

УДК 663.1

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТАНОЛА И ЕГО СОПРОДУКТОВ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ (ОБЗОР)

© В.И. Сушкова

Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000, Россия, sushkovaval@mail.ru

Создание экономически эффективной технологии переработки лигноцеллюлозосодержащего сырья в этанол и продукты с высокой добавленной стоимостью – это актуальная тема, широко обсуждаемая в научной литературе. Целью данной статьи является на основании анализа новых известных технологических схем с получением этанола с комплексной переработкой лигноцеллюлозосодержащего сырья в различные продукты, их технологической оценки рекомендовать наиболее оптимальные схемы, обеспечивающие снижение себестоимости биоэтанола. В задачи исследования входит выбор наиболее эффективных решений по получению этанола и сопродуктов из гемицеллюлоз и лигнина на основании анализа новых известных технологических схем и технологий. В данной статье проводится анализ пяти технологических схем получения этанола, одна из которых – производственная по переработке отходов деревообработки и лесозаготовки в этанол, а все остальные рассматриваемые схемы основаны на отходах однолетнего лигноцеллюлозосодержащего растительного сырья. Выделены две группы данных отходов и на основании анализа литературных источников даны две оптимальные технологические схемы по их переработке. Первая технологическая схема – простая экологически чистая с замкнутым циклом водопользования для утилизации однолетних отходов растениеводства для фермерских хозяйств с получением следующих трех продуктов: биокорм для животных, биоорганическое удобрение и биогаз. Вторая – для промышленных предприятий, перерабатывающих однолетнее растительное сырье и имеющих лигноцеллюлозосодержащие отходы, с получением этанола и его сопродуктов: ксилита или ксилоолигосахаридов – пребиотиков.

Ключевые слова: гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин, гидролиз, предобработка, ферментативный гидролиз, ферментация, спиртовое брожение.

Для цитирования: Сушкова В.И. Анализ технологических схем получения этанола и его сопродуктов из лигноцеллюлозосодержащего сырья (обзор) // Химия растительного сырья. 2025. №2. С. 5–27. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215474>.

Введение

Идея использования отходов от переработки растительного сырья в России появилась как альтернатива применения пищевого сырья в технических целях. А за рубежом – как альтернатива нефти и продуктам на ее основе. Они это объясняют образованием парниковых газов при ее переработке, ухудшением состояния атмосферы и отрицательным влиянием на здоровье человека. Я думаю, что не стоит противопоставлять эти два вида сырья. Главная уникальность растительного сырья – это его воспроизводимость и возможность сохранения ископаемых источников сырья для нашего потомства. В данной статье обсуждается переработка следующих видов лигноцеллюлозосодержащего (ЛЦС) сырья в этанол:

- отходы от переработки древесного (лиственное и хвойное) сырья, образующегося в следующих производствах: лесопильном и деревообработки (щепа, опил, дрова), лесозаготовки (пни, сучья, вершинки);
- отходы от переработки растительного сельскохозяйственного и пищевого сырья (ботва, трава, солома зерновых, шелуха, лузга, отходы зерновых, барда спиртовых заводов, шроты, жмыхи, костра, багасса, и т.д.), лигноцеллюлозного однолетнего сырья (ЛЦОС).

Все виды растительного сырья содержат следующие компоненты: гемицеллюлозы (ГЦ), целлюлозу (Ц), лигнин (Л), экстрактивные (ЭВ) и зольные вещества (ЗВ). Первые три компонента являются основными и использование растительного сырья рассмотрим в зависимости от их содержания в биомассе.

Хвойную древесину и костру льна относят к целлюлозосодержащему (ЦС) сырью (мас.%, легкогидролизующие полисахариды (ЛГПС) 14.9–19.0; трудногидролизующие полисахариды (ТГПС) – 34.4–48.0; лигнин – 23.9–32.8) [1–3].

Лиственную древесину и сельскохозяйственные отходы растительного происхождения относят к пентозансодержащему сырью (ПСС) (мас.%, легкогидролизующие полисахариды – 18–39; трудногидролизующие полисахариды – 27–48.6; лигнин – 5.0–31.1) [1–3].

