

Научная статья

УДК 661.123

DOI: 10.37482/0536-1036-2023-1-201-212

Гидролиз гемицеллюлоз древесины при ультранизких концентрациях серной кислоты

А.В. Бахтиярова[✉], *ст. преподаватель*; *ResearcherID: [ABF-8063-2020](https://orcid.org/0000-0002-0480-3156)*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0480-3156>

С.Д. Пименов, *аспирант*; *ResearcherID: [AAC-9435-2020](https://orcid.org/0000-0001-6042-0021)*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6042-0021>

А.И. Сизов, *канд. техн. наук*; *ResearcherID: [AAI-2030-2020](https://orcid.org/0000-0001-9412-5557)*,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9412-5557>

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия, 194021; nyroc@rambler.ru[✉], chudopim@mail.ru, sizov.alex@gmail.com

Поступила в редакцию 06.02.22 / Одобрена после рецензирования 11.05.22 / Принята к печати 14.05.22

Аннотация. Кислотный гидролиз полисахаридов растительных материалов традиционно подразделяют на гидролиз разбавленными и концентрированными кислотами. Такое разделение обусловлено существенным различием в механизме гидролиза полисахаридов. Для разбавленных кислот исследования гидролиза полисахаридов растительных материалов, как правило, лежат в области концентраций минеральных кислот 0,5–10,0 % или касаются автогидролиза без использования минеральных кислот. Каждый из этих способов имеет свои достоинства и недостатки. Гидролиз с использованием разбавленных минеральных кислот отличается значительным расходом реагентов и наличием в гидролизате продуктов распада углеводов. Автогидролиз характеризуется относительно низким выходом моносахаридов, высокими энергозатратами на проведение процесса и образованием большого количества побочных продуктов неуглеводного характера. Методы гидролиза полисахаридов древесных материалов минеральными кислотами в диапазоне концентраций менее 0,5 % не исследованы. Причиной, на наш взгляд, стало утверждение о том, что кислота в процессе гидролиза расходуется (от 5 до 20 г/кг сухого сырья) на нейтрализацию зольных компонентов растительных материалов. Соответственно, при проведении гидролиза низкими концентрациями минеральной кислоты возможны ее полная нейтрализация и переход процесса в режим автогидролиза. Цель работы – проверка эффективности осуществления процесса гидролиза гемицеллюлоз березы при ультранизких (менее 12,5 г/кг абсолютно сухой древесины) расходах серной кислоты для последующего получения ксилита. Исследован процесс гидролиза гемицеллюлоз древесины березы при ультранизких концентрациях серной кислоты. Показана возможность практически полного гидролиза гемицеллюлоз серной кислотой концентрацией 0,10–0,25 %. Процесс гидролиза гемицеллюлоз ультранизкими концентрациями кислоты хорошо описывается реакцией первого порядка. Рассчитанные по экспериментальным данным основные кинетические константы позволяют утверждать, что процесс занимает промежуточное положение между автогидролизом и традиционным гидролизом гемицеллюлоз серной кислотой концентрацией более 0,5 %. Разработанный метод проведения процесса выгодно отличается от известных способов гидролиза гемицеллюлоз низкими расходами серной кислоты (более чем в 5 раз)

© Бахтиярова А.В., Пименов С.Д., Сизов А.И., 2023

 Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

и энергетических ресурсов. Гемичеселлюлозные гидролизаты, полученные в режимах с ультразвуковой концентрацией кислоты, обладают высокой доброкачественностью и могут быть использованы в производстве ксилита.

Ключевые слова: гидролиз низкими концентрациями кислоты, константа скорости гидролиза, ксилозный гидролизат, гидролиз гемичеселлюлоз древесины, гидролиз серной кислоты, производство ксилита

Для цитирования: Бахтиярова А.В., Пименов С.Д., Сизов А.И. Гидролиз гемичеселлюлоз древесины при ультразвуковых концентрациях серной кислоты // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 1. С. 201–212. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-1-201-212>

Original article

Hydrolysis of Wood Hemicelluloses at Ultra-Low Sulfuric Acid Concentrations

Anna V. Bakhtiyarova[✉], Senior Lecturer; ResearcherID: [ABF-8063-2020](https://orcid.org/0000-0002-0480-3156),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0480-3156>

Sergei D. Pimenov, Postgraduate Student; ResearcherID: [AAC-9435-2020](https://orcid.org/0000-0001-6042-0021),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6042-0021>

Alexander I. Sizov, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [AAI-2030-2020](https://orcid.org/0000-0001-9412-5557), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9412-5557>

Saint-Petersburg State Forest Technical University, Institutsky Lane, D. 5, St. Petersburg, 194021, Russian Federation; nyroc@rambler.ru[✉], chudopim@mail.ru, sizov.alex@gmail.com

Received on February 06, 2022 / Approved after reviewing May 11, 2022 / Accepted on May 14, 2022

