

М. О. Шевчук, мл. науч. сотрудник; Е. П. Шишаков, зав. лабораторией;  
М. А. Зильберглейт, профессор

### ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРОЛА ИЗ КСИЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Dynamics of formation furfural from the concentrated solutions xylose under action of solutions of an acetic acid at temperature 190°C in stationary conditions is resulted. It is established that the output furfural decreases at increase in concentration xylose in initial dehydrated solution; the output furfural depends on concentration of the glucose containing in dehydrated solution. Reduction of an output furfural at the increased temperature is connected with his interaction with xylose, glucose or products of their disintegration. As confirmation to this is served with experiment with heating solutions furfural in presence of an acetic acid.

**Введение.** В настоящее время большая часть промышленных процессов получения фурфурола основана на применении в качестве катализатора растворов серной кислоты различных концентраций. Использование этой кислоты в рассматриваемых процессах имеет ряд недостатков:

1) низкая селективность процесса образования фурфурола;

2) чрезмерно высокая скорость образования фурфурола, что в условиях ограниченной скорости отбора фурфуrolсодержащего пара из реактора приводит к большим потерям фурфурола в результате его вторичных превращений.

Большинство исследователей, изучая кинетику распада ксилозы в кислой среде, применяли растворы ксилозы концентрацией 0,3–4% [1–3]. В свободной жидкости, содержащейся в порах растительного сырья после парофазной обработки, содержится гораздо более концентрированный раствор сахаров: в древесном сырье – 10–15%-ный, в сельхоз отходах (СКП) – 15–21%-ный [4]. Поэтому проведение исследований с растворами ксилозы низких концентраций не является моделью, наиболее приближенной к условиям промышленных процессов, проходящих в растительном сырье при парофазной обработке.

Результаты выполненных исследований противоречивы: при получении фурфурола дегидратацией пентоз гидролизатов скорость распада пентоз и образовавшегося фурфурола меньше в 5–10 раз по сравнению с химически чистыми ксилозными растворами, на процесс распада пентоз другие моносахариды (глюкоза) не оказывают влияния [5].

В литературе мало данных по исследованию образования фурфурола из концентрированных растворов ксилозы. По данным F. Carrasco выход фурфурола из растворов ксилозы с концентрациями 20, 10, 5 и 0,3% составляет при 170°C 32, 35, 42 и 58% от теоретического [6]. Из этих данных видно, что при увеличении концентрации ксилозы в дегидратируемом растворе с 5 до 20% выход фурфурола из ксилозы уменьшается в 1,31 раза, а при увеличении концентрации с 0,3 до 20% – в 1,81 раза. Следовательно, для получения достоверных данных, моделирующих

промышленные процессы, необходимо произвести исследования с растворами ксилозы, имеющими концентрации 5–20%.

Скорость образования фурфурола при использовании слабых органических кислот меньше, чем при использовании минеральных кислот [7, с. 64], и она соизмерима со скоростью удаления его из гидролизаппарата. Положительным свойством слабых органических кислот является то, что они практически не затрагивает целлюлозную часть растительного сырья [8].

В качестве катализатора для проведения исследования была выбрана уксусная кислота, которая является одним из наиболее селективных катализаторов конверсии ксилозы в фурфурол [9], а ее источником в промышленности может являться кубовый остаток основной ректификационной колонны производства фурфурола, содержащий 0,65–1,65% уксусной кислоты.

Целью работы являлось установление закономерностей образования фурфурола из концентрированных растворов ксилозы в присутствии разбавленных растворов уксусной кислоты.

**Методическая часть.** Растворы ксилозы или фурфурола заливались в стеклянные пробирки, которые после запаивания помещались в стальные автоклавы емкостью 150 мл. Предварительно автоклавы наполовину заполнялись водой и прогревались до температуры 100°C. Нагрев автоклавов производился в воздушном термостате, заданная температура внутри автоклава достигалась за 20–25 мин. Точность регулировки термостата поддерживалась в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ . После проведения эксперимента автоклавы быстро охлаждались в холодной воде. Содержание фурфурола определялось хроматографическим методом с внутренним стандартом изоамиловым спиртом, содержание сахаров в растворах – по методике [10].

