylomorfoliny na adsorbentach węglowych i tlenkowych w środowisku ciekłych węglowodorów



DOI: 10.15199/62.2025.6.4

Metal oxides (Al(III) oxide. Si(IV) oxide) and C materials (extruded C and *C* adsorbent from carbonized coconut shells) were used to study the adsorption of N-formylmorpholine (NFM) from an aromatic hydrocarbon environment. The materials were impregnated with poly(acrylic acid) or perfluorinated ion exchange resin (Nafion) using their solns. of various concns. The highest adsorption capacity of NFM was obsd. on Al(III) oxide and Si(IV) oxide. The adsorption capacity of these materials increased after impregnation with a 0.1 mmol poly(acrylic acid) soln., to finally achieve 4.71 and 5.36 mg of total N per 1 g of adsorbent, resp. Impregnation with Nafion reduced the adsorption capacity toward NFM as compared to the adsorption capacity of the non-impregnated adsorbent. The process of regeneration of adsorbents before and after impregnation with a poly(acrylic acid) soln. was developed and carried out. Regeneration with 10% HCl restored NFM adsorption capacity. Most promising adsorbents were based on Al(III) oxide and Si(IV) oxide, showing an adsorption capacity after the second regeneration process of 6.90 and 6.30 mg of total N per 1 g of adsorbent, resp., whereas carbon adsorbents showed a very low capacity to NFM.

Keywords: adsorption, N-formylmorpholine, aluminium oxide, silicon

Zbadano adsorpcie N-formylomorfoliny (NFM) na materiałach tlenkowych (tlenek glinu(III) oraz tlenek krzemu(IV)) i weglowych (ekstrudowany wegiel i adsorbent weglowy z karbonizowanych skorup orzechów kokosowych). NFM może stanowić zanieczyszczenie frakcji węglowodorowych otrzymywanych w procesie destylacji ekstrakcyjnej. Z tego powodu ważne jest opracowanie nowych sorbentów o lepszych właściwościach sorpcyjnych. Największą pojemność adsorpcyjną względem NFM wykazały tlenek glinu(III) oraz tlenek krzemu(IV). Pojemność adsorpcyjna tych materiałów zwiększyła się po impregnacji za pomocą roztworu kwasu poliakrylowego o stężeniu 0,1 mmol/L i osiągnęła odpowiednio 4,71 i 5,36 mg N całkowitego na 1 g adsorbentu. Impregnacja perfluorowaną żywicą jonowymienną (Nafion) wpłynęła na zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej na wychwyt NFM w stosunku do pojemności adsorpcyjnej adsorbentu nieimpregnowanego. Opracowano proces regeneracji adsorbentu i przeprowadzono próby regeneracji adsorbentów na bazie tlenku glinu(III), tlenku krzemu(IV) oraz materiałów węglowych przed i po aktywacji za pomocą roztworu kwasu poliakrylowego. Regeneracja zużytego adsorbentu z wykorzystaniem 10-proc. roztworu HCl umożliwiała przywrócenie pojemności adsorpcyjnej, co może świadczyć o możliwości opracowania adsorbentu regenerowalnego. Perspektywicznymi adsorbentami okazały się adsorbenty na bazie tlenku glinu(III) oraz tlenku krzemu(IV), wykazując pojemność adsorpcyjną po drugim procesie regeneracji, wynoszącą odpowiednio 6,90 i 6,30 mg N na 1 g adsorbentu, podczas gdy adsorbenty węglowe wykazały bardzo małą zdolność do adsorpcji NFM (związku niearomatycznego) w środowisku weglowodorów aromatycznych.

Słowa kluczowe: adsorpcja, *N*-formylomorfolina, tlenek glinu, tlenek krzemu, węgiel aktywny



oxide, activated carbon

Mgr inż. Patryk PASZKIEWICZ w roku 2018 ukończył studia na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej. Jest doktorantem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w ramach trzeciej edycji programu "Doktorat Wdrożeniowy" oraz jest zatrudniony na stanowisku starszego specjalisty w Dziale ds. Technologii Petrochemicznej Orlen SA w Płocku. Specjalność – procesy produkcji olefin i aromatów.



Dr hab. Adam LEWERA, prof. UW (ORCID:0000-0003-1290-056X), w roku 1998 ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2003 r. uzyskał stopień doktora, a w 2013 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. Od 2006 r. jest zatrudniony na macierzystym wydziale, obecnie na stanowisku profesora uczelni. Jest kierownikiem grupy badawczej "Kataliza i fizykochemia powierzchni" w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalność – kataliza i fizykochemia powierzchni.

* Adres do korespondencji:

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089Warszawa, tel.: (22) 552-65-50, e-mail: alewera@chem.uw.edu.pl



Adsorpcja jest procesem zachodzącym na powierzchni fazy stałej (tzw. adsorbentu), polegającym na akumulacji związków chemicznych znajdujących się w fazie gazowej lub ciekłej (adsorbatu). Mechanizmy adsorpcji obejmują głównie adsorpcję chemiczną, odpowiadającą tworzeniu wiązań chemicznych, i adsorpcję fizyczną, w przypadku której adsorbat związany jest z adsorbentem siłami van der Waalsa. Znajomość mechanizmów adsorpcji ma ogromne znaczenie podczas projektowania adsorbentów i przemysłowych systemów wykorzystujących zjawisko adsorpcji¹). Adsorpcja jest procesem o szerokim zastosowaniu, szczególnie w przemyśle chemicznym. W procesach rafineryjnych i petrochemicznych oczyszczanie z wykorzystaniem adsorpcji stosuje się szczególnie w przypadku dostosowania produktów do norm jakościowych lub przygotowania strumienia węglowodorów przed wprowadzeniem do procesu katalitycznego, w którym katalizator jest wysoko wrażliwy na konkretne zanieczyszczenie^{2, 3)}.

Eliminacja związków chemicznych stanowiących zanieczyszczenia, takich jak związki siarki, związki azotu i metale, oraz wpływających negatywnie na prowadzone reakcje jest istotna w wielu procesach przemysłowych. Przykładami procesów, w których niezbędne jest usuwanie zanieczyszczeń są hydrokraking i hydrorafinacja benzyn oraz olejów napędowych. Pomimo prowadzenia procesu w warunkach wysokich temperatur i ciśnień, a także obecności katalizatora, co znacząco przyczynia się do eliminacji związków siarki, azotu i metali z frakcji węglowodorowych, bardzo trudno jest ograniczyć stężenie tych zanieczyszczeń do wartości mniejszych niż wartości rzędu ppm. W takich przypadkach w celu dalszego oczyszczenia stosuje się wychwyt zanieczyszczeń z wykorzystaniem zjawiska adsorpcji^{4, 5)}.

Jednym z niepożądanych zanieczyszczeń w strumieniu reagentów jest N-formylomorfolina (NFM), która stosowana jest często jako selektywny rozpuszczalnik w procesie destylacji ekstrakcyjnej do rozdziału węglowodorów aromatycznych od niearomatycznych lub do absorpcji kwaśnych gazów, takich jak CO₂ i H₂S. Procesy odzysku NFM nie zapewniają całkowitego wychwytu NFM, co powoduje, że związek ten jest obecny w śladowych ilościach w strumieniu wydzielonych już węglowodorów aromatycznych, takich jak benzen i toluen. W przypadku ich dalszego zastosowania zachodzi konieczność usunięcia NFM⁶⁻⁸⁾. Ze względu na fakt, że dostępna literatura poruszająca tematykę adsorpcji NFM jest mocno ograniczona, pracę poświęcono zbadaniu procesu adsorpcji NFM na materiałach weglowych i wybranych tlenkach metali, zweryfikowaniu roli właściwości kwasowo-zasadowych nośników oraz podjęciu próby opracowania złóż regenerowalnych, w celu opracowania nowych sorbentów do wychwytu NFM o bardziej korzystnych właściwościach niż stosowane obecnie.

Część doświadczalna

Surowce

Do przygotowania roztworów do badań adsorpcji NFM ze strumienia węglowodorów aromatycznych wykorzystywano roztwór NFM w mieszaninie 45:55% mas. benzenu i toluenu. Do sporządzenia roztworu wykorzystano benzen o czystości 99,99% mas. i toluen o czystości 99,70% mas., pochodzące z instalacji destylacji ekstrakcyjnej, oraz NFM o czystości 99,50% mas. firmy BASF.