Abstract. Studies in the field of hydrolysis of plant polysaccharides are ordinary classified according to protic reactions with diluted or concentrated acids. Such classification is based on the significant difference in the mechanisms of the reactions. The hydrolysis of polysaccharides of plant materials with the diluted acids is indicated by the concentrations of the mineral acids 0.5–10.0 % or happens by acid-free autohydrolysis, without any use of acids. Each of these reactions has considerably different kinetic and temperature-time parameters. They have both advantages and disadvantages. In particular, the hydrolysis using dilute acids is specified by a significant consumption of reagents and the presence of a large amount of carbohydrate degradation products in the hydrolysate. Autohydrolysis is characterized by a relatively low monosaccharide yield, high energy consumption for the process and the formation of many by-products. To date, studies regarding hydrolysis of polysaccharides of plant materials with acids in a concentration range of less than 0.5 % are absent. The reason for the lack of interest in research in this area, in our opinion, was the statement that acid in the process of hydrolysis is spent on the neutralization of ash components of plant materials at a flow rate of 5 to 20 g/kg of dry raw materials. Accordingly, when hydrolysis is carried out with ultra-low concentrations of acid, it is possible to completely neutralize it and switch the hydrolysis process from acid to acid-free autohydrolysis. The purpose of the work was to establish the efficiency of the hydrolysis process at ultra-low acid consumption. A study of the process of hydrolysis of hemicelluloses of birch wood at ultra-low concentrations of sulfuric acid was carried out. The possibility of almost complete hydrolysis of hemicelluloses with sulfuric acid with concentration of 0.10–0.25 % is shown. The process of hydrolysis of hemicelluloses with ultra-low acid concentrations is well described by the first order reaction.



The general kinetic constants are calculated according to the experimental data. They show that the process occupies an intermediate position between acid-free autohydrolysis and traditional hydrolysis of hemicelluloses with sulfuric acid with a concentration of more than 0.5 %. The developed technique is advantageously different from the known methods of hydrolysis of hemicelluloses by low consumption of sulfuric acid (more than 5 times) and energy resources. Hemicellulose hydrolysates obtained by ultra-low acid concentration regimes have high benign properties and can be used in xylitol production.

Keywords: hydrolysis by low acid concentrations, hydrolysis rate constant, xylose hydrolysate, hydrolysis of wood hemicelluloses, sulfuric acid

For citation: Bakhtiyarova A.V., Pimenov S.D., Sizov A.I. Hydrolysis of Wood Hemicelluloses at Ultra-Low Sulfuric Acid Concentrations. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2023, no. 1, pp. 201–212. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-1-201-212>

Введение

Проблемы ухудшения экологии и истощения ископаемого сырья ставят задачу расширения использования возобновляемого растительного сырья. Одним из перспективных видов растительного сырья является биомасса древесины, в особенности входящие в ее состав полисахариды. В растительной биомассе полисахариды представлены целлюлозой и гемицеллюлозами, которые могут быть источником моносахаридов – потенциального сырья для производства большого спектра ценных продуктов [5]. В настоящее время получение моносахаридов из полисахаридов растительного сырья осуществляют методом гидролиза.

Гидролиз, как правило, проводят в кислой среде, где в результате протонирования воды образуется ион гидроксония – катализатор реакции. Известен процесс «бескислотного» гидролиза гемицеллюлоз растительного сырья, или автогидролиз, его осуществляют без использования каких-либо внешних кислотных реагентов [6, 22]. Гидролиз гемицеллюлоз происходит при температуре 180–220 °С и катализируется уксусной кислотой, которая образуется при отщеплении ацетильных групп ацетилглюкуроноксилаана [16, 19, 23]. Гидролиз уксусной кислотой протекает при очень низкой концентрации иона гидроксония, порядка 10^{-3} моль/дм³. Отсюда следует предположение о возможности гидролиза полисахаридов при низких концентрациях сильных минеральных кислот в растворе [1, 7, 11].

Важным элементом любой разработки является выбор наиболее эффективных технологических процессов с минимальным расходом реагентов и энергоресурсов. Для бескислотного способа эффективность процесса не очень высока, так как степень конверсии гемицеллюлоз не превышает 75 %, а гидролизаты преимущественно состоят из олигосахаридов и содержат значительное количество низкомолекулярного лигнина, что в ряде случаев затрудняет дальнейшую переработку [11, 13].

Широкое распространение получил гидролиз гемицеллюлоз растительного сырья разбавленными минеральными кислотами с концентрацией 0,5–1,5 %, протекающий при температурах до 160 °С [15]. Гидролиз разбавленными кислотами, несмотря на более высокую степень конверсии гемицеллюлоз (до 95 %) и доброкачественность гидролизатов, также не отличается высокой эффективностью за счет значительного расхода серной кислоты – более 50 г/кг абсолютно сухой древесины [8].

