

УДК 661.728.02

DOI: 10.15372/KhUR20160612

Оптимизация процесса гидролиза микрокристаллической целлюлозы концентрированной серной кислотой

О. В. ЯЦЕНКОВА¹, Р. З. ПЕН², А. М. СКРИПНИКОВ¹, Н. Г. БЕРЕГОВЦОВА¹, Б. Н. КУЗНЕЦОВ^{1,3}¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия

E-mail: yatsenkova@icct.ru

²Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, Россия³Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

(Поступила 18.01.16; после доработки 14.06.16)

Аннотация

Изучено влияние условий (температуры, жидкостного модуля, продолжительности) гидролиза микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) 80 % H_2SO_4 на степень конверсии целлюлозы и на выход глюкозы. Основное преимущество использования концентрированной серной кислоты в гидролизе целлюлозы, по сравнению с ее разбавленными растворами, заключается в достижении высокого выхода моносахаров при невысокой температуре и атмосферном давлении при сниженных энергозатратах. Экспериментальными и расчетными методами установлены оптимальные режимные параметры процесса гидролиза МКЦ, при которых достигается максимальный выход глюкозы и минимальное содержание примесей, ингибирующих ферментативный синтез биоэтанола. Для математической обработки данных использован пакет прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment). Анализ выявил существенное влияние на степень конверсии целлюлозы трех главных факторов: X_1 , X_2 и X_3 – температуры гидролиза, продолжительности и жидкостного модуля соответственно, а на выход глюкозы – факторов X_2 и X_3 . Индивидуальный состав и содержание моносахаров в полученных гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа Varian-450 GC. Определение количественного содержания микропримесей фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и левулиновой кислоты в образцах глюкозных гидролизатов проводили методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколонночного хроматографа “Милихром А-02”. У гидролизата, полученного в условиях, близких к оптимальным, выход глюкозы составляет 98.7 мас.%, а содержание ингибиторов ферментативных процессов (фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты) существенно ниже допустимых значений.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, гидролиз, концентрированная серная кислота, глюкоза, выход, оптимизация, ингибиторы ферментации

ВВЕДЕНИЕ

Глюкоза, получаемая кислотным гидролизом целлюлозы, относится к числу наиболее востребованных продуктов, поскольку заменяет интермедиаты, извлекаемые из ископаемых ресурсов, и используется для синтеза

востребованных химических веществ и топлив [1]. Традиционными катализаторами кислотных превращений целлюлозы являются минеральные кислоты H_2SO_4 , HCl. Описанные в современной литературе [2–4] методы гидролиза растительного сырья разбавленными минеральными кислотами при повышенных температурах

не позволяют получать из растительного сырья моносахара с высоким выходом.

Для увеличения выхода целевого продукта – глюкозы – предложено применять концентрированные кислоты [5, 6].

В работе [7] предложена лабораторная схема получения кристаллической глюкозы из целлюлознолигнинового остатка древесины лиственницы. Гидролизаты с содержанием редуцирующих веществ до 64 мас. % получали как из щепы, так и непосредственно из целлюлозы путем гидролиза сырья 65–80 % H_2SO_4 при комнатной температуре и жидкостном модуле, равном 5.

В работе [8] изучен двустадийный гидролиз хлопковой целлюлозы, Avicel и лигноцеллюлозы ивы 72 % раствором H_2SO_4 при жидкостном модуле 11 с последующим 4-кратным разбавлением гидролизата. При этом выход глюкозы составил примерно 90 %.

Основное преимущество использования концентрированной серной кислоты в гидролизе целлюлозы, по сравнению с ее разбавленными растворами, заключается в достижении высокого выхода моносахаров при невысокой температуре и атмосферном давлении при сниженных энергозатратах. Однако широкое применение концентрированной кислоты в гидролизе целлюлозы сдерживается необходимостью ее регенерации для повторного использования.

Разработанные нами [9, 10] экологически чистые методы разделения лигноцеллюлозного сырья на целлюлозу и лигнин, предусматривающие окислительную делигнификацию древесины в системе уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор, позволяют выделить чистую целлюлозу, последующий гидролиз которой дает качественные глюкозные гидролизаты, не загрязненные лигноуглеводными примесями. Как известно, выделенная из растительного сырья целлюлоза состоит из аморфной и кристаллической частей, причем кристаллическая целлюлоза наиболее устойчива к кислотному гидролизу [11].

