



МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 119359

(13) U

(51) МПК

C07D 307/48 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2017 02775**

(22) Дата подання заявки: **24.03.2017**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.09.2017**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **25.09.2017, Бюл.№ 18**

(72) Винахідник(и):

**Сукманов Валерій Олександрович (UA),  
Зав'ялов Володимир Леонідович (UA),  
Маринін Андрій Іванович (UA),  
Роговий Іван Станіславович (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,  
вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601  
(UA)**

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФУРФУРОЛУ З ВИНОГРАДНИХ ВИЧАВОК

(57) Реферат:

Спосіб одержання фурфуролу з виноградних вичавок включає екстрагування екстрагентом, Перед екстрагуванням здійснюють сушіння свіжих виноградних вичавок, подрібнюють отриманий агрегат до фракції 2,5-3,5 мм, поєднання із дистильованою водою у співвідношенні "вичавки:дистильована вода" 1:5-1:10, яку використовують як екстрагент при екстрагуванні субкритичною водою. Потім відділяють фурфурол перегонкою під вакуумом.

UA 119359 U



Корисна модель належить до харчової, переробної та фармацевтичної галузей, а саме до переробки відходів виробництва виноградних соків та вина - виноградних вичавок - на фурфурол.

5 Фурфурол - цінний хімічний продукт, широко використовуваний в різних галузях промисловості: в харчовій промисловості задля виробництва екологічно чистих, високоефективний малотоксичний біологічно активних речовин, що застосовуються в мікродозах; у фармацевтичній галузі при виробництві медичних препаратів; у виробництві

10 пластичних мас, штучних волокон, гербіцидів, лаків, фарб та ін. В даний час фурфурол, в основному, виробляється з деревини листяних порід із застосуванням кислотних, іноді - сольових, каталізаторів.

Закладена в основу існуючого виробництва технологія передбачає переробку, головним чином, відходів рослинної сировини методом двофазного гідролізу. Максимальний вихід фурфуролу і цукрів, як правило, не перевищує 50 % від їх потенційного вмісту в сировині. Дана технологія не дозволяє використовувати як сировину вторинні продукти харчових виробництв, наприклад таких, як виноградні вичавки, що є джерелом різних біологічно активних речовин, у

15 тому числі і фурфуролу. До 60 % від маси виноградних вичавок становлять полісахариди і основними продуктами дегідратації цукрів є фурфурол.

Відомий спосіб отримання фурфуролу з виноградних вичавок, який передбачає їх екстрагування, при якому як розчинник використовується рідкий діоксид вуглецю в температурному діапазоні від 18 до 25 °C і тиску від 4 до 7 МПа. [ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. ПИЩЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ, № 2-3, 2010. С. 60-62].

20

Недоліком даного способу є те, що даний екстрагент є токсичним, має виражений наркотичний ефект впливу на організм людини, обов'язковим етапом способу є очищення отриманого продукту від залишків діоксиду вуглецю, його використання призводить до негативних екологічних наслідків і відносно високим економічним витратам. Крім того, при

25 даному способі можуть бути використані тільки сирі вичавки, термін зберігання яких не перевищує 48 годин, після чого починається процес їх біологічного псування.

Задачею корисної моделі є розробка способу одержання фурфуролу з виноградних вичавок, в якому використовується екологічно чистий екстрагент, що виключає необхідність очищення

30 одержуваного продукту та передбачається використання виноградних вичавок, які мають тривалий термін зберігання, що суттєво підвищує коефіцієнт використання екстракційного обладнання протягом тривалого часу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання фурфуролу передбачено екстрагування виноградних вичавок, що включає екстрагування екстрагентом, згідно з корисною моделлю екстрагування проводять з сушених виноградних вичавок, які сушать при температурі 73-77 °C до остаточної вологості 4-7 %, подрібнення отриманого агрегату проводять до фракції 2,5-3,5 мм, як екстрагент використовують дистильовану воду при температурі 140-160 °C і тиску 11,0-13,0 МПа, співвідношення дистильована вода:вичавки складає 1:5-1:10 та тривалість екстрагування 30-90 хв. Фурфурол з одержаного екстракту виділяють перегонкою під

35 40 вакуумом.

Причинно-наслідковий зв'язок між новими суттєвими ознаками і очікуваним технічним результатом полягає в наступному: використання сушених виноградних вичавок дозволяє зберегти вичавки від біологічного псування та здійснювати екстрагування фурфуролу протягом тривалого часу; використання як екстрагенту дистильованої води дозволяє відмовитися від етапу очищення одержаного продукту від залишків токсичного екстрагенту, забезпечити екологічність процесу та зменшити його вартість, підвищити якість отриманого продукту та розширити його використання у харчовій, переробній та фармацевтичній галузях.

45

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими технічними ознаками та очікуваним технічним результатом полягає в наступному.

50 Полісахаридних комплекс виноградних вичавок, що становить до 60 % від їх маси, характеризується досить складним складом високомолекулярних сполук, в нього входить целюлоза і геміцелюлози.