Из сравнения приведенных выше процессов следует вывод о том, что реальным путем повышения эффективности гидролиза растительного сырья может быть разработка процессов с использованием ультранизких концентраций (расходов) минеральной кислоты. Такой подход был успешно применен для получения микрокристаллической целлюлозы гидролизом беленой целлюлозы на основе бамбука соляной кислотой концентрацией менее 0,1 % с расходом кислоты менее 20 г/кг целлюлозы [24] и при глубоком гидролизе целлюлозы на основе багассы серной кислотой концентрацией менее 0,25 % с расходом кислоты 15–50 г/кг целлюлозы [17].

До настоящего времени считалось, что препятствием для применения ультранизких расходов минеральных кислот при проведении гидролиза гемицеллюлоз растительного сырья может являться нейтрализация части кислоты зольными компонентами древесины [7, 11], в основном представленными щелочными и щелочноземельными металлами (Na, K, Ca, Mg). По данным [7] при гидролизе гемицеллюлоз разбавленной серной кислотой снижение общего количества кислоты составило около 10 г/кг абсолютно сухой древесины березы и 5,0 г/кг абсолютно сухой древесины сосны, а по данным [18] – даже около 20 г/кг абсолютно сухой массы растительного сырья. Соответственно, в случае проведения гидролиза при ультранизких расходах серной кислоты – менее 10 г/кг абсолютно сухой древесины, возможны полная нейтрализация кислоты зольными элементами и переход процесса гидролиза в бескислотный режим.

Однако количественная оценка нейтрализации кислоты зольными элементами растительной биомассы неоднозначна. Например, по данным [17] содержание зольных элементов составляет 0,14–0,34 % от массы абсолютно сухой древесины березы. Такое содержание зольных элементов в растительном сырье даже при условии их полной нейтрализации в процессе гидролиза не объясняет расход серной кислоты более 2,5 г/кг сухой массы растительного сырья – значительно меньше указанного в работах [7, 18]. Несоответствия отмечены также в [12], где показано, что снижение расхода серной кислоты с 50 г/кг до 12,5 г/кг сухой массы не повлияло на скорость гидролиза древесины.

Следует отметить высокий выход сахаров (около 70 % от исходной целлюлозы) при глубоком гидролизе полисахаридов образца древесины *Triplochitong scleroxylon*, взятого после предварительного проведения автогидролиза, ультранизкими концентрациями серной кислоты (до 0,07 %, расход кислоты 15 г/кг сухой древесины) при температуре 210 °С и продолжительности процесса 18 мин [20, 21].

Анализируя приведенные материалы, можно сделать выводы о ряде несоответствий в данных о влиянии зольных элементов растительных материалов на нейтрализацию кислоты в процессе гидролиза полисахаридов и возможности проведения гидролиза древесины при ультранизких концентрациях кислоты, что и стало целью настоящей работы.

Объекты и методы исследования

В работе использовали измельченную древесину березы (*Betula pendula*) из Ленинградской области, содержание легкогидролизуемых полисахаридов – 25,17 %. В качестве реактивов применяли серную кислоту и гидроксид натрия

(95–98 %) фирмы «Вектон». Гидролиз проводили при периодических условиях в стальных автоклавах вместимостью 100 мл из стали X18H9T, внутрь автоклава вставляли стеклянную пробирку вместимостью 50 мл, в которую загружали 5 г сырья в пересчете на абсолютно сухое вещество и 25 мл раствора кислоты концентрацией 0,10–0,25 % (соотношение жидкость/твердое $L/S = 5$). Полость между автоклавом и пробиркой для улучшения теплопередачи заполняли водой.

Нагрев автоклавов проводили на масляной бане с регулируемой температурой и применением мешалки. Время достижения равновесной температуры внутри автоклава составляло менее 2 мин. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5$ К. После выдержки при заданной температуре автоклав извлекали из бани и охлаждали проточной водой. Гидролизатмассу количественно переносили на фильтр и промывали водой для экстракции водорастворимых углеводов и кислоты. Промывку вели до нейтральной реакции экстракта по метилоранжу. Концентрацию кислоты в экстракте определяли кондуктометрическим титрованием с использованием кондуктометра TDS-03.