В СССР отходы от переработки растительного сырья перерабатывали по комплексной технологии, т.е. с получением следующих продуктов: этанола, кормовых дрожжей, фурфурола, ФС (фурфуриловый спирт), ТГФС (тетрогидрофурфуриловый спирт) из всех основных компонентов сырья. Лигнин использовали в качестве биотоплива – сжигали, а также получали лигностимулирующие удобрения, активированный уголь. В России для стабильной работы биохимических (гидролизных) предприятий, перерабатывающих древесные отходы, обязательным является комплексная переработка сырья с полной утилизацией жидких и твердых отходов. За рубежом такую переработку называют концепцией биоочистки, которая основана также на исчерпывающем использовании сырья. Основным продуктом биоочистительных заводов, перерабатывающих лиственную древесину и отходы лигноцеллюлозосодержащего однолетнего сырья (ЛЦОС) сельского хозяйства, является биоэтанол как биотопливо.

Целью данной статьи является на основании анализа новых известных технологических схем с получением этанола с комплексной переработкой ЛЦС сырья в различные продукты, их технологической оценки рекомендовать наиболее оптимальные схемы, обеспечивающие снижение себестоимости биоэтанола.

В задачи исследования входит выбор наиболее эффективных решений по получению этанола и сопродуктов из гемицеллюлоз и лигнина на основании анализа новых известных технологических схем и технологий.

Критериями оценки технологического уровня являются следующие стадии разработки технологии (ГОСТ 15.301-2016, ГОСТ 15.101-1021): научно-исследовательская (НИР); опытно-конструкторская (ОКР), пилотная, опытно-промышленная и промышленная. Критериями оценки эффективности технологических схем можно считать следующие параметры: выхода продуктов по стадиям, количество технологических стадий, количество процессов разделения фаз, технико-экономическая оценка.

При реализации технологических схем по получению этанола используют различные технологии в зависимости от вида сырья. Выход продуктов биотехнологии из ЛЦС сырья главным образом зависит от предподготовки его к биоконверсии. Анализ режимов гидролиза древесного сырья [3–5] и отходов от переработки ЛЦОС [6, 7] автором был выполнен ранее. Наиболее известными в промышленном производстве этанола в России и за рубежом являются следующие режимы гидролиза растительной биомассы: сернокислотный перколяционный, с паровым взрывом (ПВ) с/без кислот, кислотный с дефибрационным способом размола, автогидролиза (измельченное сырье обрабатывают паром высокого давления), гидротермические обработки (ГТО) (жидкая горячая вода, горячая сжатая вода). Экстракцию ГЦ из растительного сырья проводят с использованием гидроксидов, кислот, пероксидов или одним из гидротермических способов. Делигнификацию биомассы растительного сырья осуществляют гидроксидами, пероксидами и органическими растворителями. Для выделения ГЦ и Л с 2000 г. прорабатывается проблема использования ионной жидкости (ILS) и глубоких эвтектических растворителей (DESs). Эти свойства ГЦ и Л различной растворимости в органических растворителях и кислотах используют для их разделения.

Как известно, основные проблемы при переработке растительного сырья в этанол заключаются в высоких теплоэнергетических затратах в процессе гидролиза сырья с разбавленной кислотой и высоким содержанием в гидролизате ингибиторов роста микроорганизмов, снижающих выход продукции биотехнологии и экономическую эффективность производства этанола. При ферментативном гидролизе предобработанного ЛЦОС основная проблема заключается в необходимости проведения дополнительных технологических стадий разделения жидкой и твердой фракций. В связи с этим упорно ведутся исследования по ФГ полисахаридов и спиртового брожения моносахаридов по различным схемам выделения основных компонентов сырья ГЦ, Ц и Л.

