

УДК 663.11

## ФУРФУРОЛ – УНИКАЛЬНОЕ ВЕЩЕСТВО. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА (ОБЗОР)

© *В.И. Сушкова*

*Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000 (Россия), e-mail: sushkovaval@mail.ru*

Фурфурол – продукт гидролизной промышленности. Фурфурол и его производные широко используют в различных отраслях промышленности как селективный растворитель высокомолекулярных соединений, как бактерицидные и бактериостатические препараты, для производства полимеров и др. Уровень его производства отражается на развитии многих важнейших отраслей промышленности. Цель работы – активизировать производство фурфурола в России и смежные с ним отрасли промышленности, определить основные направления совершенствования технологии его производства. В статье представлены анализ способов получения фурфурола, рекомендации по безотходной технологии его получения и показаны перспективы развития технологии выделения его из конденсата с использованием метода первапорации.

*Ключевые слова:* фурфурол, применение, парофазный метод гидролиза, растительное сырье, растворитель, экстракция, первапорация.

### **Введение**

Фурфурол – это непредельный гетероциклический альдегид фуранового ряда. Его эмпирическая формула  $C_5H_4O_2$ ,  $t_{кип}=161.7\text{ }^\circ\text{C}$  при давлении 101325 Па, класс опасности по воздействию на человека – 3. Фурфурол – маслянистая жидкость слегка желтоватого цвета с характерным запахом свежее испеченного хлеба или с запахом миндаля (ГОСТ Р 57252-2016. Фурфурол технический. Технические условия).

Производство фурфурола из конденсата паров самоиспарения гидролизата древесины хвойных пород в СССР начало развиваться в годы Великой Отечественной войны и было освоено в 1946 г. [1] в качестве побочного продукта при производстве биоэтанола. Позже, в середине 70-х годов был реализован перколяционный сернокислотный метод гидролиза отходов от переработки древесины как хвойных, так и лиственных пород, основанный на комплексном использовании растительного сырья, на заводах фурфурольно-дрожжевого производства. В начале 80-х годов XX века было освоено производство фурфурола методами автогидролиза и прямого (парофазного) метода с концентрированной серной кислотой.

В 90-е годы XX века объемы продукции гидролизного спирто-дрожжевого производства резко упали. Сократились и объемы производства фурфурола. Пока единственным заводом в России является Кировский биохимический завод, производящий товарный фурфурол только из паров самоиспарения гидролизата на установке производительностью 2300 т товарного фурфурола в год [2]. Объемы производства фурфурола в мире составляют более 450 тыс. т в год [3]. Таким образом, в мире большие потребности в фурфуроле. Россия, имея огромные объемы пентозан- и лигноцеллюлозсодержащего сырья – отходов переработки древесины и сельского хозяйства, располагает технологиями и не использует свои возможности в полной мере. Восстановление и развитие производства фурфурола и его производных в России является актуальной задачей, особенно в текущий период времени, когда развитие экономики России является основой ее безопасности и суверенитета.

Цели данной статьи:

1) показать значение фурфурола для развития большого количества отраслей экономики, чтобы дать

---

*Сушкова Валентина Ивановна* – доктор биологических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии, e-mail: sushkovaval@mail.ru

толчок маркетинговым исследованиям для создания новых производств с использованием фурфурола и его производных;

2) провести анализ данных рецензируемой научной и учебной литературы в области прогрессивных технологий гидролиза пентозансодержащего растительного сырья, выделения и очистки фурфурола с получением товарного фурфурола;

3) определить направления развития технологии производства фурфурола на ближайший период времени с целью интенсификации научно-исследовательских работ для совершенствования технологии получения фурфурола.

### Применение фурфурола

Почему фурфурол – уникальное вещество? На этот вопрос можно ответить следующим образом:

1. Его получают из воспроизводимого растительного сырья, причем не просто воспроизводимого, а из отходов его переработки.

2. Фурфурол обладает высокой реакционной способностью, как альдегид и непредельное гетероциклическое соединение он вступает во все реакции, характерные для данных групп веществ. Из фурфурола прямо синтезируют более 1600 химических продуктов [4].

3. Сам фурфурол и его производные используют более чем в 70 направлениях и отраслях промышленности. Основные из них представлены на рисунке 1 [5].

Основные объемы производства фурфурола в России используют для получения термически и химически устойчивых фурановых смол и пластических материалов на их основе. Известны следующие фурановые смолы [5–22]: смолы на основе фурфурола – это ФА – фурфурацетоновая и ФГ-1, полимер дифурфурилиденацетона ДИФА [6]; на основе фурфурилового спирта (ФС) – это карбамидофурановые смолы (КФ-40, КФ-9), фурано-фенольные полимеры – ФФ-1 и ФФ1С, смола на основе самоконденсации ФС (ФЛ-2), смолы на основе фенолформальдегидных смол и ФС (ФФ-1Ф, ФФ-1СМ); смола ФФСК-2 – продукт конденсации фурфурола и ФС; и др.; фурановые смолы используют в производстве различных теплостойких и антикоррозионных полимерных материалов, которые применяют в автомобильном, авиационном, электротехническом, химическом, производствах и других отраслях промышленности; их применяют в производстве большинства следующих видов пластических материалов:

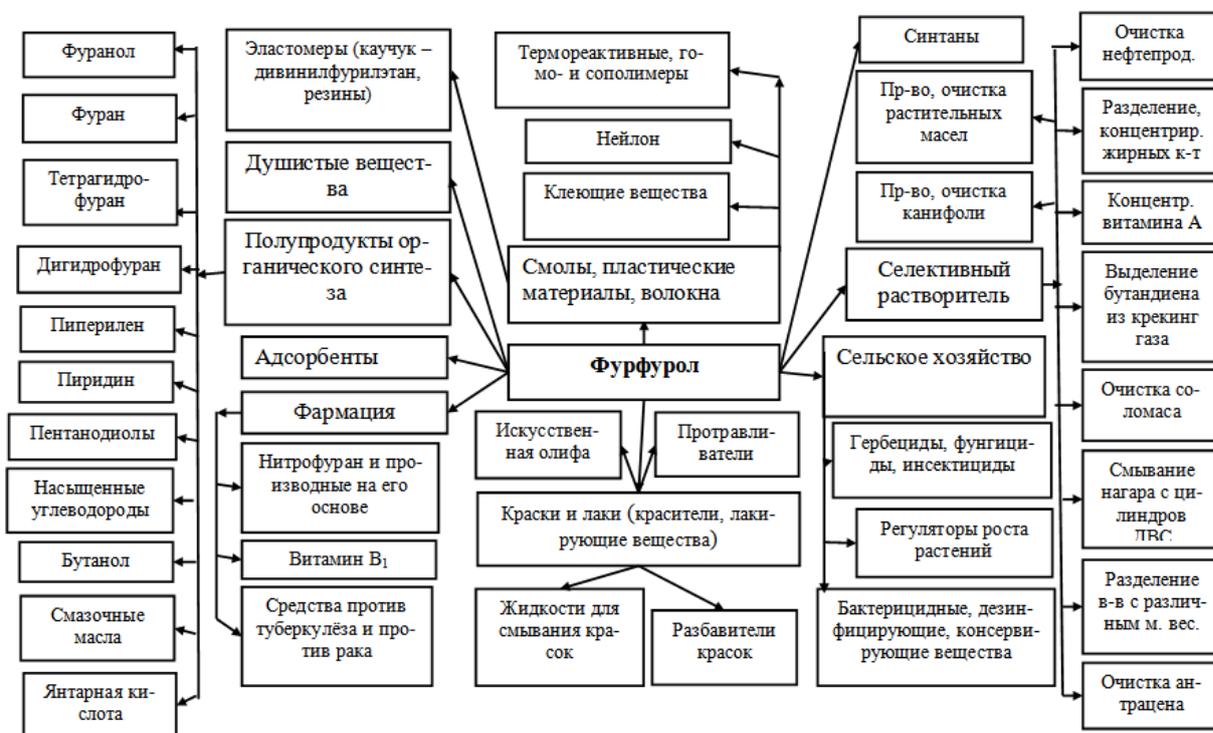


Рис. 1. Применение фурфурола

а) *пластмасс*: фурановые смолы (ФФ-1Ф, ФФ-1СМ) используют как связующее кварцевого песка в литейном производстве (Фуритол) для изготовления прессформ и стержней, в литейном производстве энергомашиностроения связующее ФФ-1Ф применяют для особо ответственного стального литья [7]; смола ФЛ-2 применяется в качестве связующего при изготовлении слоистых пластмасс, из олигомера ДИФА изготавливают углепластики, графитопласты и др.;

б) *эластомеров*: в производстве резины для увеличения ее химической стойкости синтетический каучук смешивают с ацетон-фурфурольной смолой, обработанной формальдегидом в присутствии кислого катализатора [8]; для повышения скорости вулканизации резиновой смеси и улучшения ее механических свойств предлагается использовать в качестве диспергатора и пластификатора кубовый остаток производства фурфурилового спирта [9, 10]; в производстве синтетических каучуков типа СКУ-ПФ, СКУ-ПФЛ на основе полимеров тетрагидрофурана (полифуритов) [11]; совмещая смолу ФФ-1Ф с каучуком, ему придают радиационную стойкость [12];

в) *армированных пластиков*: используются термореактивные фурановые смолы на основе фурфурилового спирта, в качестве армирующего наполнителя – стекловолокно из стекла Е, С, К, 8; или асбестовые волокна и др. [11, 12];

г) *пленочных полимерных материалов* (лаки, краски, эмали и др.): в защитных антикоррозионных покрытиях для металлических конструкций и защиты строительных сооружений и др. используются фурфуриловые смолы, феноло-формальдегидно-фурановое связующее ФФ-1Ф, ФФСК-2, последний кроме того, используют для электродных покрытий; фураноэпоксидную композицию ФАЭД-8 применяют для гидроизоляции железобетонных сооружений; и др. [11–13];

д) *клеев*: фурановые смолы на основе как фурфуурола, так и фурфурилового спирта самостоятельные клеи, фурановые смолы используют в качестве модифицирующих агентов других смол с целью получения клеев; известны клеевые композиции ФЛ-1, ФЛ-2, ФЛ-4, Ф-10, ФФ-1Ф [12], универсальный клей БОВ-1 на основе мономера ФА, клей ФЛ-4С на основе эпоксидно-фурилово-феноло-ацетальной смолы, а также теплостойкий клей на основе эпоксидно-фурановой смолы УП-528с и др. [14]; кроме основного назначения, данные клеи имеют широкое применение как химически стойкие цементы для облицовки емкостей; в качестве связующих абляционных теплозащитных материалов в производстве реактивных двигателей, в ракетах и космических аппаратах, при изготовлении изделий из сажи и графита и др.;

е) *газонаполненных материалов* (пенопласты, поропласты) [15–18]: фурфурол, фурановые и фуфуролацетоновые смолы используют для модификации пенофенопластов для снижения хрупкости и улучшения других эксплуатационных свойств; олигомер фурфурилового спирта и кубовый остаток, получаемый при ректификации фурфурилового спирта, были использованы для получения жесткого пенополиуретана и др.;

ж) *волоконистых материалов*: известны высокомолекулярные волокнообразующие полимеры, такие как полиэфиры на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты [19], Полиамид-7 на основе  $\omega$ -аминогептановой кислоты, полученной из фурфуурола в многоступенчатом процессе; волокно из стеклоуглерода, полученного на основе фурфурилового спирта или смеси резолла, новолака и фурановой смолы; нейлон и др. [8, 11];

з) *бесцементных бетонов и органоминеральных полимербетонов*, получаемых на основе фурановых смол (фенолфурфууроловые и фурфурол-ацетоновые полимеры) с минеральными наполнителями (песком, гравием, щебнем, шлаком); полимербетоны на основе связующего ФАЭД обладают высокой прочностью (более 100 МПа), плотностью и высокими диэлектрическими характеристиками; полимербетоны широко используют в строительстве и в частности в дорожных покрытиях [20];

и) *стеклопластиков*: как связующее используют фурфуриловый спирт, а также смолы ФФСК-2, ФАФФ-31, олигомер ДИФА;

к) *пластификаторов*: производные иминофурановых смол обладают пластифицирующим действием на бетонные смеси и растворы [21], оксифенолфурфуурольные олигомеры являются суперпластификаторами [22], эфир тетрагидрофурилового спирта с олеиновой кислотой – пластификатор для поливинилхлорида (ПВХ) [8]; сложные эфиры янтарной кислоты, получаемой путем окисления фурфуурола, и др., и во многих других видах пластических материалов.

Фурфурол также используют и в других следующих сферах промышленности [5–35]:

– в *органическом синтезе*, наиболее широкое применение имеют следующие его производные: фуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофуриловый спирт и многие др.;

– как селективного растворителя высокомолекулярных соединений в химической, нефтеперерабатывающей (очистка смазочных масел, керосинофракций и др.), лесохимической, масложировой, лакокрасочной и многих других отраслях промышленности, для удаления нагара и смолистых веществ из двигателей внутреннего сгорания, для удаления нагара в газопроводах, при производстве высокопрочных абразивных кругов и т.д.;

– наиболее перспективным направлением является использование фурфурола и его производных как компонент топлива (биотоплива): жидкие алканы получают путем альдольной конденсацией фурфурола с ацетоном с последующим гидрированием; фурфуриловый спирт используют в составе стартовых самовоспламеняющихся жидкостей при запуске ракет; тетрагидрофуриловый спирт является одним из компонентов ракетного топлива для связывания воды [5]; 2-метилфуран (сильван, рассматривается как потенциальное альтернативное топливо для двигателей внутреннего сгорания), 2-метилтетрагидрофуран, 2,5-диметилфуран могут быть использованы в качестве высокооктановых присадок к бензину [23]; установлено, что наиболее выраженными антидетонационными свойствами обладает фурфуrolамин [24];

– в фармацевтической промышленности из производного фурфурола 5-нитрофурана получают препараты antimicrobial действия (фурагин, фуразолидон, фурацилин, фурадонин, нифуроксазид), которые стимулируют иммунитет; получают витамин В<sub>1</sub>, средства против рака (фторафур [2]); из фурфурилового спирта получают противовязывающий препарат ранитидин [25, 26]; предложен как antimicrobial препарат карбоксамидразон, зарегистрированный под внутренним шифром ПАП-6 для использования в качестве лечебного средства в медицине и ветеринарии [27];

– в сельскохозяйственном производстве используют химические средства защиты растений: регуляторы роста (Фуrolан – 2-фурил-1,3-диоксалан; Кавказ – 2-оксо-2,5-дигидрфуран; Краснодар-1 – 5-этил-5-гидроксиметил-2-фурил-1,3-диоксан; оксibenзофураны – фирма Нитрокения (Венгрия), янтарная кислота, получаемая путем окисления фурфурола, и ее производные и др. [28–31]); гербициды – против сорняков (гидрофурамид, феназол, фурурамид, фурановые нитрилы, так и их производные) [28]; фунгициды – против патогенных грибов; инсектициды – против вредных насекомых, в качестве которых могут применяться как фурфурол, так и многие другие фурановые соединения (2-метилфуран) [32]; бактерицидные, дезинфицирующие, консервирующие вещества, полученные на основе его производных [28, 32, 33]; протравливатели семян (гидрофурамид, пироксизевая кислота и др.) [2];

– в кожевенном и меховом производствах фурфурол применяют как дубитель, а также как компонент синтетических дубителей – синтанов [5];

– для получения адсорбентов (ФАС и др.), данное направление использования фурфурола является не менее перспективным [34, 35].

Учитывая такое обширное применение, потребности в фурфуроле в различных отраслях промышленности, его производят и используют во многих странах мира.

### **Технология получения фурфурола**

Технология производства фурфурола состоит из двух этапов:

1. Получение водно-фурфуролсодержащего конденсата в результате гидролиза отходов от переработки растительного сырья.

2. Выделение фурфурола из водно-фурфуролсодержащего конденсата и его очистка с получением товарного фурфурола.