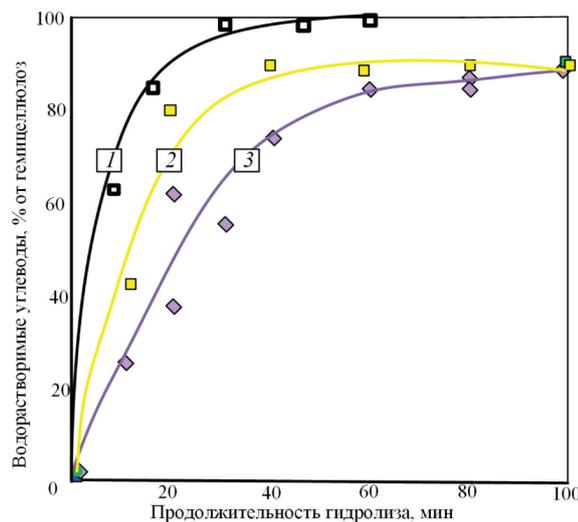
Экстракт анализировали по методикам, приведенным в [2]. Содержание водорастворимых углеводов определяли по редуцирующей способности экстракта после инверсии. Доброкачественность гидролизата рассчитывали по редуцирующим веществам.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведена динамика изменения степени конверсии водорастворимых сахаров в процессе гидролиза древесины березы серной кислотой различных концентраций при температуре 170 °С. Как видно из рис. 1, ультранизкие концентрации серной кислоты позволяют провести практически полный гидролиз гемицеллюлоз древесины березы.

Рис. 1. Динамика изменения степени конверсии водорастворимых углеводов в процессе гидролиза древесины березы (температура 170 °С, $L/S = 5$). Исходная концентрация серной кислоты, %: 1 – 0,25; 2 – 0,15; 3 – 0,10

Fig. 1. Dynamics of change of water-soluble carbohydrates during hydrolysis of birch wood (temperature 170 °С, $L/S = 5$). Concentrations of sulfuric acid, in %: 1 – 0.25; 2 – 0.15; 3 – 0.10



Анализ содержания серной кислоты в гидролизате в этих экспериментах показал практически полное отсутствие нейтрализации кислоты зольными элементами древесины березы даже при расходе серной кислоты 5,0 г/кг сухой древесины (табл. 1).

Таблица 1

Результаты гидролиза гемицеллюлоз древесины березы серной кислотой
различных концентраций

Results of hemicellulose hydrolysis of birch wood with sulfuric acid
with different concentrations

Исходная концентрация серной кислоты, %	Количество серной кислоты, г/кг сухой массы		Температура, К	Константа скорости реакции, мин ⁻¹	R ²
	подано	определено в гидролизате			
0,25	12,5	12,5	443	0,125	0,958
0,15	7,5	7,5		0,064	0,962
0,10	5,0	5,0		0,040	0,989

Примечание: Здесь R – коэффициент корреляции.

Для гидролиза полисахаридов разбавленной кислотой характерен первый порядок реакции [7]. Реакции первого порядка описываются уравнением (1), в логарифмическом виде оно должно представлять собой линейное уравнение (2):

$$\frac{d[C/C_0]}{dt} = -k[C/C_0]; \quad (1)$$

$$\ln(C/C_0) = -kt, \quad (2)$$

где C и C_0 – соответственно текущая и начальная концентрации гемицеллюлоз, г/дм³; k – константа скорости реакции гидролиза, мин⁻¹; t – температура, К.

На рис. 2 приведены графики динамики изменения концентрации водорастворимых углеводов по данным рис. 1, представленным в логарифмических координатах.

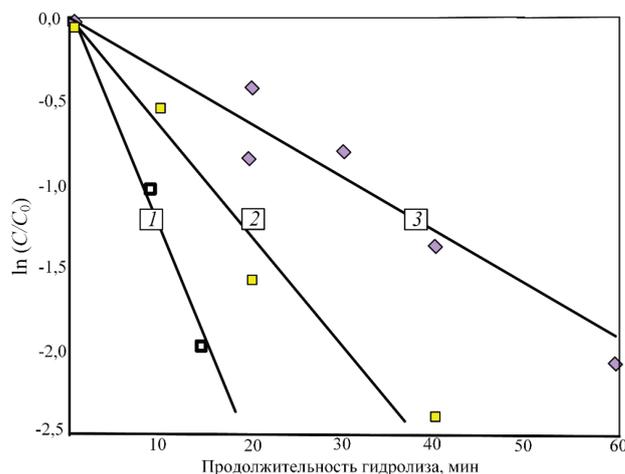


Рис. 2. Изменение логарифма C/C_0 в процессе гидролиза древесины березы (температура 170 °С, $L/S = 5$). Концентрация серной кислоты, %: 1 – 0,25; 2 – 0,15; 3 – 0,10

Fig. 2. Change of logarithm of carbohydrate concentration in process of birch wood hydrolysis (temperature 170 °С, $L/S = 5$). Concentrations of sulfuric acid, in %: 1 – 0.25; 2 – 0.15; 3 – 0.10

Как видно из графика, логарифм степени конверсии гемицеллюлоз линейно изменяется по ходу реакции, что подтверждает первый порядок реакции гидролиза гемицеллюлоз ультранизкими концентрациями серной кислоты.

В табл. 1 приведены расчетные значения констант скорости гидролиза гемицеллюлоз древесины березы при различных исходных концентрациях серной кислоты.