Jako adsorbenty stosowano tlenek glinu(III), tlenek krzemu(IV), tlenek cyrkonu(IV) oraz adsorbenty węglowe w postaci dostępnych komercyjnie peletów o różnej porowatości. Do badań zastosowano pelety z tlenku glinu(III) (numery katalogowe SA6273, SA6275, SA6276, SA52124, SA62135 i SA61227), z tlenku krzemu(IV) (SS 61138) i tlenku cyrkonu(IV) (SZ 31107 i SZ 31163). Stosowane pelety charakteryzowały się średnicami rzędu 3 mm oraz długością (dla adsorbentów ekstrudowanych) do 1 cm. Wszystkie adsorbenty tlenkowe były produkcji firmy Saint Gobain. Zastosowane do badań adsorbenty węglowe to ekstrudowany adsorbent węglowy SR-C4060 wytwarzany z różnych gatunków węgla firmy Xiamen All Carbon Corporation oraz materiał Cocarb przygotowany z łupin orzecha kokosowego, produkcji firmy Cocarb Solution. Rozmiary ziaren adsorbentów weglowych mieściły się w zakresie 4-8 mm, a grubość płatków węgla Cocarb wynosiła 1-2 mm. Wielkości powierzchni właściwych i gęstości nasypowe stosowanych w badaniach peletów surowych przedstawiono w tabeli 1.

Do modyfikacji powierzchni adsorbentów wykorzystano wodny roztwór poli(kwasu akrylowego) o stężeniu 35% mas. i średniej masie cząsteczkowej wynoszącej 100 000 g/mol (PAA) i perfluorowaną żywicę jonowymienną (Nafion) o stężeniu 5% mas. w roztworze niższych alkoholi alifatycznych i 15–20% mas. wody firmy Ion Power. Do regulacji odczynu pH środowiska, w jakim aktywowano adsorbenty stosowano 10-proc. roztwór HCl oraz 0,1 mol/L roztwór sporządzony ze stałego wodorotlenku sodu firmy Chempur. Do regeneracji adsorbentów stosowano 10-proc. roztwór HCl.

Metodyka badań

Badania właściwości adsorpcyjnych prowadzono w temperaturze pokojowej (22°C) z zastosowaniem odpowiednio odważonej ilości adsorbentu oraz 50 mL roztworu zawierającego ściśle określone stężenie NFM w benzenie i toluenie. Próbkę adsorbentu zalewano roztworem zawierającym NFM na określony czas, albo 1 h, albo 24 h, w zależności od rodzaju prowadzonego badania. Po upływie tego czasu roztwór zlewano i oznaczano w nim stężenie azotu całkowitego, a adsorbent ponownie zalewano świeżym roztworem NFM. Uzyskane wyniki każdorazowo przeliczano na ilość zaadsorbowanego azotu całkowitego na 1 g adsorbentu (mg N/g). Przygotowanie materiałów sorpcyjnych do badań poprzedzało suszenie w suszarce w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temp. 80°C.

W związku z tym, że do badań adsorpcji stosowano roztwory modelowe przygotowane z czystych składników, a jedynym związkiem chemicznym w badanych roztworach zawierającym azot w strukturze jest NFM, stężenie azotu niezaadsorbowanego (pozostałego w roztworze) wyznaczano, stosując standardową metodę badania azotu śladowego w ciekłych węglowodorach za pomocą spalania oksydacyjnego i detekcji chemiluminescencyjnej wg normy⁹). Oznaczanie ilości azotu całkowitego w próbkach przeprowadzono za pomocą aparatu Xplorer NS firmy Trace Elemental Instruments. Ilość azotu zaadsorbowanego wyznaczano z różnicy ilości azotu przed i po procesie adsorpcji.

Zbadano także możliwość regeneracji wytworzonych adsorbentów. Metoda regeneracji polegała na zalaniu adsorbentu po zaadsorbowaniu NFM 10-proc. roztworem HCl i pozostawieniu na 1 h. Następnie kwas zlewano i adsorbent zalewano świeżą jego porcją na kolejną godzinę. Po upływie tego czasu kwas wymieniano ponownie na świeży. Po upływie ok. 22 h adsorbent przepłukiwano kilkoma porcjami wody destylowanej i poddawano suszeniu w temp. 80°C przez 24 h. Tak zregenerowany adsorbent poddawano ponownie badaniom właściwości adsorpcyjnych.

W badaniach SEM stosowano skaningowy mikroskop elektronowy (FIB/SEM) Crossbeam 550 (ZEISS) z katodą o emisji polowej FE-SEM oraz działem jonowym Ga⁺. Maksymalna rozdzielczość przestrzenna mikroskopu w trybie SEM wynosi 0,9 nm.

Stosowane stężenie NFM w roztworach wyjściowych mieściło się w zakresie 100–300 ppm. W badaniach przesiewowych, w których dokonywano wstępnego porównania adsorbentów stężenie roztworu było identyczne. Do badań regeneracji stężenie było dobierane tak, by zapewnić cał-



Fig. 1. NFM adsorption capacity of low surface area carbon and oxide adsorbents, expressed as nitrogen per 1 g of adsorbent, for an adsorption time of 1 h, as a function of the volume of solution containing a specific concentration of NFM (\star – SR-C4060, \blacklozenge – Cocarb, \star – SZ31163, \bullet – SZ31107, + – SA52124)

Rys. 1. Pojemność adsorpcyjna adsorbentów węglowych i tlenkowych o małym rozwinięciu powierzchnidlaNFM, wprzeliczeniu na azotna 1 gadsorbentu, dla czasu adsorpcji wynoszącego 1 h, w funkcji objętości roztworu zawierającego określone stężenie NFM (≯– SR-C4060, ♦– Cocarb, × – SZ31163, ● – SZ31107, + – SA52124)

kowite wysycenie złoża, a jednocześnie zakres stężenia azotu całkowitego w roztworze po adsorpcji mieścił się w zakresie pomiarowym normy⁹.

Przygotowanie adsorbentów

Badania właściwości adsorpcyjnych prowadzono dla wszystkich wymienionych wcześniej adsorbentów bez modyfikacji ich powierzchni oraz po modyfikacji za pomocą roztworu PAA o stężeniach 0,1 mol/L oraz 1,0 mmol/L. Modyfikację prowadzono w temperaturze pokojowej (22°C) poprzez zanurzenie adsorbentów w roztworze na 24 h. Po upływie tego czasu adsorbenty były przemywane 3 porcjami wody destylowanej i suszone w temp. 60°C przez kolejne 24 h. W przypadku adsorbentu SA6275 (dla każdego ze stężeń roztworu PAA) przed wprowadzeniem go do roztworu roztwór doprowadzano do pH = 4 lub 7 z wykorzystaniem 0,1 mol/L roztworu NaOH.

Dla adsorbentów SA6275 oraz SS61138 przeprowadzono również modyfikację za pomocą Nafionu z roztworów o stężeniu 0,1, 1 i 5% w alkoholu izopropylowym. W przypadku aktywacji roztworem Nafionu najpierw ustalono eksperymentalnie objętość roztworu, jaką dany adsorbent jest w stanie wchłonąć tak, aby żadna wolna ciecz nie pozostała w naczyniu, w którym odbywa się aktywacja. Następnie dla określonej ilości adsorbentu przygotowano odpowiednie stężenie roztworu o objętości, którą adsorbent jest w stanie wchłonąć. Tak przygotowanym roztworem zalewano odważoną ilości adsorbentu i pozostawiano na ok. 30 min. Po upływie tego czasu adsorbent wkładano do suszarki na ok. 8 h, aby całkowicie odparować alkohol izopropylowy.