Рассмотрим процессы гидролиза растительного сырья.

*Гидролиз пентозансодержащего растительного сырья.* В литературе [1, 36–39] достаточно хорошо освещена технология получения фурфурола. Основными методами производства фурфурола из твердых отходов от переработки растительного сырья являются следующие способы:

– из паров самоиспарения гидролизата, полученного методом сернокислотного перколяционного гидролиза отходов древесного сырья лиственных или хвойных пород или их смеси,

– из пентозных гидролизатов;

– прямой (парофазный) метод получения из твердых отходов пентозансодержащего сырья: лиственных пород отходов от переработки древесины и сельскохозяйственных растительных отходов (солома зерновых, овсяная и хлопковая шелуха, позднее стержни кукурузных початков и др.).

Данные методы по классификации Е.Ф. Морозова [39] являются химическими термокаталитическими способами гидролиза.

По первому методу в процессе сернокислотного перколяционного гидролиза древесного сырья образуются моносахариды и наблюдается их распад. При частичном распаде пентоз и уроновых кислот образуется фурфурол, муравьиная кислота и гуминовые вещества, которые присутствуют в гидролизате. При дегидратации метилпентоз, содержащихся в сырье в незначительных количествах, образуется метилфурфурол. При подготовке гидролизата к биохимической переработке за счет перепадов давлений в испарителях выделяются фурфуролсодержащие пары (ФСП), которые конденсируют в решоферах и подают в сборник фурфуролсодержащего конденсата (ФСК). Концентрация фурфурола в ФСК составляет 0.3–0.6% в зависимости от вида перерабатываемого сырья [36]. Выход фурфурола с ФСК из смеси лиственных и хвойных пород древесины составляет 8–9 кг с 1 т абсолютно сухого сырья (а.с.с.) [2].

Во втором методе получения фурфурола пентозный гидролизат (концентрация РВ=5%), полученный при мягком сернокислотном гидролизе сельскохозяйственных отходов (концентрация серной кислоты 0.5%, 120–130 °С), выдерживают в дегидрататоре (концентрация серной кислоты 0.5%, 180–200 °С, время 75–240 мин) с продувкой паром (Р=1.8 МПа) и регенерацией тепла. Выход фурфурола составляет 63–65% от теоретического [36, 37, 40]. Метод не был использован в промышленном производстве. Работы в данном направлении продолжают в Белорусском технологическом университете им. С.М. Кирова. Пентозный гидролизат, полученный путем перколяционного гидролиза с последующим испарением и инверсией, направляют в СВЧ-реактор (электромагнитное поле с частотой 2400 МГц). Происходит скоростной нагрев и дегидратация пентоз до фурфурола. При использовании СВЧ-обработки (концентрация серной кислоты 0.5%, время 40 сек) выход фурфурола при дегидратации пентоз достигает 82.5% от теоретического [41, 42]. Целлолигин используют для получения кормовой белковой добавки методом твердофазной ферментации. Выход фурфурола выше, так как пентозный гидролизат получают в более мягких условиях, время пребывания пентоз в зоне перколяционного гидролиза меньше за счет непрерывного отбора гидролизата, чем при парофазном гидролизе; дегидратация их в СВЧ-реакторе идет за меньший период времени, чем в дегидрататоре, как указано выше. Положительные стороны способа: безреагентный, теплоэнергосберегающий, отсутствие дополнительной стадии фильтрования.

Основной принцип третьего прямого (парофазного) метода: одновременно в процессе каталитического гидролиза пентозанов, содержащихся в растительном сырье, дегидратации образующихся пентоз и уроновых кислот осуществляется сгонка фурфурола острым перегретым паром. По прямому (парофазному) способу получения фурфурола выше концентрация фурфурола в ФСК (в зависимости от сырья и способа гидролиза 2–7%), что позволяет сократить теплоэнергозатраты в процессе выделения фурфурола из конденсата.

Различают одноступенчатый и двухступенчатый методы гидролиза растительного сырья с получением фурфурола. Одноступенчатый метод прямого гидролиза в большинстве случаев непрерывный. При периодическом двухступенчатом гидролизе обе стадии фурфурольную и гексозную проводят в одном гидролизаторе. При непрерывном двухступенчатом гидролизе отходов растительного сырья первую фурфурольную и вторую гексозную стадии проводят в разных аппаратах. Основным преимуществом непрерывного метода гидролиза является повышение производительности гидролизаторов по загружаемому сырью. Недостатком применения непрерывных реакторов при двухступенчатом гидролизе является необходимость использования на производстве дополнительных технологических стадий и дополнительного оборудования.

В разных странах используют различные способы гидролиза. Основные способы гидролиза представлены в таблице 1. Способы отличаются конструкцией гидролизаторов (формой, неподвижные, вращающиеся, с/без перемешивающего устройства, горизонтальные, вертикальные, с/без измельчающим устройством), видом катализатора (кислоты, соли, без катализатора, с промоторами) и его концентрацией, видом используемых отходов от переработки растительного сырья. В зависимости от вида растительного сырья используются различные технологические режимы гидролиза. В каждом отдельном случае необходима оптимизация процесса гидролиза.

Теоретический выход фурфурола из пентозанов составляет 73%, а из пентоз – 64% [39]. Соответственно, в зависимости от содержания пентозанов в сырье выход фурфурола от абсолютно сухого сырья (а.с.с.) различный и основным показателем, определяющим выход фурфурола при оптимальных технологических режимах, является вид растительного сырья. Выход фурфурола, полученный на гидролизаторах

различных конструкций с использованием оптимальных технологических режимов для данных видов растительного сырья составляет (мас.% от а.с.с.): стержень кукурузного початка (содержание пентозанов – 32.6–34.3% [2]) – 9–12; хлопковая шелуха (содержание пентозанов – 20.4%) – 7–8 [2, 36]; подсолнечная лузга (содержание пентозанов – 17.2%) – 6–8 [2, 36, 37]; одубина (содержание пентозанов – 16.7% [2]) – 6–7; смесь лиственного (не менее 90% в смеси [38], содержание пентозанов – 16.3–22.1% [2]) и хвойного сырья – 5–6 или 50–60% от теоретического [1, 2, 36–39].

По данным таблицы 1 видно, что при переработке лиственных пород древесины выход фурфурола составляет 5–7% от а.с.с. при различных способах его получения (170–190 °С). При использовании отходов переработки сельскохозяйственного сырья, в частности из стержня кукурузного початка, выход фурфурола составляет от 10 до 15% в зависимости от способа гидролиза. Максимальные выходы фурфурола (12% и 15%) достигнуты при автогидролизе (190 °С) и с использованием в качестве катализатора суперфосфата (180 °С) соответственно.

К непрерывному одностадийному прямому (парофазному) методу гидролиза относится метод «автогидролиза» (табл. 1). Он обеспечивает выход фурфурола из стержня кукурузного початка 12% и из одубины 5–6% от а.с.с. Основным недостатком метода автогидролиза – неполное использование сырья, целлюлозгин составляет 65–70% от веса исходного сырья [37].

В России на периодически действующих гидролизаппаратах гидролиз растительного сырья проводили как с разбавленной, так и с концентрированной серной кислотой. Основным преимуществом прямого (парофазного) метода с использованием концентрированной серной кислоты и солевых катализаторов является возможность проведения гексозной части варки, т.е. двухстадийного метода гидролиза.

Таблица 1. Промышленные способы получения фурфурола парофазным методом гидролиза

Гидролизаппарат, литература	Страна	Технологические показатели процесса сгонки			Выход фурфурола%		Сырье	Примечание, периодичность
		катализатор	T, °C / P, МПа	Время	от теор.	от а.с.с.		
Вертикальный, цилиндрический [2, 39, 43]	Россия, КБХЗ. Латвия «Институт химии древесины»	конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ГМ 0.0184–0.0368	150–160 / 0.4–0.6	80–90 мин	...	5–6	лиственная древесина	выход РВ 27–38% от а.с.с., концентрация фурфурола в ФСК 1.7–2.3%
Шарообразный вращающийся автоклав [3, 37, 44]	США, «Квэкер Оутс компании», Англия, Бельгия	ГМ 0.2–0.3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5–10%	... / 0.35–0.7	2–8 ч	45–65	9–10 10	стержень кукурузного початка, овсяная шелуха	фурфурол в ФСК 5–6%, периодический
Двухчервячный экструдер [2, 45–47]	США	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3%	200–250 / 3–6 МПа	25 с	...	12 lb/hr	...	получают глюкозу, непрерывный
Вертикальный противоточный [3, 39, 44]	ФРГ, «Эшер Висс» Венгрия	CH <sub>3</sub> COOH 1% к мас. с.	... / 1.2	...	...	10–11 6–7 6–6.5	стержень кукурузного початка, одубина, рисовая лузга	непрерывный
Автоклавы [3, 39, 44]	Франция «Агрофуран», Болгария	Суперфосфат 1.75% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	180 / 1.0 190 / ...	... 150 мин	65 ...	15 11.13	стержень кукурузного початка, бук	непрерывный
Вертик. г-ап. [3, 39, 44]	Финляндия «Розенлев»	автогидролиз	190 / ...	60 мин	... ...	12 8.0	стержень кукурузного початка, рисовая лузга	непрерывный
Дефибратор [3, 39, 44]	Швеция, «Скоф-Севе»	автогидролиз	180–190 / 1.1–1.2	60 мин	...	5–6	одубина	фурфурол в ФСК 2.5–3.5%, непрерывный
Дефибратор [36, 39]	Россия, Шумерлинский завод	автогидролиз	170–180 / ...	60 мин	...	5.0–6.0	одубина	фурфурол в ФСК 5–7%, непрерывный

Двухстадийный метод гидролиза лиственной древесины по способу Н.А. Ведерникова (Латвийский институт химии древесины) [43] концентрированной серной кислотой был реализован на Кировском биохимическом заводе (КБХЗ) в гидролизаппаратах периодического действия [2, 38]. На производстве КБХЗ при двухстадийном гидролизе после одновременного гидролиза пентозанов, дегидратации пентоз, сгонки фурфурола паром и с последующей промывкой целлюлознолигнина продолжали перколяционный гидролиз целлюлозы до глюкозы. Были проведены работы по созданию двух валкового червячно-лопастного смесителя для смешения сырья и концентрированной серной кислоты [48] и по реконструкции фильтрующих лучей гидролизаппаратов. Лучшие результаты были получены на гидролизаппаратах с четырьмя короткими фильтрующими лучами. Реконструированные гидролизаппараты использовали для оптимизации технологических режимов первой и второй стадий данного метода [38].

Установлено, что практический выход фурфурола от абсолютно сухого сырья зависит от следующих основных показателей: вида катализатора, соотношения расхода катализатора и давления (температуры), коэффициента неравномерности смешения сырья и катализатора, времени сгонки, влажности сырья [2, 38].

Данный метод при оптимизированных показателях процесса обеспечивал выход фурфурола 5–6% (по ФСК) от массы а.с.с. [2, 38].

Оптимизированные технологические режимы первой ступени и перколяционного гидролиза обеспечивали скорость перколяции  $55 \text{ м}^3/\text{ч}$ , что позволило снизить время перколяции до 40 мин и оборот гидролизаппарата с 465 до 379 мин. Выход РВ составил 27–38% от а.с.с. [2, 38]. Гексозный гидролизат использовали для получения кормовых дрожжей. Остаток – лигнин утилизировали в качестве топлива. Лютер фурфурольного производства полностью использовали в составе варочной смеси на второй ступени гидролиза.

Преимущество применения периодически работающих гидролизаппаратов с центральной подающей трубой и фильтрующими лучами заключается в том, что не требуется дополнительное оборудование для разделения фаз на обеих ступенях гидролиза сырья.

Данный двухступенчатый метод получения фурфурола с использованием концентрированной серной кислоты, реализованный на КБХЗ, имел ряд недостатков технического и организационного характера:

- недостаточно эффективное смешение щепы лиственного сырья с серной концентрированной кислотой смесителем;
- присутствие отходов хвойных пород древесины в смеси с лиственным сырьем;
- после смесителя транспортерная лента подачи смеси сырья с серной концентрированной кислотой в гидролизаппарат открыта, что не соответствует требованиям охраны труда на рабочем месте.

Ввиду широких потребностей фурфурола во многих наукоемких отраслях промышленности уровень технологии гидролизного производства должен соответствовать их уровню. Поэтому велись и ведутся работы с целью повышения эффективности технологии получения фурфурола.

В таблице 2 представлены результаты лабораторных и опытно-промышленных исследований различных прямых методов получения фурфурола.

В основном эти исследования проводятся в следующих направлениях: разработке и подборе гидролизаппаратов, позволяющих вести непрерывный процесс гидролиза растительного сырья; использовании новых катализаторов; разработке новых способов гидролиза с целью сокращения времени пребывания фурфурола в зоне реакции.

Решением данных проблем с целью интенсификации прямого (парофазного) способа гидролиза с получением фурфурола в советское время занимались отраслевые институты ВНИИГ гидролиз, ЦНИЛХИ, Латвийский институт химии древесины и следующие институты системы высшего образования: Ленинградская лесотехническая академия имени С.М. Кирова, Белорусский технологический институт имени С.М. Кирова, Архангельский, Красноярский технологические университеты, Вятский университет и др.

Гидролизпромом было создано большое количество опытно-промышленных установок непрерывного гидролиза древесины с нижней загрузкой сырья при противоточном движении твердой и жидкой фаз, обоснованных теоретически [49]. Также был установлен лопастной гидролизаппарат на Киришском биохимическом заводе. Была создана серия горизонтальных и вертикальных трубчатых реакторов непрерывного действия. По методу Чопа фурфурол был получен в трубчатом реакторе (табл. 2) рабочим объемом 12 л с нижней подачей сырья и проточным движением фаз, производительностью по древесному сырью 1 т/сут. Концентрация твердой фазы в реакционной пульпе составляла 20–25%. После одностадийного гидролиза ( $205 \text{ }^\circ\text{C}$ , время пребывания в реакторе 4.5 мин, концентрация серной кислоты 2.5–3.0%) пульпа поступала в

холодильник. Выход фурфурола составлял из дубовых опилок 5–6%, из стержня кукурузного початка 8–16%. Авторы считали этот метод перспективным [49], но трубчатые реакторы не были использованы в промышленном производстве СССР.

Известна работа Н.А. Жукова, кафедра биотехнологии Вятского государственного университета [52]. Автор разработал непрерывный способ термомеханохимического сернокислотного гидролиза отходов древесного сырья с использованием дисковой мельницы и получением следующих продуктов: фурфурола, гексозного гидролизата, кормовой осажаренной древесины. При опытно-промышленных испытаниях на установке горячего размола УГР марки RT-50 непрерывного действия с верхней подачей сырья были получены положительные результаты. При термомеханохимическом гидролизе березовой щепы с серной кислотой концентрацией 10% выход фурфурола составил 10.8% от а.с.с. и твердый остаток содержал трудногидролизуемые полисахариды 26.6–30.1%.

На Шумерлинском гидролизном заводе был использован гидролизатор непрерывного действия «Дефибратор» с получением фурфурола методом автогидролиза из одубины с выходом его 5.5–6.0% от а.с.с. (табл. 1).

За рубежом установки непрерывного действия в Швеции, Финляндии имеют форму полого вертикального конуса с верхней подачей сырья шнековыми устройствами.

