

УДК 676.031.21

The Influence of Sulfuric Acid Catalyst Concentration on Hydrolysis of Birch Wood Hemicelluloses

**Olga V. Yatsenkova^a,
Anna I. Chudina^a, Andrey M. Skripnikov^a,
Nikolay V. Chesnokov^{a, b} and Boris N. Kuznetsov^{*a, b}**
^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*
^b*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 13.03.2015, received in revised form 23.04.2015, accepted 19.05.2015

The influence of sulfuric acid catalyst concentration on hydrolysis of birch wood hemicelluloses under mild conditions (temperature of 100 °C and atmospheric pressure) was studied. It was found that the maximum yield of xylose (72,4-77,1 % wt. of the initial content of hemicelluloses in birch) is achieved at a concentration of H₂SO₄ 2-3 % by weight and hydrolysis process duration of 5 hours. According to gas chromatographic analysis the obtained hydrolysates contain mainly xylose, and at minor amounts mannose and glucose. The solid products of birch wood hydrolysis contain cellulose (56,8-70,4 % wt.), lignin (19,8-28,8 % wt.) and hemicelluloses (2,8-15,3 % wt.). They have a higher crystallinity index compared to initial birch wood.

Keywords: birch-wood, hydrolysis, sulfuric acid catalyst, hemicelluloses, xylose.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-211-221.

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

Влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы

**О.В. Яценкова^а, А.И. Чудина^а, А.М. Скрипников^а,
Н.В. Чесноков^{а,б}, Б.Н. Кузнецов^{а,б}**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

^б *Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Изучено влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы в мягких условиях (температура 100 °С и атмосферное давление). Установлено, что максимальный выход ксилозы (72,4-77,1 % мас. от исходного содержания гемицеллюлоз в березе) достигается при концентрации H₂SO₄ 2-3 % мас. и продолжительности процесса гидролиза 5 ч. Газохроматографический анализ полученных гидролизатов показал, что они преимущественно содержат ксилозу и незначительные количества маннозы и глюкозы. Твердые продукты гидролиза древесины березы содержат целлюлозу (56,8-70,4 % мас.), лигнин (19,8-28,8 % мас.) и гемицеллюлозы (2,8-15,3 % мас.). Они имеют более высокий индекс кристалличности, чем исходная древесина березы.

Ключевые слова: древесина березы, сернокислотный катализатор, гидролиз, гемицеллюлозы, ксилоза.

Введение

Процессы кислотно-каталитической деполимеризации гемицеллюлоз (ГЦ) используют для получения ксилозы и других ценных продуктов на ее основе, а также для удаления гемицеллюлоз с целью повышения эффективности процессов получения из лигноцеллюлозного сырья качественных глюкозных гидролизатов и реализации комплексной переработки основных компонентов биомассы в востребованные химические продукты [1-4].

Ксилозу преимущественно получают кислотно-каталитическим гидролизом гемицеллюлоз растительного сырья. Среди древесных пород, произрастающих в России, наиболее высокое содержание гемицеллюлоз (до 30 % мас.) имеет древесина березы.

Наличие большого количества гемицеллюлоз и высокая плотность древесины березы затрудняет применение традиционных технологий для ее переработки в целлюлозу и глюкозные гидролизаты для синтеза биоспиртов. С учетом наличия в древесине березы значительных количеств пентозанов экономически целесообразно осуществлять ее комплексную переработку с предварительным выделением ксилозы в качестве одного из целевых продуктов.

В работе [5] осуществлен подбор условий кислотного гидролиза древесины березы, обеспечивающих максимальное извлечение пентозанов. Исследования показали, что гидролиз древесины березы при температуре 60 °С в течение 2-3 ч не позволяет достичь высокой степени извлечения пентозанов (8-10 % от массы а.с.д.) даже при концентрации серной кислоты

в растворе 20 %. Повышение концентрации кислоты до 32 % увеличивает выход пентозанов до 20-25 % за такую же продолжительность гидролиза. Аналогичный эффект достигается с ростом температуры гидролиза до 98 °С при концентрации серной кислоты 3 % мас. и продолжительности процесса 2-3 ч.