Stosowane do badań adsorbenty węglowe aktywowano przez oddziaływanie na ich powierzchnie wrzącym stężonym kwasem azotowym(V) przez 3 h pod chłodnicą

> zwrotną. Przygotowane w ten sposób adsorbenty węglowe zostały przemyte kilkoma porcjami wody destylowanej i pozostawione na 1 dobę. Po upływie tego czasu węgle były suszone w temp. 80°C przez 24 h. Modyfikacja powierzchni adsorbentów miała na celu zmianę właściwości kwasowych powierzchni w kontrolowany sposób (wytworzenie na powierzchni kwaśnych grup funkcyjnych), gdyż uważa się, że w przypadku adsorpcji NFM dominuje chemisorpcja i właściwości kwasowe powierzchni mają znaczący wpływ na właściwości adsorpcyjne¹⁰.

Wyniki badań

Porównanie ilości zaadsorbowanego NFM w funkcji objętości roztworu zawierającego NFM dla materiałów o małym rozwinięciu powierzchni (< 130 m²/g) przedstawiono na rys. 1. Najmniejsze wartości pojemności adsorpcyjnej NFM wykazały adsorbenty



węglowe SR-C4060 i Cocarb, które zaadsorbowały maksymalnie odpowiednio 1,46 i 1,37 mg N/g, jak również tlenek glinu(III) SA52124, w przypadku którego stwierdzono adsorpcję 1,29 mg N/g. Mała pojemność adsorpcyjna w przypadku adsorbentów węglowych występowała niezależnie od rodzaju surowca, z jakiego je przygotowano. Jednocześnie można stwierdzić, że adsorbenty węglowe wykazywały zbliżoną ilość zaadsorbowanego azotu w każdym kolejnym powtórzeniu procesu adsorpcji (rys. 1).



Fig. 2. NFM adsorption capacity of high surface area oxide adsorbents, expressed as nitrogen per 1 g of adsorbent, for an adsorption time of 1 h, as a function of the volume of solution containing a specific concentration of NFM (* - SA6273, ◆ - SA61227, × - SA6275, ● - SA6276, + - SA62135, ▲ - SS61138)

Rys. 2. Pojemność adsorpcyjna adsorbentów tlenkowych o wysokim rozwinięciu powierzchni, dla NFM w przeliczeniu na azot na 1 g adsorbentu, dla czasu adsorpcji wynoszącego 1 h, w funkcji objętości roztworu zawierającego określone stężenie NFM (★ – SA6273, ◆ – SA61227, ★ – SA6275, ● – SA6276, + – SA62135, ▲ – SS61138)





Dopiero pomiary dla ostatnich powtórzeń procesu adsorpcji (dla objętości 200 i 250 mL roztworu zawierającego NFM) wykazały stopniowe wysycanie, w odróżnieniu od próbki SZ31163, dla której w 1. powtórzeniu procesu adsorpcji adsorbowało się ponad 60% ilości całkowitej azotu i wysycenie można było zaobserwować już po 2 powtórzeniach procesu adsorpcji (rys. 1).

Mała pojemność adsorpcyjna tlenku glinu(III) SA52124 wynikała m.in. ze słabo rozwiniętej powierzchni właściwej,

wynoszącej zaledwie 5 m²/g. Nieco większą pojemnością adsorpcyjną, wynoszącą 1,64 mg N/g, odznaczał się adsorbent SZ31163. Adsorbent SZ31107 wykazał pojemność adsorpcyjną na poziomie 3,33 mg N/g, najwyższą w tym zestawie badanych materiałów.

Adsorbenty na bazie tlenku glinu(III), charakteryzujące się wiekszymi powierzchniami właściwymi ($\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$), wykazywały znacznie większą pojemność adsorpcyjną, co przedstawiono na rys. 2. Najwięcej NFM zaadsorbował adsorbent SA6275 o największej powierzchni właściwej spośród badanych tlenków glinu(III), co w przeliczeniu na azot całkowity wyniosło 6,34 mg N/g. Równie dobrym wynikiem pojemności adsorpcyjnej dla azotu całkowitego, wynoszącym 6,20 mg N/g, charakteryzował się tlenek krzemu(IV) SS61138. Należy zaznaczyć, że w przypadku adsorbentów przedstawionych na rys. 2 pojemność adsorpcyjna nie jest pojemnością równowagową. Eksperymentu nie prowadzono jednak dłużej z uwagi na fakt, że w układzie przemysłowym czas reakcji jest mocno ograniczony.

Ze względu na zróżnicowaną wielkość powierzchni badanych próbek niezbędne było oszacowanie, jak rozwinięcie powierzchni wpływa na pojemność adsorpcyjną. Zależność ilości zaadsorbowanego NFM od powierzchni właściwej badanych adsorbentów w podziale na materiały przedstawiono na rys. 3. Ilość zaadsorbowanego azotu przez tlenki glinu(III) skalowała się liniowo z powierzchnią aktywną, co było wynikiem spodziewanym. Ciekawą obserwacją jest fakt, że w przypadku tlenku glinu(III) i tlenku krzemu(IV) o podobnej powierzchni właściwej (250 m²/g) pojemność adsorpcyjna NFM nie zależała od materiału, a od rozwinięcia powierzchni, co może świadczyć, że silniej kwasowy tlenek krzemu(IV) nie jest lepszym adsorbentem NFM. Finalne potwierdzenie tej tezy wymagałoby

Table 1. Specific surface area and bulk density of raw adsorbents used in the tests

Tabela 1. Powierzchnia właściwa i gęstość nasypowa adsorbentów surowych stosowanych w badaniach

Adsorbent	Powierzchnia właściwa, m²/g	Gęstość nasypowa, kg/m ³
SA52124	5	1040
SZ31163	55	1280
Cocarb	79*	500*
SZ31107	95	1200
SR-C4060	126*	455*
SA6273	200	640
SA62135	215	650
SA61227	225	525
SA6276	250	450
SS61138	250	350
SA6275	260	545

Dane katalogowe producenta. Wartości oznaczone "*" wyznaczono eksperymentalnie (powierzchnię właściwą wyznaczono metodą BET)

jednak większej liczby eksperymentów z zastosowaniem tlenku krzemu(IV) jako adsorbentu.

Aby wyeliminować efekt rozwinięcia powierzchni, na rys. 4 przedstawiono pojemność adsorpcyjną NFM w przeliczeniu na azot całkowity na 1 m² powierzchni każdego z adsorbentów. Adsorbenty zamieszczone na rys. 4 uszeregowano wg rosnącej powierzchni właściwej. Jak można zauważyć, adsorbenty na bazie tlenku glinu(III),



Fig. 4. NFM adsorption capacity, expressed as total nitrogen per 1 m² of adsorbent surface, for a total adsorption time of 5 h; due to the high value, significantly different from the others, the result for SA52124 (0.231 mg/m²) was not presented in the figure (\blacklozenge – aluminium(III) oxides, x – cerium(IV) oxides, \blacklozenge – carbon adsorbents, + – silicon(IV) oxide)

Rys. 4. Pojemność adsorpcyjna dla NFM, wyrażona jako całkowita ilość azotu przypadająca na 1 m² powierzchni adsorbentu, dla łącznego czasu adsorpcji 5 h; z uwagi na wysoką wartość, znacznie odbiegającą od pozostałych, wynik dla SA52124 (0,231 mg/m²) nie został przedstawiony na rysunku (\blacklozenge – tlenki glinu(III), x – tlenki ceru(IV), \blacklozenge – adsorbenty węglowe, + – tlenek krzemu(IV))

Table 2. NFM adsorption capacity of Cocarb and SR-C4060 carbon adsorbents, expressed as mg of nitrogen per g of adsorbent, before and after modifications, for an adsorption time of 24 h

Tabela	2.	Pojemność	adsorpcyjna	adsorbentów	węglowych	Cocarb
SRC40	60 d	lla NFM, prze	d i po modyfik	acjach, dla czas	su adsorpcji 2	.4 h

Modyfikator	Pojemność adsorpcyjna dla NFM, w przelicze- niu na azot, mg N/g		
Wodynkator	Cocarb	SR-C4060	
Bez modyfikatora	0,34	0,34	
PAA 0,1 mmol/L	0,77	0,76	
PAA 1,0 mmol/L	1,21	0,76	
HNO _{3(stęż.)}	3,36	4,19	

czyli od SA6273 do SA6275, pomimo różnic w rozwinięciu powierzchni wykazywały podobną pojemność adsorpcyjną NFM na jednostkę powierzchni. Warto zauważyć, że także tlenek krzemu(IV), SS61138, wykazywał zbliżoną pojemność adsorpcyjną na 1 m² adsorbentu jak badane tlenki glinu(III). Nieco większe wartości pojemności adsorpcyjnej uzyskano dla tlenków cyrkonu(III). Największą pojemność adsorpcyjną, wynoszącą 0,231 mg/m², uzyskano dla SA52124. Wartość ta zdecydowanie odbiegała od pojemności uzyskanych dla pozostałych materiałów. Efekt ten mógł być spowodowany różnicą w budowie tego materiału, gdyż SA52124 jest tlenkiem glinu(III) w fazie alfa, podczas gdy pozostałe stosowane tlenki glinu(III) stanowią materiał w fazie gamma; dodatkowo materiał ten wyróżnia się

> małym rozwinięciem powierzchni, co ze względu na efekty brzegowe mogło sztucznie zawyżać wartość znormalizowaną na powierzchnię pojemności adsorpcyjnej. Najmniejsze wartości pojemności adsorpcyjnej NFM uzyskano dla adsorbentów węglowych Cocarb i SR-C4060.