**Основная часть.** Нами был произведен ряд экспериментов по разложению 5–20%-ных растворов ксилозы с применением 1–5%-ных растворов уксусной кислоты при температуре 190°C. Это объясняется тем, что pH растворов уксусной кислоты данных концентраций находится в пределах 2,5–3,0. На рис. 1 показана динамика образования фурфурола и изменение концентрации ксилозы при ее исходном содержании

в растворе 5%. Как видно из рис. 1, увеличение концентрации уксусной кислоты в растворе с 1 до 5% приводит к увеличению скорости распада ксилозы и образования фурфурола на 10–15%. В работе Коновалова [9] установлено, что константа скорости распада ксилозы при величине рН в растворе от 2,5 до 3,0 изменяется незначительно. При распаде 5%-ного раствора ксилозы при использовании 1,0; 2,0; 5,0%-ных растворов уксусной кислоты концентрация фурфурола в растворе во всех трех случаях достигала 1,95–

2,05%. Таким образом, применение растворов уксусной кислоты концентрацией более 2% для проведения промышленного процесса экономически нецелесообразно.

В реальных условиях при применении растительного сырья в реакционной среде неизбежно присутствуют гексозные сахара, главным образом глюкоза. Для установления влияния глюкозы на выход фурфурола была изучена динамика образования фурфурола из 5%-ного раствора ксилозы в присутствии различных количеств глюкозы (рис. 2).

