

УДК 664.1; 661.666

## Изучение реакции кислотно-каталитического гидролиза сахарозы

**Н.В. Чесноков<sup>а,б</sup>\*, О.В. Яценкова<sup>а</sup>,  
А.И. Чудина<sup>а</sup>, А.М. Скрипников<sup>а</sup>, Б.Н.Кузнецов<sup>а</sup>**  
<sup>а</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*  
<sup>б</sup> *Красноярский научный центр СО РАН,  
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50<sup>1</sup>*

Received 10.09.2012, received in revised form 17.09.2012, accepted 24.09.2012

*Изучена реакция каталитического гидролиза сахарозы с применением в качестве катализаторов углеродного материала сибунита, модифицированного концентрированной серной кислотой, а также раствора серной кислоты. Определено влияние режимных параметров на конверсию сахарозы и конечный выход моносахаридов – глюкозы и фруктозы.*

*Ключевые слова: сахароза, гидролиз, кислотный катализ, глюкоза, фруктоза.*

В последние годы развитыми странами мира с целью уменьшения потребления нефти и снижения выбросов парниковых газов реализуется стратегия расширенного использования растительной биомассы для получения востребованных химических продуктов и компонентов жидких топлив [1].

Получение моносахаридов, в частности глюкозы, используемой в качестве основы для синтеза различных химических продуктов и моторных топлив, традиционно осуществляется путем гидролиза полисахаридов (целлюлоза, крахмал) и дисахаридов (сахароза, мальтоза, целлобиоза) [2]. Сахароза широко представлена в растительном мире и наряду с глюкозой является основным сырьевым углеводом, пригодным для синтеза этанола, бутанола, глицерина, лимонной и левулиновой кислот, декстрана, лекарственных веществ [3]. В результате гидролиза сахароза превращается в инвертные сахара – глюкозу и фруктозу, которые также широко используются в фармацевтической и пищевой промышленности [4].

В настоящее время масштабы переработки биомассы ограничены несовершенством традиционных технологий ее переработки, для повышения эффективности которых все шире при-

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

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

меняются катализаторы. Долгие годы в процессах каталитического гидролиза используются коррозионно-активные и экологически опасные минеральные кислоты, преимущественно HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также ферменты. Технологические проблемы их использования связаны с проблемой регенерации катализатора и трудностями выделения целевых продуктов и катализатора из реакционной среды [5]. Применение твердых кислотных катализаторов вместо растворов кислот и ферментов позволяет решить задачу отделения продуктов и катализатора, а также обеспечить экологическую безопасность процесса.

К настоящему времени имеются сведения об использовании в качестве твердых катализаторов гидролиза углеводов ионообменных смол [6], сульфонированного диоксида кремния [7], цеолитов [8], оксидов переходных металлов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9], углеродных материалов, обработанных серной кислотой для создания –SO<sub>3</sub>H групп на их поверхности [10].

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики гидролиза сахарозы с применением в качестве катализаторов углеродного материала сибунита, модифицированного концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Экспериментальная часть

#### *Материалы*

Для гидролиза использовали сахарозу «чда» по ГОСТ 5833–75, дистиллированную воду по ГОСТ 6709–72, серную кислоту по ГОСТ 14262-78.

Стандартами для анализов полученных растворов моносахаров являлись фруктоза кристаллическая, соответствующая ТУ 9111-02-51760333-2002, и глюкоза кристаллическая гидратная, соответствующая ГОСТ 975-88.

В качестве исходного материала для приготовления твердого катализатора использовали мезопористый графитизированный углеродный материал сибунит ( $S_{уд}=320$  м<sup>2</sup>/г). Сибунит обрабатывали концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 24 ч при комнатной температуре. После этого полученные образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе до воздушно-сухого состояния, а затем – в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

#### *Гидролиз сахарозы*

Гидролиз сахарозы осуществляли в диапазоне температур от 30 до 80 °С в стеклянном реакторе объемом 250 мл, при постоянном перемешивании реакционной смеси (вода, сахароза, катализатор) механической мешалкой со скоростью 7 об/с. Точность поддержания температуры составляла ±0,1 °С. Для предотвращения взаимодействия продуктов гидролиза сахарозы с кислородом воздуха реактор продували азотом. В экспериментах с растворенным и твердым катализатором исходная концентрация сахарозы в растворе составляла 10 % мас. (0,33 моль/л). Концентрация сернокислотного катализатора равнялась 5 % мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Отношение массы твердого катализатора к массе сахарозы 1:4. Отбор проб выполняли с интервалами времени 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200 минут для гетерогенного процесса и каждые 7 мин. для гомогенного процесса гидролиза. Каждую пробу немедленно помещали в бюкс с притертой пробкой, а затем в ванну со льдом.

