

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2015 8) 570-579

~ ~ ~

УДК 504.06 + 547.9

The Carbon Materials Obtaining by Thermochemical KOH Activation of Bark Birch

Nadezhda M. Mikova^{*a}, Nikolai V. Chesnokov^{a,b},
Olga Yu. Fetisova^a and Boris N. Kuznetsov^{a,c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^b*Krasnoyarsk Science Center*

50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^c*Siberian Federal University*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Received 01.10.2015, received in revised form 26.10.2015, accepted 09.11.2015

Methods of elemental and thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and BET-studies explored the possibility of obtaining microporous carbon materials (CM) with specific surface area about 1350 m²/g by chemical activation at 800 °C of birch bark with potassium hydroxide used in solid and in solution form. The porous structure obtained from birch bark and betulin CMs was studied based on the N₂, adsorption isotherms taken at 77 K.

Keywords: birch bark, betulin, alkaline activation, carbon material, porous structure, specific surface area.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-570-579.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: nm@icct.ru

Получение углеродных адсорбентов из бересты березы методом термохимической активации KOH

**Н.М. Микова^а, Н.В. Чесноков^{а,б},
О.Ю. Фетисова^а, Б.Н. Кузнецов^{а,в}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-24*

*^бКрасноярский научный центр СО РАН
Россия, 660036, Академгородок, 50*

*^вСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Методами элементного и термогравиметрического анализов, сканирующей электронной микроскопии и БЭТ-исследованиями изучена возможность получения микропористых углеродных материалов (УМ) с удельной поверхностью около 1350 м²/г из бересты березы методом щелочного активирования при 800 °С гидроксидом калия, используемым в твердом виде и в форме раствора. Пористая текстура полученных материалов изучена исходя из изотерм адсорбции N₂, снятых при 77К.

Ключевые слова: береста березы, бетулин, щелочная активация, углеродный материал, пористая структура, удельная поверхность

Введение

В настоящее время достаточно актуально совершенствование способов производства углеродных адсорбентов из отходов и малоценных продуктов предприятий химико-лесного комплекса [1]. Кора березы является перспективным вторичным биоресурсом для получения ценных продуктов на основе её главных компонентов – луба и бересты. Наружная часть коры берёзы – береста, – кроме традиционного использования в народном промысле как поделочного материала и фармакологии в качестве антисептических дегтярных препаратов, служит основным источником для выделения ценных органических веществ на основе экстрагируемых компонентов, главным образом суберина и бетулина [2, 3]. Однако твердый остаток после экстракции, как правило, не используется в дальнейшем.

Береста березы (ББ) как биополимер углеродсодержащей природы непосредственно может рассматриваться в качестве привлекательного многокомпонентного материала для расширения ассортимента получаемых химической переработкой практически важных продуктов различного функционального применения, в том числе сорбционных и углеродных материалов [4-6].

Направленное формирование пористой структуры УМ на основе всех компонентов коры березы – луба и бересты, улучшение текстурных и адсорбционных свойств могут быть достигнуты путем применения методов термохимической активации, в том числе использования гидроксидов металлов в качестве активирующих реагентов [7, 8].

Настоящая работа посвящена возможности получения углеродных адсорбентов непосредственно из бересты березы как богатого углеродом предшественника в условиях термохимической активации KOH и изучению их свойств.

Экспериментальная часть

В качестве сырьевого источника использовали воздушно-сухую бересту коры березы, измельченную до частиц размером $1,0 \times 8-10$ мм (остаточная влажность около 5 %, зольность 2.1 %; элементный состав, %: С, 67.1; Н, 9.6; N, 0.6).

Стадию термохимической активации гидроксидом калия исходной бересты в массовом отношении 1 и 3 осуществляли в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С/мин до температуры 800 °С, с изотермической выдержкой 1 ч. Выделение продукта проводили в соответствии с методикой, описанной в [1]. Углеродный материал высушивали в сушильном шкафу при температуре $105-110$ °С до постоянного веса.

Предварительную модифицирующую обработку бересты березы раствором гидроксида калия осуществляли смешиванием при комнатной температуре 10 г бересты с 30 мл водно-этанольного раствора (гидромодуль 1:3) KOH, взятого в массовом соотношении 1:1 и 3:1 к исходной бересте. Смесь после 30-минутного контакта при 50 °С без фильтрования была высушена до сыпучего состояния на роторном испарителе. После окончательного высушивания в сушильном шкафу при $105-110$ °С измельченная до частиц размером $0,20-0,35$ мм масса была затем активирована в аргоне при скорости подъема температуры 10 °С/мин до 800 °С. Получение и выделение углеродного продукта производили по вышеописанному способу.