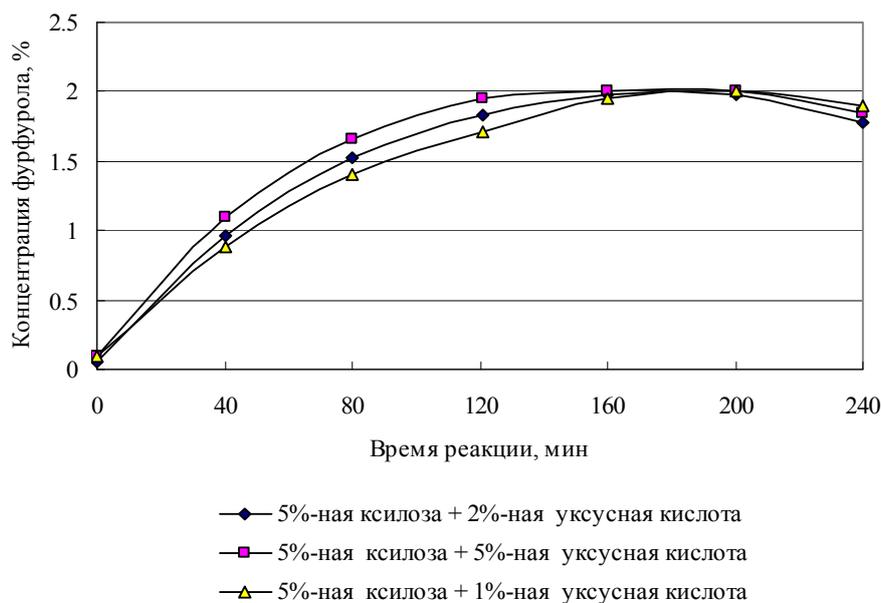


Рис. 1. Динамика образования фурфурола из 5%-ного раствора ксилозы

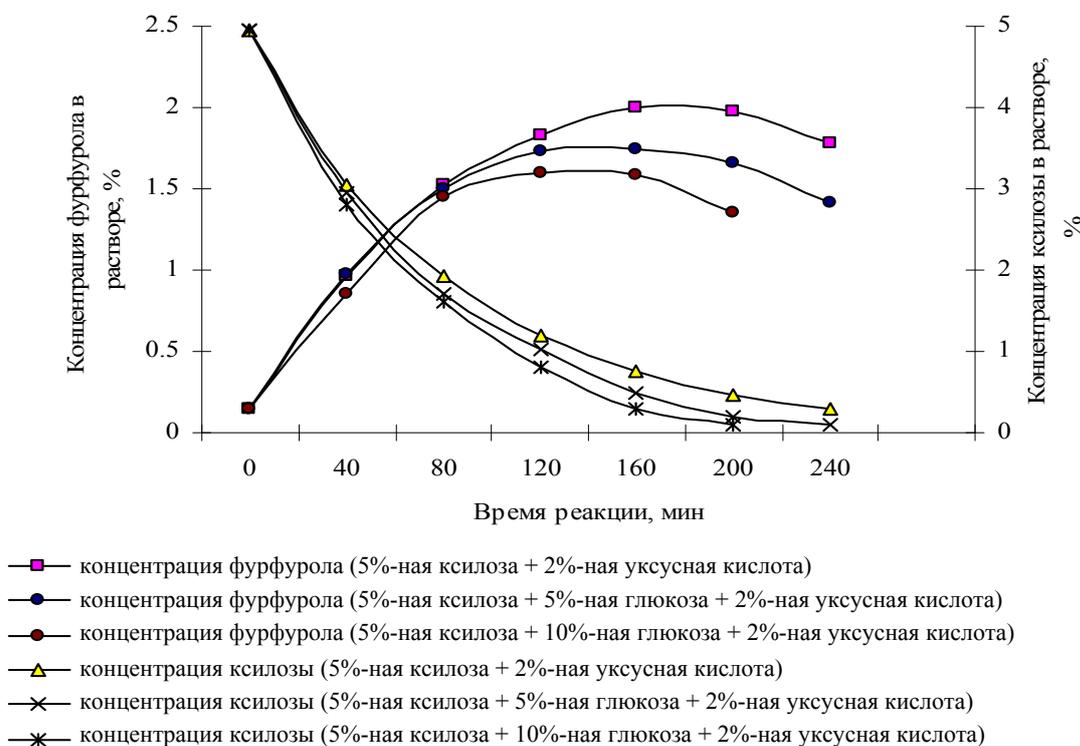


Рис. 2. Динамика образования фурфурола и распада 5%-ного раствора ксилозы в присутствии глюкозы

Из рис. 2 видно, что при использовании 5%-ного раствора ксилозы и 2%-ного раствора уксусной кислоты максимальная концентрация фурфурола в растворе составила 2,0%. Введение в реакционную среду 5 и 10% глюкозы привело к снижению максимальной концентрации фурфурола до 1,75 и 1,60% соответственно. Расчет показал, что при степени разложения ксилозы 50% выход фурфурола составил 76, 72, 69% от теоретического при использовании 5%-ного раствора ксилозы, 5%-ного раствора ксилозы совместно с 5%-ным раствором глюкозы, 5%-ного раствора ксилозы совместно с 10%-ным раствором глюкозы соответственно.

Из рис. 2, 3 видно, что при использовании растворов ксилозы концентрацией 5 и 20% характер полученных зависимостей сохраняется, но выход фурфурола при использовании 20%-ного раствора значительно уменьшается по сравнению с 5%-ным раствором.

Для 20%-ного раствора ксилозы выход фурфурола составил 55% от теоретического при степени разложения ксилозы 50% и в присутствии 5 и 10%-ных растворов глюкозы не превышал для этой концентрации 37 и 33% соответственно.

Из рис. 4 заметно, что во всем изученном диапазоне концентраций глюкоза отрицательно

влияет на выход фурфурола, особенно ярко этот эффект выражен при концентрациях глюкозы выше 5%.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что присутствие глюкозы отрицательно влияет на селективность процесса и приводит к уменьшению выхода фурфурола.

Из рис. 2, 3 заметно, что при увеличении глубины разложения ксилозы выше 45–55% выход фурфурола значительно уменьшается. Для установления этого явления были произведены опыты по разложению растворов фурфурола в условиях, подобных разложению ксилозы. Полученные закономерности представлены на рис. 5. Из рис. 5 видно, что раствор уксусной кислоты оказывает незначительное влияние на распад фурфурола: за время реакции разлагается не более 3,5% относительных фурфурола от исходного.

На основании полученных закономерностей можно утверждать, что в условиях распада ксилозы и образования фурфурола в кислой среде происходит взаимодействие фурфурола с сахарами или продуктами их распада, что приводит к значительному снижению выхода фурфурола. Косвенным подтверждением этого является образование смолообразного хлопьевидного осадка темно-коричневого цвета.

