

АГЛЯДЫ
REVIEWS

УДК 630.863
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-119-128>

Поступила в редакцию 02.07.2020
Received 02.07.2020

В. С. Болтовский

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**НОВЫЕ СПОСОБЫ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Аннотация. Перспективы развития гидролизного производства обусловлены актуальностью промышленного использования растительной биомассы взамен сокращающихся запасов ископаемого органического сырья и возрастающим спросом на этанол, особенно для его использования в качестве автомобильного топлива, белокосодержащих кормовых добавок, возмещающих дефицит белка в кормопроизводстве, и других видов востребованной различными отраслями промышленности продукции. На основании обзора приведенных в научной литературе результатов исследований выполнен анализ современных, в том числе отличающихся от традиционных, способов жидкофазного кислотного гидролиза целлюлозы и различных видов растительного сырья. Выявлены основные направления повышения его эффективности за счет применения новых каталитических систем и условий проведения процесса. Показано, что наиболее перспективными для получения моносахаридов при гидролитической переработке на примере целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы, пентозансодержащих отходов сельскохозяйственного производства и древесины являются способы осуществления процесса при повышенных и сверхкритических температурах (высокотемпературный гидролиз), применение новых видов твердокислотных катализаторов и ионных жидкостей.

Ключевые слова: целлюлоза, растительное сырье, кислотный гидролиз, способы, параметры, эффективность, перспективы

Для цитирования. Болтовский, В. С. Новые способы кислотного гидролиза целлюлозы и растительного сырья / В. С. Болтовский // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 119–128. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-119-128>

V. S. Boltovsky

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**NEW METHODS OF ACID HYDROLYSIS OF CELLULOSE
AND PLANT RAW MATERIALS**

Abstract. Prospects for the development of hydrolysis production are determined by the relevance of industrial use of plant biomass to replace the declining reserves of fossil organic raw materials and increasing demand for ethanol, especially for its use as automobile fuel, protein-containing feed additives that compensate for protein deficiency in feed production, and other products. Based on the review of the research results presented in the scientific literature, the analysis of modern methods of liquid-phase acid hydrolysis of cellulose and various types of plant raw materials, including those that differ from traditional ones, is performed. The main directions of increasing its efficiency through the use of new catalytic systems and process conditions are identified. It is shown that the most promising methods for obtaining monosaccharides in hydrolytic processing of cellulose and microcrystalline cellulose, pentosan-containing agricultural waste and wood, are methods for carrying out the process at elevated and supercritical temperatures (high-temperature hydrolysis), the use of new types of solid-acid catalysts and ionic liquids.

Keywords: cellulose, plant raw materials, acid hydrolysis, methods, parameters, efficiency, prospects

For citation. Boltovsky V. S. New methods of acid hydrolysis of cellulose and plant raw materials. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 1, pp. 119–128 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-119-128>

Введение. Впервые исследованный в 1811 г. Константином Кирхгофом процесс гидролиза крахмала 0,5%-ным раствором серной кислоты с получением глюкозы наибольшее применение получил в СССР для крупнотоннажного промышленного производства гидролизного этилового спирта и кормовых дрожжей биохимической переработкой гидролизатов, полученных перколяционным жидкофазным гидролизом растительного сырья при использовании в качестве катализатора разбавленных растворов серной кислоты. Впоследствии было организовано производство фурфурола парофазным гидролизом пентозансодержащей растительной биомассы и других продуктов.

Теория и технология гидролиза целлюлозы и растительного сырья наиболее полно систематизирована, обобщена и изложена в работах В. И. Шаркова [1], И. И. Королькова [2] и Ю. И. Холькина [3].

В настоящее время гидролизное производство, основанное на так называемом кислотном гидролизе растительного сырья и будучи в свое время высокорентабельной отраслью микробиологической промышленности, на постсоветском пространстве фактически прекратило свою деятельность из-за высокой энергоемкости технологических процессов, низкого выхода целевых продуктов, образования значительного количества отходов, превышающих по количеству основную продукцию, загрязнения сточных вод и выбросов в атмосферу [4], а также применения устаревшего оборудования и технологии.

В то же время актуальность промышленного использования постоянно возобновляемой растительной биомассы взамен сокращающихся запасов ископаемого органического сырья и возрастающий спрос на продукты ее гидролитической и биотехнологической переработки (особенно этанола, получаемого из не имеющей пищевой ценности лигноцеллюлозной биомассы для использования в качестве автомобильного топлива, и белоксодержащих кормовых добавок, компенсирующих дефицит белка в кормопроизводстве) и других видов востребованной различными отраслями промышленности продукции обуславливают перспективы развития гидролизного производства. Несмотря на то что большое внимание уделяется исследованиям процессов ферментативного гидролиза растительной биомассы, продолжаются работы по совершенствованию и разработке новых способов кислотного гидролиза.

Цель данного обзора – анализ новых наиболее характерных и перспективных, с точки зрения автора, способов жидкофазного кислотного гидролиза целлюлозы и различных видов растительного сырья.