Сорбционную способность полученных углеродных адсорбентов к поглощению паров бензола и воды оценивали в стационарных условиях равновесного заполнения пор при комнатной температуре.

Измерения удельной поверхности углеродных материалов проводили на установке ASAP 2420 *Micrometrics* по адсорбции N_2 при 77 К после предварительной тренировки образцов в вакууме в течение 24 ч при 300 °С и остаточном давлении $0,001$ мм рт. ст. до прекращения газовой выделения. Стандартную обработку данных с расчетом суммарной поверхности методом БЭТ, общего объема пор и объема микропор (с размером менее 2 нм) проводили из расчета изотерм адсорбции азота, снятых в диапазоне.

Морфологические исследования текстуры полученных образцов проводили методами сканирующей электронной микроскопии (ЭМ) на микроскопах Hitachi TM-3000.

Термогравиметрическое изучение образцов исходной и термически модифицированной бересты выполнено в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С/мин с использованием анализатора «Netzsch STA 449F1».

Элементный анализ исследуемых образцов делали с помощью автоматического HCNO-анализатора Flash EA¹¹¹².

Результаты и их обсуждение

Проведенными исследованиями было установлено, что в результате термохимической активации бересты коры березы гидроксидом калия при температуре 800 °С возможно получение пористых УМ. Значения удельной поверхности, пористого объема и сорбционной активно-

сти по бензолу и воде углеродных образцов, полученных из ББ при различных соотношениях KOH, отражены в табл. 1.

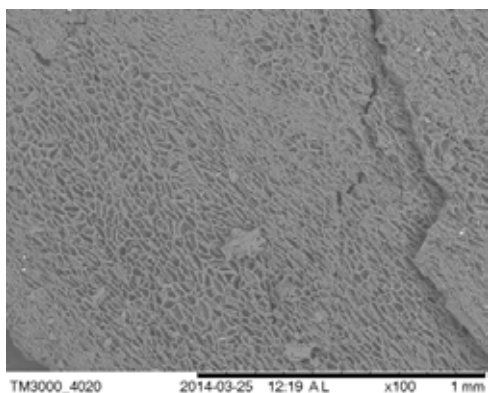
Как видно, при увеличении содержания твердого KOH в исходной смеси с берестой березы наблюдается заметное возрастание величины удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) полученных в условиях пиролиза углеродных продуктов – с 887 до 1310 м²/г. По-видимому, усиление активирующего воздействия гидроксида калия при повышении его массового содержания в смеси KOH/ ББ от 1 до 3 (образцы 1 и 2) приводит к разрыхлению плотной структуры бересты, более полному вовлечению компонентов в активационный процесс и в конечном итоге улучшению поверхностных и адсорбционных свойств.

На рис. 1 приведены микрофотографии исходной бересты и углеродного образца, полученного после термохимической активации бересты в присутствии твердого KOH, взятого в массовом соотношении 1:1. Морфология поверхности образца исходной ББ отчетливо демонстрирует относительно однородную и упорядоченную клеточную (ячеистую) структуру. В процессе активации KOH слоистая текстура подвергается поверхностному расщеплению и разупорядочению с образованием объемного вспененного материала с отчетливо различимыми порами размером около 2-5 мкм.

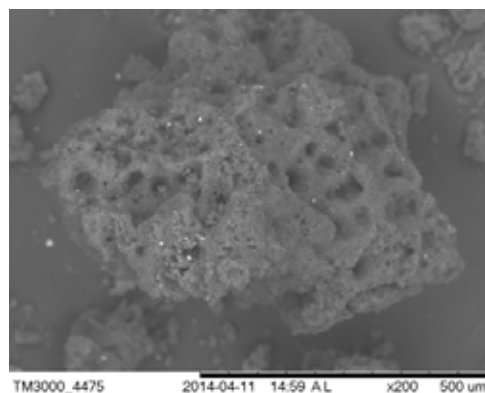
Известно, что лучшему извлечению бетулина, а также сопутствующих субериновых веществ способствует экстрагирование бересты водно-спирто-щелочными растворами, приводя-

Таблица 1. Зависимость текстурных и адсорбционных свойств УМ, получаемых в условиях пиролиза при 800 °С из исходной бересты, от количества и формы KOH

№	Исходная смесь	Форма KOH	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Впор, см ³ /г	Сорбция бензол, г/г	Сорбция H ₂ O, г/г
1	ББ/ KOH, 1:1	тв.	887	0,52	0,54	0,31
2	ББ/ KOH, 1:3	тв.	1310	0,54	0,71	0,63
3	ББ/ KOH, 1:1	раствор	1012	0,41	0,46	0,34
4	ББ/ KOH, 1:3	раствор	1066	0,43	0,48	0,36



1) Береста исходная, увеличение 100 раз



2) ББ/ KOH, 1:1, увеличение 200 раз

Рис. 1. Микрофотографии исходной бересты березы и активированной KOH (тв.)

