

Получение и свойства сульфированных катализаторов на основе промышленного угля Aquasarb для гидролиза сахарозы

Н.В. Сыч, Л.И. Котинская, Л.А. Купчик, В.М. Викарчук

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-27
e-mail: nataliya_sych@ukr.net*

На основе промышленного микропористого угля Aquasarb, полученного из кокосовой скорлупы, путем окислительной обработки с последующим сульфированием поверхности серной кислотой изготовлены твердые кислотные катализаторы для гидролиза полисахаридов. Катализаторы, исследованные методом низкотемпературной адсорбции азота и кислотного-основного титрования, имеют достаточно высокую удельную поверхность по BET (600–800 м²/г), кислотность поверхности достигает 3,5–4,0 ммоль/г. Исследована активность катализаторов в процессе гидролитического расщепления сахарозы. Максимальный выход редуцирующих веществ составляет 61–63 % при длительности гидролиза 60 мин.

Среди целого ряда твердых кислотных каталитических систем катализаторы на основе углеродных материалов представляются весьма перспективными [1–8]. Впервые об углеродсодержащих кислотах как разновидности новых твердых кислотных катализаторов сообщили М. Нага и соавт. в 2004 г. [9], потом М. Toda и соавт. в 2005 г. [10]. На основании результатов этих работ было создано много углеродных твердых кислотных катализаторов, которые обычно получают неполной карбонизацией натуральных органических веществ с последующим сульфированием аморфного угля в присутствии концентрированной серной кислоты. В отличие от таких твердых кислотных катализаторов, как Amberlyst-15, SULF-Si/Zr/O, SBA-15-SO₃H и AlL-SiO₂, углеродные твердые кислотные катализаторы содержат карбоксильные (COOH) и фенольные OH-группы, а также SO₃H-группы. Как оказалось, они имеют сильную способность адсорбировать полисахариды за счет образования водородных связей с OH-группами [1, 3, 10–12], так как в процессе гидролиза полисахаридов, как только он адсорбируется COOH-группами и фенольными OH-группами, он легко гидролизуеться SO₃H-группами (рис. 1).

Чистые углеродные материалы имеют низкую кислотность, поэтому их подвергают обработке окислителем для закрепления на поверхности сильных кислотных групп. Условия обработки угля (температура, продолжительность контакта, концентрация окислителя) оказывают существенное влияние на свойства получаемых катализаторов. Например, повышение температуры обработки серной кислотой приводит, с одной стороны, к росту содержания сульфогрупп и, как следствие, к росту активности катализаторов. С другой стороны, при более высоких температурах происходит

разрушение текстуры активированного угля, обусловленное процессами глубокого окисления углерода [7]. В связи с этим, для каждого типа углеродного материала необходимо подбирать оптимальные методы и условия обработки.

Для гидролиза полисахаридов обычно используют различные углеродные материалы, например пиролитический углерод [1–3], активированный уголь [6–8]. Однако общим недостатком таких углеродных материалов является недостаточная кислотность поверхности, что делает невозможным их применение для деполимеризации сахарозы. Именно поэтому угли дополнительно модифицируют с целью создания на поверхности сильных кислотных групп.

Целью работы была разработка на основе угля Aquasarb стабильных высокоактивных твердых кислотных катализаторов, апробация их активности в процессах гидролиза сахарозы.

Углеродные катализаторы готовили из промышленного микропористого угля Aquasarb 607C, предварительно тщательно промытого деионизированной водой для удаления возможных примесей металлов и высушенного в сушильном шкафу при температуре 100–110 °C.

Для получения окисленных образцов угля Aquasarb его обрабатывали раствором азотной кислоты по методике [13]. Навеску угля 25 г помещали в колбу с обратным холодильником, добавляли 75 мл водного раствора азотной кислоты (объемная доля HNO₃ 35 %). Смесь нагревали на водяной бане при температуре 90 °C в течение 5–6 ч. Полученные образцы катализаторов тщательно промывали деионизированной водой. Окисленные сульфированные образцы угля Aquasarb готовили путем дополнительной обработки окислен-

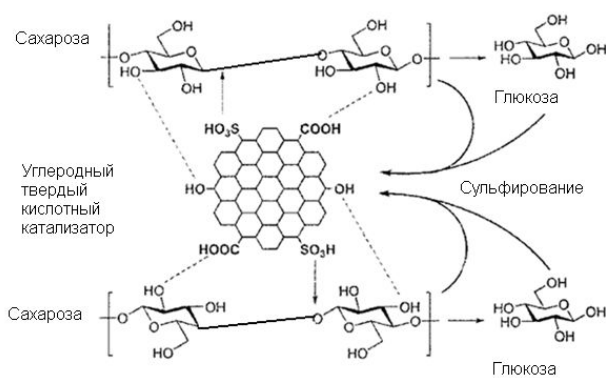


Рис. 1. Схема гидролиза сахарозы с применением углеродных твердых кислотных катализаторов

ных образцов дымящейся серной кислотой при температуре 150–250 °С в течение 10 ч. Полученные образцы отделяли от серной кислоты декантацией, промывали деионизированной водой до постоянного значения pH промывных вод и сушили на воздухе.