Цель данной работы – поиск оптимальных условий гидролиза МКЦ 80 % серной кислотой, обеспечивающих полную конверсию целлюлозы и максимальный выход глюкозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных материалов

В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу марки Vivapur®101 со средней степенью полимеризации 350, степенью кристалличности 0.75.

В качестве катализатора гидролиза использовали серную кислоту квалификации “х. ч.” (ГОСТ 4204–77). Растворы готовили с использованием дистиллированной воды согласно ГОСТ 6709–72.

Кислотный гидролиз целлюлозы

Навеску воздушно-сухой целлюлозы массой 2.5 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу из термостойкого стекла вместимостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем приливали 2–3.5 мл раствора 80 мас. % H_2SO_4 , что соответствовало варьированию жидкостного модуля в пределах 0.8–1.4. Для поддержания постоянной температуры колбу помещали в жидкостный термостат. Гидролиз осуществляли при атмосферном давлении, температуре 25–50 °С, в течение 10–60 мин, при постоянном перемешивании. Далее проводили инверсию (дополнительный гидролиз) путем добавления 20 мл дистиллированной воды (до гидромодуля 8) для превращения растворимых олигосахаридов в моносахариды, реакционную смесь перемешивали при атмосферном давлении и температуре 100 °С в течение 1 ч. 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. Имеющийся негидролизированный целлюлозный остаток промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. Конверсию целлюлозы определяли весовым методом с точностью $\pm(2-3)$ %.

Анализ гидролизатов целлюлозы

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хро-

матографическим методом с использованием газового хроматографа Varian-450 GC с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась капиллярная колонка VF-624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура 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 моносахаров 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаров после 55 мин анализа температуру повышали до 250 °С (10 °С/мин) и выдерживали колонку при данной температуре в течение 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин.

Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [12] с образованием триметилсилильных производных. В качестве силилирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта – сорбит. Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаров. Идентификацию пиков проводили, используя ранее установленные для данных условий хроматографирования значения времени удерживания t_R таутомерных форм моносахаров. Рассчитывали отношение площадей каждого характеристического пика моносахарида к площади пика внутреннего стандарта ($S_i/S_{ст}$). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика определяли массу каждого моносахарида в пробе гидролизата.

Количественное содержание микропримесей фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и 4-оксопентановой (левулиновой) кислоты в образцах глюкозных гидролизатов определяли методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколоночного хроматографа “Милхром А-02” (ЗАО “Институт хроматографии “Эконова”, Новосибирск) со спектрофотометрическим сканирующим детектором УФ-диапазона (190–360 нм) [13, 14]. Колонка из нержавеющей стали (2.0×75 мм) упакована силикагелем ProntoSIL-120-5-C18 AQ, с размером зерна 5.0 мкм. Температура колонки (35.0±0.3) °С. Подвижная фаза: ацетонитрил

(НПК “Криохром”, С.-Петербург, сорт 0) – деионизированная вода в соотношении 3 : 97, скорость потока 100 мкл/мин. Дозируемый объем раствора исследуемого вещества 4 мкл. Время регистрации хроматограммы 17 мин. Хроматографические пики фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты в гидролизатах идентифицированы по времени удерживания и спектральным отношениям относительно канала 210 нм.

Предварительно проведена градуировка хроматографа. Гидролизаты непосредственно перед анализом нейтрализовали 20 % карбонатом натрия до pH 4. Представительную пробу гидролизата отбирали в специальную виалу, которую помещали в автодозатор хроматографа и проводили анализ.

Концентрацию фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты в пробе, введенной в хроматограф, рассчитывали автоматически программой сбора и обработки хроматографической информации “Мультихром-СПЕКТР”®; при необходимости полученные результаты корректировали с учетом разведения вводимой пробы.

Стандартами для анализов полученных растворов моносахаров служили глюкоза кристаллическая гидратная (ГОСТ 975–88), D-xylose 142080.1208 (Panreac), D-mannose 373195.1208 (Panreac), D-sorbit (Panreac), фурфурол (ГОСТ 10930–74), 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde, 99 % (Aldrich), Levulinic acid, 99 % (Aldrich).

Математическое моделирование

Для математической обработки использован пакет прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment) [15].