Основная часть. Сравнительный анализ основных параметров традиционного кислотного и «энзиматического» (более точный и применяемый в настоящее время термин – ферментативно-го) гидролиза вторичных непищевых источников растительной биомассы выполнен в работе [5], а в обзоре [6] показаны достижения по кислотному гидролизу лигноцеллюлозы с целью получения этанола. Однако основное внимание в этих работах уделено сравнению известных способов гидролиза разбавленными и концентрированными минеральными кислотами и ферментативно-го гидролиза, а также характеристике процессов, основанных на традиционном кислотном гидролизе. В то же время за последние годы в литературе (особенно англоязычной) опубликованы сведения о новых, принципиально отличающихся от известных, методах кислотного гидролиза целлюлозы и различных видов растительного сырья и основных направлениях повышения их эффективности.

В таблице приведены некоторые наиболее характерные способы кислотного жидкофазного гидролиза целлюлозы и различных видов лигноцеллюлозной биомассы. Последовательность изложения источников в таблице приведена, во-первых, по видам гидролизующихся материалов (целлюлоза и микрокристаллическая целлюлоза, как модельные объекты, и растительное сырье – отходы сельскохозяйственного производства и более трудногидролизующая по сравнению с ними древесина) и, во-вторых, по способам их гидролиза. При этом приняты следующие сокращения и обозначения: целлюлоза (ЦЛ), микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), активированный уголь (АУ), температура (t), давление (P), продолжительность (τ), гидромодуль (ГМ), редуцирующие сахара (РС), редуцирующие вещества (РВ) и сохранена применяемая в статьях авторская терминология.

Новые способы гидролиза целлюлозы и лигноцеллюлозного растительного сырья
New methods of hydrolysis of cellulose and lignocellulosic plant raw materials

Вид материала	Условия гидролиза	Достигнутый результат	Источник
Целлюлоза	5–20 %-ные растворы муравьиной кислоты, 0,09–0,5 %-ные растворы серной кислоты, t – 180–220 °С	Обнаружено, что несмотря на одинаковую концентрацию ионов H^+ , скорость гидролиза ЦЛ до глюкозы под действием этих кислот существенно отличается. Установлено, что даже при дополнительном введении ионов H^+ на гидролиз ЦЛ серной кислотой влияет образование бисульфат-ионов	[7]
Хлопковая целлюлоза	Концентрированная (55 %-ная) серная кислота	Выход глюкозы 64,3–73,9 %	[8]
Целлюлоза	Суперкритические температуры (380 °С и выше), τ – 16 с	Образование олиго- и моносахаридов при существенной интенсификации процесса	[9]
Целлюлоза	Температура до 400 °С, давление 27 МПа, τ – до 40 с	Основные продукты гидролиза – олигосахариды, глюкоза и фруктоза. Определены кинетические константы реакций в зависимости от t и P , а также энергия активации каждой реакции	[10]
МКЦ	Гидролиз в сверхкритической воде, t – 400 °С, τ – 6, 7 и 8 мин	Максимальная концентрация (гексоз – 37,98 г/л) и их выход (11,39 %) получены при ГМ 250 г/л за 6 мин	[11]
МКЦ, медно-аммиачный шелк	Обработка при ультравысоких температурах под давлением 5,0; 5,5 и 6,2 МПа в течение 1 мин с последующим резким сбросом давления	Максимальный выход водорастворимых сахаров (52,8 %) получен при обработке МКЦ в течение 1 мин под P = 6,2 МПа, медно-аммиачного шелка – 67,7 % под P = 6,0 МПа	[12]
Целлюлоза	Ионная жидкость (1-этил-3-метилимидазолийхлорид), t – 135 °С, τ – 15 мин, вода и кислотный гидролиз	Выход легкоферментируемой глюкозы и целлобиозы до 99,6 %	[13]
Целлюлоза	Катализатор гидролиза кислотная ионная жидкость 1-пропил-сульфокислота-2-фенилимидазолий- H_2SO_4) в среде воды, t – 100 °С, τ – 1 ч	Выход редуцирующих сахаров 85,1 %	[14]
Целлюлоза	Гидролиз в ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолийхлорид (Бмим)Cl, t – 130 °С, τ – 3 ч Гидролиз в водной среде, t – 180 °С, τ – 9 ч	Выход РС 68,9 % Выход РС 51 %	[15]
Рисовая солома	В среде (Бмим)Cl, t – 150 °С, τ – 2 ч	Выход РС 35,5 % от общей массы соломы	
Целлюлоза	Сульфированный активированный уголь ($AU-SO_3H$), t – 150 °С. $AU-SO_3H$ на платиновой подложке ($Pt/AU-SO_3H$), t – 120 °С	Высокий выход глюкозы Получение глюконовой кислоты в одну стадию	[16]
Крахмал, целлобиоза			
МКЦ	Нерастворимая гетерополикислота $C_{51}H_{2}P_{12}O_{40}$ Кислота $C_{52,2}H_{0,8}P_{12}O_{40}$	Обладает наибольшей каталитической активностью Высокий выход РВ Обладает наибольшей селективностью	[17]
МКЦ	Сульфированные угли на основе сахарозы, глюкозы и АУ из скорлупы орехов в среде ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолийхлориде, t – 120 °С, τ – 4 ч	Максимальный выход глюкозы (59 %) и общий выход продуктов 80 % (глюкозы, целлобиозы и 5-гидрокси-метилфурфура) получен в присутствии сульфоугля на основе сахарозы	[18]
МКЦ, бамбук, рисовая шелуха	Твердые углеродные кислоты, содержащие на поверхности кислотные группы ($-SO_3H$ и $-COOH$) в качестве катализаторов гидролиза в среде ионной жидкости	Максимальный выход РС (81,8 %) получен при гидролизе в 1-бутил-3-метилимидазолийхлориде при t – 125° в течение 90 мин при добавлении 10 % в ионную жидкость	[19]

Продолжение табл.