Aktywacja z wykorzystaniem PAA i Nafionu

Do dalszych badań pojemności adsorpcyjnej po aktywacji i regeneracji wybrano adsorbenty tlenkowe SA6275 i SS61138, wykazujące największe pojemności adsorpcyjne w czasie badania adsorpcji, oraz adsorbenty węglowe Cocarb i SR-C4060 z poznawczego punktu widzenia (jako materiał odniesienia). Uzyskane wyniki pojemności adsorpcyjnej dla wymienionych adsorbentów przeprowadzono w czasie umożliwiającym osiągnięcie stanu bliskiego stanowi równowagi, czyli 24 h.

W celu zwiększenia pojemności adsorpcyjnej i umożliwienia regeneracji złoża zmodyfikowano wybrane materiały z wykorzystaniem kwasu azotowego(V) (tylko adsorbenty oparte na węglu) lub PAA, lub Nafionu. Modyfikacja taka powinna zwiększyć kwasowość powierzchni, ze względu na utlenienie powierzchni węgla kwasem azotowym(V) i wytworzenie na jego



powierzchni kwaśnych grup funkcyjnych lub osadzenie cienkiej warstwy polimeru (PAA, Nafion), zawierającego w swojej strukturze kwaśne grupy funkcyjne, co ze względu na postulowany mechanizm chemisorpcji NFM może mieć wpływ na pojemność adsorpcyjną. W przypadku modyfikacji z wykorzystaniem PAA lub Nafionu powinna być także możliwa regeneracja złoża, np. poprzez wymywanie zaadsorbowanego NFM silnym kwasem. Modyfikację z wykorzystaniem PAA lub Nafionu prowadzono w taki sposób, aby ograniczyć zmniejszenie powierzchni aktywnej ze względu na obecność polimeru (PAA lub Nafionu). Pojemność adsorpcyjna NFM adsorbentów modyfikowanych PAA została przedstawiona w tabeli 2. Porównawczo, w tabeli 2 zaprezentowano również uzyskane wartości pojemności sorpcyjnej względem NFM dla adsorbentów niemodyfikowanych. Jak wspomniano, niezmodyfikowane adsorbenty Cocarb i SR-C4060 wykazywały bardzo zbliżoną pojemność sorpcyjną, mierzoną jako ilość zaadsorbowanego azotu, wynoszącą 0,34 mg N/g. Aktywacja za pomocą roztworu PAA o stężeniu 0,1 mmol/L spowodowała ponad 2-krotne zwiększenie ilości zaadsorbowanego azotu na każdym z badanych adsorbentów weglowych, do wartości odpowiednio 0,77 oraz 0,76 mg/g. Zastosowanie roztworu PAA o stężeniu 1,0 mmol/L spowodowało dalszy wzrost pojemności adsorpcyjnej w przypadku adsorbentu Cocarb, do wartości 1,21 mg N/g, natomiast ilość zaadsorbowanego azotu dla SR-C4060 minimalnie spadła do 0,76 mg N/g, czyli poniżej poziomu dla tego samego adsorbentu aktywowanego roztworem PAA o mniejszym stężeniu. Działanie stężonego HNO, również spowodowało zauważalny wzrost pojemności adsorpcyjnej badanych materiałów. Zmodyfikowany z wykorzystaniem HNO, adsorbent Cocarb zaadsorbował 3,36 mg N/g, co dało wynik niemal 10-krotnie wyższy w porównaniu z niezmodyfikowanym adsorbentem Cocarb. Adsorbent SR-C4060 po aktywacji HNO, zaadsorbował 4,19 mg N/g, co stanowiło ponad 12-krotność ilości zaadsorbowanej przez ten adsorbent przed aktywacją HNO₂.

Podsumowując, w przypadku adsorbentów opartych na węglu największą pojemność adsorpcyjną uzyskano po modyfikacji adsorbentów za pomocą HNO₃. Pojemność adsorpcyjna badanych materiałów w tym przypadku wzrosła przynajmniej 10-krotnie. Modyfikacja z wykorzystaniem PAA zwiększyła pojemność adsorpcyjną kilkakrotnie, i choć pojemność adsorpcyjna materiałów zmodyfikowanych PAA nie jest tak duża jak materiałów uzyskanych po modyfikacji HNO₃, to w przypadku modyfikacji PAA potencjalnie możliwa jest także regeneracja złoża, co będzie przedmiotem dalszych badań. Z uwagi na wymagające warunki aktywacji materiałów węglowych za pomocą HNO₃ (wrzący i stężony kwas), nie kontynuowano badań dla tych adsorbentów. W praktyce przemysłowej taka aktywacja byłaby trudna i kosztowna do zrealizowania, co wyklucza taki adsorbent jako potencjalny zamiennik obecnie stosowanych materiałów. Dodatkowo modyfikacja Table 3. NFM adsorption capacity of SA6275, expressed as mg of nitrogen per 1 g of adsorbent, before and after modifications, for an adsorption time of 24 h

Tabela 3. Pojemność adsorpcyjna SA6275 dla NFM, wyrażona jako mg azotu na gram adsorbentu, przed i po modyfikacjach, dla czasu adsorpcji 24 h

Modyfikator	Pojemność adsorpcyjna SA6275 dla NFM, w przeliczeniu na azot, mg N/g
Bez modyfikatora	3,75
PAA 0,1 mmol/L, $pH = 4$	4,42
PAA 0,1 mmol/L, pH = 7	4,71
PAA 1,0 mmol/L, $pH = 4$	3,79
PAA 1,0 mmol/L, pH = 7	3,37
Nafion 0,1%	0,76
Nafion 1,0%	1,64
Nafion 5,0%	1,63

kwasem azotowym(V) w negatywny sposób wpływa na właściwości mechaniczne badanych złóż.

Badano także wpływ na pojemność adsorpcyjną modyfikacji PAA lub Nafionem adsorbentu opartego na tlenku glinu(III) (SA6275). Dodatkowo modyfikację PAA prowadzono dla pH = 4 lub 7. Uzyskane wartości pojemności adsorpcyjnej NFM dla adsorbentów przed i po modyfikacji roztworami PAA lub Nafionu zostały zestawione w tabeli 3. Pojemność adsorpcyjna niezmodyfikowanego adsorbentu SA6275 wyniosła 3,75 mg N/g. Była to wartość kilkakrotnie większa od wyników osiąganych przez próbki węgla Cocarb i SR-C4060 bez modyfikatora oraz po modyfikacji roztworami PAA, jak również dla adsorbentu Cocarb aktywowanego stężonym HNO₃. Jedynie SR-C4060 aktywowany stężonym HNO₃ zaadsorbował o 0,44 mg N/g więcej niż niemodyfikowany SA6275 (odpowiednio 4,19 i 3,75 mg N/g).