Текстурные характеристики образцов исследовали по изотермам адсорбции азота при –196 °С на приборе NOVA2200 (Micromeritics, США). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 130–150 °С. Площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ, а также сравнительным методом (в качестве стандарта использовали уголь Cabot BP 280).

Общее количество сильных кислотных групп – фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп – на поверхности определяли кислотно-щелочным титрованием.

На рис. 2. представлены изотермы адсорбции азота (а) и распределение объемов пор по размерам (б) исходного угля Aquacarb. Как видим, изотерма исходного угля может быть отнесена к изотермам I типа, к которым принадлежат преимущественно микропористые адсорбенты. Объем поглощенного азота составлял около 200 см³/г, удельная поверхность достигала 990 м²/г, из них 40,5 м²/г – мезопоры. Благодаря достаточно развитой поверхности такой уголь может быть хорошим адсорбентом и носителем катализаторов, а исходя из высоких прочности и мезопористости можно ожидать весьма неплохих каталитических характеристик в про-

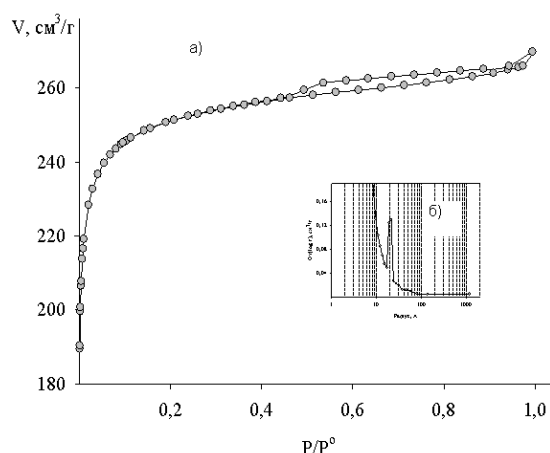


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) в исходном угле Aquacarb

цессах жидкофазного окисления.

Для исследования влияния различной степени окисления при кислотной обработке на свойства катализаторов были получены образцы Aquacarb со статической объемной емкостью 1,8 и 3,3 ммоль/г. Для определения условий достижения наибольшей статической обменной емкости (кислотности) угля проводили сульфирование окисленного азотной кислотой углеродного материала концентрированной серной кислотой при различных температурах (100, 150, 200 и 250 °С). Образцы обозначены соответственно C-SO₃H-100, C-SO₃H-150, C-SO₃H-200, C-SO₃H-250. Важной задачей было определение оптимальной температуры обработки окислителем, позволяющей закрепить наибольшее количество кислотных групп без существенного изменения морфологии угля. Текстурные характеристики образцов по данным низкотемпературной адсорбции N₂ и концентрации кислотных групп на поверхности, определенные методом кислотно-щелочного титрования, приведены в таблице. Результаты исследований образцов сульфированного угля методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица) показали, что с повышением температуры сульфирования уменьшаются удельная поверхность, суммарный объем пор и в то же время увеличивается удельная поверхность мезопор. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции азота образцами, полученными при различных температурах сульфирования. Согласно клас-

Текстурные характеристики образцов по данным низкотемпературной адсорбции азота и содержание кислотных групп

Образец	Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Удельная поверхность мезопор $S_{\text{мез}}$, м ² /г	Общий объем пор V_{tot} , см ³ /г	Статическая обменная емкость COE, ммоль/г
C	990	40	0,42	–
C-SO ₃ H-100	830	44	0,39	1,7
C-SO ₃ H-150	717	49	0,34	3,9
C-SO ₃ H-200	618	53	0,29	4,0
C-SO ₃ H-250	590	54	0,26	4,1