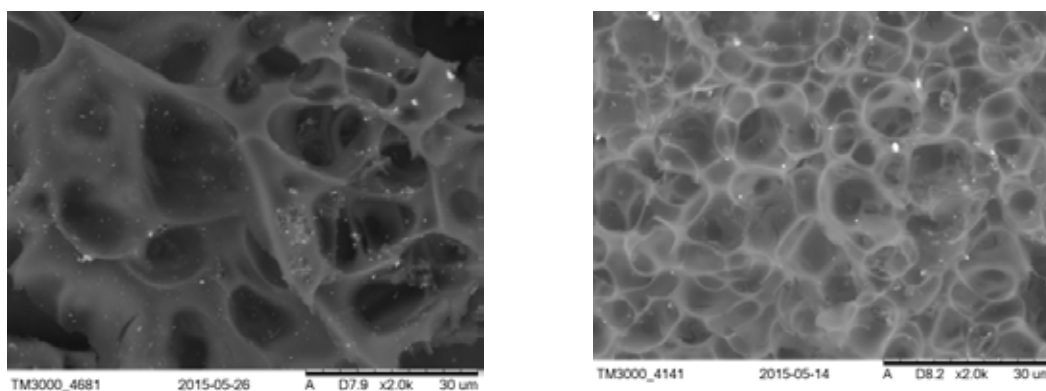
щее к гидролизу слабых связей в её макромолекулярной структуре [3]. Чтобы интенсифицировать в целом степень доступности бересты к химической переработке в углеродные продукты, была проведена щелочная обработка ББ раствором КОН без последующего фильтрования и отделения негидролизующего остатка.

Как видно из табл. 1, в выбранных условиях эксперимента обработка ББ раствором КОН в соотношении 1:1 приводит к незначительному увеличению $S_{БЭТ}$ (1012 против 887 м²/г), в то время как адсорбционная способность к поглощению паров бензола и воды даже несколько снижается. Трехкратное увеличение концентрации КОН в растворе лишь ненамного повышает значения $S_{БЭТ}$ (1066 м²/г) углеродного образца из бересты и улучшает его адсорбционные свойства (пример 4). Однако эти показатели остаются хуже, чем для образца, активированного твердым КОН в таком же соотношении (пример 2).

Видимо, в растворенном состоянии некоторая часть активирующего агента КОН расходуется в ходе комплекса реакций с другими компонентами ББ, снижая эффективность щелочного воздействия. Вследствие протекания побочных реакций омыления жиров, субериновых кислот и других компонентов бересты образующиеся продукты превращения могут снижать способность бересты к активации [4].

Морфология углеродных образцов, изученная с помощью сканирующей электронной микроскопии, не обнаруживает заметных отличий в наблюдаемых на рис. 2 микрофотографиях образцов ББ, активированных КОН в соотношении 1:3. Оба образца демонстрируют вспененную структуру и свидетельствуют о формировании в активированных продуктах ажурно-пористой структуры. Однако углеродный образец, приготовленный с применением раствора КОН, представляет собой совокупность более однородных по форме и близких по размеру пор со средней величиной 0,4-0,6 мкм.

Процесс термической деструкции образца исходной бересты березы был изучен методом дериватографии. Результаты термогравиметрического анализа позволяют выделить на профиле кривых ТГ/ДТГ (рис. 3) основные этапы потери массы вещества в процессе ее терморазложения.



а) ББ/КОН, 1:3 (тв.)