Jak wykazano w badaniach, łańcuchy polimeru PAA przyjmują różne konformacje w zależności od pH środowiska. Mogą przyjmować formę zwiniętą lub wyprostowaną, co może wpływać na ich adsorpcję w porach adsorbentu¹¹). Dodatkowo konformacja łańcuchów polimerowych może wpływać na rozwinięcie powierzchni samego polimeru. W związku z tym modyfikację adsorbentu SA6275 za pomocą roztworów PAA prowadzono dla różnych wartości pH, z uwagi na możliwość przyjmowania przez cząsteczki PAA różnych konformacji w różnych środowiskach. Modyfikacja adsorbentu SA6275 za pomocą roztworu PAA o stężeniu 0.1 mmol/L przy pH = 4 i 7 spowodowała zwiększeniepojemności adsorpcyjnej w każdym z przypadków, czyli do wartości odpowiednio 4,42 i 4,71 mg N/g. Modyfikacja tego samego adsorbentu roztworem PAA o stężeniu 1,0 mmol/L przy pH = 4 spowodowała pomijalne zwiększenie pojemności adsorpcyjnej (w porównaniu z niemodyfikowanym adsorbentem), a w przypadku modyfikacji przy pH = 7 wpłynęła na zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej w porównaniu z niemodyfikowanym SA6275. Modyfikacja adsorbentu SA6275 roztworami Nafionu o różnych stężeniach w każdym z przypadków wpłynęła na zmniejszenie Table 4. NFM adsorption capacity of SS61138, expressed as mg of nitrogen per g of adsorbent, before and after modifications, for an adsorption time of 24 h

Tabela 4. Pojemność adsorpcyjna SS61138 dla NFM, przed i po modyfikacjach, dla czasu adsorpcji 24 h

Modyfikator	Pojemność adsorpcyjna SS61138 dla NFM, w przeliczeniu na azot, mg N/g
Bez modyfikatora	4,61
PAA 0,1 mmol/L	5,36
PAA 1,0 mmol/L	4,68
Nafion 0,1%	3,35
Nafion 1,0%	2,47
Nafion 5,0%	2,86
Nafion 0,1% + 2-propanol	4,23
Nafion 1,0% + 2-propanol	4,53
Nafion 0,1% + metanol	3,90
Nafion 1,0% + metanol	4,13

pojemności adsorpcyjnej w porównaniu z adsorbentem bez modyfikatora. Zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej po modyfikacji PAA o stężeniu 1,0 mmol/L i po modyfikacji roztworami Nafionu najprawdopodobniej było skutkiem zmniejszenia powierzchni aktywnej.

Zbadano także możliwość zastosowania jako adsorbentu tlenku krzemu(IV) (SS61138), zarówno niemodyfikowanego, jak i zmodyfikowanego PAA lub Nafionem. W tabeli 4 zestawiono pojemności adsorpcyjne adsorpcji NFM na adsorbencie SS61138. Stwierdzono, że materiał ten wykazał największą pojemność adsorpcyjną spośród wszystkich przebadanych niezmodyfikowanych materiałów sorpcyjnych. Aktywacja za pomocą roztworu PAA o stężeniu 0,1 mmol/L spowodowała zwiększenie pojemności adsorpcyjnej z 4,61 do 5,36 mg N/g. Zastosowanie roztworu PAA o stężeniu 1,0 mmol/L spowodowało tylko nieznaczne zwiększenie pojemności adsorpcyjnej (o 0,07 mg N/g) w porównaniu z niezmodyfikowanym adsorbentem.



Fig. 5. SEM image of adsorbent SS61138 modified with 5% Nafion solution Rys. 5. Obraz SEM adsorbentu SS61138 modyfikowanego roztworem Nafionu o stężeniu 5%

Podobnie jak w przypadku adsorbentu SA6275 modyfikacja materiału SS61138 roztworami Nafionu w każdym z przypadków wpłynęła na zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej w porównaniu z niemodyfikowanym adsorbentem. Bazując na badaniach dostępnych w literaturze, adsorpcję NFM przeprowadzono również na adsorbencie SS61138 modyfikowanym roztworem Nafionu o stężeniach 0,1 i 1,0%, który po impregnacji został poddany działaniu 2-propanolu oraz metanolu¹²). Działanie to miało na celu wypłukanie niezwiązanego bezpośrednio z powierzchnią Nafionu, który powodowałby jedynie zmniejszenie powierzchni właściwej adsorbentu. Nie wykonywano tej próby dla adsorbentu impregnowanego roztworem Nafionu o stężeniu 5% z uwagi na fakt, że dla takiego stężenia Nafionu w roztworze obserwowane było całkowite pokrycie powierzchni polimerem, co w rezultacie sprawiało, że wielkość powierzchni właściwej znacznie się zmniejszyła. Efekt ten obserwowano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 5).

Płukanie metanolem/2-propanolem modyfikowanego Nafionem tlenku krzemu(IV) (SS61138), mające na celu usunięcie niezwiązanego Nafionu, powodowało istotne zwiększenie ilości adsorbowanego azotu w porównaniu z próbkami niepłukanymi, choć w zasadzie żadna z próbek po modyfikacjach i odpłukaniu Nafionu nie wykazała zwiększenia pojemności adsorpcyjnej w porównaniu z próbką niemodyfikowaną (tabela 4). Zwiększenie pojemności adsorpcyjnej próbek odpłukanych względem próbek nieodpłukanych było większe w przypadku wykorzystania do odpłukiwania 2-propanolu. Efekt ten mógł wynikać np. z faktu, że metanol jest bardziej polarny, co ograniczało w większym stopniu jego zdolność do penetracji warstwy polimeru, ale aspekt ten wymaga potwierdzenia eksperymentalnego.

Regeneracja adsorbentów

Adsorbenty SA6275, SS61138, SR-C4060 i Cocarb przed i po modyfikacji poddano 2-krotnie procesowi regeneracji i ponownej adsorpcji NFM. Na rys. 6 przedstawiono wartości pojemności adsorpcyjnej NFM dla adsorbentu SA6275 niemodyfikowanego i po modyfikacji roztworem PAA w pH = 4 lub 7, zarówno nieużywanego, jak i po 1 lub 2 procesach regeneracji z wykorzystaniem roztworu HCl. Wyniki wyrażono w mg zaadsorbowanego azotu całkowitego na 1 g adsorbentu. Największą wartość pojemności adsorpcyjnej i największy jej wzrost uzyskano dla adsorbentu SA6275 modyfikowanego roztworem PAA o stężeniu 0,1 mmol/L w środowisku o pH = 7. Należy zauważyć, że na rys. 6 przedstawiono wyniki obrazujące pojemność adsorpcyjną obserwowaną w danym powtórzeniu procesu adsorpcji/regeneracji, a nie wartość skumulowaną. Wyniki te wskazują, że w każdym z przypadków regeneracja wpływała na zwiększenie ilości ponownie adsorbowanego NFM.

Obserwowano także zwiększenie pojemności adsorpcyjnej po regeneracji w przypadku niemodyfikowanego SA6275, co mogło wynikać z oddziaływania roztworu





Fig. 6. NFM adsorption capacity of modified and unmodified SA6275 (alumina(III)), expressed as nitrogen per 1 g of adsorbent, as a function of the 10% HCl regeneration number, for an adsorption time of 24 h (Δ - SA6275, * - SA6275 + PAA 1.0 mmol/L, pH = 4, \blacksquare - SA6275 + PAA 0.1 mmol/L, pH = 7, \bigcirc - SA6275 + PAA 0.1 mmol/L, pH = 4, \bullet - SS61138 + PAA 1.0 mmol/L pH = 7)

Rys. 6. Pojemność adsorpcyjna modyfikowanego i niemodyfikowanego SA6275 (tlenek glinu(III)) dla NFM, wyrażona jako mg azotu na g adsorbentu, w funkcji liczby regeneracji za pomocą 10-proc. HCl, dla czasu adsorpcji 24 h (Δ – SA6275, * – SA6275 + PAA 1,0 mmol/L, pH = 4, \blacksquare – SA6275 + PAA 0,1 mmol/L, pH = 7, \bigcirc – SA6275 + PAA 0,1 mmol/L, pH = 4, \blacksquare – SS61138 + PAA 1,0 mmol/L pH = 7)



Fig. 7. NFM adsorption capacity of modified and unmodified SS61138 for fresh adsorbent and adsorbent after 2 regenerations with 10% HCl, for 24 h adsorption (■ – SS61138, ● – SS61138 + PAA 0.1 mmol/L, ▲ – SS61138 + PAA 1.0 mmol/L)

Rys. 7. Pojemność adsorpcyjna modyfikowanego i niemodyfikowanego SS61138 dla NFM, dla adsorbentu świeżego oraz po 2 regeneracjach za pomocą 10-proc. HCl, dla czasu adsorpcji 24 h (■ – SS61138, • – SS61138 + PAA 0,1 mmol/L, ▲ – SS61138 + PAA 1,0 mmol/L)

HCl na powierzchnię tego adsorbentu. Tlenek glinu(III) ulega rozpuszczeniu w stężonym HCl, w związku z czym jego roztwór wodny o stężeniu 10% wraz z czasem oddziaływania mógł powodować efekt trawienia powierzchni. Wpływało to na zwiększenie powierzchni właściwej, co tłumaczy pewne zwiększenie pojemności adsorpcyjnej dla sorbentu niemodyfikowanego.

