

Получение сульфированных катализаторов на основе косточкового сырья для гидролиза полисахаридов

Н.В. Сыч, В.В. Стрелко, Л.А. Купчик, Н.Н. Цыба, А.С. Федоришин

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

На основе абрикосовой косточки и скорлупы грецкого ореха методом сульфирования дымящейся серной кислотой получены твердые кислотные катализаторы, предназначенные для гидролиза полисахаридов. Катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и кислотно-основного титрования, имеют достаточно высокую удельную поверхность по методу Брунауэра, Эммета и Тейлора (300–400 м²/г), кислотность поверхности достигает 4–5 мг-экв/г. Изучена активность катализаторов в процессе гидролиза крахмала при температуре 150 °С. Максимальный выход глюкозы составил 56 %.

Постепенное истощение запасов органических полезных ископаемых, которые являются основным сырьем химической промышленности, приводит к необходимости разработки новых процессов получения химических веществ из возобновляемого растительного сырья [1].

Сегодня основополагающей стратегией является то, что лигноцеллюлозная и крахмалсодержащая биомасса может играть роль “зеленого” сырья при замещении нефти и природного газа на возобновляемую биомассу как основного ресурса химической и фармацевтической промышленности. Природные растительные биополимеры практически неисчерпаемы, и их селективное превращение в полезные химические вещества и энергоемкие продукты очень актуально. Лигноцеллюлозная и крахмалсодержащая биомасса представляется перспективным сырьем не только для энергетики, топливной промышленности, но и для производства востребованного и перспективного химического сырья – так называемых *platform molecules*, т.е. базовых молекул-платформ, а именно глюкозы и ряда ее производных, таких как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), глюконовая, леулиновая, 2,5-фурандикарбоновая кислоты и др. [2–10]. К настоящему времени предложены различные способы получения таких *platform molecules* (платформовых соединений) из полисахаридов гидролизом в различных условиях и в присутствии различных типов катализаторов (химических и биологических) [11, 12]. Кислотный гидролиз в водной среде с участием гомогенного протонного катализа представляется наиболее перспективным благодаря низкой стоимости растворителя и высоким скоростям процессов. Однако применение растворов кислот для гидролиза приводит к уменьшению сроков службы оборудования в результате коррозии, образованию значительных объемов экологически опасных отходов и вызывает трудности в отделении катализатора от реакци-

онной смеси. В связи с этим в последнее десятилетие интерес специалистов сконцентрирован на разработке новых гетерогенных катализаторов переноса протона путем частичного пиролиза полисахаридов, а также некоторых синтетических полимеров и последующего сульфирования продуктов пиролиза серной кислотой [13]. Показано также, что каталитически активными фрагментами в матрице частично пиролизованного, а потом сульфированного органического материала есть графеновые кластеры, краевые атомы которых химически связаны с протоногенными функциональными группами $-\text{SO}_3\text{H}^+$, $-\text{COO}^-\text{H}^+$, $-\text{OH}^+$. Между тем, эти материалы, как правило, получают в неудобной для технологического использования порошкообразной форме. Более того, они имеют неразвитую пористость, что создает кинетические проблемы при проведении соответствующих каталитических процессов с их участием.

Наиболее распространенным методом повышения кислотности углеродных материалов признана обработка серной кислотой, позволяющая нанести на их поверхность сульфогруппы [13–21]. Условия обработки углей серной кислотой (температура, время контакта и концентрация серной кислоты) оказывают существенное влияние на свойства полученных катализаторов. Например, повышение температуры сульфирования ведет к росту содержания сульфогрупп на поверхности материала и, как следствие, к росту активности катализаторов. Однако при более высоких температурах происходит разрушение текстуры активированных углей из-за процессов глубокого окисления углерода [18]. Недостаточные механическая прочность, а следовательно и стабильность активированных углей служат препятствием на пути их практического применения в процессах гидролиза полисахаридов, которые протекают в жестких гидротермальных условиях.

Решением проблемы стабильности может стать

разработка кислотных катализаторов на основе углеродных сорбционных материалов, полученных из природного косточкового сырья (абрикосовая косточка, скорлупа грецкого ореха). Активированные угли имеют достаточно развитую поверхность, поэтому являются хорошими адсорбентами и носителями для катализаторов, а высокие прочность и мезопористость делают их весьма подходящими катализаторами для процессов жидкофазного окисления [22].

Целью данной работы была разработка на основе косточкового сырья (абрикосовая косточка, скорлупа грецкого ореха) прочных зеренных углеродных материалов – стабильных, высокоактивных и селективных твердых кислотных катализаторов гидролиза полисахаридов.