Скорость химической реакции зависит от температуры проведения процесса и в общем виде описывается уравнением Аррениуса. Кислотный гидролиз полисахаридов является каталитическим процессом, где кислота выступает в качестве катализатора. Для таких процессов константа скорости реакции зависит как от температуры, так и от концентрации кислоты [4, 9, 10]. В связи с этим изменение константы скорости гидролиза предложено описывать модифицированным уравнением Аррениуса (3) [24]. В этом уравнении введен дополнительный сомножитель, позволяющий учитывать влияние не только температуры, но и концентрации кислоты:

$$k = k_0 [A]^\alpha \exp\left(-\frac{1000E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

где k_0 – предэкспоненциальный фактор, мин⁻¹; A – концентрация кислоты, моль/л; α – концентрационный индекс серной кислоты; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

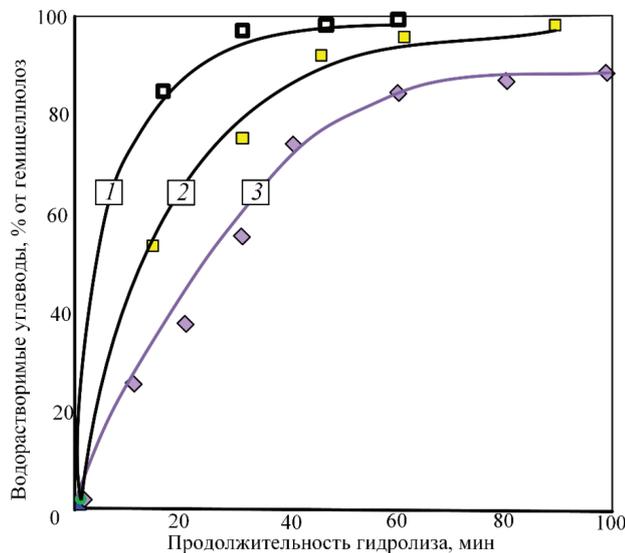
Уравнение (3) после логарифмирования можно представить в линеаризованном виде:

$$-\ln k = \frac{1000E_a}{RT} - \ln k_0 [A]^\alpha. \quad (4)$$

Энергия активации процесса гидролиза может быть рассчитана по уравнению (4), если есть данные по изменению констант скорости гидролиза при различных температурах. На рис. 3 приведена динамика гидролиза древесины березы серной кислотой концентрацией 0,25 % при температурах 443, 433 и 428 К.

Рис. 3. Динамика гидролиза древесины березы серной кислотой концентрацией 0,25 % при различных температурах ($L/S = 5$), К: 1 – 443; 2 – 433; 3 – 428

Fig. 3. Dynamics of water-soluble carbohydrates in the process of wood hydrolysis with sulfuric acid with a concentration of 0.25 % at various temperatures ($L/S = 5$). Temperature, in K: 1 – 443; 2 – 433; 3 – 428



В табл. 2 приведены расчетные значения констант скоростей реакции гидролиза гемицеллюлоз древесины березы серной кислотой концентрацией 0,25 % при различных температурах.

Таблица 2

Расчетные константы скорости гидролиза гемицеллюлоз древесины березы при различных температурах (по данным рис. 3)

Calculated values of hydrolysis rate constants of birch wood hemicelluloses at different temperatures (as per Fig. 3)

Температура, К	Константа скорости реакции, мин ⁻¹	R ²
443	0,125	0,958
438	0,071	0,998
433	0,052	0,970

Энергия активации реакции гидролиза гемицеллюлоз древесины березы серной кислотой концентрацией 0,25 % может быть определена по данным табл. 2 графическим методом с использованием уравнения (4) в координатах $(-\ln k; 1000/RT)$. График представлен на рис. 4.

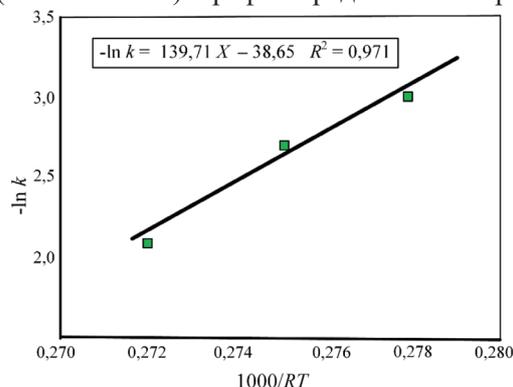


Рис. 4. Зависимость $-\ln k$ от X ($1000/(RT)$) для реакции гидролиза гемицеллюлоз древесины березы серной кислотой концентрацией 0,25 %

Fig. 4. Determination of the activation energy of the reaction of hydrolysis for hemicelluloses of birch wood and sulfuric acid with a concentration of 0.25 %

Как видно из графика, линия тренда, построенная по трем константам скорости реакции гидролиза, описывается линейным уравнением с высокой достоверностью аппроксимации (приведены на графике). Расчетная энергия активации реакции гидролиза гемицеллюлоз березы серной кислотой концентрацией 0,25 % по полученному уравнению составляет 139 кДж/моль.