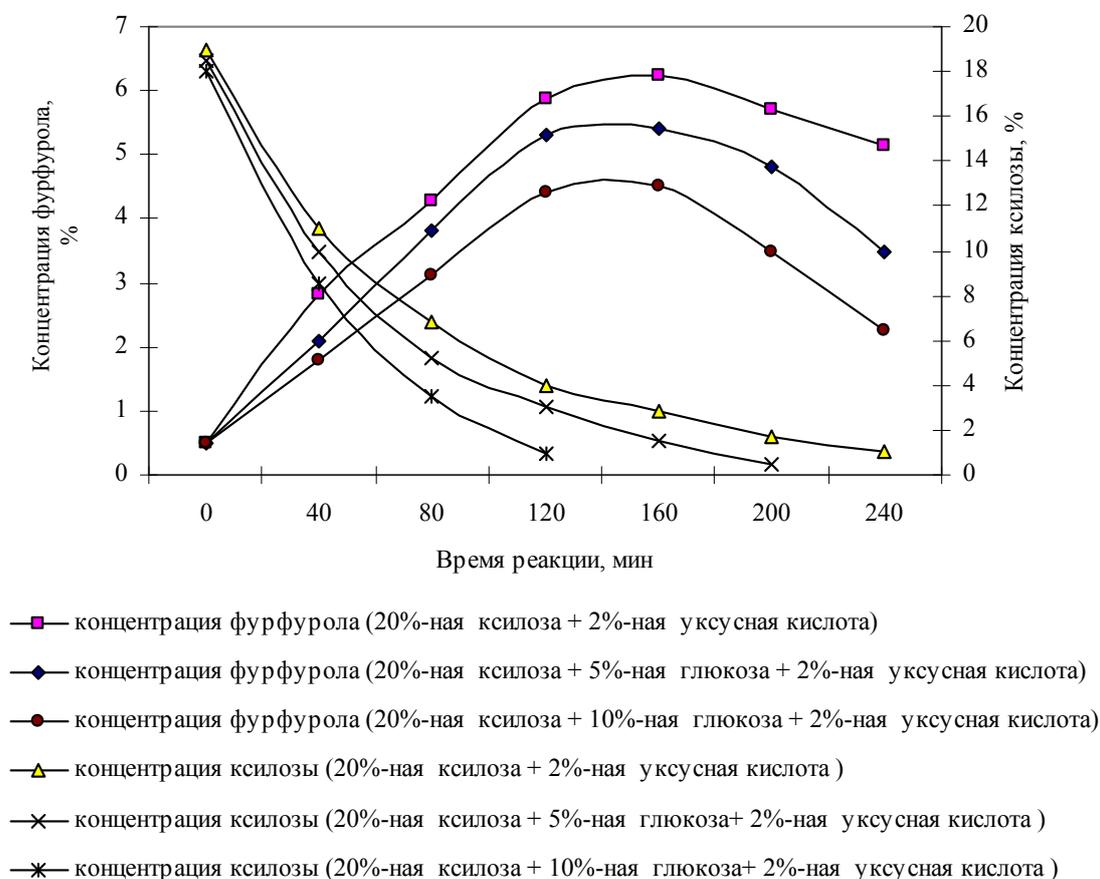


Рис. 3. Динамика образования фурфурола и распада 20%-ного раствора ксилозы в присутствии глюкозы

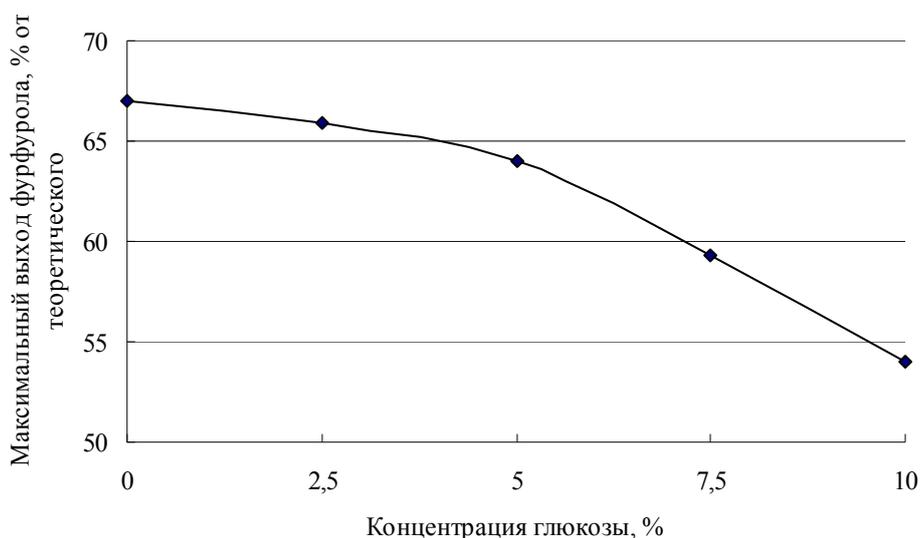


Рис. 4. Зависимость максимального выхода фурфурола из 10%-ного раствора ксилозы от концентрации глюкозы в растворе