Материалы и методы исследования

Образцы сульфированных кислотных углеродных катализаторов готовили из дробленой абрикосовой косточки / скорлупы грецкого ореха с размером гранул 0,5–3,0 мм. Исследования проводили с нативным исходным сырьем, а также предварительно обработанным NaOH для удаления лигнина из матрицы. Исходные продукты подвергали спецобработке, включающей пропитку исходного сырья активатором, затем проводили частичный пиролиз в инертной атмосфере или водяном паре. Полученные продукты подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой при температуре 180 °С в течение 4 ч; объемное соотношение углеродный материал : кислота = 1 : 5. Навеску углеродного катализатора, помещенного в колбу, снабженную обратным холодильником, заливали дымящейся H₂SO₄ и нагревали до требуемой температуры. После сульфирования образец отделяли от серной кислоты декантацией, промывали горячей водой до постоянного значения pH промывных вод и сушили на воздухе.

Важной характеристикой сорбционных материалов и катализаторов в частности является их пористая структура. В работе был сделан акцент на изучение характеристик пористой структуры получаемых в процессе переработки косточкового сырья кислотных катализаторов. Предварительно пористую структуру оценивали, измеряя объем сорбционных пор по бензолу (V_s , см³/г). Определение проводили согласно ТУ У 88.290.015-94, п. 4.8.

На образцах с максимальными значениями V_s измеряли низкотемпературную сорбцию азота при 77 К на газо-адсорбционном анализаторе NOVA 2200 (Quantachrome, США) [22]. Перед проведением измерений образцы выдерживали в вакууме 13,3 мПа при температуре 180 °С в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали с помощью уравнения БЭТ ($S_{БЭТ}$). t-Plot метод использовали для оценки объема мезо- и микропор ($V_{ми}$), а также поверхности микропор ($S_{ми}$) и мезопор ($S_{ме}$). Распределение пор по размерам r рассчитывали с помощью метода Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Суммарный объем пор (V_t) оценивали по объему жидкого азота, адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$. Объем мезопор ($V_{ме}$) рассчитывали, как разницу между суммарным объемом пор и объемом микропор.

Наличие сильных кислотных групп – фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп – на поверхности углеродных катализаторов определяли кислотно-основным титрованием гидроксидом натрия. Для этого углеродный материал (0,25 г) суспендировали в 25 мл 0,01 М раствора гидроксида натрия, выдерживали в течение ночи и затем отфильтровывали.

Из раствора отбирали аликвоту 10 мл, добавляли 2–3 капли метилрога и титровали полученный раствор 0,01 М раствором NaOH до изменения красной окраски на желтую. Количество кислотных групп на поверхности определяли по разнице между количеством щелочи, израсходованной на холостое титрование и титрование углеродных образцов.

В табл. 1 приведены физические и структурно-сорбционные характеристики образцов, полученных спецобработкой исходного сырья, проведением частичного пиролиза в среде аргона или водяного пара и последующим жидкофазным сульфированием серной кислотой.

Из данных, представленных в таблице, видно, что спецобработка положительно влияет на развитие пористой структуры образцов. С ее применением удельная поверхность по БЭТ вырастает с 1,0 м²/г до 98,5 м²/г в случае использования абрикосовой косточки, обработанной NaOH. В меньшей степени спецобработка сказывается при использовании скорлупы грецкого ореха. В этом случае удельная поверхность по БЭТ увеличивается совсем незначительно (до ~7 м²/г). При проведении последующих операций активирования в токе аргона или водяного пара характеристики пористой структуры существенно возрастают для образцов, полученных на основе абрикосовой косточки, и в меньшей мере – для образцов на основе скорлупы грецкого ореха.

Химия поверхности образцов в процессе проведения жидкофазного сульфирования характеризуется значительным содержанием кислотосодержащих поверхностных групп. Количество кислотных групп для различных образцов колеблется от 3 до 5 мг-экв/г.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции-десорбции азота кислотными катализаторами, полученными из абрикосовой косточки. Согласно классификации ЮПАК [23], изотермы азота на полученных катализаторах занимают промежуточное положение между изотермами I и IV типов. Первоначальный отрезок изотерм $0,01 \leq P / P^0 \leq 0,40$ соответствует типу I, характеризуется наличием микропор и относительно малой величиной переходных пор. При более высоких значениях $0,40 \leq P / P^0 \leq 0,95$ количество адсорбируемого азота увеличивается, что свойственно изотермам

Таблица 1. Физико-сорбционные характеристики кислотных катализаторов на основе косточкового сырья