Таблица 2. Лабораторные и опытно-промышленные прямые способы получения фурфурола

№п.п.	Оборудование, литература	Технологические показатели			Выход фурфурола, %		Сырье, периодичность	Примечание
		катализатор	Т, °С / Р, МПа	время сгонки	от теории	от а.с.с.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Лабораторный реактор [50]	0.2–1.5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ГМ 0.6–0.8	175–180 / 0.88–1.27	120 мин	66–72	9.6–10.5	береза, d=2–5 мм, периодический	отжим раствора кислоты
2	Дефибратор УГР RT-50 [51]	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , расход 9% от а.с.с.	пар 190 / ...	...	...	10.8	береза, непрерывный	опытно-промышленные испытания
3	Струйная мельница [52]	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , расход 1% от а.с.с.	пар 260–343 / 0.69	1–5 сек	...	Ф 8.0 УК 4–7	рисовая шелуха, периодический	выход остатка 70–80% от а.с.с.
4	Лабораторный автоклав 5.5 л [43]	93% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10% от а.с.с.	пар 150–160 / ...	...	95	23.2	стержень кукурузного початка, d=5–12 мм	концентрация в ФСК фурфурола 3.3% и органических кислот 1.2%
5	Пиролиз, реактор циклонного типа [53, 54]	0.5–10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1.2–1.4% от а.с.с.)	начало 220–260, конец 180–200 / ...	5–30 сек	...	Ф 7.5–8.5, УК 6.5–7.0	береза d=3 мм с W=40%, непрерывный	два продукта, концентрации фурфурола 2.87%, УК 2.46%
6	Трубчатый [49]	2.5–3.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	205 / ...	4.5	50–60	9.1	дуб d=1–2мм	камеральные
7	Лабораторный автоклав [55]	1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	150–160 / 0.78	2 ч	...	6.8 9.0 11.8	осиновый опил, ржаная солома, овсяная мякина, периодический	выход дан на воздушно-сухое сырье
8	Лабораторный реактор [56]	15–85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	165–175 / 0.59–0.78	60–90 мин	69–83	9.5–13.3	березовый опил, периодический	концентрация фурфурола 2.5–4.4%
9	Лабораторный реактор [57]	УК 15–20%, ГМ 0.2–0.3 : 1 а.с.с.	183–185 / 0.98	90–100 мин	45–51	6.6–7.1	осина и береза 1 : 1, периодический	концентрация фурфурола 5.0–5.6%
10	Лабораторный реактор [58, 59]	лютер с уксусной кислотой 1.2–1.8%	200 / 1.37	90 мин	...	8.4	древесные отходы, периодический	экономия сырья и пара, частичное использование лютера

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	Камеральный реактор [39]	двойной супер-фосфат, 3% от а.с.с.	180 / ...	30–40 мин	...	9.5 8.6	береза d=2–5 мм, одубина d=3–7 мм, периодический	камеральные испытания
12	Промышленный гидролизный аппарат [60]	монокальцийфосфат	180 / ...	...	...	6–7	лиственная древесина, периодический	опытно-промышленные испытания, выход РВ 21%
13	Лабораторный автоклав [54, 61]	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> или железоаммонийные или ZnSO <sub>4</sub> , 3% а.с.с.	175 / 0.1	18 ч выдержка	...	10, орг. к-ты 10	каштан, периодический	два продукта
14	Вертикальный лабораторный автоклав [62]	25.3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и 2% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; 0.3% органические кислоты и 46.8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> органические кислоты 0.7–1.1% и 0.5 или 5.2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; УК 2.5 соли Zn и Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	... / 0.49–0.69	120 мин 90 мин	82–85, УК 90–91	9.2–9.5; УК 3.1	каштан, периодический	два продукта, использование лютера
		0.3% органические кислоты 0.7–1.1% и 0.5 или 5.2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; УК 2.5 соли Zn и Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	... / 0.59–0.78	120 мин	78	17.5; УК 3.5–3.8	стержень кукурузного початка, периодический	два продукта, использование лютера и фурфуролсодержащего конденсата
		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; УК 2.5 соли Zn и Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	... / 0.78–0.98	90 мин	81	18; УК 3.8		
15	Лабораторный реактор [63, 64]	3–5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + TiO <sub>2</sub> или ZrO <sub>2</sub> 0.6–0.8; 30–35% от веса с.	160–170 / 0.294–0.78	90–120 мин	84–89 86–90	18.6; 13.5	стержень кукурузного початка, опилки березы, периодический	дорогие промоторы
16	Замкнутая система водопользования [65]	0.3-5.0% кислоты органические, и/или 0.5-93.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , и/или 0.2-35.0% соли, в кол-ве 3–20% от массы сухого сырья	180–250 / 0.49–0.78	90–120 мин	77.7–84.9 УК 88.8–91.5%	8.7–9.5 и УК 3.0–3.1	каштан, периодический	два продукта, не полностью используют лютер в процессе гидролиза
17	Лабораторный реактор [66, 67]	разбавленная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.079 моль/л	192–200 / 180; ...	0.4–1.0 ч ...	...	9–10%; 13.6%	стержень кукурузного початка	высокий расход пара при упаривании лютера

Этот существующий мировой опыт переработки отходов растительного сырья в вертикальных полых гидролизаторах непрерывного действия с верхней подачей сырья совпадает с формой предлагаемого гидролизатора – установкой УГР в работе Н.А. Жукова. Использование УГР – наиболее удачная работа в России по выбору гидролизатора непрерывного действия с интенсивным химическим термомеханокалитическим методом гидролиза отходов растительного сырья. Измельчение с предварительной термокалитической обработкой сырья позволяет увеличить выход фурфурола и снизить энергозатраты в процессе измельчения.

С целью интенсификации производства получения фурфурола непрерывным прямым способом гидролиза, увеличения скорости процесса применяют также реакторы со встречными струями [52], кипящего слоя и циклонного типа [53, 54] (табл. 2). Время пребывания измельченного сырья в реакторах существенно снижено до 1–30 сек при увеличении температуры до 180–260 °С. Авторы [53, 54] рекомендуют остаток после пиролиза использовать в качестве активированного угля.

Известна опытная установка с колонным реактором непрерывного действия, который состоит из нескольких секций с перемешивающими устройствами – МТС (Multime Turbine-column) для проведения серноокислотного гидролиза (условия исследования 160–280 °С, концентрация кислоты 0.00625–0.8 мол/л) и получением фурфурола в паровой фазе [68]. Представлена аппаратурная схема процесса получения фурфурола. Солому измельчают, гидролизуют гемицеллюлозы. Выделяют фурфурол из водно-фурфуролсодержащего конденсата экстракцией толуолом ( $t_{\text{кип}}=110.6$  °С, 3 класс опасности), экстракт подвергают вакуумной дистилляции при 83 °С. Получают два продукта: фурфурол (степень конверсии гемицеллюлоз составляет 86%) и 5-метилфурфурол. Выход фурфурола более 80% от теоретического. Степень чистоты фурфурола может быть достигнута 99.9% [68]. Осуществляется циркуляция толуола, водная фракция после экстракции возвращается в сборник суспензии сырья перед гидролизом. Твердый остаток после гидролизера рекомендуется использовать в качестве активированного угля и др. Авторы указывают, что в будущем первой ступенью выделения фурфурола будет абсорбция гиперразветвленными полимерами (НВР) с отделением фурфурола путем вспенивания.

Рассмотрим проблему выбора катализатора, который позволит интенсифицировать процесс прямого (парофазного) способа гидролиза растительного сырья с получением фурфурола. Подробные, убедительные исследования и анализ каталитической активности кислотных и солевых катализаторов выполнены Е.Ф. Морозовым (Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова) [39]. Предлагаемая им технология гидролиза растительного сырья с солевыми катализаторами (монокальцийфосфат, суперфосфат, двойной суперфосфат, хлорид аммония, азотнокислый аммоний, сульфат аммония) способствует повышению выхода фурфурола и сохранению содержания трудногидролизующих полисахаридов (ТПС) в целлюлозном остатке.

Выход фурфурола при каталитическом гидролизе пентозансодержащего сырья зависит от соотношения скоростей следующих трех реакций: гидролиза пентозанов, дегидратации пентоз и распада фурфурола. По представленным данным в работе Е.Ф. Морозова [39] видно, что скорость пентозанов определяется концентрацией катиона  $H^+$ . Чем выше активность кислоты, тем выше скорость гидролиза. Наибольшая каталитическая активность у соляной кислоты и наименьшая у фосфорной. Для солей каталитическая активность определяется при их диссоциации в водных растворах как природой кислоты, так и природой катиона, его расположением в периодической таблице элементов Д.И. Менделеева и потенциалом ионизации атомов.

При гидролизе твердого пентозансодержащего сырья большое значение играет скорость гидролиза пентозанов, которой пренебрегать нельзя и надо выбирать кислоты средней активности серную или фосфорную, фосфорную предпочтительнее, так как с фосфорной кислотой выше выход фурфурола и соответствует выходу при использовании солей [39]. При концентрации фосфорной кислоты 15–85% (165–175 °С) выход фурфурола из березового опила составил 9.5–13.3% (табл. 2) [56].

По соотношению коэффициентов относительной активности катализаторов в реакциях распада фурфурола и дегидратации пентоз  $K_3^1/K_2^1$  видно, что преимущество опять за фосфорной кислотой: минимальное численное значение отношения  $K_3^1/K_2^1 = 0.55$  (табл. 3), т.е. в случае использования фосфорной кислоты будет минимальный распад фурфурола.

Фосфорную кислоту не используют в гидролизном производстве ввиду ее высокой стоимости, по сравнению с серной кислотой ее цена более чем в 10 раз выше.

Таблица 3. Влияние активности катализатора на выход фурфурола при гидролизе березового опила

Вид катализатора	Коэффициент относительной активности катализаторов в реакциях [39]		Выход фурфурола, % а.с.с. [39]	Отношение $K_3^1/K_2^1$
	дегидратации пентоз $K_2^1$	распада фурфурола $K_3^1$		
Без введения катализатора	1.00	1.00	1.00	1.00
Фосфорная кислота	2.09	1.15	9.85	0.55
Азотная кислота	1.79	1.71	9.00	0.95
Серная кислота	3.46	2.32	8.04	0.67
Соляная кислота	6.20	4.35	6.15	0.70
Монокальцийфосфат	1.54	1.00	10.4	0.64
Азотнокислый аммоний	1.58	1.00	10.43	0.63
Хлористый аммоний	2.09	1.22	10.00	0.58

Использование уксусной кислоты с концентрацией 15–20% в качестве катализатора парофазного гидролиза листовенного древесного сырья при температуре до 185 °С имеет место незначительное увеличение выхода фурфурола до 6.6–7% от а.с.с. [57].

В случае применения растворов уксусной кислоты, получающейся в процессе гидролиза и содержащейся в лютере с концентрацией 1.2–1.8%, имеет смысл, так как внесение ее с лютером в реактор гидролиза позволяет снизить расходы на реагенты [58, 59]. Но при использовании ее как катализатора для повышения эффективности гидролиза необходимо повышать температуру до 200 °С, давление до 1.37 МПа и увеличивать расход пара. Увеличение выхода фурфурола незначительное – 8.4% [58, 59]. Авторы [58] считают, что уксусная кислота – это селективный катализатор дегидратации пентоз, так как распад фурфурола при данных условиях парофазного гидролиза минимальный, что не согласуется с данными Е.Ф. Морозова [39]: при автогидролизе относительные коэффициенты активности уксусной кислоты приняты равными 1 во всех трех реакциях.

Авторы рекомендуют различные соли в качестве катализаторов [39, 60] (табл. 2 и 3). Выбирать соли растворимые в водных растворах и при диссоциации дающие летучие кислоты и основания использовать нежелательно по причине попадания их в фурфуролсодержащий конденсат. Соли соляной и азотной кислот при попадании в гидролизат будут ингибировать процессы ферментации. Из солей надо отдать предпочтение фосфорным солям кальция. Выход фурфурола при гидролизе листовенного сырья с двойным суперфосфатом и монокальцийфосфатом составил 8.6–9.5% и 6–7% от а.с.с. соответственно. С серной кислотой и монокальцийфосфатом соотношения коэффициентов  $K_3/K_2^1$  отличаются незначительно 0.67 и 0.64 соответственно. Но серная кислота имеет соотношение коэффициентов относительной активности  $K_1^1/K_2^1$  намного выше – 2.74, чем монокальцийфосфат – 0.94. Скорость реакции дегидратации пентоз с серной кислотой отстает от скорости реакции гидролиза пентозанов. В зоне реакции гидролиза сырья идет накопление пентоз [39]. По этой причине авторы [39, 60] рекомендуют использование солей как менее активных при гидролизе пентозанов.

При использовании только сульфата железа в качестве катализатора после пропитки древесины каштана его раствором с последующей сгонкой паром при 175 °С в течение 90 мин удалось получить выход фурфурола 10% от а.с.с. [61].

Проделанный анализ свидетельствует о том, что при гидролизе твердого растительного сырья необходимо иметь максимально возможную скорость гидролиза пентозанов и повышать скорость реакции дегидратации пентоз, т.е. к серной кислоте надо добавлять селективные промоторы, которые будут ускорять реакцию дегидратации пентоз.

К тому, что при прямом способе гидролиза растительного сырья с целью получения фурфурола надо использовать смесь катализаторов пришли Н.А. Ведерников и В.И. Крупенский [62–64] и др. Использовали смеси серной кислоты и/или органических кислот лютера и сульфат цинка и/или сульфат алюминия и получили выход фурфурола из опила листовенной древесины около 9% и из кукурузной кочерыжки 18–17% от а.с.с. В.И. Крупенский получил выход фурфурола из опила березы 13.5% от а.с.с. с использованием растворов диоксидов титана или циркония в разбавленной серной кислоте [63, 64]. Но использование дорогих реагентов – диоксидов титана и циркония возможно экономически не оправдано. Нежелательно также попадание их в лигнин при его использовании в качестве топлива по причине увеличения зольных элементов и сложности регенерации данных диоксидов из многокомпонентной золы, основным компонентом которой является диоксид кремния.

Если сравнивать выходы фурфурола для листовенного сырья по данным, представленным в таблице 2, то максимальные выходы 9–13.5% от а.с.с. имеют место в случаях с разбавленной серной кислотой (9.6–10.5%) [50], с фосфорной кислотой концентрацией 15–85% (9.5–13.3% и 69–83% от теоретического) [56], в случае смеси кислот серной и органических в присутствии солей алюминия (9.2–9.5%, 82–85% от теоретического) [62], в присутствии оксидов металлов титана или циркония (13.5%, 86–90% от теоретического) [63, 64], с сульфатом железа (10%) [54, 61]. Использование солей ограничивает применение целлюлознолигнина. Из солей предпочтение можно отдать только сульфату железа.

Разбавленную серную кислоту используют на современных производствах получения фурфурола из биомассы за рубежом (процессы: Biofine, Suprayield) [68]. В процессе Biofine получают следующие дополнительные виды продукции: муравьинную и левулиновую кислоты. Выход фурфурола составляет 70% от теоретического. Сообщается, что компания LeCalorie S.p.A. в Казерте (Италия) осуществляет процесс

(Biofine), с производительностью 3 тыс. тонн в год, перерабатывая остатки табачных растений и шламы бумажных фабрик. Процесс Suprayield аналогичен одноступенчатому парофазному гидролизу биомассы с разбавленной серной кислотой. Но считается, что он содержит инновационную концепцию, при которой фурфурол, после образования, быстро удаляется из реагирующей кислотной жидкой фазы. Это достигается за счет поддержания кипения реакционной среды. Выход фурфурола составляет 50–70% от теоретического. Представлена схема. Технологию должны были использовать на нескольких новых заводах. В Квинсленде (Австралия) на сахарном заводе Proserpine при поддержке Правительства Австралии в 2009 г. планировалось производство фурфурола на основе биомассы в размере 5 тыс. тонн в год. В Индии Arcoy Biorefinery Private Ltd. также велось строительство завода по производству фурфурола (11 тыс. тонн в год) на основе этой новой технологии кислотного гидролиза в Паноли, Анклешвар (провинция Гуджарат) [68].

Вышепредставленный анализ различных режимов прямого (парофазного) гидролиза отходов от переработки растительного сырья с получением фурфурола и других побочных продуктов позволяет рекомендовать для одностадийного и двухстадийного методов гидролиза различные технологии.