В качестве независимых переменных использовали следующие три фактора (в скобках указаны уровни их варьирования): X_1 – температура гидролиза, °С (25, 50); X_2 – продолжительность гидролиза, мин (10, 20, 30, 40, 60); X_3 – жидкостный модуль (0.8, 1.0, 1.4). Концентрация катализатора гидролиза (80 мас. % H_2SO_4) и режимные параметры процесса инверсии были постоянными во всех экспериментах: 100 °С, 60 мин, жидкостный модуль 8. Результат процесса гидролиза характеризовали двумя выходными параметрами: Y_1 – степень конверсии целлюлозы, %;

ТАБЛИЦА 1

Матрица планирования эксперимента по гидролизу МКЦ 80 % H_2SO_4 при атмосферном давлении

Номер опыта	Температура гидролиза, °C (X_1)	Продолжительность гидролиза, мин (X_2)	Жидкостный модуль (X_3)	Степень конверсии целлюлозы, мас. % (Y_1)	Выход глюкозы*, мас. % (Y_2)
1	50	10	0.8	80.0	64.3
2	50	20	0.8	82.0	67.1
3	50	30	0.8	84.6	76.6
4	50	40	0.8	87.4	78.9
5	50	10	1.0	95.3	60.0
6	50	20	1.0	97.2	73.3
7	50	30	1.0	98.4	80.2
8	50	40	1.0	99.7	85.6
9	50	10	1.4	99.3	78.5
10	50	20	1.4	99.5	90.1
11	50	40	1.4	99.6	92.4
12	25	20	1.0	77.8	45.3
13	25	30	1.0	80.2	75.5
14	25	40	1.0	83.0	75.0
15	25	60	1.0	87.0	81.5
16	25	20	1.4	98.7	87.3
17	25	60	1.4	99.8	98.7

* % от массы загруженной на гидролиз целлюлозы.

Y_2 – выход глюкозы, % от массы подвергнутой гидролизу целлюлозы.

Условия и результаты эксперимента приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В развитие работ по оптимизации процесса гидролиза МКЦ серной кислотой [16] изуче-

но влияние условий гидролиза 80 % H_2SO_4 (жидкостного модуля, продолжительности, температуры) на степень конверсии МКЦ и выход глюкозы.

Проведенные эксперименты показали, что при гидролизе целлюлозы 80 % H_2SO_4 при температуре 50 °C, жидкостном модуле 1.4 и последующей инверсии при 100 °C, в течение 60 мин и жидкостном модуле 8, степень кон-

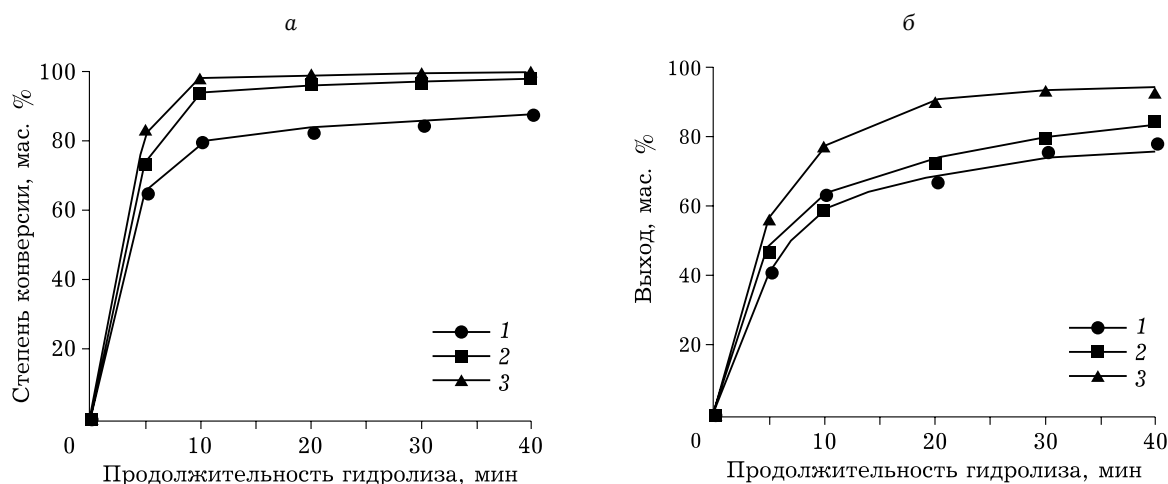


Рис. 1. Влияние величины жидкостного модуля X_3 и продолжительности гидролиза МКЦ 80 % H_2SO_4 на конверсию целлюлозы (а) и выход глюкозы (б) при температуре 50 °C. X_3 : 0.8 (1), 1 (2), 1.4 (3).