Гидролизат сахарозы с 5 %  $H_2SO_4$  нейтрализовали до  $pH=5,5$ , по каплям прибавляя 20 %-ный раствор  $NaOH$ . Среда раствора, полученного в результате гетерогенного процесса гидролиза сахарозы, имела  $pH=4,5$ .

#### *Анализ продуктов*

Продукты гидролиза сахарозы анализировали методом газовой хроматографии на приборе «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором по методике, описанной в [11]. В качестве силирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта – сорбит. Использовалась капиллярная колонка VF- 624ms длиной 30 м, с внутренним диаметром – 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура колонки 50 °С, подъем температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при 180 °С. Температура детектора 280 °С. Продолжительность хроматографического разделения 55 мин.

Идентификацию пиков проводили, пользуясь ранее установленными для данных условий хроматографирования значениями времени удерживания моносахаридов. Рассчитывали отношение площадей каждого пика моносахарида к площади пика внутреннего стандарта. По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массовую долю каждого моносахарида в пробе гидролизата.

#### *Характеристика катализаторов*

Информация о строении и размерах частиц модифицированного углеродного катализатора получена с использованием растрового электронного микроскопа «ТМ-1000 HITACHI».

Площадь удельной поверхности твердого катализатора определена по адсорбции  $N_2$  при температуре жидкого азота на приборе «СОРБОМЕТР-М» с применением метода БЭТ.

Характеристики используемого углеродного материала представлены в табл. 1. Площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) углеродного носителя в результате модифицирования уменьшается приблизительно в 3,5 раза, а объем пор ( $V_{пор}$ ) – в 5 раз.

Определение суммарного содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных кислотных групп в исходном и модифицированном углеродных материалах осуществлялось баритовым методом. Карбоксильные группы были определены Са-ацетатным методом, а фенольные гидроксильные – по разности [12]. Содержание S в сибунитах определяли по ГОСТ 2059-75.

Таблица. 1. Некоторые характеристики углеродного материала

Образец	$S_{уд}$ $м^2г^{-1}$	$V_{пор}$ $см^3г^{-1}$	Размер частиц, мм	Содержание кислотных групп, мг-экв $г^{-1}$		Содержание S, ммоль $г^{-1}$
				-COOH	фенольных ОН	
Сибунит исходный (в виде сферических гранул)	320	0,14	0,2-2,0	0,009	0,139	-
Сибунит, модифицированный $H_2SO_4$	90	0,03	0,1-1,5	1,360	0,330	0,56

### Результаты и обсуждения

В литературе отмечено [13-15], что температурный максимум процесса гидролиза сахарозы не должен превышать 80 °С, чтобы исключить последующие реакции моносахаров и образование таких продуктов, как ГМФ (5-гидроксиметил-фурфурол), диангидридов D-фруктозы, гуминовых веществ, которые деактивируют катализаторы и «загрязняют» полученные растворы моносахаров, тем самым осложняя их ферментацию.

Определено, что при температуре 30 °С реакция гидролиза сахарозы с катализатором 5 % мас.  $H_2SO_4$  протекает очень медленно и по истечении 49 мин конверсия сахарозы не превышает 25 % (рис. 1). Поэтому дальнейшие исследования гидролиза сахарозы в присутствии сенонокислотного катализатора выполнены и при температурах 40, 50, 60 °С. При температуре 60 °С в течение первых 7 мин превращается около 70 % исходной сахарозы, а практически полная конверсия сахарозы (96 %) при этой температуре роисходит в течение 50 минут.

Гидролиз сахарозы с использованием модифицированного серной кислотой сибунита проводили при температуре (60-80 °С) и общей продолжительности процесса 200 мин. Имеющиеся литературные данные [2, 9, 15, 21] свидетельствуют о медленном протекании (200-500 минут) гетерогенного каталитического гидролиза сахарозы. При этом не все катализаторы способны достижению 100 % конверсии сахарозы.