Для двухстадийного процесса прямого (парофазного) гидролиза с получением фурфурола из отходов переработки лиственных пород древесины в гидролизаторах периодического действия по-прежнему актуальна технология, использованная длительное время на КБХЗ по методу Н.А. Ведерникова с концентрированной серной кислотой в качестве катализатора. Для увеличения выхода фурфурола необходимо устранить недостатки, указанные выше. Необходимо также провести оптимизацию процесса при расходе концентрированной серной кислоты – 50–100 л на 10 т а.с.с. Проблемы с отходами в фурфурольном гидролизном производстве решены со времени пуска завода (1973–1974 гг.).

Одностадийный непрерывный прямой способ гидролиза отходов от переработки пентозансодержащего сырья имеет более широкие возможности по применению различных катализаторов и способов утилизации целлюлознолигнина. Метод можно рекомендовать для переработки отходов пентозансодержащего сельскохозяйственного сырья. В России по утилизации лигнина и целлюлознолигнина накоплен огромный опыт (рис. 2), что позволяет на одном фурфурольном заводе производить различные виды продукции из целлюлознолигнина, меняя катализаторы. Производство фурфурола одностадийным прямым (парофазным) способом гидролиза будет экономически выгодным при получении двух продуктов гидролиза (фурфурол и органические кислоты) с утилизацией всех жидких и твердых отходов. В данном случае возникает проблема в утилизации лютера. В процессе одностадийного прямого гидролиза невозможно его полное использование. Но после выделения органических кислот известными методами, преимущественно мембранными, возможно очищенный лютер подавать в систему оборотного водоснабжения.

При одностадийном гидролизе прямым способом с получением двух продуктов (фурфурол и уксусная кислота) наиболее целесообразно использовать следующие смеси катализаторов (способы гидролиза) и соответствующие им способы утилизации целлюлознолигнина:

– смеси серной (концентрацией 3–46.8% в зависимости от вида растительного сырья [62, 65]) и органических кислот с утилизацией целлюлознолигнина в качестве биотоплива для использования на фурфурольном производстве и с целью продажи на сторону в различных формах (гранулы, брикеты, мелко кусковый), активированного угля [73–78], в том числе и модифицированного, в производстве строительных материалов (керамический кирпич, материалы композиционные и др.) [69–72, 79], получения пластиков [80];

– смеси серной кислоты концентрацией 3–46.8% в зависимости от вида растительного сырья [62, 65], органических кислот и соединений железа (2–3% от веса сырья [54, 61]), с утилизацией целлюлознолигнина в качестве активированного угля с магнитной восприимчивостью для очистки нефтяных, масляных и др. розливов [73, 81, 82];

– кальциевые соли фосфорной кислоты (3%  $P_2O_5$  для лиственного сырья и 1.75%  $P_2O_5$  для с/х сырья [39]) с утилизацией целлюлознолигнина в качестве удобрения;

– серная кислота концентрацией не более 10% [52] с использованием УГР и утилизацией целлюлознолигнина в качестве кормовой осаждающей древесины.



Рис. 2. Применение целлюлознолигнина

**Новейшие достижения в технологии получения фурфурола за рубежом**

В связи с проблемой энергоносителей в мире в XXI веке интенсифицированы научно-исследовательские работы в области гидролиза растительной биомассы и дегидратации D-ксилозы с целью получения фурфурола и других источников биотоплива. В научной литературе России и зарубежных стран уделяется большое значение методам предподготовки растительного сырья к гидролизу [83]. В работах зарубежных авторов по получению фурфурола из ксилозы и пентозансодержащей растительной биомассы используют механическую, микроволновую обработки, паровой взрыв и ультразвук [84]. В качестве катализатора применяют разбавленную серную кислоту с получением кроме фурфурола леволиновой кислоты, 5-метилфурфурола и др. [68, 84–86]. В большинстве работ использованы растворители в процессе дегидратации D-ксилозы. За последние годы издано большое количество обзоров литературы по этому научному направлению, некоторые из них представлены в данной статье [68, 84–86], при использовании в основном растительных отходов сельского хозяйства, которые гидролизуются проще, чем древесина.

Авторы [84] классифицировали методы гидролиза растительной биомассы с получением фурфурола, где учтены новейшие способы гидролиза исходного сырья и дегидратации пентоз:

- 1) некаталитические способы, такие как использование критических растворителей или предварительная обработка горячей водой;
- 2) использование различных гомогенных катализаторов, таких как минеральные или органические кислоты, соли металлов или ионные жидкости;
- 3) дегидратация исходного сырья с использованием различных твердых кислотных катализаторов;
- 4) дегидратация исходного сырья с использованием катализаторов на носителях;
- 5) другие гетерогенные каталитические пути.

Методы гидролитической обработки (ГО) – обработка горячей водой под давлением лигноцеллюлозсодержащих отходов можно отнести к химическим методам – методу автогидролиза, так как в процессе нагрева растительной биомассы образуется уксусная кислота. При ГО (200–230 °С, в течение 15 мин) биомасса разрушается в количестве 40–60%, из них целлюлоза 4–22%, 35–60% лигнина и гемицеллюлозы гидролизуются до олигосахаров и моносахаридов. При ГО с водой в основном удаляются продукты гидролиза гемицеллюлоз [87].

Авторы [84] по результатам анализа делают вывод, что высокотемпературная вода обладает потенциалом для замены твердых и жидких кислот в качестве катализатора в присутствии органического растворителя и приводит данные по дегидратации ксилозы. В присутствии этилбутирата получен выход фурфурола 75% при 200 °С в течение 3 ч (выход, полученный без экстракционного растворителя 50%).

Как видим, все исследования направлены на подбор новых видов катализаторов [84]. Была разработана технология одновременной экстракции-гидролиза лигноцеллюлозной массы с помощью CO<sub>2</sub> и воды при высоком давлении, в качестве экстрагента использовали МИБК (метилизобутилкетон) и тетрагидрофуран в качестве соразтворителя. При 180 °С, P=5.0 МПа CO<sub>2</sub> в течение 1 ч степень конверсии гемицеллюлоз составила 70%, выход фурфурола 84% от теоретического.

Авторы [84] приводят работы с такими органическими кислотами, как муравьиная, метансульфоновая, малеиновая, которые используют для дегидратации D-ксилозы (160–180 °С). Выход фурфурола составляет 60–80% от теоретического.

Разработан непрерывный процесс фракционирования биомассы, путем гидролиза с использованием органических кислот (процесс CIMV). Представлена блок-схема процесса получения бумажной массы, лигнина и ксилозного сиропа из соломы, багассы и древесины. Из ксилозного сиропа возможно получение фурфурола. Планировали первый завод по производству CIMV по переработке 180 тыс. тонн соломы в год, запустить в январе 2010 года во Франции [68].

Известен метод конверсии лигноцеллюлозных материалов, древесины (пыль, мелкие опилки, стружка, пульпа и их комбинации) с ионной жидкостью (ИЖ). В основном данный метод используют для проведения ферментативного гидролиза целлюлозы [83]. Использование ИЖ для получения фурфурола связано с рядом проблем: стоимостью, регенерацией их, затруднениями с извлечением фурфурола [84].

Дегидратацию D-ксилозы и производных изучали в присутствии либо минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), органической кислоты (муравьиная, метансульфоновая кислота, малеиновая кислота, в водных двухфазных системах (ABS) с использованием обычной термической активации или микроволновой [84].

Данные авторы [84] приводят обширные данные по использованию солей металлов в качестве катализаторов в двухфазных системах с растворителями: соли Cr(II), Cr(III), NaMoO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Выхода фурфурола составили от 70 до 80%.

Исследовался процесс гидролиза и дегидратации багассы, сахарного тростника, рисовой шелухи и стержней кукурузных початков в присутствии горячей сжатой воды и следующих оксидов металлов: ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и ZnO<sub>2</sub> при 200–400 °С. Получены низкие выходы фурфурола [84].

В данном обзоре [84] сообщается о получении фурфурола путем дегидратации пентоз с использованием в качестве следующих твердых катализаторов: углеродных кислот, глин, ионообменных смол, оксидов, фосфатов, силикатов и цеолитов. Были разработаны и испытаны четыре вида катализаторов на основе углерода: графен, оксид графена, сульфированный графен и сульфированный оксид графена (SGO). С использованием SGO (0.5 мас.%) был получен лучший выход фурфурола 61% от теоретического при 200 °С в течение 30 мин [84].

При дегидратации D-ксилозы в присутствии сульфированного графитового нитрида углерода (Sg-CN) в воде (единственный растворитель) при 100 °С в течение 30 мин, выход фурфурола вырос до 96%. Этот процесс дал один из лучших результатов, полученных в лабораторных условиях [84, 88].

В качестве катализаторов предлагаются и сульфированные силикаты, выход фурфурола составляет 93% и селективность 98%. При повторном использовании таких катализаторов выход фурфурола снижается до 50%.

Дегидратация D-ксилозы фосфорной и серной кислотами в присутствии цеолитов (SM-25, модернит 13, модернит 20) в непрерывном двухфазном процессе с толуолом позволяет получить выход фурфурола 98% и при вторичном их использовании – 90% [84].

Максимальный выход фурфурола 82% получен при конверсии D-ксилозы 97% при 190 °С в присутствии цеолита ZSM (1.0 г), NaCl (1.05 г) и растворителя в соотношении к воде 30 : 15, в течение 3 ч [84].

При гидролизе растительного сырья (жмыха, рисовой шелухи и пшеничной соломы) с использованием катализатора SAPO-44 (силикоалюминофосфатное молекулярное сито) в водно-толуольной среде при 170 °С получен выход фурфурола 86–93% [84, 89].

Отмечается дезактивация твердых катализаторов из-за отложения гуминов.

При синтезе фурфурола из сахаров и полисахаридов с использованием катализаторов на носителях выход фурфурола не превышал 58% [84].

Методом механокаталитической обработки в присутствии кислотного катализатора  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}^{+3}$  с последующей обработкой ультразвуком при 190 °С в течение 30 мин получен выход фурфурола 83% от теоретического [84, 90].

Авторы [86] предлагают заменители минеральных кислот: хлориды металлов, которые повышают скорость образования фурфурола, из твердых катализаторов гидрат пятиоксида ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , называемый ниобовой кислотой, цеолиты – кристаллические неорганические алюмосиликаты с определенными порами 5–13 Å, цеолиты ZSM-5 и HZSM-5.

В работе [87] также приводятся примеры исследований с использованием гетерогенного цеолитного и полимерного твердого катализатора в двухфазной системе, обеспечивающего выход фурфурола более 75% при селективности более 80%. Возможно многократное использование данного катализатора. Использование микроволнового нагрева позволяет сократить время реакции почти в 10 раз.

По представленным обзорам, направленным на обобщение результатов работ по интенсификации технологии дегидратации ксилозы, можно сделать вывод, что с использованными отдельными твердыми кислотными катализаторами (сульфированного графитового нитрида углерода, SAPO-44 – силикоалюминофосфатное молекулярное сито,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}$ ) наблюдается увеличение выхода фурфурола более 80%. Но при этом не решается проблема создания экологически чистого производства фурфурола, возникают дополнительные отходы.

С целью экономии теплоэнергоресурсов и повышения выхода фурфурола за счет снижения степени его деструкции разрабатываются методы выделения фурфурола как в процессе гидролиза растительного сырья, так и из фурфуролсодержащего конденсата. Давно известны следующие методы выделения фурфурола из водно-фурфуролсодержащих растворов: экстракции, мембранные, вымораживания, сорбции. Наиболее простыми с меньшим количеством технологических стадий являются методы экстракции и мембранные в сравнении с сорбцией и традиционной многоступенчатой ректификацией.

### ***Органические растворители в процессе гидролиза***

Известны следующие кислотно-каталитические методы гидролиза растительного сырья в присутствии органических растворителей:

– органосольвентные с выделением гемицеллюлоз, лигнина и с последующим ферментативным гидролизом целлюлозы [83];

– в процессе гидролиза;

– на стадии дегидратации пентоз для выделения фурфурола.

Методы с использованием растворителей в процессе парофазного гидролиза с целью выделения фурфурола не обнаружены.

В первом методе используют органические растворители, растворяющие лигнин (этанол, метанол, ацетон, их смеси и др. с низкой температурой кипения с целью снижения теплоэнергозатрат при выделении лигнина), данный способ может быть использован для получения фурфурола из пентозных гидролизатов.

Компания Lignol Innovations Corporation разработала способ комплексной переработки биомассы путем непрерывного органосольвентного гидролиза разделения основных компонентов биомассы для ферментативного гидролиза целлюлозы с последующей ферментацией и получением биоэтанола. Сопутствующими продуктами являются фурфурол, ксилоза, уксусная кислота, липофильные экстрактивные вещества и лигнин. Корпорация Lignol Energy объявила, что завершила строительство первого комплексного производства целлюлозного этанола на полностью интегрированном промышленном опытно-заводском предприятии в Бернаби (Британская Колумбия) [68].

Ко второму методу можно отнести одну работу при гидролизе древесины клена (5 мас.%) в водной среде серной кислоты (0.1 М) и смеси вода-метилизобутилкетон (МИБК) (1 : 1). Выход фурфурола может достигать 85% при 170 °С в течение 50 мин [84].

К третьему методу можно отнести результаты исследований при дегидратации ксилозы кислотным катализатором  $\text{CrPO}_4$  в системе  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  (тетрагидрофуран). Выход фурфурола составил 88% [91].

Предлагаются органические растворители для выделения фурфурола из пентозных гидролизатов в процессе их дегидратации [92, 93]. Авторами при гидролизе багассы (содержание легкогидролизуемых полисахаридов 15–40% мас.) проверена селективность извлечения фурфурола из пентозного гидролизата (140–180 °С, в течение от 30 мин до 2 ч) рядом растворителей.

Авторы считают, что предпочтительными органическими растворителями нерастворимыми в воде являются: 1-бутанол, *втор*-бутилфенол, толуол и дихлорметан. В процессе реакций гидролиза пентозанов с  $\alpha$ -гидроксисульфоновой кислотой с получением пентозного гидролизата и последующей дегидратации пентоз в присутствии органических растворителей и вывод органической фазы после экстракции фурфурола из зоны реакции позволяет повысить выход фурфурола с 38% до 62–67% от сырья. Степень превращения пентоз 80–99%. Концентрация фурфурола в органической фазе 2–4.5%.

Авторы не нашли растворитель с селективностью выше 78% и не достигли концентрации фурфурола в органической фазе более, чем в традиционном процессе без органического растворителя.

В работе [94] представлен обзор растворителей и условий их использования в процессе дегидратации сахаров до 5-гексаметилфурфурола (5-НМФ) и фурфурола. По коэффициентам распределения сделан вывод, что этилацетат и метилпропионат являются перспективными растворителями для экстракции 5-НМФ и фурфурола из водных сред.

При получении фурфурола в процесс дегидратации ксилозы в водной двухфазной системе со смесью катализаторов 0.1 М раствор HCl и NaCl в присутствии растворителя 2-*сес*-бутилфенола при 170 °С в течение 15–30 мин получен выход фурфурола 70–78% при конверсии ксилозы 92–98% [84, 95].

Раздельное проведение гидролиза пентозанов и дегидратации пентоз с использованием экстрагента способствует повышению выхода фурфурола, но ведет к дополнительным технологическим стадиям при получении фурфурола, концентрация фурфурола в органической фазе незначительно превышает концентрацию фурфурола в конденсате, что не будет способствовать существенному снижению теплоэнергетических затрат.