В работе [6] при получении гидролизатов из древесины березы сначала проводили водную экстракцию древесины в автоклаве при 165 °С, а затем гидролиз 72 % H₂SO₄ при 25 °С в течение 2 ч. После этого смесь разбавляли водой до концентрации 40 % H₂SO₄ и проводили инверсию олигосахаридов при 60 и 80 °С в течение 10 и 60 мин. При этом конверсия древесины достигала 23,7-27,4 % мас. В составе растворимых продуктов идентифицировано около 4 % лигнина, 3 % урановых кислот и 11,3-20,0 % растворенных моносахаров, из которых 15,5 % составляет ксилоза.

Полное извлечение ксилозы в процессе обработки березовой древесины перегретым паром при температурах 180-240 °С достигнуто за счет потери около 15 % мас. в выходе целлюлозы [7]. Помимо ксилоолигосахаридов и мономеров ксилозы в водном экстракте обнаружено существенное количество фурфурола и уксусной кислоты.

При обработке древесины березы, пропитанной раствором 0,14 % мас. H₂SO₄, водяным паром при 200 °С в течение 5 мин в условиях взрывного автогидролиза гемицеллюлозы в основном гидролизуются до водорастворимых продуктов, а лигнин остается в твердой фракции сырья [8]. При обработке автогидролизованной древесины 0,25 М Na₂CO₃ при 120 °С в течение 20 ч большая часть лигнина переходит в растворимое состояние, а гемицеллюлозы остаются в твердой фракции [8, 9].

Предложенный метод [10] извлечения ксилозы из древесины березы предполагает гидролиз березовой щепы 0,01 М раствором уксусной кислоты при 140 °С в течение 1 ч и последующую экстракцию гемицеллюлоз 1 М NaOH в течение 16 ч. Полученная фракция представляет собой смесь ксилозы и лигнина и нуждается в сложной последовательной очистке и осаждении лигнина из раствора сахаров.

Осуществление предгидролиза древесины, разбавленной серной или другими кислотами, при повышенных температурах обеспечивает достаточно высокий выход сахаров [11], причем экономически целесообразно применение разбавленной серной кислоты [12].

Необходимо отметить, что определенную часть гемицеллюлоз очень трудно удалить из древесины путем гидролиза. В целлюлозе всегда остаются остаточные гемицеллюлозы, сокристаллизованные с целлюлозой, которые являются трудногидролизуемыми [13].

Таким образом, кислотно-каталитический гидролиз древесины дает набор C₅ и C₆ сахаров и различных водорастворимых соединений, образующихся при деполимеризации гемицеллюлоз, аморфной части целлюлозы, реакционноспособной части лигнина, а также вследствие вторичных превращений продуктов гидролиза [14].

Для обеспечения селективной деполимеризации ГЦ необходимо подобрать оптимальные условия гидролитической конверсии древесины (температура, состав реакционной среды и т.п.), при которых к минимуму сводятся превращения других древесных компонентов.

Цель настоящей работы – подбор условий реакции гидролиза древесины березы разбавленной серной кислотой для максимального извлечения ксилозы в мягких условиях (при атмосферном давлении и температуре 100 °С).

Экспериментальная часть

Исходное сырье

В экспериментах использовали воздушно-сухие опилки древесины березы, произрастающей в окрестностях г. Красноярска (фракция 2-5 мм). Состав древесины березы, определенный по стандартным методикам [15] (% от массы абсолютно сухой древесины): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,2.

Гидролиз древесины березы

Навеску воздушно-сухой древесины березы в количестве 10 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу из термостойкого стекла объемом 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем приливали 80 мл водного раствора 1–4 % мас. H_2SO_4 (х.ч., ГОСТ 4204-77). Гидролиз проводили при атмосферном давлении, температуре 100 °С, в течение 1–5 ч, при интенсивности перемешивания 14 об/с. По истечении заданного времени полученный гидролизат остужали до комнатной температуры, отфильтровывали на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, переливали в бюкс, закрывали притертой крышкой и анализировали на газовом хроматографе «VARIAN-450». Негидролизованный древесный остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. Конверсию древесины определяли весовым методом с точностью $\pm 2-3$ %.

Анализ гидролизатов

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах определяли хроматографическим методом с применением газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку VF-624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура термостата колонки 50 °С (5 мин), подъем температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при 180 °С 37 мин. Температура детектора 280 °С. Продолжительность хроматографического разделения моносахаридов составляла 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаридов после 55 мин анализа температуру термостата поднимали до 250 °С (10 °С/мин) и выдерживали колонку при данной температуре 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин.

Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [16] с образованием триметилсилильных производных. Для этого в круглодонную колбу емкостью 15 см³ вносили пробу нейтрализованного гидролизата, содержащего около 10 мг сахаров и 4 мг сорбита (раствор сорбита готовили ранее). Раствор упаривали досуха при температуре 40-42 °С. Для удаления следов воды к упаренной пробе дважды добавляли по 1 мл спирто-толуольной смеси (4:1), которую также удаляли упариванием. К сухому остатку прибавляли 1 мл свежеперегнанного сухого пиридина. Если анализируемая проба плохо растворялась, колбу нагревали на водяной бане при температуре 75-85 °С в течение 2-3 мин. Для установления устойчивого равновесия между таутомерными формами моносахаридов раствор пробы упаренного гидролизата в пиридине выдерживали в течение 12-20 ч. Затем к раствору добавляли 0,3 мл гексаметилдисилазана и 0,15 мл триметилхлорсилана. Колбу закрывали пробкой, энергично

встряхивали 30 с и при комнатной температуре выдерживали реакционную смесь в течение 10 мин. При добавлении триметилхлорсилана раствор мутнел из-за выпадения в осадок хлористого аммония. Пиридин упаривали из реакционной смеси при помощи водоструйного насоса при температуре 40 °С. Затем в колбу вносили 1 мл н-гексана, отфильтровывали полученный раствор через конусообразную стеклянную воронку с бумажным фильтром и подвергали хроматографированию.

Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. Идентификацию пиков проводили, пользуясь ранее установленными для данных условий хроматографирования значениями времен удерживания таутомерных форм моносахаридов [16]. Рассчитывали отношение суммы площадей характеристических пиков моносахарида к площади пика внутреннего стандарта (Si/Sct). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массу каждого моносахарида в пробе гидролизата (градуировочные графики для эталонных растворов моносахаридов строили ранее). В качестве стандартов для анализа использовали следующие моносахара: глюкоза кристаллическая гидратная (ГОСТ 975-88), D-ксилоза 142080.1208 (Panreac), D-манноза 373195,1208 (Panreac), D-сорбит (Panreac).

Анализ гидролизованной древесины

В твердых остатках гидролизованных образцов древесины березы определяли содержание легкогидролизуемых полисахаридов, трудногидролизуемых полисахаридов и лигнина Класона (в модификации Комарова) по стандартным методикам [15].

Рентгенограммы образцов древесины получали с применением дифрактометра «Дрон-3М» с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,154$ нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 5 до 70° с шагом 0,01°. Индекс кристалличности целлюлозы рассчитывали в соответствии с методикой, описанной в работе [17].

Результаты и обсуждения

Для подбора оптимальных условий гидролиза древесины березы, обеспечивающих максимальный выход ксилозы, варьировали концентрацию сернокислотного катализатора от 1 до 4 % мас. и продолжительность процесса от 1 до 5 ч при температуре 100 °С, гидромодуле 8 и атмосферном давлении. Обнаружено, что степень конверсии древесины повышается при увеличении концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза, а содержание остаточных гемицеллюлоз снижается с 27,3 % мас. в исходной древесине до 2,8 % мас. в лигноцеллюлозе, полученной гидролизом древесины 4 % H_2SO_4 в течение 5 ч (табл. 1).

Химический анализ лигноцеллюлозного продукта показал, что минимальное содержание в нем остаточных гемицеллюлоз составляет 2,8-3,1 % мас. (табл. 2). Как следует из приведенных в табл. 2 данных, наибольшим изменениям в процессе гидролиза подвергаются гемицеллюлозы. Учитывая то, что в исходной древесине березы их содержание составляет 27,3 % мас., уже после 5 ч гидролиза 1-4 % H_2SO_4 в лигноцеллюлозном продукте остается 5,5-2,8 % мас. гемицеллюлоз. Причем с увеличением продолжительности гидролиза содержание гемицеллюлоз уменьшается независимо от концентрации сернокислотного катализатора.