Вид материала	Условия гидролиза	Достигнутый результат	Источник
Багасса	Высокотемпературный гидролиз, 0,07; 0,14 и 0,28 %-ные растворы серной кислоты, $t - 200$ и 210 °C, $\tau - 6, 10$ и 30 мин	Выход глюкозы 67,3–69,8 %	[20]
Багасса	0,24 %-ный раствор серной кислоты, $t - 170$ °C, $\tau - 5$ мин 0,22 %-ный раствор серной кислоты, $t - 200$ °C, $\tau - 6$ мин	Выход ксилозы 78,9 % Выход ксилозы 76,4 %	[21]
Рисовая шелуха	0,5–1,5 %-ные растворы серной кислоты, $t - 140$ – 210 °C	Лучшие условия конверсии ксилана и легкогидролизуемых глюканов достигаются при $t - 140,7$ °C	[22]
Кукурузные початки	2–6 %-ная муравьиная кислота, $t - 120$ – 160 °C, $\tau - 30$ – 150 мин, ГМ 3–11 мл/г	Максимальный выход ксилозы (81,6 %) получен при концентрации кислоты 5 %, $t - 135$ °C, $\tau - 150$ мин, ГМ 7 мл/г	[23]
Стебли кукурузы	Перколяционный гидролиз: на I стадии – деполимеризация гемицеллюлоз 0,075 %-ной серной кислотой при $t - 170$ °C, $\tau - 30$ мин, на II – обработка 15 %-ным раствором гидроксида аммония при такой же температуре, $\tau - 1$ ч для растворения лигнина	Из биомассы удаляется 95 % гемицеллюлоз и 81 % лигнина. Получен чистый глюкан, пригодный для последующей ферментативной обработки	[24]
Плодовые оболочки овса	Сернистая кислота с концентрацией 1,18–2,5 мас.%, $t - 160$ – 240 °C, $\tau - 7$ мин, ГМ 1 : 3,5	Максимальный выход РВ (31 % от массы абсолютно сухого сырья (а. с. с.) получен при концентрации кислоты 2,5 %, $t - 200$ °C, $\tau - 7$ мин, ГМ 1 : 3,5	[25]
Смесь пшеничной соломы и отрубей	Фосфорная кислота с концентрацией 1–4 %, $t - 150$ – 180 °C, $\tau - 5$ – 30 мин	Максимальное содержание в гидролизате РВ (41,81 % от общей массы растворимых веществ достигается при концентрации кислоты 4 %, $t - 150$ °C, $\tau - 5,27$ мин	[26]
Стебли кукурузы	Селективный двухступенчатый гидролиз в ионной жидкости (1-н-бутил-3-метил-имидазолийхлориде): 1-й этап – при pH 4,5 и $t - 90$ °C, 2-й этап – при pH 2–3 и $t - 90$ °C	Выход ксилозы 23,1 % Выход глюкозы 26,9 %	[27]
Биомасса бамбука	Гидролиз в ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолийхлориде) с использованием сульфированного сшитого твердокислотного катализатора на основе хитозана с добавлением ПАВ (Твин 80), $t - 120$ °C, $\tau - 24$ ч	Выход редуцирующих сахаров 68,01 %	[28]
Рисовая солома	Твердые кислотные катализаторы на основе сульфированного мезопористого кремнезема, $t - 180$ °C, $\tau - 1$ ч, соотношение солома : вода : катализатор 3:30:0,5 г по массе	Выход моносахаридов 38 %	[29]
Волокнистая масса из маниоки и тапиоковой муки	Гидротермическая обработка под действием микроволнового излучения при $t - 160$ – 230 °C, $\tau - 5$ мин, выдержке при 210 °C в течение 5–18 мин в присутствии АУ при соотношении компонентов АУ : твердая масса : жидкость (0,5–2,0):1:20 Гидролиз с добавлением АУ в количестве 1 г/г массы, $t - 200$ и 220 °C, $\tau - 5$ мин	Самый высокий выход глюкозы (52,27 %) получен при гидролизе массы маниоки при $t - 210$ °C в течение 15 мин Повышение выхода глюкозы при обработке маниоки до 44,49 % и до 71,93 % при гидролизе тапиоковой муки	[30]

Окончание табл.

Вид материала	Условия гидролиза	Достигнутый результат	Источник
	Гидролиз массы маниоки без добавления АУ, $t - 230$ и 220 °С, $\tau - 5$ мин Гидролиз тапиоковой муки при $t - 240$ °С, $\tau - 5$ мин	Выход глюкозы 32,41 % Выход глюкозы 55,11 %	
Древесина березы (опил)	Сернистая кислота с концентрацией: 1,18 мас.%, $t - 250$ °С; 0,6 мас.%, $t - 200$ °С; $\tau - 20$ мин	Выход РВ 23,5 % от массы а. с. с. Выход РВ 23,2 % от массы а. с. с.	[31]
Древесина сосны	В среде газообразного диоксида серы, $t - 248$ °С	Полное растворение гемицеллюлоз и гидролиз 25 % целлюлозы	[32]
Древесина клена	0,5 %-ные растворы щавелевой и серной кислот, $t - 160$ °С; 0,5 %-ный раствор HCl, $t - 140$ °С Гидротермическая обработка при 200 °С	Выход ксилозы от теоретического: 84 % 84 % 81 %	[33]
Древесина березы	СВЧ-гидролиз (мощность СВЧ-генератора 1 кВт, частота поля 2400 МГц). Концентрация серной кислоты 1,5–2,5 %, $t - 40$ – 200 °С, $\tau - 6$ – 10 с	Максимальный выход РВ при одностадийном гидролизе (30,9 % от массы а. с. с.) достигается при концентрации кислоты 2,1 %, $t - 190$ °С, $\tau - 9$ с	[34, 35]