В умовах кислотного гідролізу полісахаридів реакції дегідратації неминучі як побічні реакції, що призводять до розпаду одержання цукрів. Залежно від концентрації кислоти і температури

55 утворюються різноманітні продукти.

Целюлоза, високомолекулярний полісахарид, який має загальну формулу  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , яку, беручи до уваги три активних гідроксили в кожній структурній її одиниці, слід записати у вигляді  $[C_5H_7O_2(OH)_3]_n$ . Целюлоза в нативному стані являє собою полімолекулярну сполуку, до складу якої входять молекули, ідентичні за своєю будовою, але різні по довжині.

Геміцелюлози, складний комплекс однорідних і змішаних полісахаридів, побудованих з гексоз (гексозани), пентоз (пентозани) і уронових кислот; речовини, розчинні в слабких лужних розчинах, що легко гідролізуються під дією ферментів і слабких мінеральних кислот. Геміцелюлози містяться в виноградних ягодах (30-50 % від загальної кількості полісахаридів) поряд з целюлозою і лігніном; особливо багато їх в здерев'янілих частинах рослин.

Геміцелюлози виноградних вичавок складаються з різних полісахаридів з різною величиною молекули. В їх число входять пентозани ( $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub> і гексозани ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>. З пентозанів виноградних вичавок відомі ксилан і рідше зустрічається арабан, з гексозанів - маннан, галактан, фруктан і глюкан. Всі вони побудовані із залишків відповідних моносахаридів: ксилози, арабпнози, манози, галактози, фруктози, глюкози і при кислотному гідролізі переходять в них.

Маннан і ксилан спостерігаються в важко- і легкогідролізованих формах; майже всі інші геміцелюлози - легкогідролізовані. Взагалі, геміцелюлози - це нерозчинні в воді полісахариди, що гідролізуються значно легше, ніж целюлоза.

Крім залишків зазначених вище моносахаридів, до складу молекул геміцеллюлоз у вигляді метилових ефірів входять уронові кислоти.

При гідролізі, що каталізується кислотами, дегідратація призводить до утворення ангідроцукрів з внутрішньомолекулярними глікозидними зв'язками (1,6-ангідроглюкози (левоглюкозан) і ін.). Оскільки ці зв'язки можуть легко гідролізуватися, утворюється ряд подальших продуктів, в тому числі ароматичні і конденсовані системи.

При підвищених температурах у присутності органічних кислот у виноградних вичавках відбувається розпад цукрів. Основними продуктами дегідратації цукрів є фурфурол, що утворюється з пентоз і уронових кислот, і оксиметилфурфурол, що утворюється з гексоз, головним чином з глюкози.

При високих температурах оксиметилфурфурол і фурфурол зазнають подальші перетворення.

Спочатку в результаті дегідратації гексоз утворюється ω-оксиметилфурфурол, який в кислому середовищі розкладається з утворенням левулінової і мурашиної кислот. В результаті конденсації ω-оксиметилфурфуролу з речовинами, наявними в екстракті і продуктами власного розпаду, утворюються високомолекулярні гумінові речовини.

Ксилоза в кислому середовищі дегідратує з утворенням фурфуролу, який зазнає подальші перетворення (в тому числі полімеризується).

При температурі сушіння виноградних вичавок нижче ніж 73 °C починає збільшуватися тривалість процесу сушіння виноградних вичавок; при температурі більше ніж 77 °C починають руйнуватися цінні споживні властивості, що містяться у виноградних вичавках.

Сушіння виноградних вичавок до остаточної вологості нижче ніж 4 % призводить до невинуватених енерговитрат; сушіння виноградних вичавок до остаточної вологості вище ніж 7 % призводить до зменшення терміну зберігання одержуваного сушеного агломерату. Взагалі остаточна вологість сушених виноградних вичавок практично не впливає на вихід фурфуролу, а впливає лише на термін збереження сушених виноградних вичавок.

Використання сушених виноградних вичавок з фракцією менш ніж 2,5 мм призводить до невинуватеного підвищення енерговитрат на процес подрібнення; при екстрагуванні з виноградних вичавок з фракцією більш ніж 3,5 мм зменшується вихід фурфуролу.

При співвідношенні вичавки: дистильована вода менш ніж 1:5 зменшується вихід фурфуролу; використання співвідношення вичавки: дистильована вода більш ніж 1:10 призводить до збільшення тривалості процесу екстрагування.

Використання в якості екстрагента субкритичної води (вода в рідкому стані під тиском (до 21,8 МПа) в температурному діапазоні між звичайною точкою кипіння (100 °C) і критичною температурою (374 °C)) пояснюється її перевагами як розчинника: поєднання властивостей газів при високому тиску (низька в'язкість, високий коефіцієнт дифузії) і рідин (висока розчинна здатність); поєднання нехтує малим міжфазним натягом з низькою в'язкістю і високим коефіцієнтом дифузії, що дозволяє субкритичній воді проникати в пористі структури легше в порівнянні з рідинами; висока чутливість розчинюючої здатності субкритичної води до зміни тиску або температури; простота поділу субкритичної води і розчинених в ній речовин при скиданні тиску. Ці переваги є результатом зміни її фізико-хімічних властивостей в субкритичному стані: константа дисоціації збільшується практично на 2 порядки; відносна діелектрична проникність зменшується в 1,5-2,0 рази; тепло- та пароутворення зменшується в 1,5 разу; щільність води зменшується в 1,3-1,5 разу; динамічна в'язкість зменшується в 6-7 разів; поверхневий натяг зменшується в 2-3 рази; коефіцієнт самодифузії зростає на порядок; іонний добуток води в зазначеному діапазоні зростає в залежності від тиску в 50-2000 разів.