Концентрационный индекс серной кислоты α может быть найден графическим методом по преобразованному уравнению (4):

$$\ln k = \alpha \cdot \ln [A] + \ln k_0 - \frac{1000E_a}{RT}.$$

На рис. 5 приведен график для определения концентрационного индекса серной кислоты в координатах $\ln k - \ln A$ по данным табл. 1.

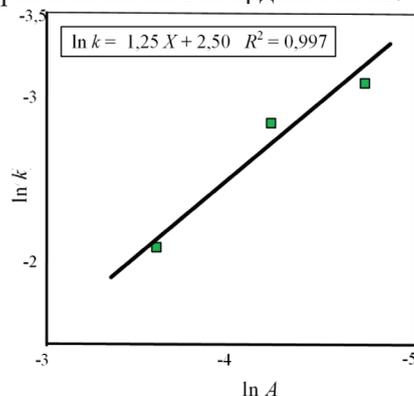


Рис. 5. Зависимость $\ln k$ от $\ln A$

Fig. 5. Determination of sulfuric acid concentration index

График показывает, что линия тренда, построенная по трем константам скорости реакции гидролиза при различных концентрациях серной кислоты, характеризуется линейным уравнением с высокой достоверностью аппроксимации (приведены на графике). Расчетный концентрационный индекс реакции гидролиза гемицеллюлоз березы серной кислотой по полученному уравнению равняется 1,25.

Путем подстановки найденных констант скорости реакции и энергии активации в уравнение (4) можно определить предэкспоненциальный фактор k_0 (табл. 3).

Таблица 3

Предэкспоненциальный фактор гидролиза гемицеллюлоз древесины березы серной кислотой

Value of preexponential hydrolysis factor of hemicellulose of birch wood with sulfuric acid

Температура, К	Константа скорости реакции, мин ⁻¹	Концентрационный индекс	Энергия активации, кДж/моль	Концентрация кислоты моль/дм ³	k_0
443	0,125	1,25	139	0,0255	$5,26 \cdot 10^{18}$
438	0,071			0,0155	
433	0,052			0,0102	

Найденное значение энергии активации при гидролизе гемицеллюлоз ультранизкими концентрациями серной кислоты близко к энергии активации, определенной другими авторами для концентрации кислоты 0,5–1,5 % – 156 [14] и 167 кДж/моль [24]. Схожие значения энергии активации указывают на равную каталитическую активность иона гидроксония при гидролизе гемицеллюлоз даже в области ультранизких концентраций.

В табл. 4 приведена сравнительная характеристика гидролиза гемицеллюлоз, полученных с применением низких концентраций кислоты и традиционного гидролиза древесины березы серной кислотой в статических условиях.

Таблица 4

Характеристика гидролиза гемицеллюлоз

Characteristics of hemicellulose hydrolysis

Параметр	Гидролиз ультранизкими концентрациями	Традиционный гидролиз разбавленными кислотами по данным [3]
<i>Характеристики процесса</i>		
Концентрация серной кислоты, %	0,10–0,25	0,75
Температура, °С	160–180	125–130
Продолжительность, мин	20–60	180
Гидромодуль L/S , дм ³ /кг	5	4
Расход серной кислоты, г/кг а.с.д.	5–12	30
Выход сахаров, % а.с.д.	23–25	–
<i>Характеристики гидролизата</i>		
Концентрация моносахаридов после инверсии, %	4,5–5,0	5,0–5,8
Концентрация олигосахаридов, %	0,6–0,7	–
Содержание сухих веществ, %	6,0–6,2	6,8–7,7
Доброкачественность, %	75,0–83,0	73,5–78,3
Цветность, ед. Штаммера	60–80	80–100

Примечание: а.с.д. – абсолютно сухая древесина.

Анализ данных табл. 4 показывает, что применение ультранизких концентраций серной кислоты позволяет проводить глубокий гидролиз гемицеллюлоз.

В сравнении с традиционным кислотным гидролизом использование ультранизких концентраций обуславливает снижение расхода серной кислоты и нейтрализующего агента более чем в 5 раз, а высокое качество гемицеллюлозного гидролизата позволяет рекомендовать этот метод проведения процесса для производства ксилита.

Выводы

1. Ультранизкие концентрации серной кислоты 0,10–0,25 % позволяют провести практически полный гидролиз гемицеллюлоз древесины березы.

2. При гидролизе гемицеллюлоз древесины березы ультранизкими концентрациями серной кислоты не отмечено снижение ее концентрации в процессе гидролиза.

3. Энергия активации реакции гидролиза гемицеллюлоз ультранизкими концентрациями серной кислоты древесины березы составляет 139 кДж/моль.