Несмотря на то что закономерности процессов кислотного гидролиза целлюлозы и различных видов растительного сырья с применением в качестве катализатора минеральных и органических кислот изучены и приведены в литературе [2, 5, 6], продолжают исследования [7, 8, 20–25] по их совершенствованию варьированием условий проведения преимущественно за счет изменения концентрации кислоты и температуры.

Известно [2, 3], что каталитическая активность кислот при гидролизе целлюлозы при 180 °С в 0,01 н. растворе (оцениваемая по отношению к коэффициенту активности соляной кислоты, принятому за 1) убывает в ряду сильных кислот: соляная (1,0), серная (0,51), азотная (0,26, так как при данной температуре она частично разлагается до оксидов азота), слабых – фосфорная (0,08), муравьиная (0,025), уксусная (0,015).

Для гидролиза различных лигноцеллюлозных материалов по-прежнему проводятся исследования с использованием в качестве катализатора разбавленных растворов серной кислоты (0,5 %-ные растворы которой широко применялись в промышленности для осуществления перколяционного гидролиза древесины), но в варианте высокотемпературного гидролиза [20–22], обеспечивающего при гидролизе отходов сельскохозяйственного производства достаточно высокий выход глюкозы (67,3–69,8 %) [20] и ксилозы (76,7,3–78,9 %) [21].

Высокотемпературный гидролиз (при температуре до 248 °С) полисахаридов древесины сосны в среде газообразного диоксида серы обеспечивает полное растворение гемицеллюлоз и 25 % целлюлозы с образованием моно- и дисахаридов [32]. Применение газообразного диоксида серы облегчает его использование и регенерацию. Однако неполный гидролиз целлюлозы, необходимость предварительной сушки сырья, применения кислотостойкого оборудования, трудности транспортировки и хранения большого количества газа затрудняют его реализацию в промышленных условиях. Наиболее целесообразным представляется использование этого способа для гидролиза гемицеллюлоз перед ферментативным гидролизом.

Применение высокотемпературного (210 – 250 °С) гидролиза обусловлено тем, что, как известно [2, 3], с повышением температуры скорость гидролиза наиболее трудногидролизуемой по сравнению с гемицеллюлозами целлюлозы возрастает более значительно, чем скорость распада образующейся при гидролизе D-глюкозы, что обеспечивает получение более высокого выхода моносахаридов.

Осуществление высокотемпературного гидролиза растительных отходов сельскохозяйственного производства позволяет обеспечивать сравнительно высокую эффективность даже при

использовании слабых кислот – сернистой [25] и фосфорной [26] (за счет применения более концентрированного раствора и повышенной температуры). Применение разбавленных растворов сернистой кислоты при гидролизе древесины обеспечивает меньшую эффективность по сравнению с гидролизом отходов сельскохозяйственного производства даже при высокотемпературном процессе [31].

Высокий выход ксилозы (84 %) получен при гидролизе лиственной древесины с использованием не только разбавленного раствора сильной соляной кислоты при сравнительно невысокой температуре процесса, но и смеси щавелевой и серной кислот, а также при высокотемпературной гидротермической обработке [33] и стержней кукурузных початков муравьиной кислотой (81,6 %) [23].

Слабые кислоты (особенно органические) наиболее эффективно обеспечивают гидролиз гемицеллюлоз растительного сырья и используются для получения ксилозы, либо для предварительной обработки перед ферментативным гидролизом. С точки зрения второго направления представляет интерес работа [24], в которой при двухстадийном перколяционном гидролизе стеблей кукурузы на первой стадии при использовании разбавленного раствора серной кислоты при повышенной температуре обеспечивается деполимеризация 95 % гемицеллюлоз и на второй стадии обработкой гидроксидом аммония удаление 81 % лигнина с получением практически чистого глюкана, пригодного к последующей ферментативной обработке.

На примере целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы (как наиболее трудногидролизующихся объектов для гидролиза) показана возможность их гидролиза при использовании сверхкритических температур (380–400 °С) без применения катализатора с получением выхода олиго- и моносахаридов при существенной интенсификации процесса [9–11].

Применение энергии СВЧ (микроволнового излучения) позволяет существенно интенсифицировать процесс гидролиза волокнистой массы маниоки и тапиоковой муки [30], древесины березы [34, 35].