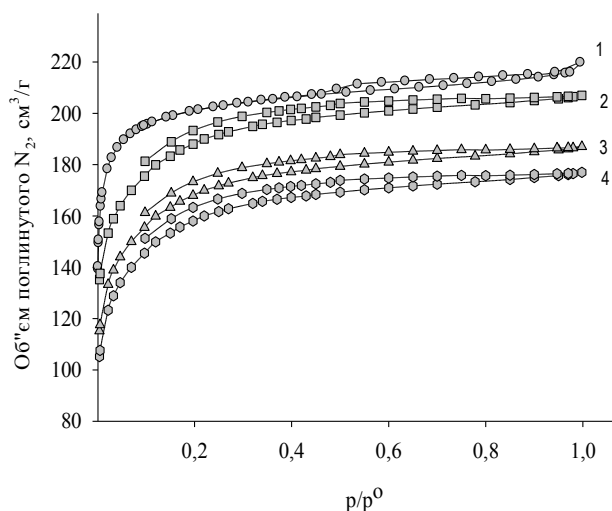


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота образцами, полученными при температурах сульфирования 100 (1), 150 (2), 200 (3), 250 °C (4)

сификации ЮПАК, изотермы сорбции азота на полученных катализаторах занимают промежуточное положение между изотермами I и IV типов. Начальный отрезок изотерм $0,01 \leq P/P^0 \leq 0,5$ соответствует типу I, характеризуется наличием микропор и относительно малым размером переходных пор. При более высоком относительном давлении $0,5 \leq P/P^0 \leq 0,95$ количество адсорбированного азота увеличивается, что свойственно изотермам IV типа, характеризующимся капиллярной конденсацией в мезопорах. Увеличение удельной поверхности мезопор положительно влияет на свойства кислотного катализатора, способствуя более активному закреплению сульфогрупп на поверхности угля.

Для определения суммарного содержания поверхностных фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп было проведено титрование образцов NaOH (таблица). Содержание кислотных групп в сульфированных образцах после гидротермальной обработки и отмывки водой возрастает с повышением температуры сульфирования. Максимальное количество кислотных групп содержит образец C-SO₃H-250 (4,1 ммоль/г). Проанализировав полученные данные, можно определить температуру 200 °C как оптимальную для проведения сульфирования, так как при температуре 250 °C концентрация кислородсодержащих групп остается почти неизменной по сравнению с температурой 200 °C. Неизменной является удельная поверхность мезопор S_{me} .

Каталитическую активность полученных нами образцов углеродных сульфированных материалов исследовали в реакции гидролиза сахарозы (инвертирование). Гидролиз осуществляли при температуре 100 °C в присутствии катализатора. Исходная массовая доля крахмальной суспензии составляла 10 %, соотношение массы твердого катализатора к массе сахарозы – 1 : 10. В фильтрате определяли содержание глю-

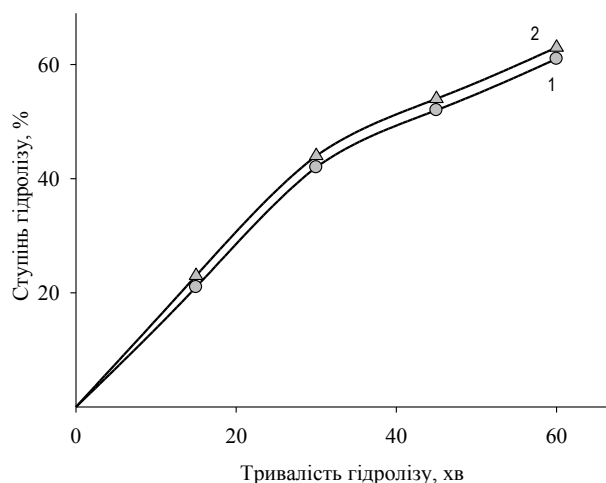


Рис. 4. Каталитическая активность твердых углеродных катализаторов в реакции гидролитического расщепления сахарозы для образцов со степенями окисления (COE) 1,8 (1), 3,3 ммоль/г (2)

козы методом Найта и Аллена (метод ICUMSA) [14]. Результаты опытов по гидролитическому расщеплению сахарозы на сульфированных углеродных материалах представлены на рис. 4. Из полученных данных видно, что каталитическая активность сульфированных материалов в процессе гидролиза сахарных растворов для образцов со статической обменной емкостью 1,8 и 3,3 мэкв/г, отличающейся почти в 2 раза, практически одинакова. Можно предположить, что количество SO₃H-групп, привитых на поверхность этих образцов, одинаково, а следовательно, образец с большей статической емкостью содержит большее количество карбоксильных и фенольных групп. Максимальный выход редуцирующих веществ составляет 61–63 % при продолжительности гидролиза 60 мин.

Известно [15, 16], что процесс гидролиза сахарозы в водной среде описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - kt,$$

где C_0 – начальная концентрация сахарозы, моль/л; C – промежуточная концентрация, моль/л; t – время, с.