Таблица 1. Влияние концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза древесины березы на ее конверсию и содержание гемицеллюлоз в лигноцеллюлозном продукте (температура 100 °С, гидромодуль 8)

Концентрация катализатора	Продолжительность гидролиза, ч									
	1		2		3		4		5	
	конверсия* древесины	остаточные гемицеллюлозы**	конверсия* древесины	остаточные гемицеллюлозы**	конверсия* древесины	остаточные гемицеллюлозы**	конверсия* древесины	остаточные гемицеллюлозы**	конверсия* древесины	остаточные гемицеллюлозы**
1 % H ₂ SO ₄	9,3	17,3	14,1	12,7	16,2	7,3	22,6	6,4	29,3	5,5
2 % H ₂ SO ₄	15,9	12,2	18,3	8,6	22,8	4,8	29,1	3,8	33,3	4,2
3 % H ₂ SO ₄	16,4	10,0	21,2	6,3	22,5	5,2	32,3	4,5	35,1	3,1
4 % H ₂ SO ₄	22,3	7,9	27,4	5,1	26,2	3,4	28,6	3,2	36,9	2,8

*Конверсия, % от массы воздушно-сухой древесины, ** % от массы воздушно-сухого лигноцеллюлозного продукта.

Целлюлоза в процессе кислотного гидролиза при температуре 100 °С подвергается конверсии в меньшей степени, чем гемицеллюлозы. Содержание целлюлозы в лигноцеллюлозном продукте не уменьшается с увеличением продолжительности гидролиза, а, наоборот, увеличивается до 70,2-70,4 % мас. Рост содержания целлюлозы в продукте связан с преимущественным удалением гемицеллюлоз в процессе гидролиза.

Некоторое увеличение содержания лигнина в лигноцеллюлозе по сравнению с исходной древесиной березы, очевидно, связано с тем, что в процессе гидролиза древесины происходит образование лигноподобных веществ (так называемого псевдолигнина) [18].

Выход целевого продукта гидролиза древесины березы – ксилозы – зависит от концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности процесса. Максимальные выходы ксилозы (72,4-77,1 % мас. от исходного содержания гемицеллюлоз) получены гидролизом древесины березы в течение 5 ч с использованием 2 и 3 % H₂SO₄ соответственно (рис. 1). Повышенная концентрация катализатора (4 % H₂SO₄) при продолжительности гидролиза более 2 ч не позволяет получить ксилозу с высоким выходом, который не превышает 58-59 % мас. Увеличение продолжительности гидролиза до 5 ч снижает выход ксилозы до 48 % мас. Уменьшение концентрации ксилозы обусловлено реакциями ее вторичных превращений. Образующиеся моносахариды подвергаются многоступенчатому превращению, которые приводят к снижению выхода сахаров и образованию фурановых производных и других ингибиторов биохимических процессов [19].

По данным РФА (рис. 2), гидролиз древесины березы в разбавленных растворах серной кислоты приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины пиков с индексом 002. Ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности (областей когерентного рассеяния): чем больше размер этих областей, тем меньше ширина пика на рентгенограмме. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики (линии 2 и 3 на рис. 3). Характерные пики

Таблица 2. Влияние концентрации сернокислотного катализатора на состав лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины березы при температуре 100 °С и гидромодуле 8

Сырье	Продолжительность гидролиза, ч	Содержание основных компонентов в лигноцеллюлозном продукте, % мас.		
		гемицеллюлозы	целлюлоза	лигнин
Исходная древесина березы *	Отсутствует	27,3	46,8	21,7
Древесина после гидролиза 1 % H ₂ SO ₄ **	1	17,3	56,8	20,2
	2	12,7	61,4	20,8
	3	7,3	64,8	22,0
	4	6,4	65,7	22,5
	5	5,5	67,0	23,7
Древесина после гидролиза 2 % H ₂ SO ₄ **	1	12,2	59,9	19,8
	2	8,6	63,5	21,0
	3	4,8	67,3	23,4
	4	3,8	68,3	23,6
	5	4,2	68,8	25,0
Древесина после гидролиза 3 % H ₂ SO ₄ **	1	10,0	63,2	21,3
	2	6,3	65,8	23,0
	3	5,2	66,9	25,2
	4	4,5	67,8	26,0
	5	3,1	69,0	27,1
Древесина после гидролиза 4 % H ₂ SO ₄ **	1	7,9	64,2	22,3
	2	5,1	67,0	25,7
	3	3,4	68,9	27,6
	4	3,2	70,2	28,4
	5	2,8	70,4	28,8

*– От массы воздушно-сухой древесины; **– от массы воздушно-сухого лигноцеллюлозного продукта.