В данном обзоре не рассматриваются способы высокотемпературного автогидролиза (при котором гидролиз легкогидролизующихся полисахаридов осуществляется без внесения катализаторов под действием образующейся при деацетилировании гемицеллюлоз уксусной и муравьиной кислоты – при распаде моносахаридов) и взрывного автогидролиза (автогидролиза-взрыва, парового взрыва), осуществляемого высокотемпературной обработкой лигноцеллюлозных материалов при высоком давлении в присутствии воды с последующим практически мгновенным снижением давления до атмосферного. Они обеспечивают преимущественный гидролиз гемицеллюлоз при невысокой степени гидролиза целлюлозы, а при автогидролизе-взрыве – также превращение лигнина в растворимую и нерастворимую фракции с пониженной молекулярной массой. Поэтому данные способы (особенно взрывной автогидролиз) применяют для предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы перед ферментативным гидролизом.

В то же время на примере высокотемпературного автогидролиза-взрыва микрокристаллической целлюлозы и медно-аммиачного шелка показано [12], что при сверхкритических параметрах процесса (давлении 6,2 МПа, что соответствует температуре 277,6 °С) обеспечивается выход моносахаридов даже при гидролизе МКЦ (52,8 %) и медно-аммиачного шелка (67,77 %), не содержащих легкогидролизующихся гемицеллюлоз.

Принципиально новым подходом является осуществление процесса гидролиза целлюлозы [13–19] и лигноцеллюлозной биомассы [15, 27–29] с использованием ионных жидкостей и твердокислотных катализаторов, чему посвящено возрастающее количество публикаций.

Ионные жидкости – жидкие в достаточно широком диапазоне температур (от –80 до 350 °С и при комнатной температуре) вещества на основе расплавов солей, которые в отличие от молекулярных систем состоят в основном из ионов [36]. Они являются хорошими растворителями для различных материалов, в том числе полимерных, негорючи, малотоксичны, обладают ярко выраженными кислотными свойствами и стабильностью по отношению к влаге, что обуславливает их применение в качестве растворителей и катализаторов. Применяются также гетерогенизированные ионные жидкости, нанесенные на носители, в качестве которых рекомендуется использование Al_2O_3 , SiO_2 , микропористых полимеров, носителей на основе углей, глины, мезопористые

материалы. В настоящее время высокая стоимость ионных жидкостей не позволяет использовать их для многотоннажных производств, но в обзоре [36] приводятся многочисленные исследования по их применению в различных процессах.

Применение ионных жидкостей (1-этил-3-метилимидазолийхлорид [13] и 1-пропилсульфо-кислота-2-фенилимидазолий- HSO_4) [14] как катализаторов гидролиза целлюлозы в водной среде обеспечивает высокий выход глюкозы при сравнительно невысоких температурах процесса (135 и 100 °C) – 99,6 и 85,1 % соответственно. Меньший выход редуцирующих сахаров (68,9 %) достигается при использовании 1-бутил-3-метилимидазолийхлорида при 130 °C [15].

Высокий выход глюкозы обеспечивается также для гидролиза целлюлозы [16] и микрокристаллической целлюлозы [18] при использовании ионных жидкостей, нанесенных на твердые носители. Достаточно высокий выход моносахаридов при гидролизе пентозансодержащей растительной биомассы обеспечивается с применением ионных жидкостей [27], ионных жидкостей и твердокислотного катализатора с добавлением ПАВ [28]. Использование только твердых кислотных катализаторов на основе сульфированного мезопористого кремнезема даже при повышенной температуре (180 °C) [29] приводит к меньшему выходу моносахаридов.

Заключение. Анализ новых способов жидкофазного кислотного гидролиза целлюлозы и различных видов растительного сырья позволил выявить основные более эффективные направления исследований. Наиболее перспективными для реализации в промышленности является, по мнению автора, высокотемпературный гидролиз. Несомненный интерес, о чем свидетельствует значительное количество публикаций, представляет применение в качестве катализаторов процесса гидролиза полисахаридов растительного сырья ионных жидкостей при условии снижения их стоимости.

Список использованных источников

1. Шарков, В. И. Технология гидролизных производств / В. И. Шарков, С. А. Сапотницкий, И. Ф. Туманов; под ред. В. И. Шаркова. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 408 с.
2. Корольков, И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья / И. И. Корольков. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 263 с.
3. Холькин, Ю. И. Технология гидролизных производств / Ю. И. Холькин – М.: Лесная промышленность, 1989. – 496 с.
4. Болтовский, В. С. Гидролитическая переработка полисахаридных компонентов растительной биомассы: проблемы и перспективы / В. С. Болтовский // Вестн. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 1. – С. 118–123.
5. Болотникова, О. И. Кислотный и ферментативный гидролиз непивцевых источников растительной биомассы: перспективы промышленной реализации / О. И. Болотникова, Н. П. Михайлова, А. И. Гинак // Изв. СПбГТИ (ТУ) 1. Химия и химическая технология. Органический синтез и биотехнология. – 2017. – № 39. – С. 89–95.
6. Григорьева, О. Н. Кислотный гидролиз лигноцеллюлозосодержащего сырья в технологии получения биоэтанола / О. Н. Григорьева, М. В. Харина // Вестн. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 10. – С. 128–132.
7. Kupiainen, L. Distinct effect of formic and sulfuric acids on cellulose hydrolysis at high temperature / L. Kupiainen, J. Ahola, J. Tanskanen // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51, N 8. – P. 3295–3300. <https://doi.org/10.1021/ie202323u>
8. Kinetics of cotton cellulose hydrolysis using concentrated acid and fermentative hydrogen production from hydrolysate / Chu Chen-Yeon [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, N 14. – P. 8743–8750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.072>
9. Zhao Yan. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in cjbmbinet technology / Zhao Yan, Lu Wen-Jing, Wang-Hong-Tao // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 150, N 2–3. – P. 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.072>
10. Pressure and temperature effect on cellulose hydrolysis in pressurized water / A. Cantero Danilo [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 276. – P. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.076>
11. Hydrolysis of microcrystalline cellulose for fermentable hexose in supercritical water / M. Zhang [et al.] // Journal of Energy Engineering. – 2015. – Vol. 141, N 4. – P. 401–403. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000218](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000218)
12. Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressures team explosion / Sasaki Chizuru [et al.] // Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides. – 2012. – Vol. 89, N 1. – P. 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.040>
13. Morales dela Rosa, Silvia. High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids / Silvia Morales dela Rosa, Jose M. Campos-Martin, L. G. Fierro Jose // Chem. Eng. J. – 2012. – Vol. 181–182. – P. 538–541. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.040>
14. Hydrolysis of cellulose catalyzed by novel acidic ionic liquids / Zhuo Kelei [et al.] // Carbohydr. Polym. Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides. – 2015. – Vol. 115. – P. 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.078>