При температурі екстрагування нижче ніж 140 °С починає збільшуватися тривалість процесу та погіршуватися термодинамічні властивості субкритичної води, які впливають на процес екстрагування фурфуролу.

Починаючи з 140 °С, збільшуються швидкості гідролізу геміцелюлози і розкладання моносахаридів виноградних вичавок. При цьому утворюються сильні органічні кислоти - мурашина і оцтова, збільшення концентрації яких призводить до прискорення гідролізу і розкладання цукрів. Розпад цукрів призводить також до утворення оксиметилфурфуролу, фурфуролу, гумінових речовин і ін.

При температурі екстрагування більш ніж 160 °С починають руйнуватися цінні споживні властивості одержуваного екстракту.

При тиску менш ніж 11,0 МПа погіршуються термодинамічні властивості субкритичної води, важливі для процесу екстрагування; при тиску більш ніж 13,0 МПа підвищуються енерговитрати на процес екстрагування. В цілому тиск має незначний вплив на вихід фурфуролу, але він потрібен для підтримування дистильованої води при температурах 140-160 °С у рідкому стані.

З ростом температури вихід фурфуролу збільшується. Це пояснюється збільшенням виходу моносахаридів, що утворюються при гідролізі полісахаридів виноградних вичавок і швидкості їх розпаду. Одночасно з реакціями утворення протікають і реакції розпаду фурфуролу. Тому вихід фурфуролу має максимум в залежності від часу витримки.

Зменшення тривалості процесу менш ніж 30 хвилин призводить до зменшення виходу фурфуролу у одержуваному екстракті; збільшення тривалості процесу екстрагування більш ніж 90 хвилин практично не впливає на вихід фурфуролу, але суттєво зменшує продуктивність процесу.

Спосіб здійснюється таким чином. Свіжі виноградні вичавки сушили при температурі 73-77 °С до остаточної вологості 4-7 %, подрібнювали отриманий агломерат до фракції 2,5-3,5 мм та змішували з дистильованою водою у співвідношенні "вичавки:дистильована вода" 1:5-1:10; екстрагування фурфуролу проводили у контейнері при температурі 140-160 °С і тиску 11,0-13,0 МПа протягом 30-90 хвилин, фурфурол з отриманого екстракту виділяли перегонкою під вакуумом.

Приклади здійснення способу наведені в таблиці 1.

Таблица 1

Фракція сушених виноградних вичавок, мм	Співвідношення "вичавки: дистильована вода"	Тиск, МПа	Температура, °С	Тривалість процесу екстрагування, хв.	Вихід фурфуролу на сухі вихідні вичавки винограду, % маси
2,5	1:5	11	140	30	3,03
3,0	1:5	12	140	60	3,05
3,5	1:5	13	140	90	3,05
2,5	1:5	11	160	30	3,17
3,0	1:5	12	160	60	3,19
3,5	1:5	13	160	90	3,18
2,5	1:10	11	140	30	5,39
3,0	1:10	12	140	60	5,70
3,5	1:10	13	140	90	5,40
2,5	1:10	11	160	30	6,10
3,0	1:10	12	160	60	6,53
3,5	1:10	13	160	90	6,00

Аналіз наведених прикладів свідчить, що використання параметрів процесу у прийнятих діапазонах дозволяє одержувати екстракти з високим вмістом фурфуролу, однак найбільший вихід фурфуролу одержали при екстрагуванні сушених виноградних вичавок з фракцією 3,0 мм, співвідношенням "вичавки:дистильована вода" 1:10, температурі процесу екстрагування 160 °С, тиску 12 МПа та тривалості процесу екстрагування 60 хвилин.

Технічний результат полягає в отриманні фурфуролу з виноградних вичавок який має широке використання у фармацевтичній, харчовій, хіміко-технологічних галузях.

# ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб одержання фурфуролу з виноградних вичавок, що включає екстрагування екстрагентом, який **відрізняється** тим, що перед екстрагуванням здійснюють сушіння свіжих виноградних вичавок при температурі 73-77 °С до остаточної вологості 4-7 %, подрібнення отриманого агломерату до фракції 2,5-3,5 мм, поєднання із дистильованою водою у співвідношенні "вичавки:дистильована вода" 1:5-1:10, яку використовують як екстрагент при екстрагуванні
- 10 субкритичною водою при температурі 140-160 °С і тиску 11,0-13,0 МПа протягом 30-90 хвилин, потім відділяють фурфурол перегонкою під вакуумом.

---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601