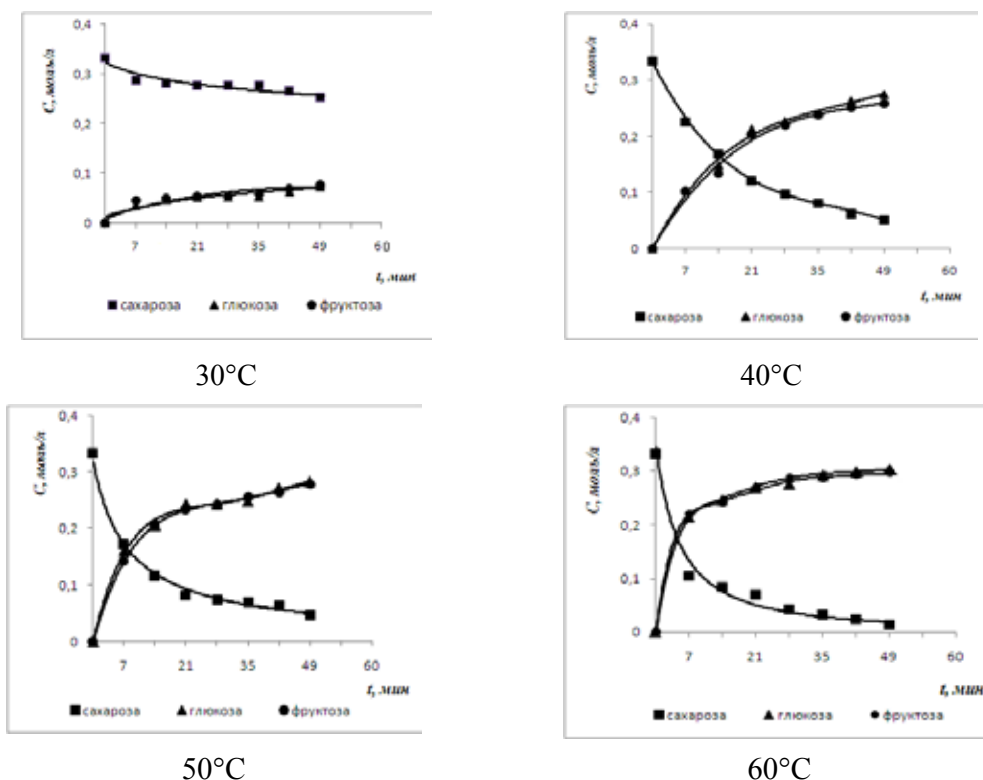


Рис. 1. Изменение концентрации сахарозы, глюкозы и фруктозы с ростом продолжительности гидролиза сахарозы. Катализатор 5 % мас.  $H_2SO_4$

Полученные результаты представлены на рис. 2. Практически полная конверсия сахарозы происходит при температуре 80 °С в течение 120 мин, при температуре 70 °С – в течение 160 мин. При температуре 60 °С не удается достигнуть 100 % конверсии сахарозы за 200 мин.

Известно [16-18], что гидролиз сахарозы в водной среде протекает по уравнению первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - kt, \quad (1)$$

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

Линейные зависимости в координатах  $\ln C - t$  (рис. 3) подтверждают протекание реакции по уравнению первого порядка. На основании полученных данных определены константы скорости реакции гидролиза сахарозы при температурах 30-60 °С с катализатором 5 % мас.  $H_2SO_4$  и при 50-80 °С с катализатором сибунитом, модифицированный  $H_2SO_4$ . Результаты представлены в табл. 2. Для сернокислотного катализатора константа скорости реакции гидролиза сахарозы существенно зависит от температуры. При увеличении температуры реакции в 2 раза константа увеличивается в 9 раз. Для твердого катализатора увеличение температуры реакции в 1,6 раза приводит к увеличению константы скорости реакции в 5,6 раза.

Рассчитанные по уравнению Аррениуса значения энергии активации составляют 54,0 кДж/моль для реакций с катализатором сибунитом, модифицированным  $H_2SO_4$ , и 61,3 кДж/моль для