15. Cellulose-derived superparamagnetic carbonaceous solid acid catalyst for cellulose hydrolysis in an ionic liquid or aqueous reaction system / Haixin Guo [et al.] // *Green Chem.: An International Journal and Green Chemistry Resource*. – 2013. – Vol. 15. – P. 2167–2174. <https://doi.org/10.1039/C3GC40433A>
16. Onda, A. Selective hydrolysis of cellulose and polysaccharides into sugars by catalytic hydrothermal method using sulfonated activated-carbon / A. Onda // *J. Jap. Petrol. Inst.* – 2012. – Vol. 55, N 2. – P. 73–86. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.73>
17. Hydrolysis of cellulose over $Cs_xH_{3-x}P_{12}O_{40}$ ($x = 1-3$) heteropolyacid catalysts / J. Tian [et al.] // *Chem. Eng. and Technol.* – 2011. – Vol. 34. – P. 482–486. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000409>
18. Effective hydrolysis of cellulose in to glucose over sulfonated sugar-derived carbon in an ionic liquid / Min Liu [et al.] // *Ind. And Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52, N 24. – P. 8167–8173. <https://doi.org/10.1021/ie400571e>
19. Bai Yuan-Yuan. Efficient hydrolyzation of cellulose in ionic liquid by novel sulfonated biomass-based catalysts / Bai Yuan-Yuan, Xiao Ling-Ping, Sun Run-Cang // *Cellulose*. – 2014. – Vol. 21, N 4. – P. 2327–2336. <https://doi.org/10.1021/ie102487w>
20. Dilute acid hydrolysis of sugar cane bagasse at high temperature: A kinetic study of cellulose saccharification and glucose decomposition. Pt. I. Sulfuric acid as the catalyst / L.V.A. Gurgel [et al.] // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 51, N 3. – P. 1173–1185. <https://doi.org/10.1021/ie2025739>
21. Um Byung-Hwan. Statistical methodology for optimizing the dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse / Um Byung-Hwan, Bae Sung-Ho // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 28, N 5. – P. 1172–1176. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0058-9>
22. Dilute acid pretreatment of starch-containing rice hulls for ethanol production / Y. Lopez [et al.] // *Holzforchung*. – 2011. – Vol. 65, N 4. – P. 467–473. <https://doi.org/10.1515/hf.2011.082>
23. Optimization of formic acid hydrolysis of corn cob in xylose production / Zhu Tao [et al.] // *Korean J. Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 31, N 9. – P. 1624–1631. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0073-8>
24. Kim Tae Hyun. Sequential hydrolysis of hemicellulose and lignin in lignocellulosic biomass by two-stage percolation process using dilute sulfuric acid and ammonium hydroxide / Kim Tae Hyun // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 28, N 11. – P. 2156–2162. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0093-6>
25. Высокотемпературный гидролиз плодовых оболочек овса сернистой кислотой / Л. И. Клещевников [и др.] // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. – 2015. – Т. 18, № 19. – С. 254–256.
26. Исследование кинетики и оптимизация процесса высокотемпературного гидролиза смеси пшеничной соломы и отрубей фосфорной кислотой / П. Т. Ванеева [и др.] // *Вестн. технол. ун-та*. – 2020. – Т. 23, № 1. – С. 43–45.
27. Selective hydrolysis of lignocelluloses from corn stalk in anionic liquid / W.-P. Yin [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 129, N 1. – P. 472–479. <https://doi.org/10.1002/app.38759>
28. Enhanced hydrolysis of bamboo biomass by chitosan based solid acid catalyst with surfactant addition in ionic liquid / Si Wenqing [et al.] // *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*. – 2017. – Vol. 174. – P. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.082>
29. Catalytic hydrothermal saccharification of rice straw using mesoporous silica-based solid acid catalysts / Li Sen [et al.] // *J. Jap. Petrol. Inst.* – 2012. – Vol. 55, N 4. – P. 250–260. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.250>
30. Improvement of microwave-assisted hydrolysis of cassava pulp and tapioca flour by addition of activated carbon / Hermati Euis [et al.] // *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*. – 2012. – Vol. 87, N 1. – P. 939–942. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.033>
31. Исследование кинетики высокотемпературного гидролиза березового опила сернистой кислотой / А. Р. Аблаев [и др.] // *Башк. хим. журн.* – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 86–89.
32. Mc. Donald Armando, G. Characterization of oligosaccharides released by steam explosion of sulphardioxide impregnated *Pinus radiata* / G. Mc. Donald Armando, A. Clark Tomas // *J. Wood Chem. and Technol.* – 1992. – Vol. 12, N 1. – P. 55–78. <https://doi.org/10.1080/02773819208545050>
33. Zhang Taiyin. Sugar yields from dilute oxalic acid pretreatment of maple wood compared to those with other dilute acids and hot water / Zhang Taiying, Kumar Rajeev, Wyman Charles E. // *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*. – 2013. – Vol. 92, N 1. – P. 334–344. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.070>
34. Болтовский, В. С. Гидролитическая деструкция полисахаридов древесины в поле СВЧ / В. С. Болтовский, А. С. Гальперин // *Гидролизная и лесохимическая промышленность*. – 1993. – № 3. – С. 5–6.
35. Boltovskii, V. S. Hydrolytic destruction of wood polysaccharides in a microwave field / V. S. Boltovskii, A. S. Galperin // *Hydrolysis and wood chemistry*. – 1993. – N 5. P. 14–18.
36. Кустов, Л. М. Ионные жидкости как каталитические среды / Л. М. Кустов, Т. В. Васина, В. А. Ксенофонов // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – С. 13–35.