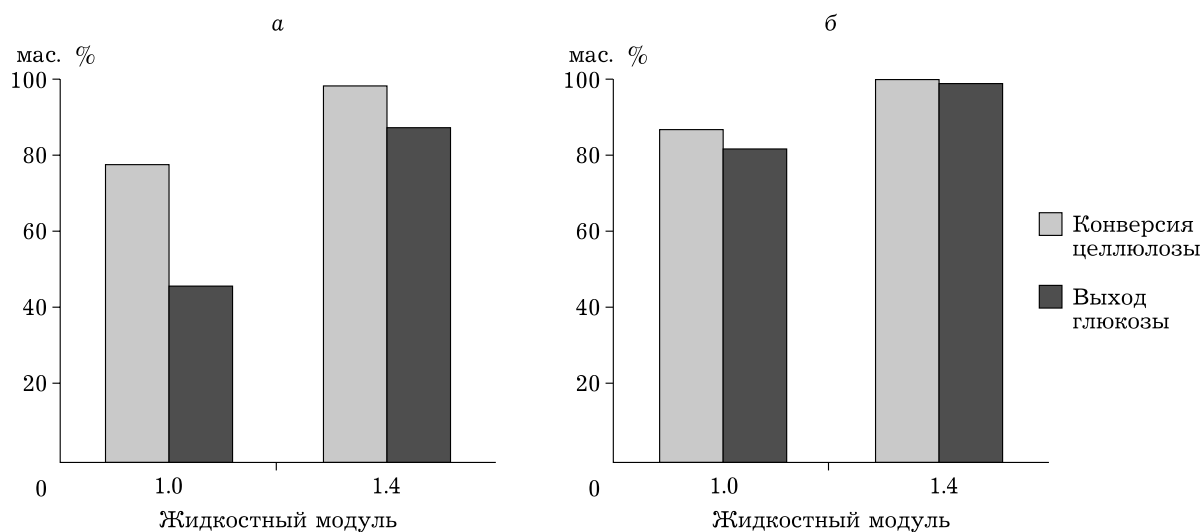


Рис. 2. Влияние величины жидкостного модуля и продолжительности гидролиза МКЦ 80 % H_2SO_4 на конверсию целлюлозы и выход глюкозы при температуре 25 °С. Продолжительность гидролиза, мин: 20 (а), 60 (б).

версии целлюлозы достигла 99.3 мас. % уже за 10 мин (рис. 1, а). В условиях маломодульного гидролиза (жидкостный модуль 0.8) степень конверсии целлюлозы составляет 80–87.4 мас. % в течение 10–40 мин, а выход глюкозы – 64.3–78.9 мас. %. Наблюдаемое снижение степени конверсии МКЦ при уменьшении жидкостного модуля может быть связано с замедлением диффузии H_2SO_4 в целлюлозную матрицу, а также с расходом H_2SO_4 на побочные реакции с продуктами гидролиза целлюлозы.

При температуре 50 °С максимальные выходы глюкозы составили 90.1–92.4 мас. % при жидкостном модуле 1.4 в течение 20–40 мин соответственно (см. рис. 1, б). По-видимому,

при этой температуре протекают реакции дальнейшего превращения глюкозы в 5-ГМФ и левулиновую кислоту, что не позволяет достичь 100 % выхода глюкозы.

Снижение температуры гидролиза до 25 °С при сохранении жидкостного модуля в интервале 1.0–1.4 повышает выход глюкозы до 98.7 мас. %, очевидно, в результате снижения вклада нежелательных реакций ее конверсии в побочные продукты (рис. 2, б).