в области $2\theta = 15-16^\circ$ обусловлены с дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей 101 и 101 кристаллической решетки. Интенсивность рефлекса в области $2\theta = 22,5^\circ$ соответствует плоскости 002 кристаллической решетки природной целлюлозы I [20, 21]. Таким образом, в результате предварительного гидролиза исходной древесины березы в растворах с содержанием серной кислоты 3 % мас. произошло удаление легкогидролизуемых полисахаридов нерегулярного строения. Оставшаяся упорядоченная часть надмолекулярной структуры твердого остатка гидролизованной древесины соответствует кристаллической решетке целлюлозы I.

Рассчитанный из дифрактограмм индекс кристалличности исходной древесины березы равен 0,49, а для образцов, гидролизованных 3 % мас. H₂SO₄, при температуре 100 °С в течение 2 и 5 ч, – соответственно 0,59 и 0,63.

Твердый остаток гидролиза древесины березы растворами серной кислоты содержит целлюлозу, лигнин и остатки трудноизвлекаемых гемицеллюлоз.

Анализ гидролизатов древесины березы методом газовой хроматографии показал присутствие в растворах не только целевого продукта – ксилозы, но и в незначительных количествах

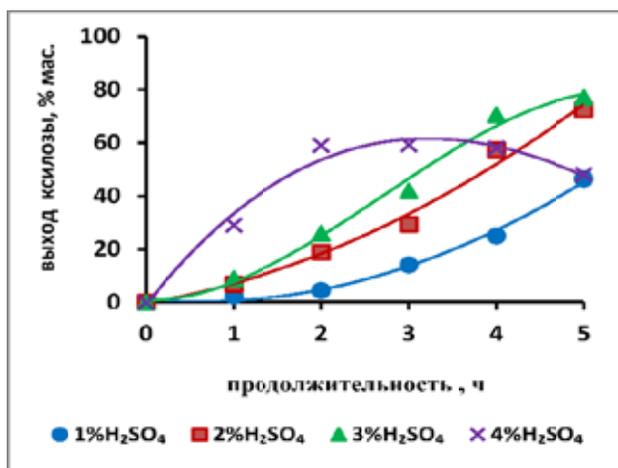


Рис. 1. Влияние концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза древесины березы на выход ксилозы (температура 100 °С, гидромодуль 8)

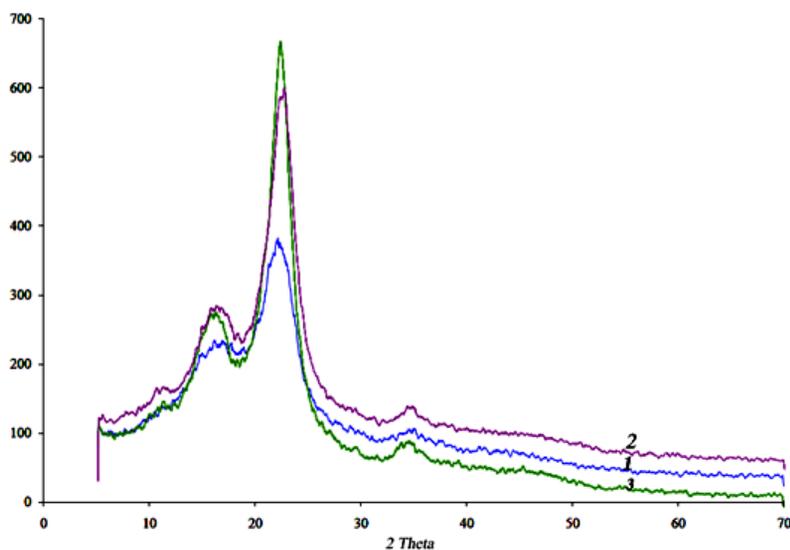
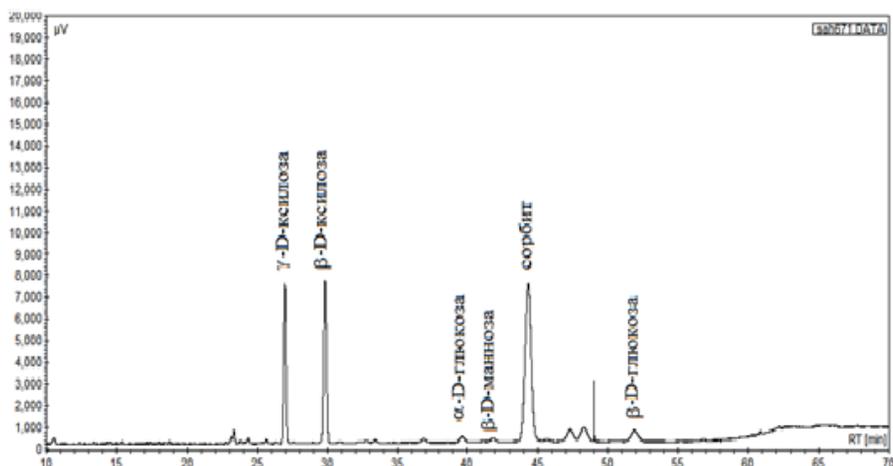