References

1. Sharkov V. I., Sapotnitskiy S. A., Tumanov I. F. *Hydrolysis Production Technology*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1973. 408 p. (in Russian).
2. Korol'kov I. I. *Percolation hydrolysis of plant materials*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1978. 263 p. (in Russian).
3. Khol'kin Yu. I. *Hydrolysis Production Technology*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 496 p. (in Russian).
4. Boltovsky V. S. Hydrolytic processing of polysaccharide components of plant biomass: challenges and prospects. *Vestsi Natsiyanal'nay akademii navuk Belarusi, seriya khimicheskikh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 1, pp. 118–123 (in Russian).

5. Bolotnikova O. I., Mikhailova N. P., Ginak A. I. Acid and enzymatic hydrolysis of non- food-based biomass sources: prospects for industrial implementation. *Izvestiya SPbGTI(TU): seriya 1. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Organicheskiy sintez i biotekhnologiya = Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University): series 1. Chemistry and chemical technology. Organic synthesis and biotechnology*, 2017, no. 39, pp. 89–95 (in Russian). <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2017.39.89>
6. Grigoryeva O. N., Kharina M. V. Acid hydrolysis of lignocellulosic raw materials in bioethanol production technology. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2016, vol. 19, no. 10, pp. 128–132 (in Russian).
7. Kupiainen, L., Ahola J., Tanskanen J. Distinct effect of formic and sulfuric acids on cellulose hydrolysis at high temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, no. 8, pp. 3295–3300. <https://doi.org/10.1021/ie202323u>
8. Chu Chen-Yeon, Wu Shu-Yii, Tsai Chun-Yu, Lin Chiu-Yue. Kinetics of cotton cellulose hydrolysis using concentrated acid and fermentative hydrogen production from hydrolysate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 14, pp. 8743–8750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.072>
9. Zhao Yan, Lu Wen-Jing, Wang-Hong-Tao. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in cjbmbinet technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 150, no. 2–3, pp. 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.072>
10. Cantero Danilo A., Sánchez Tapia Ángel, Dolores Bermejo M., José Cocero M. Pressure and temperature effect on cellulose hydrolysis in pressurized water. *Chemical Engineering Journal*, 2015, no. 276, pp. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.076>
11. Zhang M., Gong G., Hui K. S., Hui K. N., Liu L. Hydrolysis of microcrystalline cellulose for fermentable hexose in supercritical water. *Journal of Energy Engineering*, 2015, vol. 141, no. 4, pp. 401–403. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000218](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000218)
12. Sasaki Chizuru, Sumimoto Keisuke, Asada Chikako, Nakamura Yoshitoshi Direct hydrolysis of cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressures steam explosion. *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2012, vol. 89, no. 1, pp. 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.040>
13. Morales-de-la-Rosa Silvia, Campos-Martin Jose M., Fierro Jose L. G. High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 2012, no. 181–182, pp. 538–541. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.040>
14. Zhuo Kelei, Du Quanzhou, Bai Guangyue, Wang Congyue, Chen Yujuan, Wang Jianji. Hydrolysis of cellulose catalyzed by novel acidic ionic liquids. *Carbohydr. Polym. Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2015, vol. 115, pp. 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.078>
15. Guo Haixin, Lian Youfen, Yan Lulu, Qi Xinhua, Smith Richard Lee (Jr). Cellulose-derived superparamagnetic carbonaceous solid acid catalyst for cellulose hydrolysis in anionic liquid or aqueous reaction system. *Green Chem.: An International Journal and Green Chemistry Resource*, 2013, vol. 15, pp. 2167–2174. <https://doi.org/10.1039/C3GC40433A>
16. Onda A. Selective hydrolysis of cellulose and polysaccharides into sugars by catalytic hydrothermal method using sulfonated activated-carbon. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2012, vol. 55, no. 2, pp. 73–86. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.73>
17. Tian J., Fang C., Cheng M., Wang X. Hydrolysis of cellulose over $Cs_xH_{3-x}P_{12}O_{40}$ ($x = 1-3$) heteropolyacid catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, vol. 34, pp. 482–486. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000409>
18. Liu Min, Jia Songyan, Gong Yanyan, Song Chunshan, Guo Xinwen. Effective hydrolysis of cellulose into glucose over sulfonated sugar-derived carbon in an ionic liquid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, no. 24, pp. 8167–8173. <https://doi.org/10.1021/ie400571e>
19. Bai Yuan-Yuan, Xiao Ling-Ping, Sun Run-Cang. Efficient hydrolysis of cellulose in ionic liquid by novel sulfonated biomass-based catalysts. *Cellulose*, 2014, vol. 21, no. 4, pp. 2327–2336. <https://doi.org/10.1021/ie102487w>
20. Gurgel L. V. A., Marabezi K., Zambom M. D., Da Silva A. A. Dilute acid hydrolysis of sugar cane bagasse at high temperature: A kinetic study of cellulose saccharification and glucose decomposition. Pt. I. Sulfuric acid as the catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, no. 3, pp. 1173–1185. <https://doi.org/10.1021/ie2025739>
21. Um Byung-Hwan, Bae Sung-Ho. Statistical methodology for optimizing the dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol. 28, no. 5, pp. 1172–1176. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0058-9>
22. Lopez Y., Gullon D., Puls J., Parajo J., Martin C. Dilute acid pretreatment of starch-containing rice hulls for ethanol production. *Holzforchung*, 2011, vol. 65, no. 4, pp. 467–473. <https://doi.org/10.1515/hf.2011.082>
23. Zhu Tao, Li Pingli, Wang Xiaowei, Yang Wandian, Chang Heying, Ma Sai. Optimization of formic acid hydrolysis of corn cob in xylose production. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 31, no. 9, pp. 1624–1631. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0073-8>
24. Kim Tae Hyun. Sequential hydrolysis of hemicellulose and lignin in lignocellulosic biomass by two-stage percolation process using dilute sulfuric acid and ammonium hydroxide. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol. 28, no. 11, pp. 2156–2162. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0093-6>
25. Kleshchevnikov L. I., Loginova I. V., Kharina M. V., Emel'yanov V. M. High-temperature hydrolysis of fruit shells of oats with sulfuric acid. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 19, pp. 254–256 (in Russian).
26. Vaneeva R. T., Anan'eva O. V., Bariev R. A., Mukhametdinova A. F. Kinetics study and optimization of the process of high-temperature hydrolysis of a mixture of wheat straw and bran with phosphoric acid. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Technological University*, 2020, vol. 23, no. 1, pp. 43–45 (in Russian).