Исходное сырье	Технологическая процедура	Шифр продукта	$D_{\text{нас}_3}$, г/см ³	V_{S_3} , см ³ /г	COE, мг-экв/г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{МЭ}}$, м ² /г	V_p , см ³ /г
Абрикосовая косточка, обработанная NaOH	Исходный б/обработки	АК-NaOH	0,65	0	-	1,0	1,0	0,003
	Спецобработка	-	0,63	-	-	98,5	13,7	0,07
	Ar-400	АК-NaOH-Ar	0,54	0,13	-	264	26,2	0,14
	Сульфирование H ₂ SO ₄	АК-NaOH-Ar-S	0,60	0,31	4,7	529	36,4	0,26
	Спец обработка	-	0,63	-	-	98,5	13,7	0,07
	H ₂ O-400	АК-NaOH-H ₂ O	0,53	0,14	-	377	47,8	0,21
	Сульфирование H ₂ SO ₄	АК-NaOH-H ₂ O-S	0,55	0,24	4,3	376	54,0	0,21
Абрикосовая косточка исходная	Исходный б/обработки	АК	0,67	0	-	2,5	2,1	0,005
	Спец обработка	-	0,55	-	-	3,8	0,4	0,04
	Ar-400	АК-Ar	0,47	-	-	48,5	10,1	0,07
	Сульфирование H ₂ SO ₄	АК-Ar-S			3,2	438	30,3	0,22
	Спецобработка	-	0,55	-	-	3,8	0,4	0,04
	H ₂ O-400	АК-H ₂ O		0,06	-	165,4	29,0	0,11
	Сульфирование H ₂ SO ₄	АК-H ₂ O-S			3,1	461	27,5	0,23
Скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH	Исходный б/обработки	СГО-NaOH	0,60	0	-	-	-	-
	Спецобработка	-	0,55	-	-	3,8	0,4	0,04
	Ar-400	СГО-NaOH-Ar	0,61			8,9	6,5	0,025
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-NaOH-Ar-S	0,55	0,11	5,5	132,9	25,4	0,086
	Спецобработка		0,54	0,07	-	6,3	0,45	0,004
	H ₂ O-400	СГО-NaOH-H ₂ O						
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-NaOH-H ₂ O-S	0,57	0,11	5,4	39	8,7	0,032
Скорлупа грецкого ореха исходная		СГО	0,64					
	Спецобработка		0,54	0,07	-	6,9	0,45	0,004
	Ar-400	СГО-Ar	0,52	-	-	0,8	-	0,0001
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-Ar-S	0,58	0,19	4,6	164,7	46,1	0,11
	Спецобработка	-	0,54	0,07	-	6,9	0,45	0,004
	H ₂ O-400	СГО-H ₂ O	0,50		-	4,4	1,4	0,0007
	Сульфирование H ₂ SO ₄	СГО-H ₂ O-S	0,56	0,18	5,6	57,8	43,7	0,04

Примечание. АК – абрикосовая косточка; АК-NaOH – абрикосовая косточка, обработанная NaOH; АК-NaOH-Ar – абрикосовая косточка, обработанная NaOH, после выдержки в Ar; АК-Ar-S – абрикосовая, косточка, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после выдержки в Ar; АК-NaOH-H₂O – абрикосовая косточка, обработанная NaOH, после обработки водяным паром; АК-H₂O-S – абрикосовая, косточка, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после обработки водяным паром; СГО – скорлупа грецкого ореха; СГО-NaOH – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH; СГО-NaOH-Ar – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, после выдержки в Ar; СГО-Ar-S – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после выдержки в Ar; СГО-NaOH-H₂O – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, после обработки водяным паром; СГО-H₂O-S – скорлупа грецкого ореха, обработанная NaOH, сульфированная H₂SO₄ после обработки водяным паром.

IV типа, характеризующимся капиллярной конденсацией в мезопорах. При снижении относительного давления (десорбция) наблюдается затрудненный выход молекул азота из пор, поэтому петля гистерезиса не смыкается с сорбционной кривой.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции-десорбции азота кислотными катализаторами, полученными из скорлупы грецкого ореха. Согласно классификации ЮПАК [23], изотермы азота на получен-

ных катализаторах также занимают промежуточное положение между изотермами I и IV типов. Первоначальный отрезок изотерм $0,01 \leq P / P_0 \leq 0,40$ соответствует типу I, характеризуется наличием микропор и относительно малой поверхностью переходных пор. При более высоких значениях $0,40 \leq P / P_0 \leq 0,95$ наблюдается увеличение количества адсорбируемого азота, что свойственно изотермам IV типа, характеризующимся капиллярной конденсацией в мезопорах. Следует отме-