### ***Экстрагирование фурфурола из водно-фурфуролсодержащего конденсата***

Процесс экстракции фурфурола из водных фурфуролсодержащих конденсатов с целью его очистки и для снижения теплоэнергетических затрат изучали многие авторы, как отечественные, так и за рубежом. Анализ этих работ был сделан Ю.А. Цирлиным еще в 1964 г. Он сообщал, что В.И. Шарковым и И.Д. Белявским были испытаны растворители из различных классов органических веществ: простые и сложные эфиры, спирты, углеводороды, галоидопроизводные сероуглерод и др. Предлагались многие следующие высококипящие растворители: каприловая и капроновая кислоты, нафталин, хлорбензол, фракции древесной и каменноугольной смолы и др. Он пришел к выводу, что все они имеют высокую стоимость и поэтому не нашли практического применения. Кроме того, в процессе ректификации фурфурола при использовании вторичного водяного пара, которого значительно больше, чем требуется для ректификации, себестоимость фурфурола не выше, чем при использовании растворителей.

Несмотря на значительное количество работ в этом направлении, исследования по подбору растворителей для экстракции фурфурола из ФСК продолжаются [96–100].

Фурфурол растворим во многих органических растворителях, например: этаноле, диэтиловом эфире, фенолах (*втор*-бутилфенол – 98 мол.%, эвгенол – 93 мол.%, нонилфенол – 95 мол.%) и др. При выборе растворителя для экстракции фурфурола из водных растворов – конденсатов должен быть учтен ряд следующих свойств [99]: удовлетворительная стоимость, селективность, коэффициент распределения, плотность, вязкость, токсичность, температура кипения, легкость регенерации и др., но не сформулированы требования по данным показателям.

Авторы [99] провели скрининг 10 растворителей для экстракции раствора следующего состава: метанол – 2 мас.%, уксусная кислота – 2 мас.%, и фурфурол – 6.0 мас.%, из которых выбрали наиболее эффективные: толуол, бензол, бутилхлорид, по которым сделали технико-экономический анализ. Ими рекомендован бутил хлористый ( $K=15.2-18.66$ ;  $t_{кип}=78.5$  °С), как менее токсичное вещество (класс опасности 3). Авторы [99] утверждают, что предложенная гибридная последовательность (кратко описанная схема очистки и получения фурфурола и регенерированного растворителя с содержанием основного вещества 99.0 и 99.0 мас. % соответственно состоит из экстрактора и одной дистилляционной колонны) более благоприятная,

чем традиционный процесс дистилляции, позволяет сэкономить до 19.2% ТАС (общей годовой стоимости) и сократить 58.3% общих ежегодных выбросов CO<sub>2</sub>.

В технологической схеме данной работы не предусмотрено выделение метанола и уксусной кислоты из водной композиции, что упростило схему. Повышение концентрации в экстрагенте незначительное – с 6% до 9%. В модельном растворе отсутствует обязательный высококипящий компонент по отношению к фурфуролу – метилфурфурол, который присутствует в фурфуроле-сырце при переработке любых видов пентозансодержащего сырья. Например, фурфурол-сырец содержит метилфурфурол в следующих количествах, мас. %: из хлопковой шелухи – 2.3; из подсолнечной лузги – 4.2; из одушины – 4.1 и др. [36]. Имеются данные по содержанию метилфурфуrolа в фурфуроле-сырце (авторы не указывают источник сырья) – 1.2 мас. % [100].

В качестве экстрагентов фурфурола из водных растворов применяют фракции парафиновых углеводородов с  $t_{\text{кип}}=100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , хлорбензол, различные высококипящие углеводороды терпенового ряда, трихлорэтилен, сульфит натрия с гидраксиламином, хлорбензол, бензол, этилацетат, трихлорбензол и др. С трихлорбензолом из водно-фурфуролсодержащего раствора (фурфурол 5% и уксусная кислота 2%) получен экстракт с концентрацией фурфурола 20% и фурфурол 1с. [101].

Заслуживают внимания результаты работы [101] по экстракции фурфурола трихлорбензолом: высокая температура кипения трихлорбензола более 200 °С, нерастворим в воде, эффективное разделение фурфурола и уксусной кислоты. Но ничего не сказано о метилфурфуроле, как основной высококипящей примеси по отношению к фурфуролу. Трихлорбензол токсичное вещество (класс опасности 2), по этой причине использование его в промышленном производстве не желательно.

В настоящее время в гидролизном спирто-дрожжевом фурфурольном производстве отсутствуют процессы с использованием экстрагентов по причине их ингибирующего действия на микроорганизмы. Применение экстрагентов для экстракции фурфурола также ограничено по причине растворимости их в воде, даже незначительной, образования азеотропов с водой, что осложняет процесс ректификации фурфурола и регенерации экстрагентов.

Разновидностью процесса жидкостного экстрагирования является экстрагирование жидкими мембранами [102–104]. С целью очистки сточных вод от фурфурола, для экстракции фурфурола из водного раствора с концентрацией 1 г/л автором [102] разработана эмульсия следующего оптимального состава: 35–65% об. – соотношение мембранной и водной фазы в эмульсии с содержанием 17.5% об. ПАВ; внутренняя фаза – водный раствор сульфитно-бисульфитной смеси в мольном соотношении 1 : 4. Сложность состава эмульсии ограничивает их применение в крупномасштабном гидролизном производстве.

Наиболее перспективными и достаточно используемыми в промышленном производстве в настоящее время являются энергосберегающие и безреагентные мембранные методы, используемые для опреснения морской воды, для очистки сточных вод, осушки органических растворителей, разделения смесей органических веществ и др. Они имеют преимущества перед следующими традиционными методами выделения органических веществ из водных растворов: дистилляция, ректификация, экстрагирование, азеотропная дистилляция, адсорбцией и др.

Заслуживают внимания следующие мембранные методы: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация, первапорация и др. Давно хорошо известные методы обратного осмоса и нанофильтрации могут быть использованы в гидролизном производстве для концентрирования водно-фурфуролсодержащего конденсата, разделения органических кислот и фурфурола в лютере. Но не применяются по причинам высокой стоимости, низкой производительности мембран и вероятности забивания их продуктами осмоления фурфурола.

### ***Первапорация***

Наиболее перспективным из мембранных методов является метод первапорации – испарения через мембрану. Основное его преимущество – это использование для разделения жидких смесей при температуре ниже точки кипения всех ее компонентов. Особенно данный метод подходит для растворителей, образующих азеотропные смеси с водой при низком ее содержании в растворителе, термически не стойких веществ, таких как фурфурол. Метод первапорации используют в промышленном производстве для осушки растворителей (этанола, изопропанола и др.) [105–108].

*Первапорация для осушки растворителей.* За рубежом установлено более 100 установок, в которых метод первапорации путем испарения используют для осушки растворителей в том числе и биоэтанола. GFT

(Gesellschaft für Trenntechnik GmbH, Германия) установила около 60 установок для осушки этанола. В промышленных установках используют композитные мембраны GFT с селективным слоем из поливинилового спирта на пористой подложке из полиакрилонитрила. Этанол, подаваемый на мембрану, обычно содержит  $\approx 10\%$  воды. В процессе первапорации воду удаляют в пермеат, чистый этанол содержит менее чем  $1\%$  воды [105–108]. Фирма GFT производит и рекламирует системы с фотоэлектрическими мембранами, 22 из которых используют в промышленном производстве для осушки этанола. Кроме фирмы GFT разработкой процессов испарения через мембрану занимаются и другие зарубежные фирмы [105, 106]. Заслуживает внимания система мембранного разделения PERVAP® SMS – кремнеземная мембранная система, лицензированная компанией Sulzer Chemtech от ECN, Нидерландского фонда энергетических исследований [106].

Известны данные по осушке этанола, тетрагидрофурана на первапорационных термически устойчивых мембранах [105, 107].

В России ведутся научно-исследовательские работы по созданию технологической схемы и разделением смеси вода-этанол (10 и 90% соответственно) с использованием процесса первапорации. Проведено 225 суточных экспериментов с использованием мембраны МГ-2 типа полианион-поликатион на пористом фторопласте производства России ( $40\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$ ), пермеат содержал этанола  $15\%$  и возвращался на дистилляцию [105]. Проводились эксперименты по разделению смеси вода-изопропиловый спирт (ИПС). Установлено, что мембраны на основе поли-электролитного комплекса разработки АО «Полимерсинтез» превосходят промышленные мембраны фирмы GFT по коэффициенту разделения смеси ИПС – вода на порядок ( $>10000$ ), а удельной производительности – в три раза. Авторы рекомендуют мембраны МГ-2 для промышленного использования с целью снижения затрат на разделение азеотропных водно-органических смесей [105].

В работе [107] представлены исследования по осушке этанола и изопропанола на керамических трубчатых мембранах с селективным слоем оксида кремния из материала HybSi. Автор отмечает, что данные мембраны обладают термической (до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  при долгосрочной работе и до  $190\text{ }^\circ\text{C}$  при краткосрочной работе) и химической стойкостью ( $\text{pH}<2$ ).

Приводятся данные по осушке тетрагидрофурана с использованием мембраны купрофан [105]. В работе [108] представлен литературный обзор по осушке тетрагидрофурана (ТГФ). Автор отмечает, что для дегидратации ТГФ методом первапорации используют различные гидрофильные полимерные и неорганические мембраны со смешанными матрицами. По данным литературного обзора наиболее проницаемой неорганической мембраной является мембрана из микропористого кремнезема (ECN) при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  удельная производительность составляет  $5.82\text{ кг/м}^2\text{ч}$ , фактор разделения 147. В работе [108] представлены исследования диффузионных и композиционных мембран с селективным слоем на основе композита PVC-C60(OH)12 (поливинилового спирта, модифицированного фуллеренолом – гидроксированные нанокремниевые частицы) и изучены их транспортные свойства, а также стабильность при разделении промышленно значимых водно-органических смесей (ТГФ – вода, уксусная кислота – вода) в процессе первапорации.

Для фурфурола также больше подходит процесс первапорации путем испарения как для концентрирования водно-фурфуrolсодержащего конденсата, так и для осушки фурфурола-сырца. Преимущества этого процесса в сравнении хорошо известными традиционными мембранными методами заключаются в том, что снизится эффект забивания мембраны смолистыми веществами за счет выделения воды в пермеат при низкой температуре, в результате улучшатся характеристики проницаемости и разделение воды и фурфурола мембраной, что повысит время ее работы и производительность.

*Процесс первапорации для выделения и очистки фурфурола.* Фурфурол как высоко реакционноспособное вещество, легко окисляемое, осмоляется даже при комнатной температуре. В процессах, связанных с высокой температурой, теряется значительное его количество. Поэтому процесс первапорации путем испарения, проводимый при низких температурах, желателен использовать в технологии его получения.

Основные направления исследований сосредоточены в области создания первапорационных мембран для выделения фурфурола из водно-фурфуrolных растворов и для осушки фурфурола-сырца.

С целью выделения фурфурола из водных растворов используют полиуретанмочевиновые, полидиметилсилоксановые (PDMS) мембраны, их модификации и композиции [109–111].

При использовании полидиметилсилоксановой мембраны (PDMS) концентрация пермеата и поток фурфурола достигали  $62.4\text{ мас.}\%$  и  $3.223\text{ кг/м}^2\text{ч}$  соответственно при разделении  $6.5\text{ мас.}\%$  водного раствора фурфурола при  $95\text{ }^\circ\text{C}$ . Фурфуrolсодержащий пермеат разделяют на водную фракцию и фурфурол-сырец,

представлена схема. По сравнению с дистилляцией первапорация с мембраной PDMS обеспечивала более высокую селективность при потреблении энергии испарения на 70% меньше [109].

Для выделения фурфурола из водного раствора путем первапорации получены композитные мембраны из олигомерного силсесквиоксана (POSS) с двумя различными функциональными группами, окта (нитрофенил) силсесквиоксан (ONPS) и окта (аминофенил) силсесквиоксан (OAPS) и из полидиметилсилоксана (PDMS). Мембрана PDMS с 15 мас.% OAPS может обеспечить 7-кратный концентрированный раствор фурфурола по сравнению с исходным водным раствором. Авторы считают, что процесс первапорации с использованием композитной мембраны OAPS/PDMS является альтернативным методом разделения с улучшенной энергоэффективностью и экологией. Дана схема получения фурфурола-сырца [112].

Последнее поколение металлоорганических мембран показывают по фурфуролу (MMM MAPs-16.7 и  $Zn_2(bim)_4$ -PMPS и др.) наилучшие результаты [113, 114]. С металлоорганической мембраной MMM MAPs-16.7 производительность по общему потоку составила  $3.800 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$  и коэффициент разделения смеси фурфурола и воды 50.2. Непрерывность испытаний первапорационного фотоэлектрического разделения модельного раствора, содержащего фурфурол 1 мас.%, уксусную кислоту и воду, составила 200 ч при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Дана схема получения фурфурола, которая состоит из двух частей:

- из паров самоиспарения гидролизата путем конденсации и ректификации получают азеотроп (35 мас.% фурфурола);
- непосредственно из гидролизата – это чисто условная теоретическая схема, включающая процесс первапорации с получением пермеата с концентрацией фурфурола 40–60%.

Азеотроп и пермеат объединяют, нейтрализуют 10% раствором карбоната натрия и подвергают ректификации с получением товарного фурфурола (99 мас.%) [113]. Практическая реализация процесса первапорации гидролизата не реальна по причине содержания в гидролизате лигноуглинистых веществ, являющихся гидрофобными коллоидами, которые будут осаждаться на поверхности мембраны и снижать ее производительность.

В лабораторных условиях при дегидратации ксилозы в водном растворе катализатора, включающего уксусную кислоту,  $FeCl_3$  и  $NaCl$ , при  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (электрический нагрев) в течение 9 ч пары фурфурола прокачивали вакуумным насосом через металлоорганическую мембрану  $Zn_2(bim)_4$ -PMPS. Выход фурфурола от ксилозы составил 41% (теоретический выход 64%). Мембрана располагалась в реакторе на линии выдачи фурфуролсодержащих паров, тотальный поток составил около  $6 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ , сепарационный фактор около 17 [114]. Авторы получили низкий выход фурфурола при длительном времени отбора фурфуролсодержащих паров через мембрану. Данная постановка эксперимента не подходит для промышленного реактора с выделением фурфуролсодержащих паров острым паром, так как это повысит давление в линии выдачи паров, вызовет накопление конденсата в реакторе, снизит выход фурфурола и повысит концентрацию фурфурола в гидролизате.

Во всех этих работах в пермеат выделяют фурфурол, очевидно по причине содержания его в ФСК в меньшей концентрации, чем вода, с тем чтобы повысить производительность установки. Но это нежелательно, так как мембраны будут осмолиться и производительность установки постепенно будет снижаться.

В гидролизном производстве мембранные технологии можно использовать для укрепления фурфуролсодержащего конденсата перед очистной колонной с получением водного раствора органических кислот в пермеате. В этом случае мембраны будут работать дольше.

Известна работа [115], в которой предложена следующая технологическая схемы очистки фурфурола-сырца: очистка фурфурола-сырца от тяжелых примесей (5-метилфурфурол) с последующей его осушкой путем первапорации ( $20\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Представлены результаты экспериментальных исследований обеих предлагаемых стадий. В кубовом продукте выше концентрация метилфурфурола (7.5% мас.), но и высокая концентрация фурфурола (90.9% мас.). В процессе осушки фурфурола методом первапорации лучшие результаты были получены со следующими отечественными композитными гидрофильными мембранами: целлюлозная с привитым винилпирролидоном и мембрана ПАСК – композиционная с селективным непористым слоем на основе полиамидосульфокислоты. Содержание воды в пермеате составляло 71.9–99.0% в зависимости от температуры. Но при этом автор не приводит качество продукта – фурфурола после первапорации.

Предлагаемая схема может быть реализована в промышленном производстве путем введения дополнительного процесса первапорации в существующую схему ректификации фурфурола после обезвоживающей колонны. Включение первапорации для осушки головной фракции обезвоживающей колонны позволит

сократить количество фурфурола в замкнутом цикле, количество смолистых веществ в кубовом остатке и повысить выход фурфурола. Но это возможно только если первапорация обеспечивает получение товарного фурфурола 1с.