Подбор оптимальных условий гидролиза предполагал определение значений параметров процесса, обеспечивающих максимальный выход глюкозы. Результаты дисперсионного анализа приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Результаты дисперсионного анализа для Y_1 и Y_2

Источники дисперсии	Степень конверсии целлюлозы, Y_1		Выход глюкозы, Y_2	
	Эффективность F	Уровень значимости P	Эффективность F	Уровень значимости P
X_1	1968.90	0.0000	1.12	0.3198
X_2	334.71	0.0000	17.92	0.0029
X_3	4891.75	0.0000	24.48	0.0011
X_1X_2	5.95	0.0406	5.18	0.0524
X_1X_3	1226.04	0.0000	6.28	0.0366
X_2^2	0.34	0.5757	6.65	0.0327
X_2X_3	198.94	0.0000	2.57	0.1477
X_3^2	1280.27	0.0000	0.58	0.4688
R^2 , %	997		914	

Анализ выявил существенное (статистически значимое с доверительной вероятностью выше 99 %) влияние на степень конверсии целлюлозы всех трех главных факторов – X_1 , X_2 и X_3 , – а также почти всех их функций, за исключением X_2^2 . На это указывают высокие значения дисперсионных отношений F (отношения средних квадратов, связанных с соответствующими источниками дисперсии, к среднему квадрату остатка; их величины принимают в качестве оценок эффективности соответствующих источников дисперсии) и низкие уровни значимости P (меньше критического уровня 0.05). Функция X_1^2 отсутствует, так как температуру варьировали в ходе эксперимента только на двух уровнях (25 и 50 °С).

Зависимость степени конверсии целлюлозы от переменных факторов аппроксимирована уравнением регрессии:

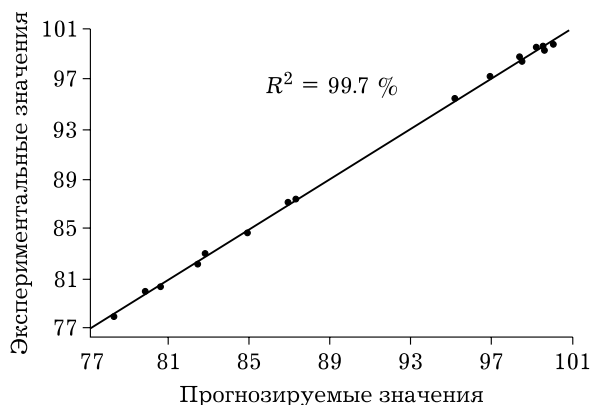


Рис. 3. Отклонения наблюдавшихся в эксперименте значений выходного параметра Y_1 от расчетных значений согласно уравнению (1).

$$Y_1 = -205.2 + 2.57X_1 + 0.766X_2 + 368.5X_3 - 0.00278X_1X_2 - 1.76 X_1X_3 - 0.00047X_2^2 - 0.440 X_2X_3 - 110.4 X_3^2 \quad (1)$$