4. Гидролизаты, полученные при ультранизких концентрациях серной кислоты, по качеству не уступают гидролизатам, полученным традиционным способом, что позволяет рекомендовать этот вид гидролиза для производства ксилитового раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Александрова А.Д., Фатеев В.О., Бахтиярова А.В., Сизов А.И. Нейтрализация кислоты в процессе гидролиза древесины // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы Всерос. науч.-техн. конф.-вебинара, Санкт-Петербург, 16–18 июня 2020 г. СПб.: Политех-Пресс, 2020. С. 5–7.

Aleksandrova A.D., Fateyev V.O., Bakhtiyarova A.V., Sizov A.I. Neutralization of Acid in the Process of Wood Hydrolysis. *Forests of Russia: Politics, Industry, Science, Education. Proceedings of the All-Russian Scientific and Technological Conference-Webinar*. Sankt-Petersburg, Politekh-Press, 2020, pp. 5–7. (In Russ.).

2. Бахтиярова А.В., Денисенко Г.Д. Технология гидролизных и микробиологических производств. СПб.: СПбГЛТУ, 2018. 44 с.

Bakhtiyarova A.V., Denisenko G.D. *Technology of Hydrolysis and Microbiological Productions*. Sankt Petersburg, SPbFTU Publ., 2018. 44 p. (In Russ.).

3. Выглазов В.В. Технология высококачественного ксилита и других полиолов на основе пентозансодержащего растительного сырья: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2004. 40 с.

Vyglazov V.V. *Technology for High Quality Xylite and Other Polyols Obtained from Pentosan Containing Plant Raw Materials*: Dr. Eng. Sci. Diss. Abs. Sankt-Petersburg, 2004. 40 p. (In Russ.).

4. Григорьева О.Н., Харина М.В. Кинетика реакций кислотного гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19, № 11. С. 182–184.

Grigor'yeva O.N., Kharina M.V. Acid Hydrolysis Kinetics of Cellulose and Hemicellulose. *Vestnik of Kazan National Research Technological University*, 2016, vol. 19, no.11, pp. 182–184. (In Russ.).

5. Иванкин А.Н., Зарубина А.Н., Веревкин А.Н., Бабурина М.И. Гидролиз компонентов растительной биомассы как универсальный механизм экобезопасности природных и синтетических материалов // Лесн. вестн. / Forestry Bulletin. 2022. Т. 26, № 5. С. 120–127.

Ivankin A.N., Zarubina A.N., Verevkin A.N., Baburina M.I. Plant Biomass Components Hydrolysis as Universal Mechanism for Eco Safety of Natural and Synthetic Materials. *Lesnoy vestnik = Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 5, pp. 120–127. (In Russ.). <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-5-120-127>

6. Калейне Д.А., Веверис А.Г., Полманис А.Г., Эриньш П.П. и др. Высокотемпературный автогидролиз древесины. 3. Автогидролиз березовой древесины // Химия древесины. 1990. № 3. С. 101–107.

Kaleyne D.A., Veveris A.G., Polmanis A.G., Erin'sh P.P. et al. High-Temperature Hydrolysis of Wood. 3. Autohydrolysis of Birch Wood. *Khimiya drevesiny*, 1990, no. 3, pp. 101–107. (In Russ.).

7. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 272 с.

Korol'kov I.I. *Percolation Hydrolysis of Plant Raw Materials*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1990. 272 p. (In Russ.).

8. Логинова И.В., Харина М.В. Исследование высокотемпературного автогидролиза лигноцеллюлозного сырья // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20, № 6. С. 143–145.

Loginova I.V., Kharina M.V. Study of High-Temperature Autohydrolysis of Lignocellulosic Raw Materials. *Vestnik of Kazan National Research Technological University*, 2017, vol. 20, no. 6, pp. 143–145. (In Russ.).

9. Нуртдинов Р.М., Залалдинов Н.С., Валеева Р.Т. Исследование кинетики и оптимизация условий проведения процессов высокотемпературного гидролиза целлюлозы серной кислотой // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 8. С. 126–128.

Nurtdinov R.M., Zalaldinov N.S., Valeyeva R.T. Study of Kinetics and Optimization of Processes Conducting Conditions for High-Temperature Hydrolysis of Cellulose by Sulfuric Acid. *Vestnik of Kazan National Research Technological University*, 2013, vol. 16, no. 8, pp. 126–128. (In Russ.).

10. Олиференко Г.Л., Иванкин А.Н., Жилин Ю.Н., Прошина О.П., Зарубина А.Н., Вострикова Н.Л., Куликовский А.В., Бабурина М.И. Кинетика кислотной трансформации природных полисахаридов древесной биомассы в моносахара для получения кормовых добавок и микробиологических сред // Лесн. вестн. / Forestry Bulletin. 2017. Т. 21, № 6. С. 61–67.