### **Заключение**

1. Для спирто-дрожжевых фурфурольных заводов для увеличения объемов производства фурфурола по-прежнему остается актуальным двухстадийный способ гидролиза отходов от переработки листовного сырья с использованием на первой стадии метода парофазного гидролиза с концентрированной серной кислотой (способ Н.А. Ведерникова) (выход фурфурола 50–60% от теоретического).

2. Для создания безотходного производства фурфурола на фурфурольных специализированных заводах из отходов переработки пентозансодержащего растительного сырья оптимальным является непрерывный одноступенчатый способ парофазного гидролиза со следующей смесью катализаторов: серной кислоты, органических кислот, выделенных из лютера, концентрациями в растворе не менее, мас. %: 3; 1 соответственно (способ Н.А. Ведерникова); с/без соединений трехвалентного железа в количестве 3% от а.с.с., использованием очищенного лютера в системе оборотного водоснабжения и целлолигнина в качестве биотоплива и/или модифицированного активированного угля и др.

3. Использование физических методов (микроволновое излучение, ультразвук, паровой взрыв) обработки пентозных гидролизатов позволяет повысить выход фурфурол. Применение метода СВЧ (электромагнитное поле с частотой 2400 МГц) в водной однофазной системе предпочтительно (выход фурфурола более 80% от теоретического), так как обеспечивает скоростной нагрев и экономию теплоэнергоресурсов (способ Белорусского университета им. С.М. Кирова). Необходимы опытно-промышленные испытания способа.

4. При использовании отдельных твердых кислотных катализаторов, например: сульфированного графитового нитрида углерода в водном растворе, SAPO-44 – силикоалюминофосфатное молекулярное сито,  $SO_4^{2-}/SiO_2 - Al_2O_3/La^{+3}$  в двухфазной системе вода/растворитель, с целью интенсификации технологии дегидратации ксилозы наблюдается увеличение выхода фурфурола более 80% от теоретического. Но при этом не решается проблема создания экологически чистого производства фурфурола, возникают дополнительные отходы. При длительном использовании кислотных твердых катализаторов выход фурфурола снижается за счет отложения гуминовых веществ на их поверхности.

5. Для использования процесса первапорации в процессах выделения из водно-фурфуролсодержащего конденсата и очистки фурфурола необходима разработка термически и химически устойчивой неорганической мембраны и способа ее регенерации (предпочтительно термического).

6. На основании анализа научных рецензируемых материалов можно однозначно сказать, что пока в лабораторных условиях на модельных водно-фурфурольных растворах не полного состава, не соответствующих составу промышленного ФСК, показана принципиальная возможность получения фурфурола-сырца с использованием процесса первапорации.

7. В единственной отечественной работе в лабораторных условиях показана принципиальная возможность осушки фурфурола-сырца методом первапорации.

8. В настоящее время по-прежнему остается наиболее исследованной и надежной, прошедшей длительное время применения в гидролизном производстве фурфурола схема, основанная на техническом приеме ректификации, и обеспечивающая высокое качество фурфурола – 1с. Требуется проверка возможности введения дополнительного процесса первапорации для осушки головной фракции обезвоживающей колонны с проверкой качества получаемого товарного фурфурола.

### **Список литературы**

1. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М., 1989. 496 с.
2. Сушкова В.И., Воробьева Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. М., 2008. 215 с.
3. Клещевников Л.И., Логинова И.В., Харина М.В., Емельянов В.М. Методы получения фурфурола и его применение // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №19. С. 95–101.
4. Анализ текущего состояния рынка фурфурола в Китае // Евразийский химический рынок. 2020. №2(185). URL: <http://chemmarket.info/ru/home/article/4849/>.
5. Дёмин А.Г., Сушкова В.И. Кировский биохимический завод // Энциклопедия земли Вятской. Пром-ть. Энергетика. Стр-во. Тр-т. Киров, 2008. Т. 10-2. С. 283–299.

6. Ахмадалиев М.А., Юсупова Н.А. Реакция образования дифурфуриленацетона ДИФА // *Universum: Технические науки*. 2019. №10(67). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7933>.
7. Матякубов Р.М., Урмонов С.М., Исмоилов М.Ю., Уктамова Д.О. Синтез и исследование свойств фенолоформальдегидно-фурановых связующих // *Universum: Технические науки*. 2020. №11(80). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10980>.
8. Смолы фурфурольные // *Справочник химика 21*. Химия и химическая технология [Электронный ресурс]. URL: <https://chem21.info/info/52649/>.
9. А.с. №1454816 (СССР). Резиновая смесь / Н.В. Чиркова, В.И. Сушкова, Г.А. Хлебов, О.И. Меркушев. – 30.01.1989.
10. А.с. №1317001 (СССР). Резиновая смесь / Н.В. Чиркова, В.И. Сушкова, Л.В. Шарыгина, Т.В. Меркушева. – 15.06.1987.
11. Смолы фурановые // *Энциклопедия машиностроения XXL*. [Электронный ресурс]. URL: <https://mash-xxl.info/info/38967/>.
12. Маматов Ю.М. Фурановые полимеры и их применение в народном хозяйстве. Ташкент, 1971. 16 с.
13. Маматов Ю.М., Варламов Г.Д. Фураноэпоксидные смолы. Обзорная информация. М., 1979. 62 с.
14. Патент №2287548 (РФ). Клей для фанеры / С.А. Угрюмов, Л.А. Тихомиров, А.А. Титунин. – 20.11.2006.
15. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2020. №10. С. 54–67.
16. Низамов Т.А. Полимерные композиционные материалы на основе модифицированных фурановых соолигомеров // *IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы»*. Кемерово, 2018. С. 309.1–309.4.
17. Дворко И.М., Щемелёва Л.В. Пенопласты на основе порошковых новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированные фурфуролацетоновым олигомером // *Пластические массы*. 2002. №2. С. 8–9.
18. Андрианова Ю.Р. Модифицированные фенолформальдегиды и фурулфенолформальдегидные пенопласты для легких металлических конструкций: дис. ... канд. техн. наук. М., 1995. 108 с.
19. Sousa A.F., Vilela C., Fonseca A.C., Matos M., Freire C.S.R., Gruter G.-J.M., Coelho J.F.J., Silvestre A.J.D. Biobased polyesters and other from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency // *Polymer Chemistry*. 2015. Vol. 6. N33. Pp. 5953–6098.
20. Использование полимерных смол и пластмасс в дорожном строительстве [Электронный ресурс]. URL: <http://woodroads.ru/plasticheskie-massy/63-ispolzovanieplastika.html>.
21. А.с. №1252327 (СССР). Производные иминофурановых смол, обладающие пластифицирующим действием на бетонные смеси и растворы, и способ их получения / Л.Г. Примачева, Е.В. Грачева, Н.В. Лозицкая. – 23.08.1986.
22. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А., Мухачева В.Д. Коллоидно-химические аспекты пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфурольными олигомерами // *Вестник Белгородского Государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2008. №2. С. 66–69.
23. Масютин Я.А. Синтез и исследование энергонасыщенных фурановых соединений на базе возобновляемого растительного сырья: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2015. 25 с.
24. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кайгородов К.Л., Орловская И.Ф. и др. Синтез и антидетонационные свойства производных фурфурола // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия*. 2016. Т. 9(2). С. 221–229.
25. Смирнов А.В., Каюков И.Г. Место нитрофуранов в современной терапии инфекций мочевых путей // *Нефрология*. 2006. Т. 10. №34. С. 103–112.
26. Кашликова И.М. Разработка состава и технологии мягких лекарственных форм производных нитрофурана: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. М., 2020. 24 с.
27. Павлов П.А. Методология синтеза фурановых нитрилов на основе принципов, заложенных в реакции Шмидта. Синтез и биологическая активность новых нитрофуранов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Краснодар, 2003. 50 с.
28. Мовсумадзе Э.М., Валитов Р.Б., Базунова Г.Г., Аминова Г.К. Регуляторы роста и урожай. Уфа, 2000. 207 с.
29. Ненько Н.И. Действие на растения регуляторов роста, синтезированных на основе фурфурола: автореф. дис. ... докт. сельскохозяйственных наук. М., 1999. 48 с.
30. Бодовская Л.А. Перспективы использования продуктов и отходов фурфурольного производства для синтеза мономеров и физиологически активных веществ. М., 1976.
31. Воробьева Г.И., Сушкова В.И., Коржавина Е.А. Исследование возможности получения янтарной кислоты из фурфурола // *Сборник трудов Вятского Государственного университета*. Киров, 2001. С. 105.
32. Рябчинский А.В., Рукин В.Ф. Устойчивость вредителей к препаратам на основе карбофурана возрастает // *Защита и карантин растений*. 2007. №9. С. 35–36.
33. Гиллер С.А. Альберта М., Зиде А. Фунгистатическая активность некоторых ацетиленовых производных фурана и их влияние на интенсивность дыхания и каталазную активность патогенных грибов // *Известия Латвийской ССР*. 1966. №2. С. 63–68.
34. Банит Б.Ю., Гостев В.С. Рециклинг и инновационные технологии применительно к биохимзаводам // *Инновации*. 2014. №5. С. 112–117.
35. Мухин В.М., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Алябишев С.В. Активный уголь на основе сополимера фурфурола для рекуперации паров хлорорганических растворов // *Успехи химии и химической технологии*. 2017. Т. 31. №9. С. 83–85.

36. Шарков В.И., Сапотницкий С.А., Дмитриева О.А., Туманов И.Ф. Технология гидролизных производств. Л., 1973. 408 с.
37. Шарков В.И. Технология гидролизного и сульфитно-спиртового производства. М.; Л., 1959. 439 с.
38. Сушкова В.И. Разработка технологии безотходного производства этилового спирта и кормовых белковых продуктов на гидролизных заводах: дис. ... докт. биол. наук. Киров, 2004. 418 с.
39. Морозов Е.Ф. Производство фурфурола. М., 1988. 200 с.
40. Цирлин Ю.А. Дегидратация пентозных гидролизатов с получением фурфурола // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1991. №4. С. 12–14.
41. Болтовский В.С. Комплексная гидролитическая переработка пентозансодержащей растительной биомассы с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №2. С. 5–12.
42. Патент №6997 (Беларусь). Способ получения фурфурола дегидратацией пентозных гидролизатов / В.С. Болтовский, О.В. Остоух, Т.П. Цедрик. – 30.06.2005.
43. А.с. №151683 (СССР). Способ получения фурфурола / Н.А. Ведерников, П.Н. Осипов, В.К. Калниньш, А.И. Калниньш. – 30.09.1969.
44. Клещевников Л.И. Интенсификация технологии переработки растительной биомассы с получением фурфурола: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2015. 16 с.
45. Patent 4390375 (US). Process and continuous apparatus for chemical conversion of materials / B. Rugg, R. Stanton. – 28.06.1983.
46. Patent 4316747 (US). Process for chemical conversion of cellulose waste to glucose / B.A. Rugg, W. Brenner. – 18.02.1982.
47. Patent 4316748 (US). Process for acid hydrolysis of waste cellulose to glucose / B. Rugg, R. Stanton. – 23.02.1982.
48. А.с. №946629 (СССР). Смеситель растительного сырья с раствором катализатора / В.А. Завьялов, А.Я. Кульневич, Н.А. Ведерников, Я.Я. Зариньш, А.Г. Дёмин, Н.Н. Ржаников, У.М. Руйцепс. – 30.09.1989.
49. Чалов И.В., Чапиги С.В., Толчельникова С.Н. Получение и применение продуктов гидролиза растительного сырья. Обзорная информация. Вып. 4. Непрерывный высокотемпературный гидролиз полисахаридов растительной ткани в трубчатом реакторе. М., 1987. 31 с.
50. А.с. №1062208 (СССР). Способ получения фурфурола / Е.Ф. Морозов, Т.П. Цедрик, М.С. Кебич, В.М. Шкут. – 23.12.1983.
51. Жуков Н.А. Теоретические основы и технологические принципы непрерывной конверсии растительного сырья: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Киров, 2001. 45 с.
52. А.с. №536181 (СССР). Способ получения фурфурола / Б.Н. Ершов, Б.М. Зязин, А.Т. Савиных. – 25.11.1976.
53. А.с. №454206 (СССР). Способ получения фурфурола / А.Я. Кульневич, У.К. Зисмелис, А.Я. Калниньш и др. – 25.12.1974.
54. Выродов В.А., Кислицин А.Н., Глухарёв М.И., Киприанов А.И., Ефимов Л.М., Журавлёв П.И. Технология лесохимических производств. М., 1987. 352 с.
55. А.с. №31434 (СССР). Способ получения фурфурола / А.Е. Арбузова, Б.П. Луговкина. – 31.08.1933.
56. А.с. №565036 (СССР). Способ получения фурфурола / Н.А. Ведерников, С.С. Попов, А.Я. Калниньш, И.К. Крума. – 19.10.1977.
57. А.с. №925955 (СССР). Способ получения фурфурола / Н.П. Мельников, Ю.А. Цирлин, С.А. Фёдорова, Н.П. Колчина, Н.С. Луконенко. – 07.05.1982.
58. Шевчук М.О., Шишаков Е.П., Зильберглейт М.А. Особенности образования фурфурола из ксилозы под действием растворов уксусной кислоты // Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 4. Химия и технология органических веществ. 2008. Т. 1. №4. С. 148–152.
59. А.с. №12693 (Беларусь). Способ получения фурфурола / М.О. Шевчук, Е.П. Шишков. – 30.12.2009.
60. Шкут В.М. Получение фурфурола из древесины лиственных пород с применением солевых катализаторов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1984. 22 с.
61. А.с. №167856 (СССР). Способ получения фурфурола, уксусной кислоты и левоглюкозана и других продуктов переработки растительных материалов / И.А. Алсун, С.К. Бисеник, А.И. Кальниньш, А.В. Прохоров, В.Н. Сергеева. – 05.11.1965.
62. А.с. №391140 (СССР). Способ получения фурфурола / Н.А. Ведерников, А.Я. Кальниньш, И.А. Траутмане, И.К. Крума. – 25.07.1973.
63. А.с. №852871 (СССР). Способ получения фурфурола / В.И. Крупенский. – 07.08.1981.
64. А.с. №1006436 (СССР). Способ получения фурфурола / В.И. Крупенский. – 23.03.1983.
65. Патент №2113436 (РФ). Способ производства фурфурола и уксусной кислоты / Н.А. Ведерников. – 20.06.1998.
66. Патент №2389691 (РФ). Способ и система для утилизации фурфуролсодержащей сточной воды, способ и система для производства фурфурола / Й. Танг, Ч. Джанг, Ш. Гао, Д. Лв, Ж. Шен, К. Суо. – 20.05.2010.
67. Riera F., Alvarez R., Prados J.C. Production of furfural by acid hydrolysis of corncobs // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2007. Vol. 50(2). Pp. 149–155.
68. De Long W., Marcotullio G. Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural, Existing Concepts and Novel Developments // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2010. Vol. 8(1). Pp. 1–24. DOI: 10.2202/1542-6580.2174.