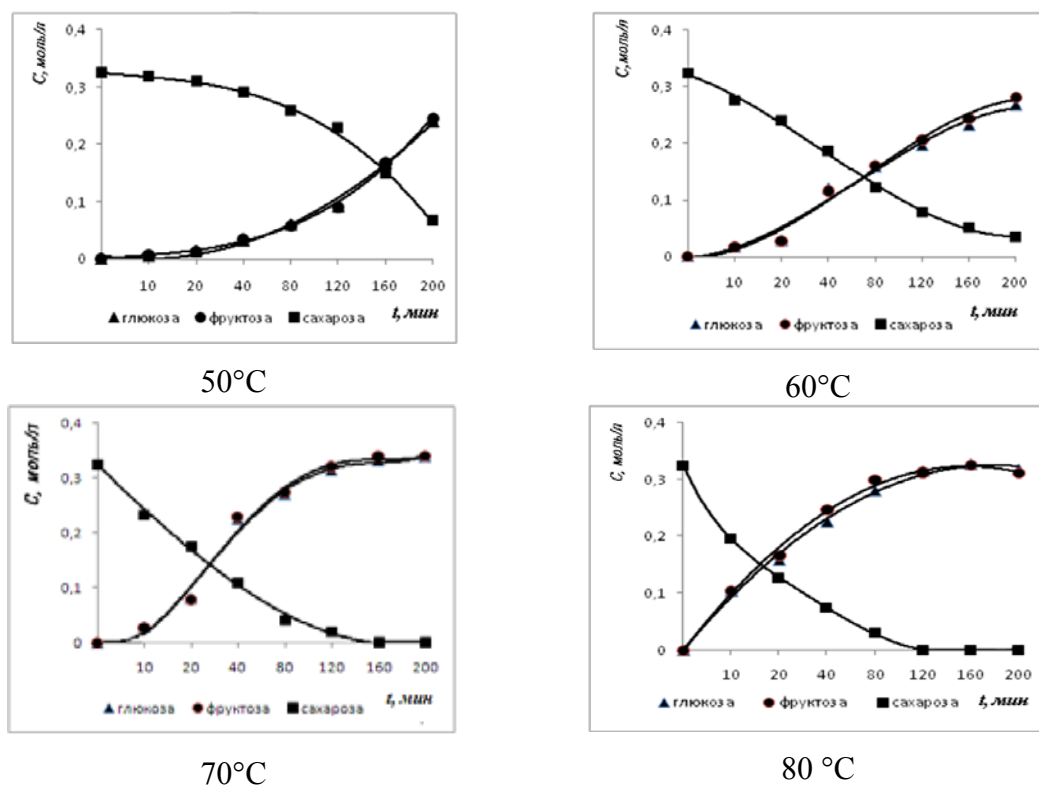
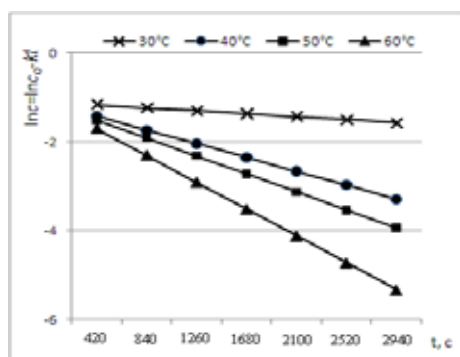
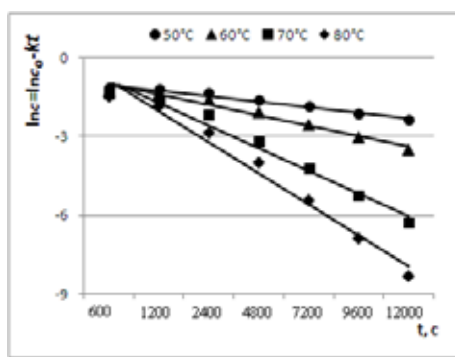


Рис. 2. Изменение концентрации сахарозы, глюкозы и фруктозы с ростом продолжительности гидролиза сахарозы. Катализатор сибунит, модифицированный  $H_2SO_4$



катализатор 5 % мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



катализатор сибунит, модифицированный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Рис. 3. Зависимость lnC сахарозы от продолжительности гидролиза

Таблица 2. Константы скорости и энергия активации реакции каталитического гидролиза сахарозы при различных температурах

Температура гидролиза, °C	Константа скорости гидролиза сахарозы, с <sup>-1</sup>	Энергия активации реакции гидролиза сахарозы, кДж/моль
Катализатор 5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
30	1,60 · 10 <sup>-4</sup>	61,3
40	7,48 · 10 <sup>-4</sup>	
50	9,69 · 10 <sup>-4</sup>	
60	14,40 · 10 <sup>-4</sup>	
Катализатор сибунит, модифицированный H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
50	1,06 · 10 <sup>-4</sup>	54,0
60	2,01 · 10 <sup>-4</sup>	
70	4,31 · 10 <sup>-4</sup>	
80	5,97 · 10 <sup>-4</sup>	

реакций с катализатором 5 % мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Такие значения энергии активации свидетельствует о том, что процессы гидролиза сахарозы в изученном диапазоне температур, вероятно, протекают в кинетической области.