Линейная зависимость в координатах $\ln C - t$ подтверждает первый порядок реакции. На основании полученных данных определены константы скорости реакции гидролиза сахарозы на синтезированных кислотных протонных катализаторах, которые практически одинаковы и составляют $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что сопоставимо с константами при гомогенном катализе в присутствии серной кислоты.

Рассчитанные по уравнению Аррениуса значения энергии активации в случае гидролиза с использованием катализатора C-SO₃H-200 составляют 77,5 кДж/моль, в то время как из литературных данных известно, что при гомогенном катализе константы скорости гидролиза изменяются от $0,53 \cdot 10^{-4}$ до $59,73 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации составляет примерно 100 кДж/моль [16].

Таким образом, представленные результаты исследования свидетельствуют о возможности получения сильнокислотных углеродных катализаторов путем пиролиза и последующего сульфирования промышленного микропористого угля при относительно невысоких температурах. Полученные образцы существенно превосходят твердые кислотные катализаторы, описанные в литературе, не только по параметрам пористой структуры (удельная поверхность по БЕТ 600–800 м²/г), но и по кислотности поверхности, которая достигает 3,5–4,0 ммоль/г.

Исследована активность катализаторов в процессе гидролитического разложения сахарозы. Максимальный выход редуцирующих веществ составил 61–63 % при продолжительности гидролиза 60 мин.

1. Guo H., Qi X., Li L., Smith R.L., *Biores. Technol.*, 2012, **116**, 355–359.
2. Dora S., Bhaskar Th., Singh R. et al., *Там же*, 2012, **120**, 318–321.
3. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12787–12793.
4. Kitano M., Yamaguchi D., Suganuma S. et al., *Langmuir*, 2009, **25**, 5068–5075.
5. Nakajima K., Hara M., *ACS Catal.*, 2012, **2**, 1296–1304.
6. Onda A., Ochi T., Yanaqisawa K., *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033–1037.
7. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T., *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 6935–6937.
8. Liu Z., Fu X., Tang Sh. et al., *Catal. Commun.*, 2014, **56**, 1–4.
9. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al., *Angew. Chem.*, 2004, **43**, 2955–2958.
10. Toda M., Takagaki A., Okamura M. et al., *Nature*, 2005, **438**, 178.
11. Liu M., Jia S.Y., Gong Y.Y. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 8167–8173.
12. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. et al., *Solid State Sci.*, 2010, **12**, 1029–1034.
13. Тарковская И.А., *Окисленный уголь*, Киев, Наук. думка, 1981.
14. ГОСТ 12575-2010. Методы определения редуцирующих веществ.
15. Plazl I., Leskovsek S., Koloini T., *Chem. Eng. J.*, 1995, **59**, 253–257.
16. Лебедев С.Ю., *Вісн. СумДУ. Технічні науки*, 2008, **1**, 112–115.

Поступила в редакцию 09.11.2017

Отримання і властивості сульфованих каталізаторів на основі промислового вугілля Aquacarb для гідролізу сахарози

Н.В. Сич, Л.Й. Котинська, Л.А. Купчик, В.М. Вікарчук

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-93-27,
e-mail: nataliya_sych@ukr.net*

На основі промислового мікропоруватого вугілля Aquacarb, отриманого із кокосової шкаралупи, проведенням окиснювальної обробки та наступного сульфування поверхні сірчаною кислотою, виготовлено тверді кислотні каталізатори для гідролізу полісахаридів. Каталізатори, досліджені методом низькотемпературної адсорбції азоту та кислотньо-лужного титрування, мають достатньо високу питому поверхню за БЕТ (600–800 м²/г), кислотність поверхні сягає 3,5–4,0 ммоль/г. Досліджено активність каталізаторів у процесі гідролітичного розщеплення сахарози. Максимальний вихід редуруючих речовин становить 61–63 % за тривалості гідролізу 60 хв.

Production and properties of sulfurized catalysts based on industrial coal Aquacarb for sucrose hydrolysis

N.V. Sych, L.I. Kotynska, L.A. Kupchuk, V.M. Vikarchuk

*Institute for Sorption and Endoecology Problems, the NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine, Tel.: 452-93-27,
e-mail: nataliya_sych@ukr.net*

Based on industrial microporous coal Aquacarb obtained from coconut shell, by conducting an oxidative treatment followed by sulfonation of the surface with sulfuric acid, solid acid catalysts for the hydrolysis of polysaccharides were obtained. The catalysts, investigated by the method of low-temperature adsorption of nitrogen and acid-base titration, have a rather high BET surface area (600–800 m² / g), the acidity of the surface reaches 3.5–4.0 mmol/g. The activity of catalysts in the process of hydrolytic cleavage of sucrose was studied. The maximum yield of reducing substances is 61–63 % with duration of hydrolysis of 60 min.