Oliferenko G.L., Ivankin A.N., Zhilin Yu.N., Proshina O.P., Zarubina A.N., Vostrikova N.L., Kulikovskiy A.V., Baburina M.I. Kinetics of Acid Transformation of Natural Polysaccharides of Wood Biomass to Mono Sugar for Obtaining Feed Additives and Microbiological Media. *Lesnoy vestnik = Forestry Bulletin*, 2017, vol. 21, no. 6, pp. 61–67. (In Russ.). <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2017-6-61-67>

11. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 495 с.

Khol'kin Yu.I. *Technology of Hydrolysis Productions*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 495 p. (In Russ.).

12. Чалов Н.В., Козлова Л.В., Лещук А.Е. Кинетика гидролиза полисахаридов целлюлозы сосны 0,25–2,3 %-ной серной кислотой при модуле 2 и температуре 200 °С // Химия древесины. 1982. № 2. С. 97–103.

Chalov N.V., Kozlova L.V., Leshchuk A.E. Kinetics of Hydrolysis of Polysaccharides from Pine Lignocellulose with 0.25–2.3 % Sulfuric Acid at Module 2 and Temperature 200 °C. *Khimiya drevesiny*, 1982, no. 2, pp. 97–103. (In Russ.).

13. Acosta R., Viviescas P., Sandoval M., Nabarlatz D. Autohydrolysis of Sugarcane Bagasse and Empty Fruit Bunch from Oil Palm: Kinetics Model and Analysis of Xylo-Oligosaccharides Yield. *Chemical Engineering Transactions*, vol. 65, 2018. pp. 307–312. <https://doi.org/10.3303/CET1865052>

14. Carrasco F., Roy C. Kinetic Study of Dilute-Acid Prehydrolysis of Xylan-Containing Biomass. *Wood Science and Technology*, 1992, vol. 26, iss. 3, pp. 189–208. <https://doi.org/10.1007/bf00224292>
15. Carvalheiro F., Duarte L.C., Gírio F.M. Hemicellulose Biorefineries: A Review on Biomass Pretreatments. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 2008, vol. 67, pp. 849–864.
16. Garrote G., Domínguez H., Parajó J.C. Autohydrolysis of Corncob: Study of Non-Isothermal Operation for Xylooligosaccharide Production. *Journal of Food Engineering*, vol. 52, iss. 3, pp. 211–218. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00108-X)
17. Gurgel L.V.A., Marabezi K., Zambom M.D., Curvelo A.A. da S. Dilute Acid Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse at High Temperatures: A Kinetic Study Of Cellulose Saccharification and Glucose Decomposition. Part I: Sulfuric Acid as the Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, iss. 3, pp. 1173–1185. <https://doi.org/10.1021/ie2025739>
18. Lloyd T.A., Wyman C.E. Predicted Effects of Mineral Neutralization and Bisulfate Formation on Hydrogen Ion Concentration for Dilute Sulfuric Acid Pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, vol. 115, pp. 1013–1022. <https://doi.org/10.1385/ABAB:115:1-3:1013>
19. Nabarlantz D., Ebringerová A., Montané D. Autohydrolysis of Agricultural By-Products for the Production of Xylooligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 69, iss. 1, pp. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.020>
20. Ojumu T.V., AttahDaniel B.E., Betiku E., Solomon B.O. Auto-Hydrolysis of Lignocellulosics Under Extremely Low Sulfuric Acid and High Temperature Conditions in Batch Reactor. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2003, vol. 8, iss. 5, pp. 291–293. <https://doi.org/10.1007/BF02949219>
21. Ojumu T.V., Ogunkunle O.A. Production of Glucose from Lignocellulosic Under Extremely Low Acid and High Temperature in Batch Process, Auto-hydrolysis Approach. *Journal of Applied Sciences*, 2005, vol. 5, iss. 1, pp. 15–17. <https://doi.org/10.3923/jas.2005.15.17>
22. Santucci B.S., Maziero P., Rabelo S.C., Curvelo A.A.S., Pimenta M.T.B. Autohydrolysis of Hemicelluloses from Sugarcane Bagasse During Hydrothermal Pretreatment: A Kinetic Assessment. *Bioenergy Research*, 2015, vol. 8, pp. 1778–1787. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9632-z>
23. Sharma S., Kumar R., Gaur R., Agrawal R., Gupta R.P., Tuli D.K., Das B. Pilot Scale Study on Steam Explosion and Mass Balance for Higher Sugar Recovery from Rice Straw. *Bioresource Technology*, 2015, vol. 175, pp. 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.112>
24. Zhang Y., Xu Y., Yue X., Dai L., Ni Y. Isolation and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Bamboo Pulp Through Extremely Low Acid Hydrolysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2019, vol. 39, iss. 4, pp. 242–254. <https://doi.org/10.1080/02773813.2019.1566365>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article