В литературе [19] сообщается, что при концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 7 до 25 % мас. в растворе и температурах 17-40 °C константы скорости гидролиза сахарозы варьируются от 0,53 · 10<sup>-4</sup> до 59,73 · 10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> и энергия активации составляет около 100 кДж/моль.

Имеются сведения [20] о влиянии растворенных и твердых катализаторов на скорость реакции гидролиза сахарозы. При использовании в качестве катализаторов CH<sub>3</sub>COOH и Purolite C 106 EP авторами установлено, что при температуре гидролиза 50 °C константа скорости в гетерогенной системе (k=4,90 · 10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup>) в 18 раз выше по сравнению с гомогенной системой (k=2,69 · 10<sup>-6</sup> с<sup>-1</sup>).

Согласно имеющимся в литературным данным [21], константы скорости реакции гидролиза сахарозы, осуществляемого в условиях, аналогичных нашим, но с твердым катализатором  $\text{SiO}_2$ , модифицированным 12-фосфорновольфрамовой кислотой, для температур 60-85 °C лежат в диапазоне  $1,49-11,10 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Вычисленная для этих значений энергия активации составляет около 80 кДж/моль. В гидролизе сахарозы с использованием сибунита, модифицированного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , константа скорости реакции выше на 2 порядка, а энергия активации ниже в 1,4 раза по сравнению с  $\text{SiO}_2$ , модифицированным 12-фосфорновольфрамовой кислотой.

В работе [9] исследована каталитическая активность  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (16 % мас.) в реакции гидролиза сахарозы при таких же условиях, что указаны в [21] и изученных нами. Установлено, что константы скорости для температур 50-80 °C лежат в диапазоне  $2,20-12,28 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ , а энергия активации такой реакции составляет около 54 кДж/моль.

При использовании промышленного катализатора Amberlite IR-120B (ионно-обменные гранулы с  $-\text{SO}_3\text{H}$  группами) [22] в интервале температур 55-70 °C энергия активации гидролиза сахарозы равна 59 кДж/моль.

Стирол дивинилбензолные сополимеры Amberlite IR-120H (20 %) и Amberlite IR-200 (8 %) проявили высокую каталитическую активность в реакции гидролиза сахарозы в интервале температур 50-80 °C, поскольку константы скорости реакций составили  $7,0-56,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $5,3-105,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а энергия активации равна 65 и 91 кДж/моль соответственно [15].

Известно [23-25], что модифицирование мезопористого графитоподобного углеродного материала сибунита  $\text{NaClO}$  и  $\text{HNO}_3$  приводит к уменьшению площади удельной поверхности и формированию большого количества поверхностных окисленных групп, в основном карбоксильных. При модификации сибунита серной кислотой также наблюдается уменьшение площади удельной поверхности углеродного носителя в 3,5 раза, и увеличение до 1,69 мг-экв/г суммарного содержания кислотных групп (карбоксильных и фенольных гидроксильных), тогда как в исходном сибуните содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп определено 0,009 и 0,139 мг-экв/г соответственно. Вероятно, увеличение концентрации кислотных групп на поверхности и в порах углеродного материала после модификации является причиной его повышенной каталитической активности, сопоставимой или превышающей активность некоторых ионно-обменных и оксидных катализаторов.

### Заключение

Выполнено кинетическое исследование реакции кислотного гидролиза сахарозы с растворенным ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и твердым углеродным (сибунит) катализаторами в интервалах температур 30-80 °C. Определены константы скорости и энергия активации реакции гидролиза сахарозы. Энергия активации гетерогенного каталитического гидролиза сахарозы составляет 54 кДж/моль и эта величина сопоставима с литературными данными для катализаторов  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [9], Amberlite IR-120B [22] и Amberlite IR-120H [15].