б) ББ/КОН, 1:3 (раствор)

Рис. 2. Микрофотографии образцов бересты березы, активированных гидроксидом калия, используемым в твердом виде (а) и в форме раствора (б). Увеличение 2000 ×

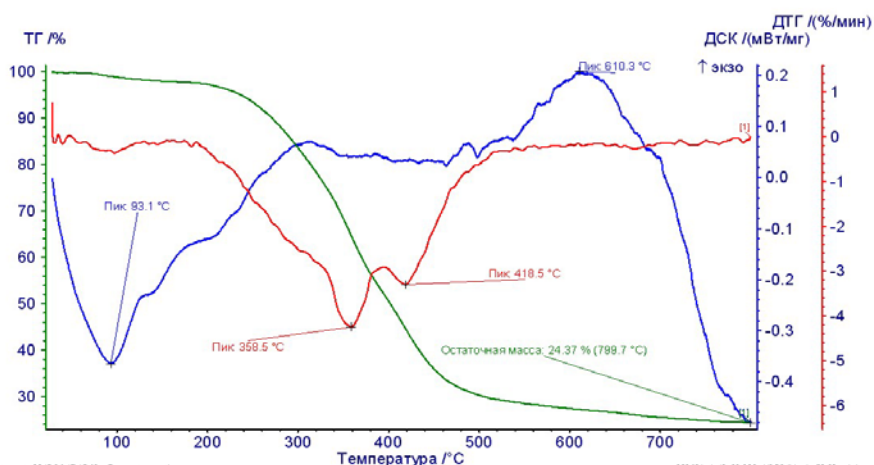


Рис. 3. ТГ/ДТГ термогравиметрические кривые потери массы бересты от температуры

Плавная потеря массы исходной ББ отмечается на кривой ТГ вплоть до температуры 213,6 °С и характеризует, в основном, процесс удаления влаги. Регистрируемой в этом интервале потере массы 3,12 % на профиле ДСК отвечает очень интенсивный эндотермический пик (-0,363 мВт/мг) (от 66 до 116 °С) с максимумом при 93,1 °С. Процесс разложения бересты в интервале 220-273,6 °С протекает с невысокой скоростью 1,37 %/мин и связан, вероятно, с плавлением бетулина. Обусловленная частичной деструкцией органических фрагментов вещества потеря массы регистрируется 10,5 %.

В интервале 273,6-368,6 °С на кривой ДТГ проявляется участок с наиболее интенсивной потерей массы с пиком при 358,5 °С, скорость разложения достигает максимальной величины 3,1 % /мин; при этом общая убыль массы составила 35,3 %. На данной стадии происходит, в основном, терморазложение макромолекул полимеров. Береста березы, являясь по своему составу сложной системой компонентов с большим молекулярным весом (размером) макромолекул, частично превращается в ходе первичных реакций расщепления в смесь более простых, в том числе смолистых и дегтярных, продуктов.

Следующая стадия при 400–460 °С, с максимумом термораспада при 418,5 °С и скоростью разложения 2,13 %/мин, сопровождается комплексом химических реакций продуктов превращения, включающим процессы полимеризации, изомеризации и конденсации. При этом убыль массы составила 16 %.

Заключительный этап вплоть до 800 °С характеризуется плавным изменением профиля кривой ТГ и соотносится с преобразованием продуктов термпревращения в высокомолекулярные полиароматические фрагменты, коксообразованием и образованием обуглероженного остатка с массой 24,37 % вес. Для данного этапа характерным является наличие экзотермического максимума в интервале 600-630 °С с пиком при 610,3 °С, вероятно, связанного с преобразованием в ходе среднетемпературного коксования в твердое углеродистое вещество. Завершается процесс образованием угольного остатка 24,37 % вес.

На основании термогравиметрического изучения видно, что основные этапы термодеструкции бересты березы протекают в интервале 270–460 °С. В этом диапазоне температур

Таблица 2. Характеристика поверхностных и сорбционных свойств УМ, получаемого активацией КОН бетулина в соотношении 3:1 при температуре 800 °С

№	Образец бетулина	Сорбция H ₂ O, г/г	Сорбция C ₆ H ₆ , г/г	S _{бэт.} , м ² /г	Vпор, см ³ /г
1	Бетулин, исх	0,022	0,553	0,001	0,005
2	Бетулин/ КОН, 1:3	0,530	0,50	1285,5	0,533

происходит формирование основных фрагментов в составе бересты, сохраняющих реакционную способность к максимальному влиянию на развитие пористой структуры в ходе дальнейшей щелочной активации.

Поскольку береста березы служит основным источником природного бетулина, содержит в своем составе около 30-35 % масс. нативного соединения, нами была проведена термохимическая активация КОН индивидуального бетулина как основного компонента бересты в тех же условиях, что и исходная береста.