W przypadku modyfikowanych adsorbentów SA6275 za pomocą 0,1 mmol/L roztworu PAA w środowisku o pH = 4 i 7 na zwiększenie adsorpcji mogło mieć wpływ przede wszystkim zwiększenie liczby dostępnych centrów kwasowych, których obecność wynikała z adsorpcji PAA na powierzchni SA6275, choć pewien wkład mógł wynikać ze zwiększenia powierzchni aktywnej, jak w przypadku niemodyfikowanego adsorbentu.

Pojemność adsorpcyjna NFM po 1. oraz 2. regeneracji adsorbentu SA6275 modyfikowanego 1 mmol/L roztworem PAA w środowisku o pH = 4 i 7 była bardzo zbliżona do adsorpcji NFM na niemodyfikowanym SA6275. Takie stężenie roztworu PAA zastosowane do modyfikacji powierzchniowej SA6275 mogło powodować pokrycie adsorbentu warstwą polimeru, zmniejszając tym samym wielkość powierzchni właściwej. Wpływało to na mniejszą pojemność adsorpcyjną NFM w porównaniu z SA6275 aktywowanym roztworami PAA o stężeniu 0,1 mmol/L.

Na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej po pierwszej i drugiej regeneracji mogły mieć wpływ dodatkowe 2 czynniki: wypłukiwanie części warstwy polimeru oraz jonizacja kwasowych grup funkcyjnych. W pierwszym przypadku wypłukiwanie niezwiązanych makrocząsteczek PAA mogło powodować odkrywanie części porów podkładu lub zwiększać porowatość spolimeryzowanej warstwy PAA, wpływając na pewne zwiększenie powierzchni właściwej. Z kolei działanie na adsorbent kwasem HCl mogło mieć wpływ na stan zjonizowania grup funkcyjnych obecnych na powierzchni adsorbentu, przez co reaktywność wobec cząstek adsorbatu mogła ulegać zmianie. W opisywanym przypadku działanie kwasem HCl mogło mieć wpływ na zwiększenie adsorpcji zasadowego NFM. Potwierdzenie tych tez wymaga jednak przeprowadzenia dalszych badań.

W przypadku adsorbentu opartego na tlenku krzemu(IV) obserwowano podobne zachowanie jak dla adsorbentu opartego na tlenku glinu(III). Otrzymane wartości pojemności adsorpcyjnej NFM przez niemodyfikowany i modyfikowany adsorbent SS61138, przedstawione na rys. 7, wskazują, że po każdej regeneracji zdolność do adsorpcji NFM na powierzchni adsorbentu SS61138 wzrastała.

W przypadku SS61138 materiał uzyskany po modyfikacji 0,1 mmol/L roztworem PAA po 2. regeneracji charakteryzował się największą pojemnością adsorpcyjną, wynoszącą 6,30 mg N/g. Tlenek krzemu(IV) jest materiałem, który nie reaguje z HCl. W przypadku niemodyfikowanego SS61138 zwiększenie pojemności adsorpcyjnej po każdej z regeneracji był praktycznie pomijalny i najprawdopodobniej związany z eliminacją zanieczyszczeń zgromadzonych na jego powierzchni.

Zwiększenie pojemności adsorpcyjnej przed i po regeneracji SS61138 modyfikowanego 0,1 mmol/L roztworem PAA, podobnie jak w przypadku adsorbentu SA6275, wyni-



Fig. 8. SEM images of the SS61138 adsorbent; a) after modification with 0.1 mmol/L PAA, b) after modification, NFM adsorption and regeneration, c) after modification, double NFM adsorption and double regeneration

Rys. 8. Obrazy SEM adsorbentu SS61138; a) po modyfikacji 0,1 mmol PAA, b) po modyfikacji, adsorpcji NFM i regeneracji, c) po modyfikacji, dwukrotnej adsorpcji NFM i dwukrotnej regeneracji



Fig. 9. SEM images of the SS61138 adsorbent; a) not modified, b) modified with 1 mmol/L PAA solution Rys. 9. Obrazy SEM adsorbentu SS61138; a) niemodyfikowanego, b) modyfikowanego roztworem PAA o stężeniu 1 mmol/L

szenie powierzchni właściwej, co potwierdzają zdjęcia mikroskopowe przedstawione na rys. 8.

Pojemność adsorpcyjna nieregenerowanego SS61138 pokrytego 1 mmol/L roztworem PAA była zauważalnie mniejsza niż wartości uzyskane dla adsorbentu niemodyfikowanego. Świadczy to o zmniejszeniu powierzchni aktywnej, wynikającym ze zbyt dużego stężenia roztworu zastosowanego do modyfikacji adsorbentu SS61138. Zdjęcia SEM adsorbentu

kało najprawdopodobniej z obecności kwasowych grup funkcyjnych –COOH. Wpływ na zwiększenie adsorpcji mogło mieć również wypłukiwanie związanych z adsorbentem cząsteczek PAA, co wpływało z kolei na zwiękprzed i po modyfikacji roztworem PAA o stężeniu 1 mmol/L przedstawiono na rys. 9.

Zwiększenie pojemności adsorpcyjnej dla każdej z próbek po 1. i 2. regeneracji mogło wynikać z wymywania



niezwiązanych z adsorbentem makrocząstek PAA, powodując ponowne odsłonięcie porów, a tym samym zwiększenie powierzchni właściwej, jak w przypadku próbki zmodyfikowanej 0,1 mmol/L roztworem PAA, co przedstawiono na rys. 10.

Modyfikacja adsorbentu węglowego SR-C4060 z wykorzystaniem 0,1 mmol/L roztworu PAA wpłynęła na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej NFM o ponad 10% w porównaniu z pojemnością adsorpcyjną adsorbentu bez modyfikacji. Modyfikacja tego adsorbentu z użyciem 1 mmol/L roztworu PAA w zasadzie nie zmieniła pojemności adsorpcyjnej wobec NFM. Zwiększenie pojem-

Fig. 10. NNFM adsorption capacity of modified and unmodified SR-C4060 adsorbent, as fresh adsorbent and after 2 regenerations with 10% HCl, for 24 h adsorption time (■ – SR-C4060, • – SR-C4060 + PAA 0.1 mmol/L, ▲ – SR-C4060 + PAA 1.0 mmol/L)

Rys. 10. Pojemność adsorpcyjna modyfikowanego i niemodyfikowanego adsorbentu SR-C4060 dla NFM, dla adsorbentu świeżego oraz po 2 regeneracjach za pomocą 10-proc. HCl, dla czasu adsorpcji 24 h (■– SR-C4060, • – SR-C4060 + PAA 0,1 mmol/L, ▲ – SR-C4060 + PAA 1,0 mmol/L)



Fig. 11. NFM adsorption capacity of modified and unmodified Cocarb adsorbent, as fresh adsorbent and after 2 regenerations with 10% HCl, for 24 h adsorption time (■ – Cocarb, • – Cocarb + PAA 0.1 mmol/L, ▲ – Cocarb + PAA 1.0 mmol/L)

Rys. 11. Pojemność adsorpcyjna modyfikowanego i niemodyfikowanego adsorbentu Cocarb dla NFM, dla adsorbentu świeżego oraz po 2 regeneracjach za pomocą 10-proc. HCl, dla czasu adsorpcji 24 h (■ – Cocarb, • – Cocarb + PAA 0,1 mmol/L, ▲ – Cocarb + PAA 1,0 mmol/L)

ności adsorpcyjnej po modyfikacji adsorbentu SR-C4060 wynikało prawdopodobnie z wprowadzenia dodatkowych kwasowych grup funkcyjnych –COOH. Po każdej z 2 przeprowadzonych regeneracji adsorbenty węglowe niemodyfikowane, jak i modyfikowane wykazywały adsorpcję większych ilości NFM. W przypadku niemodyfikowanego SR-C4060 działanie roztworem HCl o stężeniu 10% w trakcie regeneracji wpływało na zwiększenie liczby kwasowych grup funkcyjnych na jego powierzchni, co przekładało się na większą pojemność adsorpcyjną wobec zasadowego NFM¹³). Efekt zwiększenia pojemności adsorpcyjnej po regeneracji próbek modyfikowanych PAA, podobnie jak w przypadku wcześniej opisywanych adsorbentów aktywowanych roztworami PAA, można przypisać wypłukiwaniu niezwiązanych z adsorbentem cząsteczek PAA.

Wyniki badań adsorpcji NFM na adsorbencie węglowym Cocarb po modyfikacji za pomocą roztworu PAA o stężeniu 0,1 i 1 mmol/L przedstawiono na rys. 11. Pomimo podobieństwa materiałów Cocarb oraz SR-C4060 wyniki te świadczą, że większa pojemność adsorpcyjna wobec NFM dla materiału Cocarb występowała także w przypadku jego modyfikacji roztworem PAA o stężeniu 1 mmol/L, czyli odwrotnie niż dla adsorbentu węglowego SR-C4060. Niemodyfikowany i modyfikowany adsorbent Cocarb po każdorazowej regeneracji roztworem HCl wykazywał większą pojemność adsorpcyjną. Czynniki, które wpływały na ten stan rzeczy były prawdopodobnie tożsame z występującymi dla adsorbentu SR-C4060.

Dyskusja wyników

Przedstawione wyniki badań różnych adsorbentów sugerują, że spośród badanych materiałów to tlenki glinu(III) i tlenek krzemu(IV) adsorbowały największe ilości NFM. Największe wartości pojemności adsorpcyjnej wobec NFM w przeliczeniu na azot całkowity uzyskano dla adsorbentu SA6275 (faza gamma) oraz SS61138. Analizując jednak wyniki w ujęciu ilości zaadsorbowanego NFM w przeliczeniu na azot całkowity na 1 m² powierzchni adsorbentu, to tlenek glinu(III) SA52124 (faza alfa) wykazał największą pojemność adsorpcyjną. Adsorbenty węglowe wykazały małą zdolność adsorpcji NFM niezależnie od rodzaju surowca, z jakiego je przygotowano. Adsorpcja określonych substancji na węglu aktywnym jest uzależniona zarówno od właściwości adsorbentu, jak i właściwości adsorbatu. W przypadku węgla aktywnego do najważniejszych determinant wpływających na wielkość adsorpcji zalicza się m.in. strukturę (morfologię) powierzchni, powierzchnię właściwą i obecność grup funkcyjnych. W przypadku adsorbatu są to: polarność, polaryzowalność i obecność grup funkcyjnych. Jak można zauważyć w wynikach przeprowadzonych badań, ingerencja

we właściwości powierzchniowe adsorbentu węglowego powodowała zmiany pojemności adsorpcyjnej NFM. Podczas adsorpcji NFM na węglu niemodyfikowanym z roztworu składającego się z benzenu, toluenu i NFM, pojemność adsorpcyjna NFM (ilość wychwyconego NFM) była bardzo mała. Mogło to wynikać z przewagi oddziaływań π - π pomiędzy aromatyczną strukturą adsorbentu węglowego a aromatycznym benzenem i toluenem, jak również większą polaryzowalnością benzenu i toluenu niż NFM, co sprzyjało występowaniu oddziaływań dyspersyjnych (sił Londona) pomiędzy związkami aromatycznymi a powierzchnią adsorbentu węglowego. Modyfikacja adsorbentu węglowego za pomocą utleniającego kwasu azotowego(V) wpływała na znaczne zwiększenie pojemności adsorpcyjnej NFM. Działanie kwasu utleniającego wpływało na zwiększenie liczby kwasowych grup funkcyjnych oraz zwiększenie powierzchni właściwej¹⁴. W takim przypadku rósł udział oddziaływań dipol-dipol oraz wiązań wodorowych, co tłumaczy zwiększenie ilości wychwyconego NFM. Modyfikacja węgla aktywnego roztworami PAA również wpływała na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej NFM, głównie z uwagi na zwiększenie liczby kwasowych grup funkcyjnych -COOH na powierzchni adsorbentu.

Bazując na właściwościach powierzchniowych materiałów tlenkowych, można stwierdzić, że to wielkość powierzchni właściwej miała decydujący wpływ na ilość zaadsorbowanego NFM. Im większa powierzchnia właściwa, tym większa pojemność adsorpcyjna NFM, co sugeruje, że głównym mechanizmem adsorpcji na tlenku glinu(III) i tlenku krzemu(IV) była fizysorpcja, a nie chemisorpcja w miejscach kwasowych adsorbentu. Tlenki metali o dużym rozwinięciu powierzchni wykazywały zdecydowanie większą pojemność adsorpcyjną na jednostkę masy niż adsorbenty oparte na węglu aktywnym, a dodatkowo, niezależnie od zastosowanego tlenku, pojemność adsorpcyjna po znormalizowaniu na jednostkę powierzchni aktywnej była zbliżona. Jest to istotna, nowa konkluzja pozwalająca lepiej zrozumieć mechanizmy wychwytu NFM i którą można zastosować w praktyce przy projektowaniu nowych złóż do wychwytu NFM.

Adsorbatem stosowanym w badaniach był niearomatyczny związek węglowodorowy (NFM) o charakterze zasadowym zawierający heteroatom azotu. Zbadano więc rolę oddziaływań kwasowo-zasadowych na całkowitą pojemność adsorpcyjną. W celu zmodyfikowania właściwości kwasowych powierzchni osadzono na powierzchni badanych sorbentów polimery zawierające w swojej strukturze kwaśne grupy funkcyjne: PAA grupę -COOH i Nafion (perfluorowana żywica jonowymienna) z grupami sulfonowymi -SO₂H. Zastosowanie roztworu PAA o stężeniu 0,1 mmol/L w przypadku sorbentów tlenkowych każdorazowo wpłynęło na poprawę pojemności adsorpcyjnej wobec NFM w stosunku do adsorbentu niemodyfikowanego. Świadczy to o tym, że choć rozwinięcie powierzchni i procesy fizysorpcji są głównie odpowiedzialne za wychwyt NFM, to rola właściwości kwasowych jest niepomijalna.

Zwiększenie pojemności adsorpcyjnej NFM po modyfikacji roztworem PAA o stężeniu 0,1 mmol/L zaobserwowano również dla adsorbentu węglowego SR-C4060, a w przypadku adsorbentu weglowego Cocarb zwiększenie pojemności adsorpcyjnej zaobserwowano także dla materiałów zmodyfikowanych roztworem PAA o stężeniu 1 mmol/L. Impregnacja adsorbentów tlenkowych roztworami Nafionu o stężeniach 0,1, 1 i 5% wpłynęła negatywnie na adsorpcję NFM w stosunku do adsorbentu niemodyfikowanego, prawdopodobnie ze względu na zmniejszenie powierzchni aktywnej. Wypłukanie nadmiaru Nafionu zgromadzonego na powierzchni adsorbentu za pomocą 1-propanolu lub metanolu wpłynęło na poprawę pojemności adsorpcyjnej, jednak uzyskane wyniki były nadal gorsze niż te uzyskane dla sorbentów wyjściowych. Oczywiście w przypadku pokrywania materiałów porowatych (węglowych, tlenkowych) warstwą polimeru należało spodziewać się zmniejszenia powierzchni aktywnej ze względu na wypełnianie porów polimerem, więc obserwowane zmiany były wypadkową efektu zmniejszania powierzchni aktywnej i zwiększania liczby kwaśnych grup funkcyjnych.

Badania wykazały, że pH roztworu do modyfikacji powierzchni adsorbentu za pomocą cząsteczek polimerowych (w tym przypadku PAA) wpływało na zdolność adsorpcji modyfikowanego adsorbentu. Efekt ten był związany z punktem izoelektrycznym sorbentu¹¹). W zależności od pH środowiska, interakcja pomiędzy adsorbentem a modyfikatorem mogła zachodzić wg innego mechanizmu. Ponadto, w zależności od pH środowiska, cząsteczki polimeru mogą przybierać różne konformacje (zwinięta lub rozwinięta). Modyfikacja tlenku glinu(III) SS6275 roztworem PAA o stężeniu 0,1 mmol/L w pH = 7 wpłynęła na uzyskanie większej pojemności adsorpcyjnej niż w przypadku roztworu o pH = 4. Na ten efekt mogła mieć wpływ konformacja łańcuchów PAA (rozwinięta), umożliwiająca łatwiejsze wnikanie do porów adsorbentu.

Adsorbenty SA6275 i SS61138, zarówno niemodyfikowane, jak i modyfikowane powierzchniowo PAA, wykazywały zwiększenie pojemności adsorpcyjnej po procesie regeneracji za pomocą 10-proc. HCl. Po każdej regeneracji obserwowano większą ilość zaadsorbowanego NFM na powierzchni wszystkich adsorbentów. Wpływ na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej w przypadku wszystkich regenerowanych adsorbentów mogło mieć wypłukiwanie niezwiązanych z podkładem cząsteczek PAA, co wpływało z kolei na zwiększenie powierzchni właściwej (rys. 2). Najlepsze wartości pojemności adsorpcyjnej uzyskano na adsorbentach tlenkowych impregnowanych roztworami PAA o stężeniu 0,1 mmol/L. Taka sama tendencja została zaobserwowana dla adsorbentu węglowego SR-C4060. W przypadku adsorbentu węglowego Cocarb większą wartość pojemności adsorpcyjnej na wychwyt NFM uzyskano dla adsorbentu impregnowanego roztworem PAA o stężeniu 1 mmol/L. Ponadto żadna z przeprowadzonych regeneracji nie wpływała w widoczny sposób na właściwości mechaniczne adsorbentów. Pozwala to na opracowanie procedur regeneracji i wielokrotne wykorzystanie tego samego adsorbentu, co jest istotne zarówno ze względów ekologicznych, jak i ekonomicznych. Na podstawie zaobserwowanych zmian wartości pojemności adsorpcyjnej badanych adsorbentów po regeneracji można stwierdzić, że działanie kwasem HCl na adsorbenty tlenkowe już przed pierwszym zastosowaniem (zarówno przed, jak i po modyfikacji) może mieć korzystny wpływ na pojemność adsorpcyjną i w praktyce należy rozważyć traktowanie w ten sposób złóż przed pierwszym zastosowaniem jako adsorbentu.

Podsumowanie

Największą pojemność adsorpcyjną dNFM spośród badanych materiałów wykazują tlenki glinu(III) oraz tlenek krzemu(IV). Znormalizowana na powierzchnię aktywną pojemność adsorpcyjna była największa dla tlenku glinu-(III) w fazie alfa. Impregnacja adsorbentów tlenkowych SA6275 oraz SS61138 za pomocą PAA o stężeniu 0,1 mmo-I/L zawierającego kwasowe, karbonylowe grupy funkcyjne –COOH, każdorazowo wpłynęła na zauważalne zwiększenie pojemności adsorpcyjnej wobec NFM. Badania regeneracji adsorbentów tlenkowych za pomocą roztworu 10-proc. HCl wykazały, że regeneracja pozwala na całkowite przywrócenie początkowej pojemności adsorbentu wobec NFM, a dodatkowo każda z 2 przeprowadzanych regeneracji dla każdego z materiałów wpłynęła na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej wobec NFM w kolejnym badaniu.

Wykazano też, że materiały węglowe, z wyjątkiem tych aktywowanych stężonym HNO_3 , charakteryzowały się małą pojemnością adsorpcyjną wobec NFM. Najprawdopodobniej wynika to z małej powierzchni właściwej oraz obecności konkurencyjnego procesu adsorpcji związków aromatycznych (benzenu i toluenu), stanowiących rozpuszczalnik dla NFM, spowodowanego oddziaływaniami typu π - π oraz dyspersyjnymi (siły Londona). Zwiększenie pojemności adsorpcyjnej adsorbentów weglowych aktywowanych wrzącym i stężonym HNO, może wynikać z częściowego utlenienia powierzchni lub ze zwiększenia powierzchni aktywnej. Taki sposób aktywacji jest jednak wymagający i powoduje negatywny wpływ na właściwości mechaniczne adsorbentu, w związku z czym może być trudny do realizacji w skali przemysłowej.

Zauważalna korelacja zwiększenia pojemności adsorpcyjnej wobec NFM wraz z powierzchnią właściwą adsorbentów tlenków glinu(III) i tlenków krzemu(IV) sugeruje, że głównym mechanizmem adsorpcji NFM jest fizysorpcja. Wniosek ten jest szczególnie zauważalny po znormalizowaniu pojemności adsorpcyjnej NFM na jednostkę powierzchni aktywnej, niezależnie od zastosowanego tlenku.

Praca wykonana w ramach programu "Doktorat Wdrożeniowy" realizowanego na Uniwersytecie Warszawskim na podstawie umowy nr DWD/3/4/2019, a finansowanego przez MNiSW. Badania wykonano w zakładzie PKN Orlen oraz w Centrum Nauk Biologiczno--Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, powstałego dzięki współfinansowaniu przez Unię Europejską, z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (program operacyjny "Innowacyjna gospodarka") na lata 2007–2013.

Otrzymano: 28-05-2025	Zrecenzowano: 31-05-2025
Zaakceptowano: 13-06-2025	Opublikowano: 25-06-2025

LITERATURA

- [1] J. Wang, X. Guo, Chemosphere 2020, **258**, 127279.
- S.A. Ganiyu, S.A. Lateef, Fuel 2021, 294, 120273. [2]
- [3] J. Hernandez-Fernandez, Y. Guerra, E. Puello-Polo, E. Marquez, Polymers 2022. 14. 3123.
- E. Furimsky, F.E. Massoth, Catal. Rev. 2005, 47, nr 3, 297. [4]
- [5] M. Ahmadi, M. Mohammadian, M.R. Khosravi-Nikou, A. Baghban, J. Hazard. Mater. 2019, 15, nr 374, 129.
- [6] Z. Chen, Mat. 7 Międzynarodowej Konferencji Nauk Społecznych i Rozwoju Ekonomicznego 2022, Wuhan, 25-27 marca 2022, 652.
- [7] X. Qiu, Y. Shen, Z. Hou, Q. Wang, Z. Zhu, Y. Wang, J. Yang, J. Gao, Chin. J. Chem. Eng. 2022, 46, 271.
- [8] Pat. USA 0263086 A1 (2024).
- [9] ASTM D4629-17, Standard test method for trace nitrogen in liquid hydrocarbons by syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection.
- [10] M. Almarri, X. Ma, C. Song, *Energ. Fuel.* 2009, 23, nr 8, 3940.
- [11] L. Liu, S. Luo, B. Wang, Z. Guo, Appl. Surf. Sci. 2015, 345, 116.
- [12] R. Bringué, J. Tejero, M. Iborra, J.F. Izquierdo, C. Fité, F. Cunill, Chem. Eng. J. 2008, 145, nr 1, 135.
- [13] J.P. Chen, S. Wu, Langmuir 2004, 20, nr 6, 2233.
- [14] M. Jahangiri, S.J. Shahtaheri, A. Rashidi, J. Adl, A. Rashidi, H. Kakooei, A.R. Forushani, M.R. Ganjali, A. Ghorbanali, Fresenius Environ. Bull. 2011, 20, nr 4, 1036.