69. Гребёнкин А.Н., Гребёнкин А.А., Демидов А.В. Переработка и утилизация крупнотоннажных твердых целлюлозосодержащих отходов. М., 2016. 128 с.
70. Плотникова Г.П., Плотников Н.П., Кузьминых Е.А. Применение гидролизного лигнина в производстве древесно-полимерных композитов // *Systems. Methods. Technologies*. 2013. №4 (20). С. 133–138.
71. Патент №2229454 (РФ). Сырьевая смесь для изготовления керамического кирпича / М.И. Бармин, А.Н. Гребенкин, В.В. Павличенко, В.В. Мельников, Е.Г. Кемпи, А.И. Бойко, Н.Н. Черников. – 27.05.2004.
72. Бармин М.И., Голубев М.И., Гребенкин А.Н., Картавых В.П., Мельников В.В. Целлюлозосодержащий лигнин в качестве выгорающей добавки при производстве керамического кирпича // *Стройпрофиль. Конструкционные материалы для стен*. 2008. №4. С. 54–56.
73. Беляев Е.Ю. Получение и применение активированных углей в экологических целях // *Химия растительного сырья*. 2000. №2. С. 5–15.
74. Симонова В.В., Шендрика Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // *Журнал Сибирского федерального университета*. 2010. Т. 4. №3. С. 340–354.
75. Тиньгаева Е.Т., Фарберова Е.А. Исследование возможности использования лигнина и целлюлознолигнина для получения гранулированных активных углей // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета*. 2016. №1. С. 47–60.
76. Хмылко Л.И., Орехова С.Е. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов // *Свиридовские чтения*. Минск, 2012. Вып. 8. С. 232.
77. Бахтиярова А.В., Ёлкин В.А., Спицын А.А., Рошин В.Н. Получение углеродистых материалов и адсорбентов из целлюлознолигнина, полученного от ксилитной варки // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2015. №213. С. 242–252.
78. Воскобойников И.В., Шевченко А.О. Технология производства активированных углей из древесных отходов // *Лесной вестник*. 2012. №8. С. 56–58.
79. Дошлов О.И., Казарян А.С., Дошлов И.О. Новые аспекты утилизации технического гидролизного лигнина в качестве сырья для промышленного производства // *Вестник Иркутского ГТУ. Химия и металлургия*. 2014. №11(94). С. 205–210.
80. Рыженков А.В. Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе // *Интернет-журнал Науковедение*. 2015. Т. 7. №6. DOI: 10.15862/137TVN615.
81. Шевченко Р.С., Богданович Н.И., Кузнецова Д.Н., Добеле Г.В. Формирование сорбционных и магнитных свойств ферромагнитных адсорбентов при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа (III) // *Лесной журнал. Химическая переработка древесины*. 1999. №2-3. С. 142–150.
82. Архилин М.А., Богданович Н.И., Ефремова С.В. Синтез магнитовосприимчивых адсорбентов на основе гидролизного лигнина с использованием оксида железа(III) // *Лесной журнал. Химическая переработка древесины*. 2018. №4 (364). С. 150–160.
83. Сушкова В.И., Устюжанинова Л.В. Методы подготовки отходов производств лесопиления и деревопереработки к био конверсии в растворители. М., 2013. 95 с.
84. Delbecq F., Wang Y., Muralidhara A., El Ouardi K., Marlair G., Len C. Hydrolysis of hemicellulose and derivatives – A review of recent advances in the production of furfural // *Frontiers in chemistry*. 2018. Vol. 6. 146. DOI: 10.3389/fchem.2018.00146.
85. Machado G., Leon S., Santos F., Lourega R., Dullius J., Mollmann M.E., Eichler P. Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass // *Natural Resources*. 2016. Vol. 7. N3. Pp. 115–129. DOI: 10.4236/nr.2016.73012.
86. Cousin E., Namhaed K., Pérès Y., Cognet P., Delmas M., Hermansyah H., Gozan M., Alaba P.A., Aroua M.K. Towards efficient and greener processes for furfural production from biomass: A review of the recent trends // *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 847. 157599. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157599.
87. Сушкова В.И. Утилизация лигноцеллюлозосодержащих отходов производства сельского хозяйства в биотопливо // *Chronos Journal. XXI международная научная конференция «Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы»*. М., 2018. №21. С. 23–44.
88. Verma S., Nasir Baig R.B., Nadagouda M.N., Len C., Varma R.S. Sustainable pathway to furanics from biomass via heterogeneous organo-catalysis // *Green Chemistry*. 2017. Vol. 19 (1). Pp. 164–168. DOI: 10.1039/c6gc02551j.
89. Bhaumik P., Dhepe P.L. Exceptionally high yields of furfural from assorted raw biomass over solid acids // *Royal Society of Chemistry Advances*. 2014. Vol. 4. Pp. 26215–26221. DOI: 10.1039/C4RA04119D.
90. Li H., Wang X., Liu C., Ren J., Zhao X., Sun R. et al. An efficient pretreatment for the selectivity hydrothermal conversion of corncob into furfural: The combined mixed ball-milling and ultrasonic pretreatments // *Ind. Crops Prod*. 2016. Vol. 94. Pp. 721–728. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.09.052.
91. Li J., Zhang W., Xu S., Hu C. The Roles of H<sub>2</sub>O/Tetrahydrofuran system in Lignocellulose Valorization // *Front. Chem., Stc. Green and Sustainable Chemistry*. 2020. DOI: 10.2289/fchem.2020.00070.
92. Патент №2713659 (РФ). Замкнутый способ получения фурфурола из биомасс / Ж.Н. Чхеда, Ж.П.А.М.Ж.Г. Ланж. – 06.02.2020.
93. Патент №2713660 (РФ). Способ получения фурфурола из биомасс / Ж.Н. Чхеда, Ж.П.А.М.Ж.Г. Ланж, П.Р. Вейдер. – 06.02.2020.

94. Esteban J., Vorholt A., Leitner W. An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides // Chemistry. Green Chemistry. 2020. Vol. 22. Pp. 2097–2128.
95. Gürbüz E.I., Wettstein S.G., Dumesic J.A. Conversion of Hemicellulose to Furfural and Levulinic Acid using Biphasic Reactors with Alkylphenol Solvents // ChemSusChem. 2012. Vol. 5, no. 2. Pp. 383–387. DOI: 10.1002/cssc.201100608.
96. А.с. №310896 (СССР). Способ регенерации фурфурола / В.М. Колычев, М.Ф. Бондаренко, А.А. Павлова, М.А. Паис. – 16.11.1971.
97. А.с. №423794 (СССР). Способ экстракции фурфурола / В.Д. Беляев, И.С. Ручей, Ю.И. Холькин, Я.В. Эпштейн. – 15.04.1974.
98. А.с. №566840 (СССР). Способ поглощения фурфурола из парогазовых фурфуролсодержащих промышленных выбросов гидролизных производств / Е.Д. Гельфанд, В.И. Каменный. – 30.07.1977.
99. Nhien L.C., Long N.V.D., Kim S., Lee M. Techno-economic assessment of hybrid extraction and distillation processes for furfural production from lignocellulosic biomass // Biotechnology for Biofuel. 2017. Vol. 10. 81. DOI: 10.1186/s13068-017-0767-3.
100. Патент №1121262 (СССР). Способ очистки фурфурола-сырца, содержащего терпеновые производные / А.С. Доведова, С.А. Федотова, Ю.А. Цирлин, В.В. Овчинников, Е.А. Ивашкевич. – 30.10.1984.
101. Патент №266775 (СССР). Способ извлечения фурфурола из водных растворов / С.Н. Казарновский, Е.К. Казимиров, Н.К. Мельник, А.А. Фронтинский. – 13.12.1972.
102. Хабибова Н.З. Экстракция фурфурола из водных растворов с применением эмульсионных жидких мембран // Всесоюзная конференция молодых ученых по экстракции. Тезисы докладов. Донецк, 1990. С. 10.
103. Юртов Е.В., Мушарова Н.З. Экстракция фурфурола во множественной эмульсии // Всесоюзная конференция молодых ученых и специалистов по физической химии. Тезисы докладов. М., 1990. С. 51–52.
104. Юртов Е.В., Королёва М.Ю. Экстрагирующие эмульсии для извлечения веществ из водных сред // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 11. С. 2422–2447.
105. Испарение через мембрану: учебное пособие. М., 2016. 142 с.
106. Jouquieres A., Clement R., Lochon P., Neel J., Dresch M., Chretien B. Industrial state-of-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries // Journal of Membrane Science. 2002. Vol. 206. Pp. 87–117.
107. Klinov A.V., Akberov R.R., Fazlyev A.R., Farakhov M.I. Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi // Journal of Membrane Science. 2017. Vol. 524. Pp. 321–333.
108. Дмитренко М.Е. Транспортные характеристики и физико-химические свойства мембран на основе поливинилового спирта, модифицированного полигидроксилированными фуллеренами: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2018. 249 с.
109. Tsin F., Li S., Qin P., Kerim M.H., Tan T. A PDMS membrane with high pervaporation performance for the separation of furfural and its potential in industrial application // Green Chemistry. 2014. Vol. 16. Pp. 1262–1273.
110. Ghosh U., Pradhan N., Adhikari B. Pervaporative separation of furfural from an aqueous solution using a modified polyurethane-urea membrane // Desalination. 2010. Vol. 252. Pp. 1–7.
111. Ghosh U., Pradhan N., Adhikari B. Separation of furfural from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based hydrophobic polyurethaneurea membranes // Desalination. 2007. Vol. 208. Pp. 146–158.
112. Sawatdiruk S., Charoensuppanimit P., Faungnawakij K., Klaysom C. POSS/PDMS composite pervaporation membranes for furfural recovery // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 278. 119281.
113. Mao H., Li S.-H., Zhang A.-S., Xu L.-H., Lu H.-X., Lv J., Zhao Z.-P. Furfural separation from aqueous solution by pervaporation membrane mixed with metal organic framework MIL-53(Al) synthesized via high efficiency solvent-controlled microwave // Separation Purification Technology. 2021. Vol. 272. 118813.
114. Jin H., Liu X., Ban Y., Peng Y., Jiao W., Wang P., Guo A., Li Y., Yang W. Conversion of xylose into furfural in a MOF-nased mixed matrix membrane reactor // Chemistry Engineering. 2016. Vol. 305. Pp. 12–18.
115. Демусенко Е.В. Физико-химические основы модернизации технологии выделения и очистки фурфурола: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1997. 20 с.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2022 г.*

*После переработки 19 ноября 2022 г.*

*Принята к публикации 22 ноября 2022 г.*

**Для цитирования:** Сушкова В.И. Фурфурол – уникальное вещество. Перспективы развития технологии его производства (Обзор) // Химия растительного сырья. 2023. №2. С. 27–54. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211880.

*Sushkova V.I. FURFURAL IS A UNIQUE SUBSTANCE. PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT THE TECHNOLOGY OF ITS PRODUCTION. (REVIEW)*

*Vyatka State University, ul. Moskovskaya, 36, Kirov, 610000 (Russia), e-mail: sushkovaval@mail.ru*

Furfural is a product of the hydrolysis industry. Furfural and its derivatives are widely used in various industries as a selective solvent of high-molecular compounds, as bactericidal and bacteriostatic preparations, for the production of polymers, etc. The level of its production is reflected in the development of many important industries. The purpose of the article is to intensify the production of furfural in Russia and related industries, to determine the main directions for improving the technology of its production. The article analyzes the methods for obtaining furfural, provides recommendations on a waste-free technology for its production and shows the prospects for the development of technology for separating it from condensate using the pervaporation method.

*Keywords:* furfural, application, vapor-phase hydrolysis method, vegetable raw materials, solvent, extraction, pervaporation.

## References

1. Khol'kin Yu.I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv.* [Technology of hydrolysis productions]. Moscow, 1989, 496 p. (in Russ.).
2. Sushkova V.I., Vorob'yova G.I. *Bezotkhodnaya konversiya rastitel'nogo syr'ya v biologicheski aktivnyye veshchestva.* [Waste-free conversion of plant raw materials into biologically active substances]. Moscow, 2008, 215 p. (in Russ.).
3. Kleshchevnikov L.I., Loginova I.V., Kharina M.V., Yemel'yanov V.M. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 19, pp. 95–101. (in Russ.).
4. *Yevraziyskiy khimicheskiy rynek.* 2020, no. 2(185). URL: <http://chemmarket.info/ru/home/article/4849/>. (in Russ.).
5. Domin A.G., Sushkova V.I. *Entsiklopediya zemli Vyatskoy. Prom-t'. Energetika. Str-vo. Tr-t.* [Encyclopedia of the Vyatka land. Industry. Energy. Construction. Transport]. Kirov, 2008, vol. 10-2, pp. 283–299. (in Russ.).
6. Akhmadaliyev M.A., Yusupova N.A. *Universum: Tekhnicheskiye nauki*, 2019, no. 10(67). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7933>. (in Russ.).
7. Matyakubov R.M., Urmonov S.M., Ismoilov M.Yu., Uktamova D.O. *Universum: Tekhnicheskiye nauki*, 2020, no. 11(80). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10980>. (in Russ.).
8. *Spravochnik khimika 21. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Handbook of a chemist 21. Chemistry and chemical technology]. URL: <https://chem21.info/info/52649/>. (in Russ.).
9. Patent 1454816 (USSR). 30.01.1989. (in Russ.).
10. Patent 1317001 (USSR). 15.06.1987. (in Russ.).
11. *Entsiklopediya mashinostroyeniya XXL.* [Encyclopedia of mechanical engineering XXL]. URL: <https://mash-xxl.info/info/38967/>. (in Russ.).
12. Mamatov Yu.M. *Furanovyye polimery i ikh primeneniye v narodnom khozyaystve.* [Furan polymers and their application in the national economy]. Tashkent, 1971, 16 p. (in Russ.).
13. Mamatov Yu.M., Varlamov G.D. *Furanoepoksidnyye smoly. Obzornaya informatsiya.* [Furanoepoxy resins. Overview information]. Moscow, 1979, 62 p. (in Russ.).
14. Patent 2287548 (RU). 20.11.2006. (in Russ.).
15. Kolosova A.S., Pikalov Ye.S. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 2020, no. 10, pp. 54–67. (in Russ.).
16. Nizamov T.A. *IV Vserossiyskaya konferentsiya «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya: dostizheniya i perspektivy».* [IV All-Russian Conference "Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects"]. Kemerovo, 2018, pp. 309.1–309.4. (in Russ.).
17. Dvorko I.M., Shchemelova L.V. *Plasticheskiye massy*, 2002, no. 2, pp. 8–9. (in Russ.).
18. Andrianova Yu.R. *Modifitsirovannyye fenolformal'degidy i furolfenolformal'degidnyye penoplasty dlya legkikh metallicheskikh konstruktsiy: dis. ... kand. tekhn. nauk.* [Modified phenol-formaldehydes and furophenol-formaldehyde foams for light metal structures: dis. ... cand. tech. Sciences]. Moscow, 1995, 108 p. (in Russ.).
19. Sousa A.F., Vilela C., Fonseca A.C., Matos M., Freire C.S.R., Gruter G.-J.M., Coelho J.F.J., Silvestre A.J.D. *Polymer Chemistry*, 2015, vol. 6, no. 33, pp. 5953–6098.
20. *Ispol'zovaniye polimernykh smol i plastmass v dorozhnom stroitel'stve* [The use of polymer resins and plastics in road construction]. URL: <http://woodroads.ru/plasticheskie-massy/63-ispolzovanieplastika.html>. (in Russ.).
21. Patent 1252327 (USSR). 23.08.1986. (in Russ.).
22. Slyusar' A.A., Poluektova V.A., Mukhacheva V.D. *Vestnik Belgorodskogo Gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*, 2008, no. 2, pp. 66–69. (in Russ.).
23. Masyutin Ya.A. *Sintez i issledovaniye energonasyschennykh furanovykh soyedineniy na baze vozobnovlyayemogo rastitel'nogo syr'ya: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [Synthesis and study of energy-saturated furan compounds based on renewable plant raw materials: Ph.D. dis. ... cand. chem. Sciences]. Moscow, 2015, 25 p. (in Russ.).
24. Taraban'ko V.Ye., Chernyak M.Yu., Kaygorodov K.L., Orlovskaya I.F. i dr. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo Universiteta. Khimiya*, 2016, vol. 9(2), pp. 221–229. (in Russ.).
25. Smirnov A.V., Kayukov I.G. *Nefrologiya*, 2006, vol. 10, no. 34, pp. 103–112. (in Russ.).
26. Kashlikova I.M. *Razrabotka sostava i tekhnologii myagkikh lekarstvennykh form proizvodnykh nitrofurana: avtoref. dis. ... kand. farm. nauk.* [Development of the composition and technology of soft dosage forms of nitrofurans: Abstract of the thesis. dis. ... cand. farm. Sciences]. Moscow, 2020, 24 p. (in Russ.).