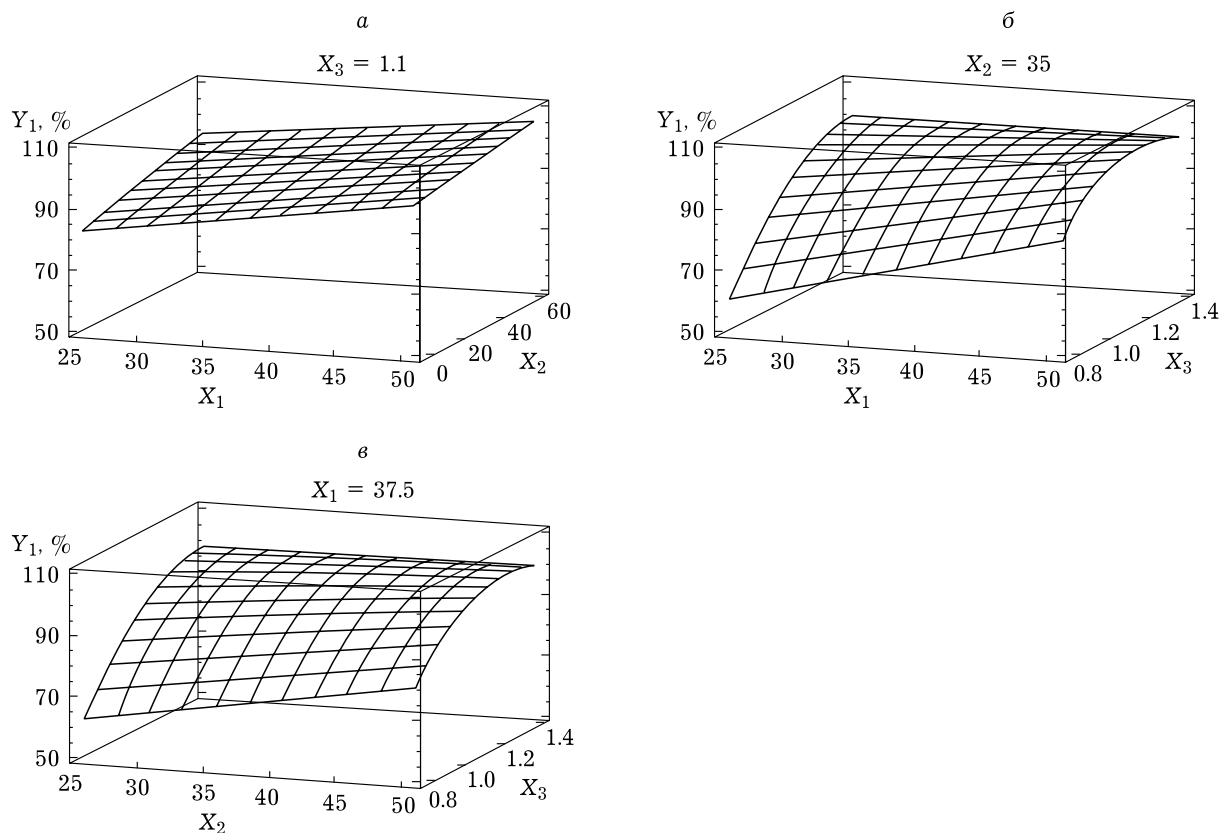


Рис. 4. Поверхности отклика выходного параметра – конверсии целлюлозы Y_1 : а – варьирование температуры (X_1) и продолжительности (X_2 , мин) при жидкостном модуле гидролиза $X_3 = 1.1$; б – варьирование температуры (X_1) и жидкостного модуля (X_3) при продолжительности гидролиза $X_2 = 35$ мин; в – варьирование продолжительности (X_2 , мин) и жидкостного модуля (X_3) при температуре гидролиза $X_1 = 37.5$ °С.

Хорошие прогностические свойства уравнения (1) следуют из высокого (почти 100 %) значения коэффициента детерминации R^2 . На рис. 3 приведены результаты сравнительного анализа значений выходного параметра Y_1 , полученных экспериментально, и прогнозируемых по уравнению. Близость “экспериментальных точек” к прямой указывает на хорошие прогностические свойства уравнения регрессии. Этот результат коррелируется с величиной R^2 и позволяет рассматривать уравнение (1) в качестве адекватной математической модели конверсии целлюлозы Y_1 .

Наглядное представление о влиянии переменных факторов X_1 и X_2 на степень гидролиза целлюлозы дает изображенная на рис. 4, а поверхность отклика, соответствующая уравнению (1). Как и следовало ожидать, увеличение значений обоих факторов (температура гидролиза и продолжительность процесса) приводит к повышению степени гидролиза. Форма поверхности отклика плоская, поскольку эффективность F влияния нелинейного члена уравнения (1) на Y_1 очень низкая.

Поверхности отклика (см. рис. 4, б, в) имеют вид “горки”. Увеличение гидромодуля до 1.2–1.4 при неизменных продолжительности и температуре гидролиза приводит к закономерному повышению степени конверсии целлюлозы.

Наиболее полная (примерно 100 %) конверсия целлюлозы прогнозируется при следующих условиях гидролиза: температура 50 °С, продолжительность 60 мин, жидкостный модуль 1.1–1.2.

Аналогичным образом проанализировано влияние переменных факторов на выход глюкозы Y_2 . Обнаружено существенное влияние двух главных факторов X_2 и X_3 , а также почти всех их функций, за исключением X_2X_3 и X_3^2 . На это указывают высокие значения дисперсионных отношений F и низкие уровни значимости P (<0.05). Вклад дисперсии, вносимой варьированием фактора X_1 в полную дисперсию выходного параметра Y_2 , сравнительно невелик (см. табл. 2). Уровню значимости $P = 0.3198$ соответствует доверительная вероятность $(1-0.3198) \cdot 100 = 68.02 \%$. Функция X_1^2 отсутствует, так как температуру варьировали в ходе эксперимента только на двух уровнях (25 и 50 °С).