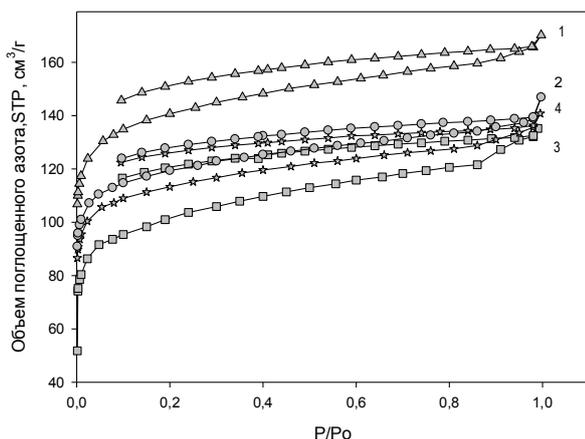
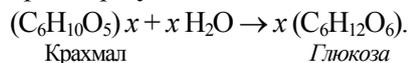


Рис. 1. Изотермы сорбции азота образцами кислотных катализаторов, полученных из абрикосовой косточки: 1 – АК-NaOH-Ar-S; 2 – АК-NaOH-H₂O-S; 3 – АК-Ar-S; 4 – АК-H₂O-S

тять, что достигаемые значения объема поглощенного азота на образцах, полученных из ореховой скорлупы, значительно ниже, чем на образцах, полученных из абрикосовой косточки. Кроме того, десорбционная кривая часто имеет искаженный вид, это, по-видимому, обусловлено тем, что молекулы азота прочно закрепляются в порах и при снижении относительного давления не покидают пористого пространства.

Каталитическую активность полученных образцов изучали по реакции гидролиза крахмала, в результате которой образуется глюкоза:



Этот процесс осуществлялся в автоклаве при повышенной температуре в присутствии катализаторов, полученных по описанным выше схемам. Концентрация крахмальной суспензии, поступающей на осахаривание, 7–10 % сухих веществ (СВ). Дозировка катализатора составляла 0,50–0,65 % массы суспензии. Температура гидролиза – (138–147) °С, что соответствует избыточному давлению насыщенного пара 0,55 МПа, продолжительность гидролиза – 60 мин. В ходе реакции из автоклава отбирали пробы реакционной смеси для анализа на содержание глюкозы. Определяли методом Найта и Аллена (метод ICUMSA), который основан на восстановлении глюкозой ионов меди Cu²⁺ до

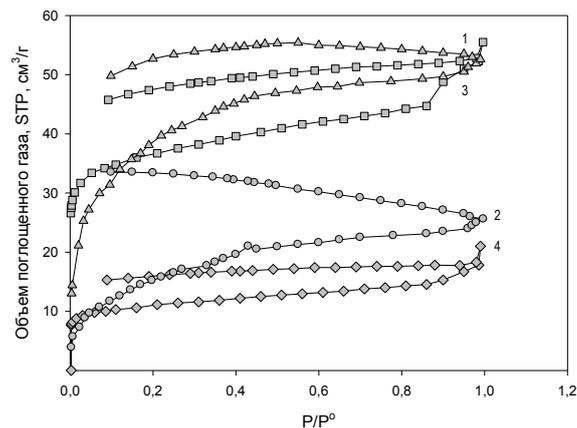


Рис. 2. Изотермы сорбции азота образцами кислотных катализаторов, полученных из скорлупы грецкого ореха: 1 – СГО-NaOH-Ar-S; 2 – СГО-H₂O-S; 3 – СГО-Ar-S; 4 – СГО-H₂O-S

гемиоксида меди Cu₂O при нагревании. После охлаждения остаточные ионы меди титровали этилендиаминтетрауксусной кислотой с использованием в качестве индикатора мурексида [24]. Результаты опытов по гидролитическому расщеплению крахмала с использованием твердых катализаторов представлены в табл. 2.

Заключение

Проведены исследования, направленные на разработку на основе косточкового сырья (абрикосовая косточка, скорлупа грецкого ореха) прочных зеренных углеродных материалов – стабильных, высокоактивных и селективных твердых кислотных катализаторов.

Катализаторы, полученные сульфированием предварительно пиролизованных образцов косточкового сырья, изучены методами низкотемпературной адсорбции азота и кислотно-основного титрования, их каталитические свойства исследованы в процессе гидролиза крахмала.