Этот модельный эксперимент позволил прояснить связь между реакционной способностью исходного материала, его составом и склонностью к развитию пористости под действием щелочей. Результаты по изучению параметров пористости и сорбционной способности к поглощению паров воды и бензола активированного образца в сравнении с исходным бетулином представлены в табл. 2.

Углеродный образец характеризуется показателями поглощения бензола (0.5 г/г) и паров воды (0,53 г/г), а также значениями S_{бэт.} близкими с аналогичными характеристиками активированных твердым КОН образцов из исходной бересты (табл. 1 и 2). Это может свидетельствовать о том, что направление термохимических превращений бересты во многом определяет превращение её главного компонента – бетулина. Следовательно, самый распространенный и изученный компонент бересты березы – бетулин – может являться не только исходным продуктом для синтеза на его основе многих биологически активных веществ, но и источником для получения ценных углеродных продуктов.

Модифицирующее участие КОН в процессе карбонизации бетулина при 800 °С выражается в формировании в активированном образце Б–800 (КОН) высокопористой углеродной структуры. Поглощение паров воды и бензола в образце также находится в соответствии с изменением текстурных параметров и указывает на развитие микропористости.

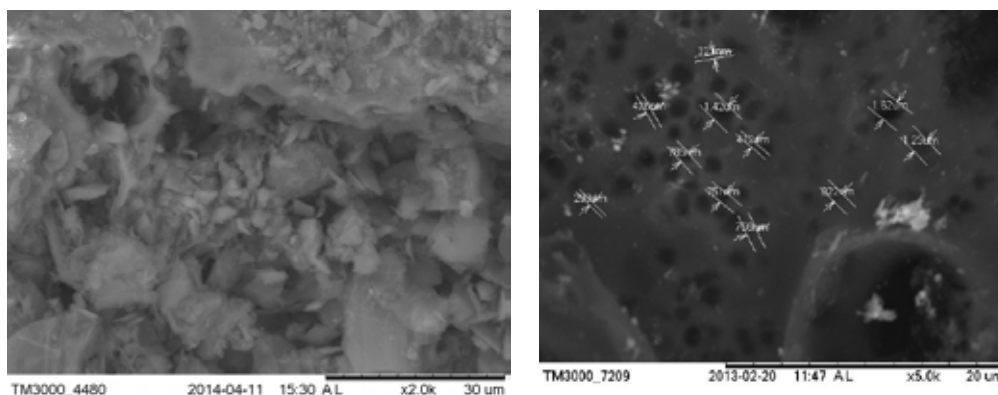
Проведенное методом сканирующей электронной микроскопии сравнительное изучение исходного и активированного бетулина показало, что исходное соединение находится в форме крупных агрегатов частиц из относительно упорядоченных кристаллитов (рис. 4а) со средним размером 3–10 мкм. В результате активации КОН при 800 °С в конечном продукте его превращения, обладающем вспененной структурой, происходит формирование пор размером около 0,4–0,7 мкм (рис. 4б).

Изучение активирующего влияния КОН на свойства получающихся из бересты углеродных образцов свидетельствует о том, что сама береста и её основной компонент – бетулин – вступают в химическое взаимодействие с КОН, изменяя свой состав и структуру. В отсутствие щелочи бетулин подвергается возгонке, постепенному термическому разложению, сопрово-

ждающемуся дегидратацией гидроксильных групп и конденсацией молекул по двойным связям, а береста превращается в смесь полиароматических смолистых и дегтярных продуктов [4].

Щелочная активация бересты и бетулина выражается в формировании в активированных углеродных образцах развитой микропористой структуры. Изучение изотермы адсорбции N_2 при 77K (рис. 5) на образце бетулин/KOH, 1:3 показало, что форма изотермы характерна для микропористых объектов. Но более пологий наклон изотермы в области относительных давлений $P/P_0 \leq 0,4$ является следствием относительно широкого распределения пор по размерам и может указывать на наличие более широких микропор и некоторую степень мезопористости в конкретном образце [9].