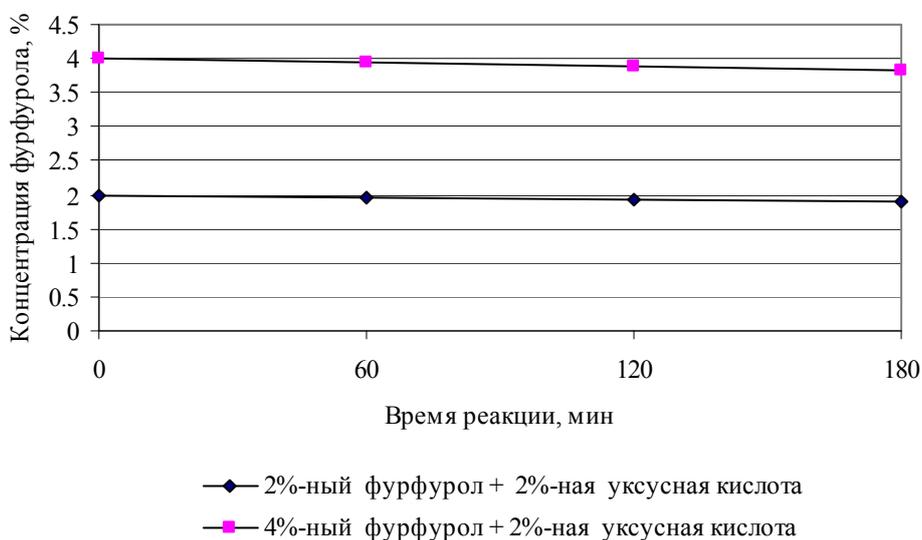


Рис. 5. Динамика разложения фурфурола в присутствии уксусной кислоты

**Заключение.** Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1) в реакции распада 5–20%-ных растворов ксилозы увеличение концентрации уксусной кислоты в растворе от 1 до 5% приводит к незначительному (10–15%-ному) росту скорости распада ксилозы и незначительному изменению выхода фурфурола;

2) при увеличении исходной концентрации ксилозы в дегидратируемом растворе от 5 до 20% выход фурфурола уменьшается в 1,4 раза;

3) введение в 20%-ный раствор ксилозы 5 и 10% глюкозы вызывает уменьшение выхода фурфурола в 1,39 и 1,67 раза соответственно;

4) 2%-ный раствор уксусной кислоты оказывает незначительное влияние на распад фурфурола: за 180 мин нагрева разлагается не более 3,5% относительных фурфурола от исходного;

5) использование растворов уксусной кислоты в реакциях образования фурфурола имеет преимущества, связанные как с высокой селективностью образования фурфурола, так и с незначительной деструкцией целлюлозных компонентов растительного сырья.

#### Литература

1. Кинетика образования фурфурола при высоких температурах / В. И. Шарков [и др.] // Сб. тр. ВНИИГС. – М. – Л., 1958. – Т. 6. – С. 89–91.
2. Корольков, И. И. Скорость дегидратации пентоз гидролизатов хлопковой шелухи / И. И. Корольков, Е. Н. Гарманова // Гидролизная пром-сть. – 1952. – № 4. – С. 15–16.
3. Кинетика распада ксилозы и фурфурола в чистых водных растворах при повышенной температуре / Н. П. Мельников [и др.] // Сб. тр. ВНИИГС. – М. – Л., 1982. – Т. 15. – С. 102–107.

4. Парофазный гидролиз гемицеллюлоз стержней початков кукурузы в производстве ксилита / Н. С. Николаева [и др.] // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. – 1983. – № 1. – С. 25.

5. Мельников, Н. П. Получение фурфурола из пентозных растворов / Н. П. Мельников, Ю. А. Цирлин // Сб. тр. ВНИИГС. – М. – Л., 1959. – Т. 7. – С. 84–96.

6. Carrasco, F. Fundamentos de la produccion de furfural / F. Carrasco // AFINIDAD. – 1991. – № 433. – P. 184–188.

7. Морозов, Е. Ф. Производство фурфурола / Е. Ф. Морозов. – М.: Лесная пром-сть. – 1979. – 200 с.

8. Шкут, В. М. Получение фурфурола из древесины лиственных пород с применением солевых катализаторов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 08.00.10; 08.00.67 / В. М. Шкут; Ленинград. лесотехн. акад. – Л., 1984. – 22 с.

9. Коновалов, В. К. Исследование сравнительной активности катализаторов реакции превращения ксилозы в фурфурол: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 08.00.10; 08.00.67 / В. К. Коновалов; Ленинград. лесотехн. акад. – Л., 1967. – 20 с.

10. Микельсон, Э. А. Газохроматографическое определение углеводов древесины в виде ацетоальдонитрилов / Э. А. Микельсон, Т. Е. Шарпова, Г. Э. Домбург // Химия древесины. – 1980. – № 2. – С. 94–99.