27. Pavlov P.A. *Metodologiya sinteza furanovykh nitrilov na osnove printsipov, zalozhennykh v reaktsii Schmid-ta. Sintez i biologicheskaya aktivnost' novykh nitrofuranolov: avtoref. dis. ... dokt. khim. nauk.* [Methodology for the synthesis of furan nitriles based on the principles underlying the Schmidt reaction. Synthesis and biological activity of new nitrofurans: Ph.D. dis. ... doc. chem. Sciences]. Krasnodar, 2003, 50 p. (in Russ.).
28. Movsumadze E.M., Valitov R.B., Bazunova G.G., Aminova G.K. *Regulyatory rosta i urozhay.* [Growth regulators and yield]. Ufa, 2000, 207 p. (in Russ.).
29. Nen'ko N.I. *Deystviye na rasteniya regulyatorov rosta, sintezirovannykh na osnove furfurola: avtoref. dis. ... dokt. sel'skokhozyaystvennykh nauk.* [The effect on plants of growth regulators synthesized on the basis of furfural: Abstract of the thesis. dis. ... doc. agricultural sciences]. Moscow., 1999, 48 p. (in Russ.).
30. Bodovskaya L.A. *Perspektivy ispol'zovaniya produktov i otkhodov furfurol'nogo proizvodstva dlya sinteza monomerov i fiziologicheski aktivnykh veshchestv.* [Prospects for the use of products and wastes of furfural production for the synthesis of monomers and physiologically active substances]. Moscow, 1976. (in Russ.).
31. Vorob'yova G.I., Sushkova V.I., Korzhavina Ye.A. *Sbornik trudov Vyatskogo Gosudarstvennogo universiteta.* [Proceedings of the Vyatka State University]. Kirov, 2001, p. 105. (in Russ.).
32. Ryabchinskiy A.V., Rukin V.F. *Zashchita i karantin rasteniy*, 2007, no. 9, pp. 35–36. (in Russ.).
33. Giller S.A. Al'berta M., Zide A. *Izvestiya Latviyskoy SSR*, 1966, no. 2, pp. 63–68. (in Russ.).
34. Banit B.Yu., Gostev V.S. *Innovatsii*, 2014, no. 5, pp. 112–117. (in Russ.).
35. Mukhin V.M., Gur'yanov V.V., Kurilkin A.A., Alyabishev S.V. *Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 31, no. 9, pp. 83–85. (in Russ.).
36. Sharkov V.I., Sapotnitskiy S.A., Dmitriyeva O.A., Tumanov I.F. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv.* [Technology of hydrolysis productions]. Leningrad, 1973, 408 p. (in Russ.).
37. Sharkov V.I. *Tekhnologiya gidroliznogo i sul'fitno-spirtovogo proizvodstva.* [Technology of hydrolysis and sulfite-alcohol production]. Moscow; Leningrad, 1959, 439 p. (in Russ.).
38. Sushkova V.I. *Razrabotka tekhnologii bezotkhodnogo proizvodstva etilovogo spirta i kormovykh belkovykh produktov na gidroliznykh zavodakh: dis. ... dokt. biol. nauk.* [Development of technology for non-waste production of ethyl alcohol and fodder protein products at hydrolysis plants: dis. ... doc. biol. Sciences]. Kirov, 2004, 418 p. (in Russ.).
39. Morozov Ye.F. *Proizvodstvo furfurola.* [Furfural production]. Moscow, 1988, 200 p. (in Russ.).
40. Tsirlin Yu.A. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'*, 1991, no. 4, pp. 12–14. (in Russ.).
41. Boltovskiy V.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 2, pp. 5–12. (in Russ.).
42. Patent 6997 (BY). 30.06.2005. (in Russ.).
43. Patent 151683 (USSR). 30.09.1969. (in Russ.).
44. Kleshchevnikov L.I. *Intensifikatsiya tekhnologii pererabotki rastitel'noy biomassy s polucheniyem furfurola: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk.* [Intensification of technology for the processing of plant biomass with the production of furfural: Abstract of the thesis. dis. ... cand. tech. Sciences]. Kazan', 2015, 16 p. (in Russ.).
45. Patent 4390375 (US). 28.06.1983.
46. Patent 4316747 (US). 18.02.1982.
47. Patent 4316748 (US). 23.02.1982.
48. Patent 946629 (USSR). 30.09.1989. (in Russ.).
49. Chalov I.V., Chapigo S.V., Tolchel'nikova S.N. *Polucheniye i primeneniye produktov gidroliza rastitel'nogo syr'ya. Obzornaya informatsiya. Vyp. 4. Nepreryvnyy vysokotemperaturnyy gidroliz polisakharidov rastitel'noy tkani v trubchatom reaktore.* [Obtaining and application of products of hydrolysis of vegetable raw materials. Overview information. Issue. 4. Continuous high-temperature hydrolysis of plant tissue polysaccharides in a tubular reactor]. Moscow, 1987, 31 p. (in Russ.).
50. Patent 1062208 (USSR). 23.12.1983. (in Russ.).
51. Zhukov N.A. *Teoreticheskiye osnovy i tekhnologicheskiye printsipy nepreryvnoy konversii rastitel'nogo syr'ya: avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk.* [Theoretical Foundations and Technological Principles of Continuous Conversion of Vegetable Raw Materials: Abstract of the thesis. dis. ... doc. tech. Sciences]. Kirov, 2001, 45 p. (in Russ.).
52. Patent 536181 (USSR). 25.11.1976. (in Russ.).
53. Patent 454206 (USSR). 25.12.1974. (in Russ.).
54. Vyrodov V.A., Kislitsin A.N., Glukharov M.I., Kiprianov A.I., Yefimov L.M., Zhuravlov P.I. *Tekhnologiya lesokhimicheskikh proizvodstv.* [Technology of forest chemical production]. Moscow, 1987, 352 p. (in Russ.).
55. Patent 31434 (USSR). 31.08.1933. (in Russ.).
56. Patent 565036 (USSR). 19.10.1977. (in Russ.).
57. Patent 925955 (USSR). 07.05.1982. (in Russ.).
58. Shevchuk M.O., Shishakov Ye.P., Zil'bergleyt M.A. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya 4. Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv*, 2008, vol. 1, no. 4, pp. 148–152. (in Russ.).
59. Patent 12693 (BY). 30.12.2009. (in Russ.).
60. Shkut V.M. *Polucheniye furfurola iz drevesiny listvennykh porod s primeneniye solevykh katalizatorov: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk.* [Obtaining furfural from hardwood with the use of salt catalysts: Ph.D. dis. ... cand. tech. Sciences]. Leningrad, 1984, 22 p. (in Russ.).
61. Patent 167856 (USSR). 05.11.1965. (in Russ.).
62. Patent 391140 (USSR). 25.07.1973. (in Russ.).
63. Patent 852871 (USSR). 07.08.1981. (in Russ.).

64. Patent 1006436 (USSR). 23.03.1983. (in Russ.).
65. Patent 2113436 (RU). 20.06.1998. (in Russ.).
66. Patent 2389691 (RU). 20.05.2010. (in Russ.).
67. Riera F., Alvarez R., Prados J.C. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, vol. 50(2), pp. 149–155.
68. De Long W., Marcotullio G. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010, vol. 8(1), pp. 1–24. DOI: 10.2202/1542-6580.2174.
69. Grebonkin A.N., Grebonkin A.A., Demidov A.V. *Pererabotka i utilizatsiya krupnotonnazhnykh tvordyykh tsellyulozosoderzhashchikh otkhodov*. [Processing and utilization of large-tonnage solid cellulose-containing wastes]. Moscow, 2016, 128 p. (in Russ.).
70. Plotnikova G.P., Plotnikov N.P., Kuz'minykh Ye.A. *Systems. Methods. Technologies*, 2013, no. 4 (20), pp. 133–138. (in Russ.).
71. Patent 2229454 (RU). 27.05.2004. (in Russ.).
72. Barmin M.I., Golubev M.I., Grebenkin A.N., Kartavykh V.P., Mel'nikov V.V. *Stroyprofil'. Konstruktsionnyye materialy dlya sten*, 2008, no. 4, pp. 54–56. (in Russ.).
73. Belyayev Ye.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2000, no. 2, pp. 5–15. (in Russ.).
74. Simonova V.V., Shendrika T.G., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta*, 2010, vol. 4, no. 3, pp. 340–354. (in Russ.).
75. Tin'gayeva Ye.T., Farberova Ye.A. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta*, 2016, no. 1, pp. 47–60. (in Russ.).
76. Khmylko L.I., Orekhova S.Ye. *Sviridovskiye chteniya*. [Sviridov readings]. Minsk, 2012, vol. 8, p. 232. (in Russ.).
77. Bakhtiyarova A.V., Yolkin V.A., Spitsyn A.A., Roshchin V.N. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2015, no. 213, pp. 242–252. (in Russ.).
78. Voskoboinikov I.V., Shevchenko A.O. *Lesnoy vestnik*, 2012, no. 8, pp. 56–58. (in Russ.).
79. Doshlov O.I., Kazaryan A.S., Doshlov I.O. *Vestnik Irkutskogo GTU. Khimiya i metallurgiya*, 2014, no. 11(94), pp. 205–210. (in Russ.).
80. Ryzhenkov A.V. *Internet-zhurnal Naukovedeniye*, 2015, vol. 7, no. 6. DOI: 10.15862/137TVN615. (in Russ.).
81. Shevchenko R.S., Bogdanovich N.I., Kuznetsova D.N., Dobelev G.V. *Lesnoy zhurnal. Khimicheskaya pererabotka drevesiny*, 1999, no. 2-3, pp. 142–150. (in Russ.).
82. Arkhilin M.A., Bogdanovich N.I., Yefremova S.V. *Lesnoy zhurnal. Khimicheskaya pererabotka drevesiny*, 2018, no. 4 (364), pp. 150–160. (in Russ.).
83. Sushkova V.I., Ustyuzhaninova L.V. *Metody podgotovki otkhodov proizvodstv lesopileniya i derevopererabotki k biookonversii v rastvoriteli*. [Methods for preparing sawmill and wood processing waste for bioconversion into solvents]. Moscow, 2013, 95 p. (in Russ.).
84. Delbecq F., Wang Y., Muralidhara A., El Ouardi K., Marlair G., Len C. *Frontiers in chemistry*, 2018, vol. 6, 146. DOI: 10.3389/fchem.2018.00146.
85. Machado G., Leon S., Santos F., Lourega R., Dullius J., Mollmann M.E., Eichler P. *Natural Resources*, 2016, vol. 7, no. 3, pp. 115–129. DOI: 10.4236/nr.2016.73012.
86. Cousin E., Namhaed K., Pérès Y., Cognet P., Delmas M., Hermansyah H., Gozan M., Alaba P.A., Aroua M.K. *Science of The Total Environment*, 2022, vol. 847, 157599. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.157599.
87. Sushkova V.I. *Chronos Journal. XXI mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya «Voprosy sovremennoy nauki: problemy, tendentsii i perspektivy»*. [Chronos Journal. XXI International Scientific Conference "Issues of Modern Science: Problems, Trends and Prospects"]. Moscow, 2018, no. 21, pp. 23–44. (in Russ.).
88. Verma S., Nasir Baig R.B., Nadagouda M.N., Len C., Varma R.S. *Green Chemistry*, 2017, vol. 19 (1), pp. 164–168. DOI: 10.1039/c6gc02551j.
89. Bhaumik P., Dhepe P.L. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, vol. 4, pp. 26215–26221. DOI: 10.1039/C4RA04119D.
90. Li H., Wang X., Liu C., Ren J., Zhao X., Sun R. et al. *Ind. Crops Prod.*, 2016, vol. 94, pp. 721–728. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.09.052.
91. Li J., Zhang W., Xu S., Hu C. *Front. Chem., Stc. Green and Sustainable Chemistry*, 2020. DOI: 10.2289/fchem.2020.00070.
92. Patent 2713659 (RU). 06.02.2020. (in Russ.).
93. Patent 2713660 (RU). 06.02.2020. (in Russ.).
94. Esteban J., Vorholt A., Leitner W. *Chemistry. Green Chemistry*, 2020, vol. 22, pp. 2097–2128.
95. Gürbüz E.I., Wettstein S.G., Dumesic J.A. *ChemSusChem*, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 383–387. DOI: 10.1002/cssc.201100608.
96. Patent 310896 (USSR). 16.11.1971. (in Russ.).
97. Patent 423794 (USSR). 15.04.1974. (in Russ.).
98. Patent 566840 (USSR). 30.07.1977. (in Russ.).
99. Nhien L.C., Long N.V.D., Kim S., Lee M. *Biotechnology for Biofuel*, 2017, vol. 10, 81. DOI: 10.1186/s13068-017-0767-3.
100. Patent 1121262 (USSR). 30.10.1984. (in Russ.).
101. Patent 266775 (USSR). 13.12.1972. (in Russ.).
102. Khabibova N.Z. *Vsesoyuznaya konferentsiya molodykh uchenykh po ekstraktsii. Tezisy dokladov*. [All-Union Conference of Young Scientists on Extraction. Abstracts of reports]. Donetsk, 1990, p. 10. (in Russ.).

103. Yurtov Ye.V., Musharova N.Z. *Vsesoyuznaya konferentsiya molodykh uchenykh i spetsialistov po fizicheskoy khimii. Tezisy dokladov*. [All-Union Conference of Young Scientists and Specialists in Physical Chemistry. Abstracts of reports]. Moscow, 1990, pp. 51–52. (in Russ.).
104. Yurtov Ye.V., Korolova M.Yu. *Uspekhi khimii*, 1991, vol. 60, no.11, pp. 2422–2447. (in Russ.).
105. *Ispareniye cherez membranu: uchebnoye posobiye*. [Evaporation through a membrane: a textbook]. Moscow, 2016, 142 p. (in Russ.).
106. Jouquieres A., Clement R., Lochon P., Neel J., Dresch M., Chretien B. *Journal of Membrane Science*, 2002, vol. 206, pp. 87–117.
107. Klinov A.V., Akberov R.R., Fazlyev A.R., Farakhov M.I. *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 524, pp. 321–333.
108. Dmitrenko M.Ye. *Transportnyye kharakteristiki i fiziko-khimicheskiye svoystva membran na osnove polivi-nilovogo spirta, modifitsirovannogo poligidroksilirovannymi fullerenami: dis. ... kand. khim. nauk*. [Transport characteristics and physicochemical properties of membranes based on polyvinyl alcohol modified with polyhydroxylated fullerenes: Cand. ... cand. chem. Sciences]. St. Petersburg, 2018, 249 p. (in Russ.).
109. Tsing F., Li S., Qin P., Kerim M.H., Tan T. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16, pp. 1262–1273.
110. Ghosh U., Pradhan N., Adhikari B. *Desalination*, 2010, vol. 252, pp. 1–7.
111. Ghosh U., Pradhan N., Adhikari B. *Desalination*. 2007, vol. 208, pp. 146–158.
112. Sawatdiruk S., Charoensuppanimit P., Faungnawakij K., Klaysom C. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 278, 119281.
113. Mao H., Li S.-H., Zhang A.-S., Xu L.-H., Lu H.-X., Lv J., Zhao Z.-P. *Separation Purification Technology*, 2021, vol. 272, 118813.
114. Jin H., Liu X., Ban Y., Peng Y., Jiao W., Wang P., Guo A., Li Y., Yang W. *Chemistry Engineering*, 2016, vol. 305, pp. 12–18.
115. Demusenko Ye.V. *Fiziko-khimicheskiye osnovy modernizatsii tekhnologii vydeleniya i ochistki furfurola: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Physico-chemical bases for the modernization of technology for the isolation and purification of furfural: abstract. dis. ... cand. tech. Sciences]. Moscow, 1997, 20 p. (in Russ.).

Received September 15, 2022

Revised November 19, 2022

Accepted November 22, 2022

**For citing:** Sushkova V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 27–54. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230211880.