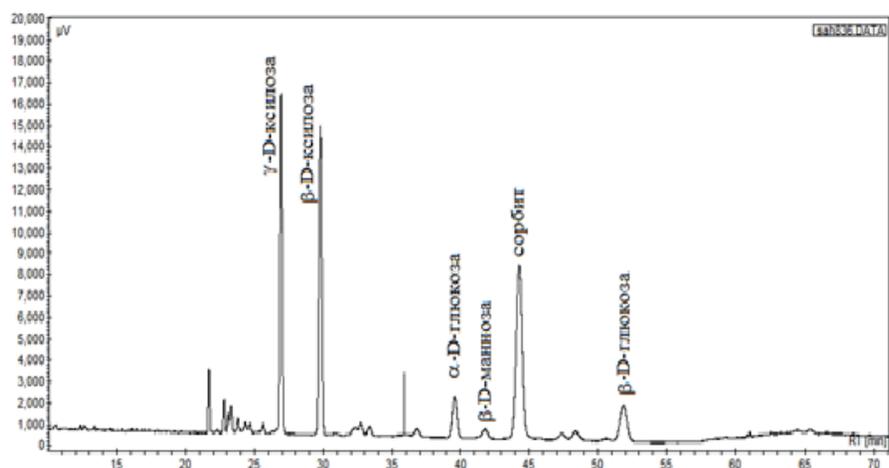
Рис. 2. Дифрактограммы исходной древесины березы (1), после гидролиза 3 % H₂SO₄ в течение 2 ч (2), после гидролиза 3 % H₂SO₄ в течение 5 ч (3)

маннозы, глюкозы. Манноза и глюкоза являются продуктами гидролиза гемицеллюлоз и легкогидролизуемой части целлюлозы, причем манноза может образовываться в результате каталитической эпитеримизации глюкозы. Типичные хроматограммы гидролизатов из древесины березы представлены на рис. 3. Хроматограммы включают пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаров.

Известно [22], что основными компонентами гидролизатов, образующимися при гидролизе гемицеллюлоз, являются моносахара, а также происходит образование растворимых олигомерных продуктов, основным из которых является ксилобиоза. В составе растворенных про-



А



Б

Рис. 3. Хроматограмма гидролизатов, полученных гидролизом древесины березы 3 % H_2SO_4 при 100 °С в течение 2 ч (А) и 5 ч (Б)

дуктов определены следующие моносахара: ксилоза (2,3-77,1 % мас.), манноза (0,12-3,6 % мас.) и глюкоза (0,9-12,7 % мас.).

Заключение

Изучен процесс гидролиза древесины березы разбавленной серной кислотой при температуре 100 °С и атмосферном давлении. Установлено, что максимальный выход ксилозы (72,4 и 77,1 % мас. от исходного содержания гемицеллюлоз) получен гидролизом древесины в течение 5 ч соответственно 2 и 3 % H_2SO_4 . Газохроматографический анализ полученных гидролизатов показал, что их основным продуктом является ксилоза, а также в незначительных количествах присутствуют манноза и глюкоза.

Твердый остаток гидролиза древесины березы разбавленной серной кислотой содержит целлюлозу (56,8-70,4 % мас.), лигнин (19,8-28,8 % мас.) и остаточные гемицеллюлозы (2,8-15,3 %

мас.). По данным РФА, индексы кристалличности гидролизованной древесины березы выше, чем у исходной, и составляют 0,59–0,63.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект RFMEFI60714X0031).