### Список литературы

1. Corma, A., Iborra, S., Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev., 2007. V. 107. P. 2411-2502.

2. Takagaki, A.; Tagusagawa, C.; Domen, K. Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst // *Chem. Commun.* 2008, P. 5363–5365.
3. Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // *Chem Rev.*, 2006. V. 106. P. 4044-4098.
4. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals // *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2007. V. 46 (38). P. 7164-7183.
5. Hara M. Biomass conversion by a solid acid catalyst // *Energy & environmental science.* 2010 N 3. P.601-107
6. Nasef, M.M.; Saidi, H.; Senna, M.M. Hydrolysis of Sucrose by Radiation Grafted Sulfonic Acid Membranes // *Chem. Eng. J.*, 2005. V. 108. P.13-17.
7. Bootsma J.A., Shanks B.H. Cellobiose Hydrolysis Using Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Catalysts // *Appl. Catal.*, 2007. V. 327. P. 44-51.
8. D.S. Pito, I.M. Fonseca, A. M. Ramos et al. Hydrolysis of sucrose over composite catalysts // *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 184, P. 347-351.
9. Iloukani H., Azizian S., Samadani N. Hydrolysis of Sucrose by Heterogeneous Catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2001. V. 72. P. 239-244.
10. Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, Yamaguchi D, Kato H, et al. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH groups. // *J Am Chem Soc.*, 2008. V. 130. P. 12787-12793.
11. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991.
12. Swift R.S. Organic matter characterization. P. 3 / *Chemical methods. Methods of soil analysis.* 1996, P.1011-1036.
13. Chheda, J.N., Huber, G.W., Dumesic, J.A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. 46. P. 7164-7183.
14. Moreau, C., Belgacem, M.N., Gandini, A. Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers: Catalytic Conversion of Renewables. // *Top. Catal.* 2004. 27. P.11-30.
15. Marzo M., Gerrasini A., Carniti P. Hydrolysis of disaccharides over solid acid catalysts under green conditions // *Carbohydrate Research*, 2012. V. 347. P. 23-31.
16. Zajsek, K., Grizek, A. A kinetic study of sucrose hydrolysis over Amberlite IR-120 as a heterogeneous catalyst using in situ FTIR spectroscopy // *React. Kinet. Mech. Cat.*, 2010. V. 100. P. 265-276.
17. Plazl, I, Leskovsek, S, Koloini, T. Hydrolysis of sucrose by conventional and microwave heating in stirred tank reactor // *Chem. Eng. J.*, 1995. V. 59. P. 253-257.
18. Зимон, А.Д. Лещенко Н.Ф. Физическая химия. М.: 2000. 268с.
19. Лебедев, С.Ю. Исследование кинетики гидролиза сахарозы в растворах серной кислоты / С.Ю. Лебедев, Т.А. Хижняк, А.С. Кулиш // *Вісник СумДУ. Технічні науки.* 2008. № 1 С. 112-115



20. Chambre, D., Idoiuiu, C., Szabo, M-R. The reaction conditions influence on sucrose acid hydrolysis studied by means of DSC method // *J Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007. V. 88 P. 681-686.
21. Hloukani H., Azizian S., Samadani N. Hydrolysis of sucrose by heterogeneous catalysis // *Phys. Chem. Liq.*, 2002, 40(2), 159-165.
22. Mizota, T., Tsuneda, S., Saito, K. Hydrolysis of Methyl Acetate and Sucrose in SO<sub>3</sub>H-Group-Containing Crafted Polymer Chains Prepared by Radiation-Induced Craft Polymerization, // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994. V. 33. P. 2215-2219.
23. Таран О.П., Полянская Е.М., Деком К. и др. Углеродные катализаторы для глубокого жидкофазного окисления органических экотоксикантов кислородом воздуха в водных растворах // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия*. 2010. Т. 3. №3. С. 234-244.
24. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л. и др. Катализаторы на основе углеродного материала «Сибунит» для глубокого окисления органических экотоксикантов в водных растворах. (2) Жидкофазное пероксидное окисление в присутствии окисленных углеродных катализаторов // *Катализ в промышленности*. 2011. Т. 11. №1. С. 50-59.
25. Taran O.P., Polyanskay E.M., Ogorodnikova O.L. at al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of oxidized Sibunit samples // *Catalysis in Industry*. 2010. V. 2. №4. P. 381-386.

## **The Study of the Sucrose Hydrolysis with Acid Catalysts**

**Nikolai V. Chesnokov<sup>a,b</sup>,  
Olga V. Yatsenkova<sup>a</sup>, Anna I. Chudina<sup>a</sup>,  
Andrey M. Skripnikov<sup>a</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>a</sup>**  
<sup>a</sup> *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*  
<sup>b</sup> *Krasnoyarsk Scientific Centre SB RAS,  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

---

*Reaction of sucrose hydrolysis in the presence of solid carbon catalysts prepared by chemical modification of sibunit and with aqueous solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 % wt.) was studied. The kinetic parameters of the reaction and the yield of the final product – glucose and fructose were determined.*

*Keywords: sucrose, hydrolysis, acid catalyst, glucose, fructose.*

---