Таким образом, важное влияние на весь ход термохимической активации бересты оказывает состав образующих её компонентов, главным образом бетулина, но определяющую роль в направлении реакций в сторону образования конечного продукта – пористого углеродного материала – играет введенная в систему добавка KOH. В отсутствие активатора органические фрагменты веществ разлагаются по разнообразным произвольным направлениям, образуя



а) Бетулин исходный

б) Бетулин/KOH, 1:3 (800 C)

Рис. 4. Микрофотографии исходного бетулина (а) и бетулина, активированного KOH (б)

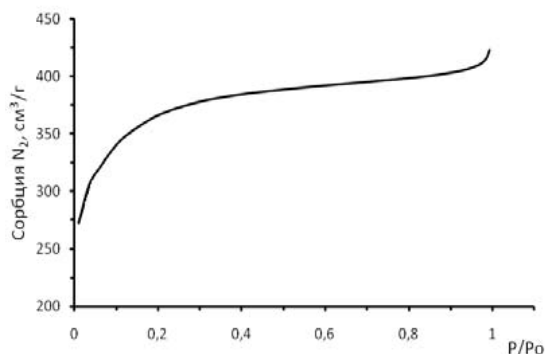


Рис. 5. Изотерма сорбции азота на активированном KOH (соотношение 1:3, $T = 800$ °C, 1 ч) образце бетулина Б–800 (KOH)

вследствие этого различные органические соединения, в том числе уголь. Образование пористого углерода при этом не происходит.

Заключение

Из анализа изложенных результатов видно, что щелочной активацией бересты березы гидроксидом калия, используемым в твердом виде и в форме раствора, при температуре 800 °С возможно получать углеродные материалы с микропористой углеродной структурой и удельной поверхностью около 1350 м²/г.

Проведенными исследованиями показано, что направление термохимических превращений бересты во многом определяет превращение её главного компонента – бетулина, способного в аналогичных условиях активации KOH к формированию микропористого углеродного материала с удельной поверхностью 1285 м²/г.

Установлено, что участие KOH в процессе образования микропористого углеродного материала из бересты березы имеет определяющее значение и возрастает с увеличением массового соотношения в реакционной смеси от 1 до 3.

Таким образом, береста березы как материал углеродсодержащей природы непосредственно может рассматриваться в качестве перспективного многокомпонентного биоресурса для расширения ассортимента получаемых химической переработкой востребованных продуктов различного функционального назначения, в том числе сорбентов и углеродных материалов.

Список литературы

1. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Журн. СФУ. Химия. 2014. Т. 7. Вып. 1. С. 42-53. [Chesnokov N.V., Miková N.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B. N. Preparation of carbon sorbents by chemical modification of fossil coal and biomass // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2014. V. 7. № 1. P. 42-53 (in Russ.).]
2. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н., Скурыдина Е.С., Веселова О.Ф. Выделение бетулина из бересты березы и изучение его физико-химических и фармакологических свойств // Химия растит. сырья. 2013. №2. С.93-100. [Kuznetsova S. A., Skvortsova G.P., Malyar Yu., Skurydina E.C, Veselova O.F. Isolation of betulin from birch bark and the study of its physicochemical and pharmacological properties // Chemistry of plant raw materials. 2013. V.2. P. 93-100 (in Russ.).]
3. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение процесса выделения субериновых веществ из бересты березовой коры // Химия растительного сырья. 2008. № 1. С. 41-44. [Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kuznetsov B.N. The study of the isolation of suberin from the birch bark . Chemistry of plant raw materials. 2008. V. 1. P.41-44 (in Russ.).]
4. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. №3. С.3-28. [Kislitsyn A.N. Extractives birch bark : the selection, composition, properties, application // Wood Chemistry. 1994. V.3. P. 3-24 (in Russ.).]
5. Толстикова А.Г., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С.1-30. [Tolstikov A.G., Flekhter O.B., Schultz O.B., Baltina L.A. Betulin and its derivatives: Chemistry and biological activity // Chemistry for Sustainable Development. 2005. V. 13. P. 1-30 (in Russ.).]

6. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П. Изучение модифицирующего влияния бетулинола на свойства углеродных сорбентов, получаемых из древесины *Betula birch* // Химия природных соединений. 2014. №3. С.505-506. [Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P. Modifying Effect of Betulinol on Carbon Sorbents Produced from *Betula birch* Wood // Chemistry of Natural Compounds. 2014. V. 50. Iss. 3. P. 585-586].

7. Lillo-Rodenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides // Carbon. 2004. V. 42 (&). p. 1371-1375.

8. A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard. Chemical activation of tannin-based hydrogels by soaking in KOH and NaOH solutions // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 196. 8-17 pp.

9. Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Жижаяев А.М. Влияние способов термической и щелочной модификации древесины березы на свойства получаемых пористых углеродных материалов // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 10. С. 1571-1582. [Mikova N. M., Chesnokov N. V., Ivanov I. P., and Zhizhaev A. M. Effect of Methods for Thermal and Alkaline Modification of Birch Wood on Properties of Obtained Porous Carbon Materials . Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86, No. 10. P. 1526–1536].