Обнаружена каталитическая активность сульфированных материалов в процессе гидролиза крахмала. Можно заключить, что среди изученных образцов наиболее перспективными представляются образцы на основе абрикосовой косточки, подвергнутые обработке серной кислотой при 180 °С, благодаря высокой механической прочности и стабильности структуры, высокому содержанию кислотных групп (СОЕ = 4,3–4,7 мг-экв/г) и максимальному выходу целевых продуктов. Максимальный выход глюкозы составил 56 %. На образцах, полученных из скорлупы грецкого ореха, максимальный выход глюкозы составил 35 % – они менее перспективны в качестве кислотных катализаторов.

Таблица 2. Каталитические свойства углеродных катализаторов в реакции гидролитического расщепления крахмала

№№ п/п	Катализатор	Степень расщепления, %
1	АК-NaOH-H ₂ O-Ar-S	56
2	АК-NaOH-H ₂ O-S	42
3	СГО-NaOH-H ₂ O-S	35
4	АК-Ar-S	44
5	СГО-H ₂ O-S	35

1. Okkerse C., van Bekkum H., *Green. Chem.*, 1999, 1, 107–114.

2. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 7164–7183.

3. Gallezot P., *Chem. Sus. Chem.*, 2008, **1**, 734–737.
4. Gallezot P., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1538–1558.
5. Centi G., Lanzafame P., Perathoner S., *Catal. Today*, 2011, **167**, 14–30.
6. Ma L., Wang T., Liu Q. et al., *Biotechnol. Advances*, 2012, **30**, 859–873.
7. Menon V., Rao M., *Progr. Energy and Combustion Sci.*, 2012, **38**, 522–550.
8. Wettstein S.G., Alonso D.M., Gürbüz E.I., Dumesic J.A., *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2012, **1**, 218–224.
9. Alonso D.M., Bong J.Q., Dumesic J.A., *Green Chem.*, 2010, **12**, 1493–1513.
10. Weng G., Xu Y., Xu Zh., Tian Zh., *Catal. Commun.*, 2010, **11**, 522–526.
11. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2955–2958.
12. Zhang Y.P., Lynd L.R., *Biotechnol. and Bioeng.*, 2004, **88**, 797–824.
13. Suganuma, S., Nakajima K., Kitano M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12787–12793.
14. Zhao Y., Lu W.J., Wang H.T., *Chem. Eng. J.*, 2009, **150**, 411–417.
15. Sinağ A., Gülbay S., Uskan B., Güllü M., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **50**, 121–127.
16. Onda A., Ochi T., Yanaqisawa K., *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033–1037.
17. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., *Top. Catal.*, 2009, **52**, 801–807.
18. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T., *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6935–6937.
19. Guo H., Qi X., Li L., Smith R.L., *Bioresource Technol.*, 2012, **116**, 355–359.
20. Dora S., Bhaskar Th., Singh R., Naik D.V., Adhikari D.K., *Ibid.*, 2012, **120**, 318–321.
21. Li S., Gu Zh., Bjornson B.E., Muthukumarappan A., *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, **1**, 1174–1181.
22. Руководство по многоместной газо-адсорбционной системе AUTOSORB. Quantachrome instruments. Optimizing particle performance.
23. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al., *Pure and Appl. Chem.*, 1985, **51**, 603–619.
24. ГОСТ 12575-2010. Методы определения редуцирующих веществ.

Поступила в редакцию 04.08.2015 г.

Отримання сульфонованих катализаторів на основі кісточкової сировини для гідролізу поліцукридів

Н.В. Сич, В.В. Стрелко, Л.А. Купчик, М.М. Циба, О.С. Федоришин

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

На основі абрикосових кісточок і шкаралупи волоського горіху методом сульфонування димлячою сірчаною кислотою отримано тверді кислотні катализатори, призначені для гідролізу поліцукридів. Катализатори, досліджені методами низькотемпературної адсорбції азоту та кислотного титрування, мають достатньо високу питому поверхню за методом Брунауера, Еммета і Тейлора (300–400 м²/г), кислотність поверхні досягає 4–5 мг-екв/г. Вивчено активність катализаторів у процесі гідролізу крохмалю за температури 150 °С. Максимальний вихід глюкози становив 56 %.

Obtaining of sulfonated catalysts on the base of stone raw material for polysaccharide hydrolysis

N.V. Sych, V.V. Strelko, L.A. Kupchik, N.N. Tsyba, O.S. Fedoryshyn

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.:(044) 452-93-27*

Solid acidic catalysts for polysaccharide hydrolysis have been obtained by method of sulfonation on the base of apricot stone and walnut nutshell. Catalysts investigated with low temperature nitrogen adsorption method and acidic-base titration method have shown sufficiently high BET surface area (300–400 m²/g), the surface acidity reaches 4–5 mg-eqv/g. The catalytic activity during the process of starch hydrolysis under 150 °C has been studied. Maximal yield of glucose makes up 56 %.