Список литературы

1. Lee Hong-Joo, Lim Woo-Seok, Lee Jae-Won Improvement of ethanol fermentation from lignocellulosic hydrolysates by the removal of inhibitors // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. Vol. 19. P. 2010-2015.
2. Chemin M., Wirotius A-L., Ham-Pichavant F. et al. Well-defined oligosaccharides by mild acidic hydrolysis of hemicelluloses // *European Polymer Journal*. 2015. V. 66. P. 190-197.
3. R. Wang, R. Koppram, L. Olsson. Kinetic modeling of multi-feed simultaneous saccharification and co-fermentation of pretreated birch to ethanol // *Bioresource Technology*. 2014. 172. P. 303–311.
4. Zheng, Y., Pan Z., Zhang R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production // *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*. 2009. №3. P. 51-68.
5. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г. и др. Получение химических продуктов из древесины березы методами каталитического окисления и кислотного катализа // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. №13. С. 531–539. [Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G. at el. Obtaining of chemicals from wood of a birch by methods of catalytic oxidation and acid catalysis. *Chemistry for Sustainable Development*. 2005. №13. P. 531–539. (In Russ.)]
6. Samar K. Bose, Vincent A. Barber, Ericka F. Alves. An improved method for the hydrolysis of hardwood carbohydrates to monomers // *Carbohydrate Polymers*. 2009. Vol. 78. P. 396–401.
7. Borrega M., Nieminen K., Sixta H. Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures // *Bioresource Technology*. 2011 Vol. 102. P. 10724–10732.
8. Kallionen A., Hakola M., Riekkola T. et al. A novel alkaline oxidation pretreatment for spruce, birch and sugar cane bagasse // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 140. P. 414-420.
9. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Кузнецова С.А. и др. Влияние активирующих воздействий на состав, строение и реакционную способность древесины осины // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. №5. С. 559-565. [Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Kuznetsova S.A. at el. Effect of Different Activation Methods on the Composition, Structure and Reactivity of Aspen Wood. *Chemistry for Sustainable Development*. 2012. №5. P. 559–565. (In Russ.)]
10. Westbye P., Köhnke T., Gatenholm P. Fractionation and characterization of xylan rich extracts from birch // *Holzforschung*. 2008. V. 62. P. 31-37.
11. Alonso D. M., Bong J. Q., Dumesic J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // *Green Chemistry*. 2010. V. 12. P. 1493-1513.
12. Wyman, C.E. Biomass ethanol: Technical progress, opportunities, and commercial challenges // *Annu. Rev. Energy Environ*. 1999. V. 24. P. 189.
13. Eta V., Anugwom I., Virtanen P.. Loop vs. batch reactor setups in the fractionation of birch chips using switchable ionic liquids // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 238. P. 242–248.

14. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Гарынцева Н.В., Яценкова О.В. Интегрированная каталитическая переработка древесины осины в жидкие и твердые биотоплива // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. Т. 6 № 3. P. 286-298. [B. N. Kuznetsov, N. V. Chesnokov, N. V. Garyntseva, O. V. Yatsenkova. Integrated Catalytic Processing of Aspen Wood into Liquid and Solid Biofuels. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. Т. 6 № 3. P. 286-298.]
15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 321 с. [Obolenskaya A.B., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose, Moscow, 1991. 321 P. (In Russ.)]
16. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // *J. Chromatogr. B*. 2011. V. 879. P. 1226-1240.
17. Park S., Baker J.O., Himmer M. E. at el. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance // *Biotechnology for fuels*. 2010. V. 3. P. 10-20.
18. Кузнецова С.А., Александрова Н.Б., Кузнецов Б.Н. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. 9. № 5. С. 655-665. [Kuznetsova S.A., Alexandrova N.B., Kuznetsov B.N. Composition and transformation of the main components of autohydrolyzed pine, spruce and aspen // *Chemistry for sustainable development*. 2001. Т. 9. № 5. P. 655-665.(in Russ.)]
19. Girio FM, Fonseca C, Carvalheiro F, Duarte LC, Marques S, Bogel-lukasik R. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review // *Biores Technol*. 2010. Vol. 101. P. 4775–4800.
20. Hult L. E., Iversen T., Sugiyama J. Characterization of the supramolecular structure of cellulose in wood pulp fibres // *Cellulose*. 2003. 10. P. 103-110.
21. Garvey C.J., Parker I.H., Simon G.P. On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres // *Macromol Chem Phys*. 2005. 206. P. 1568-1575.
22. P. Dhepe, R. Sahu. A solid-acid-based process for the conversion of hemicelluloses // *Green Chem*. 2010. 12. P. 2153–2156.