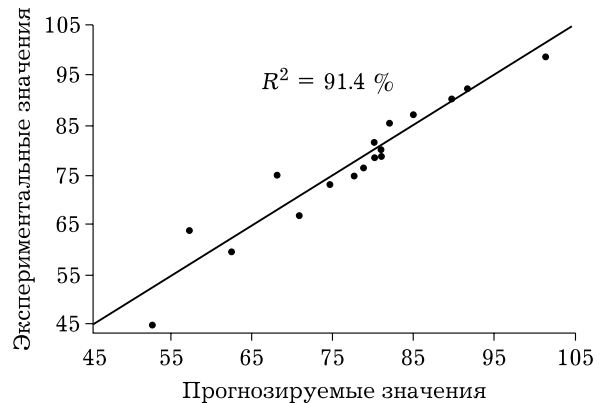


Рис. 5. Отклонения наблюдавшихся в эксперименте значений выходного параметра Y_2 от их расчетных значений согласно уравнению (2).

Зависимость выхода глюкозы от переменных факторов аппроксимирована уравнением регрессии:

$$Y_2 = -128.41 + 3.32X_1 + 4.54X_2 + 60.92X_3 - 0.035X_1X_2 - 1.73X_1X_3 - 0.028X_2^2 - 0.685X_2X_3 + 32.1X_3^2 \quad (2)$$

О хороших прогностических свойствах уравнения (2) свидетельствуют значения коэффициента детерминации R^2 . На рис. 5 приведены данные по выходному параметру Y_2 , полученные экспериментально и рассчитанные по уравнению (2). Близость “экспериментальных точек” к прямой указывает на хорошие прогностические свойства уравнения регрессии. Этот результат коррелируется с величиной $R^2 = 91.4$ и позволяет рассматривать уравнение (2) в качестве адекватной математической модели выхода глюкозы Y_2 .

Оптимизация процесса гидролиза целлюлозы сводится к поиску в пределах изученного факторного пространства условий, обеспечивающих максимальный выход глюкозы. Эта задача квадратичного программирования формулируется в терминах своей предметной области следующим образом:

целевая функция
 $Y_2 \rightarrow \max$;
ограничения области поиска решения в факторном пространстве:
 $20 \leq X_1 \leq 50$; $10 \leq X_2 \leq 60$; $0.8 \leq X_3 \leq 1.4$;
связь Y_2 с X_1 , X_2 и X_3 – уравнение (2).

Решение задачи найдено средствами Statgraphics Centurion [15]: температура гидролиза $X_1 = 25$ °С; продолжительность гидролиза $X_2 = 47$ мин; жидкостный модуль $X_3 = 1.4$;

ТАБЛИЦА 3

Содержание примесей в образцах гидролизатов, полученных гидролизом МКЦ 80 % H₂SO₄

Номер образца*	Условия гидролиза	Содержание, г/л		
		Левулиновая кислота	5-ГМФ	Фурфурол
9	T = 50 °C, τ = 10 мин, X ₃ = 1.4	0.17	0.55	Следы
10	T = 50 °C, τ = 20 мин, X ₃ = 1.4	0.59	0.52	0.07
11	T = 50 °C, τ = 40 мин, X ₃ = 1.4	0.68	0.51	0.04
13	T = 25 °C, τ = 30 мин, X ₃ = 1	Следы	0.58	0.08
17	T = 25 °C, τ = 60 мин, X ₃ = 1.4	Следы	0.50	0.08

*Нумерация образцов см. табл. 1.

прогнозируемый выход глюкозы при этих условиях Y₂ = 100 %. Это решение близко к условиям и результатам опыта № 17 (см. табл. 1).

Ряд гидролизатов из МКЦ исследовали методом ВЭЖХ для количественного определения содержания фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты (табл. 3). Результаты анализа показали, что максимальная концентрация 5-ГМФ в исследованных образцах равна 0.58 г/л, фурфурола 0.08 г/л, левулиновой кислоты 0.68 г/л. Относительно высокую концентрацию левулиновой кислоты в образцах № 10 и 11 можно объяснить ускорением в кислой среде при 50 °C реакций конверсии моносахаров и 5-ГМФ в левулиновую кислоту. Содержание ее снижается с уменьшением продолжительности гидролиза до 10 мин (см. табл. 3, образец № 9). При температуре гидролиза 25 °C левулиновая кислота в гидролизатах находится только в следовых количествах.