27. Yin W.-P., Li X., Ren Y.-L., Zhao S., Wang J.-J. Selective hydrolysis of lignocelluloses from corn stalk in anionic liquid. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 129, no. 1, pp. 472–479. <https://doi.org/10.1002/app.38759>
28. Si Wenqing, Li Yichen, Zheng Jie, WeiShun'an, Wang Dan. Enhanced hydrolysis of bamboo biomass by chitosan based solid acid catalyst with surfactant addition in ionic liquid. *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2017, vol. 174, pp. 154–159. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.082>
29. Li Sen, Qian Elka W., Shibata Tomohiro, Hosomi Masaaki. Catalytic hydrothermal saccharification of rice straw using mesoporous silica-based solid acid catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2012, vol. 55, no. 4, pp. 250–260. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.250>
30. Hermiati Euis, Azuma Jun-ichi, Tsubaki Shuntaro, Mangunwidjaja Djumali, Sunarti Titi C., Suparno Ono, Prasetya Bambang. Improvement of microwave-assisted hydrolysis of cassava pulp and tapioca flour by addition of activated carbon. *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2012, vol. 87, no. 1, pp. 939–942. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.033>
31. Ablav A. R., Kharina M. V., Khramova I. A., Emel'yanov V. M. Investigation of kinetics of hightemperature hydrolysis of birch sawdust with sulfurous acid. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*, 2014, vol. 21, no. 3, pp. 86–89 (in Russian).
32. Mc. Donald Armando G., Clark Tomas A. Characterization of oligosaccharides released by steam explosion of sulphardioxide impregnated *Pinus radiata*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1992, vol. 12, no. 1, pp. 55–78. <https://doi.org/10.1080/02773819208545050>
33. Zhang Taiying, Kumar Rajeev, Wyman Charles E. Sugar yields from dilute oxalic acid pretreatment of maple wood compared to those with other dilute acids and hot water. *Carbohydr. Polym.: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2013, vol. 92, no. 1, pp. 334–344. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.070>
34. Boltovskiy V. S., Gal'perin A. S. Hydrolytic destruction of wood polysaccharides in the microwave field. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1993, no. 3, pp. 5–6 (in Russian).
35. Boltovskii V. S., Gal'perin A. S. Hydrolytic destruction of wood polysaccharides in a microwave field. *Hydrolysis and wood chemistry*, 1993, no. 5, pp. 14–18.
36. Kustov L. M., Vasina T. V., Ksenofontov V. A. Ionic liquids as catalytic media. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva) = Russian Journal of General Chemistry*, 2004, vol. XLVIII, no. 6, pp. 13–35 (in Russian).

Информация об авторе

Болтовский Валерий Станиславович – д-р техн. наук, доцент, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the authors

Valeriy S. Boltovskiy – D. Sc. (Engineering), Associate Professor, Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru