

## Uticaj parametara procesa na karbonske mikrosfere sintetizovane hidrotermalnom karbonizacijom

*Hidrotermalna karbonizacija fruktoze se koristila za sintezu karbonskih mikrosfera. Određivan je uticaj sledećih parametara procesa: koncentracija fruktoze, različiti rastvarači sa različitim pH vrednostima, temperatura i vreme trajanja procesa. Dobijene su mikrosfere različitog prečnika. Za karakterizaciju karbonskih mikrosfera korištena rendgenska difrakcija, skenirajući elektronski mikroskop i određivanje izoterma adsorpcije/desorpcije azota. Dobijene su mikrosfere različitog prečnika. Uočeno je i da svi parametri procesa utiču na strukturu i adsorpcione karakteristike dobijenih ugljeničnih materijala.*

**Ključne riječi:** karbonske mikrosfere, hidrotermalna karbonizacija, fruktoza

### UVOD

Prva istraživanja iz oblasti hidrotermalne karbonizacije saharida su izvršena početkom 20. Veka, sa ciljem da se upozna mehanizam formiranja ugljeničnih materijala. Hidrotermalna karbonizacija (HTC) predstavlja tehniku dobijanja čvrstog, bogatog ugljikom materijalu, iz vodenog rastvora (ili disperzije) ugljenih hidrata, na umjerenoj temperaturi i pod pritiskom. Uobičajena proizvodnja ovakvih materijala zahtjeva vrlo oštre uslove, odn. vrlo visok energetski unos, koji se odvija na više načina: tehnika elektrolučnog pražnjenja, katalitička hemijska depozicija iz parne faze, ili katalitička piroliza organskih jedinjenja. Glavni nedostatak kod svih, pa i standardne metode za proizvodnju aktiviranog ugljenika je taj, što je za njihovo dobijanje potrebna visoka temperatura (> 800 °C) za proces karbonizacije, nakon čega sledi fizička ili hemijska aktivacija, da bi se dobijeni ugljenični materijal transformisao u aktivni ugljenični materijal. Proučavanje ugljeničnih materijala je privlačna tema zbog mogućnosti dobijanja različitih formi materijala, sa širokim spektrom primene: u oblasti zaštite životne sredine, gde se kao adsorbens koristi za uklanjanje zagađivača bilo da je reč o tečnoj ili gasnoj fazi; u različitim granama industrije kao nosač katalizatora, u elektrohemiji, kao elektrodni materijal, itd. Također, hidrotermalne karbonizacije se sve više koristi za dobijanje karbonatnih nanostrukture, sa ili bez mreže mikro- i mezopora u strukturi [1]. Obično se kao sirovina koriste različite forme šećera: glukoza, saharoza, skrob, fruktoze i dr [1-5].

Adrese autora: <sup>1</sup>Institut za nuklearne nauke, "Vinča", Univerzitet u Beogradu, Beograd, P.O.Box 522, <sup>2</sup>Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Karnegijeva 4, Srbija

Primljeno za publikovanje: 17. 05. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 24. 08. 2013.

Najnovija istraživanja ukazuju da se hidrotermalna karbonizacija glukoze i fruktoze, odvija u dva koraka: heksoze (glukoza i fruktoza) i pentoze (uglavnom ksiloza) se pretvaraju u 5-hidroksimetil-2-furaldehid (HMF) i furfural, respektivno. Nastala jedinjenja furana, se zatim kroz reakcije kondenzacije i polimerizacije prevode do konačnog oblika ugljeničnog materijala [6].

Uobičajen opseg temperaturski opseg pri hidrotermalnoj karbonizaciji šećera je 180-200°C.

U ovom radu se ispituje da se dobiju ugljeične mikrosfere na još nižim temperaturama uz dodatak neorganskog prekursora, ne zalazeći u mehanizam samog procesa.

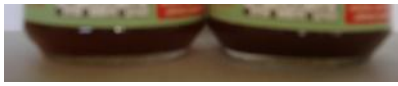
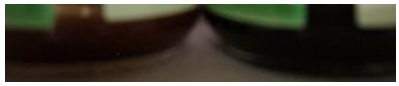
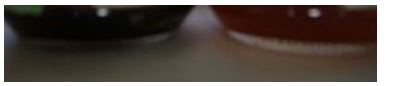
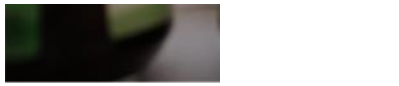



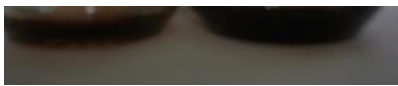
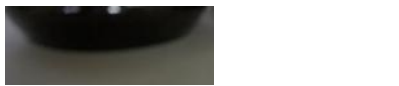


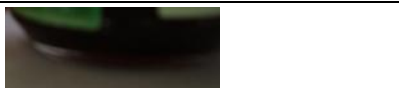

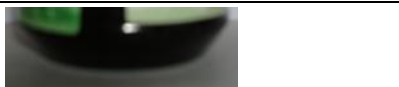
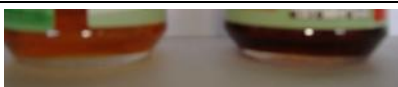
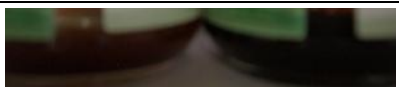
### EKSPERIMENTALNI RAD

U radu je korišćena komercijalna fruktoza i pravljene su uzorci sa različite koncentracije fruktoze: 0,5; 1 i 3 M rastvori. Reakcioni sud je bio od stakla, zapremine 120 ml, pri čemu je reakcioni sud punjen samo do 1/3 zapremine V=40ml. prva serija uzoraka uradjena je sa vodom, a zatim sa vodenim rastvorima različitih kiselina i baza, čija je koncentracija varirala: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (pH = 4,79), HNO<sub>3</sub> (pH = 0,99), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH = 5,01), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 4,00) i KOH (pH = 8,00). Mešanje uzoraka trajalo je 15 min, na magnetnoj mešalici, na sobnoj temperaturi. Uzorci su zatim stavljani u staklene posude i hermetički zatvarani, tako da se reakcija odvijala pod pritiskom, nastalim tokom reakcije usled oslobađanja gasovitih produkata. Temperatura reakcije bila je 140°C, a vreme trajanja procesa (τ) je bilo od 3 do 9 sati. Uzorci, koji su bili u kiselini, su nakon reakcije isprani sa 2,5x10<sup>-2</sup> mM KOH, radi neutralizacije. Neki od uzoraka su karbonizovani (K) u inertnoj atmosferi do 850°C, i zadržano na toj temperaturi 2 sata, pri čemu je brzina grejanja bila 300°C/čas.

Za karakterizaciju uzoraka koristila se skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), Mc'Bain-ova vaga za određivanje porozne strukture i rendgenska difrakcija XRD. Porozna struktura se određivala iz izotermi adsorpcije i desorpcije N<sub>2</sub> na 77K., određivanjem specifične površine materijala BET metodom [7].

## REZULTATI I DISKUSIJA

Sa odabranim rastvorima i na odabranoj temperaturi (140°C) i vremenu zadržavanja, uglavnom su dobijani rastvori različite obojenosti i gustine, što se nije promenilo ni sa produženjem vremena reakcije, ili količine reaktanta. Rezultati eksperimenta dati su na slici 1.

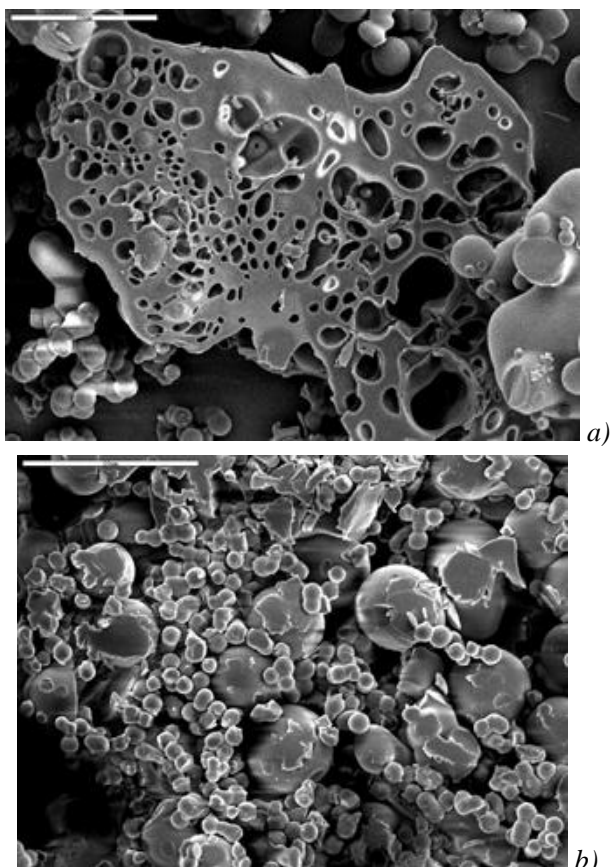
		
0,5 i 1 M vodeni rastvor fruktoze; $\tau = 3$ sati	0,5 i 1 M vodeni rastvor fruktoze; $\tau = 9$ sati	
		
1 i 0,5 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ; $\tau = 3$ sata	0,5 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ; $\tau = 6$ sati	
		
0,5 i 1 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; $\tau = 3$ sata	3 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; $\tau = 3$ sata	*3 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; $\tau = 3$ sata; V=80ml
		
0,5 i 1 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; $\tau = 6$ sati	3 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; $\tau = 6$ sati	*3 M rastvor fruktoze + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; $\tau = 6$ sati; V=80ml
		
0,5 i 1 M rastvor fruktoze + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; $\tau = 3$ sata	3 M rastvor fruktoze + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; $\tau = 3$ sata	
		
0,5 i 1 M rastvor fruktoze + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; $\tau = 6$ sati	3 M rastvor fruktoze + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; $\tau = 6$ sati	
		
1 i 3 M rastvor fruktoze + KOH; $\tau = 3$ sata	1 i 3 M rastvor fruktoze + KOH; $\tau = 6$ sati	

Slika 1 - Prikaz obojenosti rastvora u zavisnosti od koncentracije fruktoze i vremena trajanja procesa, koji se odvija pri  $t = 140^\circ\text{C}$ , i sa popunjenošću reaktora sa 1/3 zapremine, sem u slučaju\*, gde je popunjenost 2/3 suda

Generalno se može uočiti da se sa produženjem vremena reakcije boja reaktanta menja – postaje u tamnija. braon do crna. Takođe je uočeno da je reaktivnost veća, ako je početna koncentracija fruktoze veća. U slučaju kad je ispitivana popunjenost reaktorskog suda (eksperiment sa fosfornom kiselinom)

vidi se da je za istu koncentraciju fruktoze reakcija je manje intenzivna kad je popunjenost veća. Takvo ponašanje je u vezi sa gasovitim produktima reakcije, koji ostvaruju pritisak, pod kojim se odigrava reakcija.

Čvrst ugljenični materijal dobijen je samo u slučaju reakcije fruktoze sa azotnom kiselinom. Dobija se ljušpica materijal, koji je u slučaju niže koncentracije - 0,5M rastvor, tamno braon do crne boje. Na slici 2 je prikazana struktura ovog čvrstog materijala. Na SEM mikrografiji uzorka se vide i ljušpice (slika 2a) i sfere (slika 2b), koje su se izdvojile iz ljušpca ostavljajući vidne tragove. Na slici se uočavaju sfere različitih prečnika od nekoliko mikrona do preko 10  $\mu\text{m}$ . Specifična površina ovog materijala određivana BET metodom je 48  $\text{m}^2/\text{g}$ , dok je zapremina mikropora 0,017  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

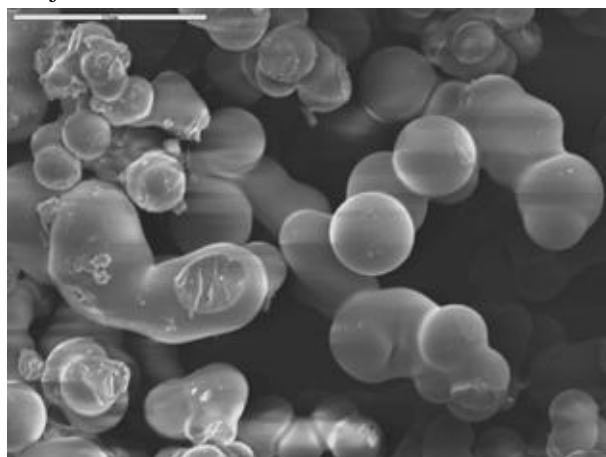


Slika 2 - SEM mikrografija uzorka dobijenog iz 0,5M rastvora fruktoze i 0,1 M  $\text{HNO}_3$ ; bar na slikama predstavlja 20 $\mu\text{m}$ ; (a) porozne ljušpe; (b) mikrosfere

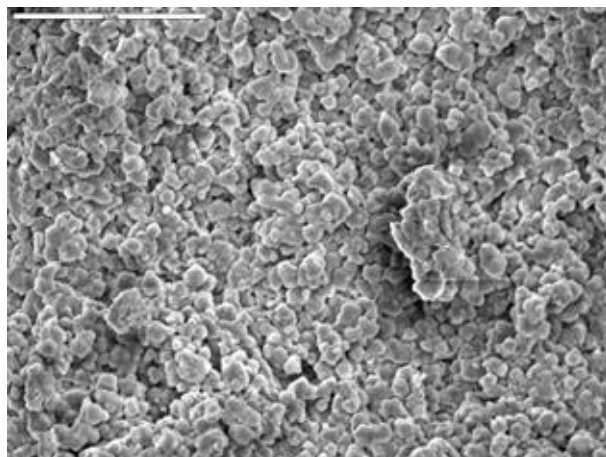
Sa povećanjem koncentracije fruktoze, već od 1 M, dobija se crn materijal. Na slici 3 su jasno prikazane mikrosfere prečnika od oko 5 $\mu\text{m}$ , sa jasnom tendencijom koalescencije. Specifična površina određena BET metodom je 103  $\text{m}^2/\text{g}$ , dok je zapremina mikropora 0,037  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Sa povećanjem koncentracije fruktoze u rastvoru raste i prinos ugljeničnog materijala. Ovaj uzorak (3M) je i karbonizovan. Na slici 4 je prikazan materijal pre karbonizacije (slika 4a) i posle karbonizacije (sl.4b). Veličinamikrosfera je znatno manja kod ovih

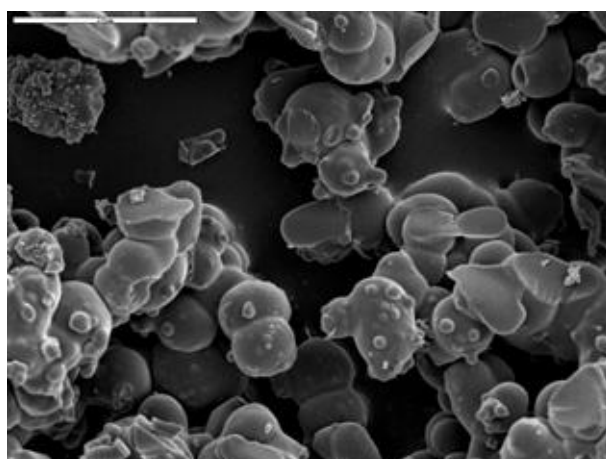
uzoraka, što je više izraženo posle procesa karbonizacije.



Slika 3 - SEM mikrografija uzorka dobijenog iz 1M rastvora fruktoze i 0,1 M  $\text{HNO}_3$ ; bar na slikama predstavlja 20  $\mu\text{m}$



a) bar=20 $\mu\text{m}$



b) bar=10 $\mu\text{m}$

Slika 4 - SEM mikrografija uzorka dobijenog iz 3M rastvora fruktoze i 0,1 M  $\text{HNO}_3$ ; (a) pre karbonizacije (b) posle karbonizacije

## ZAKLJUČAK

Ugljenične mikrosfere se mogu dobiti iz fruktoze, hidrotetalnom karbonizacijom i na temperaturi od 140°C. Potrebo je pažljivo odrediti parametre procesa, jer bitno utiču na karakteristike materijala. Parametri koji određuju svojstva materijala su sledeći: pritisak pod kojim se odigrava reakcij, a zavisian je od stepena popunjenosti reaktora kao i naravno od samih reaktanata, koncentracija, dužina trajanja procesa.

## Zahvalnica

Ovaj rad je sa projekta III 45005, koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kojima se autori ovom prilikom zahvaljuju.

## LITERATURA

- [1] Titirici M. M., Thomas A., Yu S.-H., Müller J.-O., Antonietti M., *Chem. Mater.* 2007, 19, 4205-4212
- [2] Demir-Cakan R., Baccile N., Antonietti M., Titirici M. M., *Chem. Mater.* 2009, 21, 484-490
- [3] Sun X. M., Li Y. D., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 597-601.
- [4] Wang Q., Li H., Chen L. Q., Huang X. J., *Carbon* 2001, 39, 2211-2214
- [5] Sevilla M., Fuertas A.B., *Chem. Eur. J* 2009, 15, 4195-4203
- [6] Ryu J., Suh J. -W., Suh D. J., Ahn D. J., *Carbon* 2010, 48, 1900-1998
- [7] Gregg S. J., Sing K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982, pp 41-66

## ABSTRACT

### EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON THE CARBON MICROSPHERE SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION

*Carbon microsphere has been synthesized by the hydrothermal carbonization of the fructose varying the concentration of the aqueous fructose solution, solvent, pH, temperature treatment and reaction time. Carbon microspheres were characterized by, X ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption/desorption isotherms measurements. Carbon microspheres with different diameter were obtained. It was noticed that all mentioned process parameters affected structure and adsorption characteristics of obtained carbon material.*

**Key words:** carbon microsphere, hydrothermal carbonization, fructose

Scientific paper

Received for Publication: 17. 05. 2013.

Accepted for Publication: 24. 08. 2013.