Известно, что один из наиболее токсичных компонентов гидролизатов, используемых для ферментативного синтеза биоэтанола, – фурфурол [17]. Установлено, что его допустимая концентрация в гидролизате не должна превышать 0.5 г/л [18]. Допустимые концентрации 5-ГМФ и левулиновой кислоты в гидролизате составляют менее 1.0 [19] и менее 15.0 г/л [20] соответственно. В исследованных образцах гидролизатов максимальное содержание фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты существенно ниже допустимых значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние условий гидролиза микросталлической целлюлозы 80 % серной

кислотой (температуры, жидкостного модуля, продолжительности) на степень конверсии целлюлозы и на выход глюкозы.

Расчетными методами проведена оптимизация процесса гидролиза МКЦ и установлено, что при температуре 25 °C, продолжительности гидролиза 47 мин и жидкостном модуле 1.4 прогнозируемый выход глюкозы составит около 100 %.

У гидролизата, полученного в условиях, близких к оптимальным, выход глюкозы составляет 98.7 мас. %, а содержание ингибиторов ферментативных процессов (фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты) существенно ниже допустимых значений.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Corma A., Iborra S., Vely A. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2411–2502.
- Yang Z., Kang H., Guo Y., Zhuang G., Bai Z., Zhang H., Feng C., Dong Y. // Industrial Crops and Products. 2013. Vol. 46. P. 205–209.
- Zhao X., Zhou Y., Liu D. // Biores. Technology. 2012. Vol. 105. P. 160–168.
- Bujang N., Rodhi M., Musa M., Subari F., Idris N., Makhtar N., Hamid K. // Proc. Eng. 2013. Vol. 68. P. 372–378.
- Shin S.-J., Park J.-M., Cho D.H., Kim Y.H., Cho N.-S. // J. Korean Wood Sci. Technol. 2009. Vol. 37. P. 578–584.
- Iranmahboob J., Nadim F., Monemi S. // Biomass Bioenergy. 2002. Vol. 22, Issue 5. P. 401–404.
- Трофимова Н. Н., Бабкин В. А. // Химия раст. сырья. 2009. № 3. С. 31–37.
- Yoon S.-Y., Han S.-H., Shin S.-J. // Energy. 2014. Vol. 77. P. 19–24.
- Kuznetsov B. N., Kuznetsova S. A., Danilov V. G., Yatsenkova O. V. // React. Kinet. Mech. Cat. 2011. Vol. 104. P. 337–343.

- 10 Судакова И. Г., Гарынцева Н. В., Яценкова О. В., Кузнецов Б. Н. // *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 2013. № 1. С. 76–84.
- 11 Кузнецов Б. Н., Яценкова О. В., Чудина А. И., Скрипников А. М., Козлова С. А., Гарынцева Н. В., Чесноков Н. В. // *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 2014. Т. 7, № 1. С. 122–133.
- 12 Ruiz-Matute A. I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M. L., Martinez-Castro I. // *J. Chromatogr. B.* 2011. Vol. 879. P. 1226–1240.
- 13 Азарова И. Н., Барсегян С. С., Барам Г. И. // *Хроматография на благо России* / Под ред. А. А. Курганова. М: Граница, 2007. С. 653–665.
- 14 Барам Г. И. // *100 лет хроматографии* / Отв. ред. Б. А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 32–45.
- 15 Пен Р. З. *Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion*. Красноярск: СибГТУ, 2014. 293 с.
- 16 Яценкова О. В., Пен Р. З., Чудина А. И., Скрипников А. М., Кузнецов Б. Н. // *Хим. технология*. 2015. № 11. С. 686–693.
- 17 Mills T. Y., Sandoval N. R., Gill R. T. // *Biotechnol. Biofuels.* 2009. Vol. 2. P. 26–36.
- 18 Huang H., Guo X., Li D., Liu M., Wu J., Ren H. // *Biores. Technol.* 2011. Vol. 102. P. 7486–7493.
- 19 Zha Y., Westerhuis J. A., Muilwijk B., Overkamp K. M., Nijmeijer B. M., Coulter L., Smilde A. K. // *BMC Biotechnol.* 2014. Vol. 14. P. 22–38.
- 20 Zha Y., Muilwijk B., Coulter L., Punt P. J. // *J. Bioprocessing & Biotechniques.* 2012. Vol. 2, Issue 1. P. 112–122.