Анализ технологических схем получения этанола и его сопродуктов

Все технологические схемы производства этанола из различных видов ЛЦС сырья различаются последовательностью переработки этих компонентов ГЦ, Ц, Л и видом продуктов из ГЦ:

- 1) гидролиз исходного сырья с получением гидролизата, содержащего пентозы и гексозы [1–3, 8–24];

2) гидролиз исходного сырья с последующим разделением потоков пентозного и гексозного гидролизатов с получением ксилита или фурфурола из пентозного гидролизата [1, 2, 25–37];

3) выделение ГЦ одним из методов гидролиза с последующим ФГ их с получением ксилоолигосахаридов или ксилита, кормовых добавок и др. из пентозного гидролизата, ФГ целлолигина отдельно (SHF) или совместно (SSF) со спиртовым брожением только гексоз или совместно с брожением гексоз и пентоз (SSCF) [38–54];

4) делигнификация и удаление ксилана из биомассы одновременно или последовательно растворением водными растворами растворителей и ФГ Ц в этанол [55–70];

5) растворение всей биомассы сырья и осаждение ГЦ и Ц в присутствии этанола с последующим их отделением, лигнин в виде суспензии [71–74] или совместная биоконверсия ГЦ и Ц; и другие.

Множество технологических схем переработки ЛЦОС с использованием ФГ полисахаридов свидетельствует о том, что отсутствует оптимальная схема, определяющая экономику и экологию производства биоэтанола. Главное определить технологической схемой с минимальным количеством стадий и используемым оборудованием, обеспечивающим эту задачу. Все дальнейшие научные исследования в пределах данной технологической схемы будут направлены на интенсификацию процессов предобработки ЛЦС сырья, ФГ и ферментации.

1. Гидролиз исходного сырья с получением гидролизата, содержащего как пентозы, так и гексозы [1, 3, 8–23]

При переработке отходов древесного сырья в промышленных условиях перколяционный гидролиз ГЦ и Ц проводят с 0.5% водным раствором H_2SO_4 и получением гидролизата (выход редуцирующих веществ (РВ) – моносахаридов 41–42% от абсолютно сухого сырья (а.с.с.), гидромодуль 14) [8]. При ферментации спиртовых дрожжей (штамм *Schizosaccharomyces sp.* ОН-С-1-94, выход 100% этанола составляет 150–180 л/т или 118.35–142.02 кг/т а.с.с.) на гексозных моносахаридах практический выход составляет 56–59 л со 100 кг сбраживаемых РВ или 0.442–0.466 г/г (теоретический выход 51.14 кг это 64.794 л со 100 кг сбраживаемых гексоз) т.е. 86.4–91.1% от теоретического [1]. Выделяют этанол путем дистилляции и ректификации. На послеспиртовой барде, содержащей пентозные моносахариды и органические кислоты, проводят ферментацию симбиотического комплекса дрожжей с получением товарных кормовых дрожжей. Жидкие отходы производства используют в составе варочной смеси в процессе гидролиза. Сточные воды и отработанную культуральную жидкость подают на очистные сооружения [1–3]. Промышленная технологическая схема производства биоэтанола и его сопродуктов показана на рисунке 1.

Основные положительные стороны данной схемы заключаются в том, что использованы:

- жидкие (в том числе ОКЖ) и твердые отходы;
- оптимальная последовательность переработки всех компонентов сырья;
- все основные компоненты сырья для получения продукции;
- простые способы детоксикации гидролизата и нейтрализованного гидролизата как от летучих примесей – фурфурола, органических кислот и др. (испарения за счет перепада давлений и вакуумохлаждения), так и не летучих примесей – лигногуминовых веществ (нейтрализации известковым молоком, аэрации, отстаивания);
- процесс сжигания лигнина, как источника теплоэнергоресурсов; после процесса гидролиза лигнин находится в твердом состоянии;
- все твердые отходы для получения биоорганического удобрения.

Основные недостатки данной технологической схемы:

- получение разбавленных гидролизатов и наличие сточных вод, в том числе отработанной культуральной жидкости;
- высокая концентрация ингибиторов роста микроорганизмов из-за низкой концентрации ТГПС в лигнине (концентрация 10%), что является основной причиной низкого выхода биопродуктов.

С целью устранения данных недостатков проводятся исследования по переработке ЛЦОС с использованием непрерывных более мягких следующих процессов гидролиза: с разбавленными водными растворами минеральных и органических кислот (концентрация до 5%, 120–210 °С, время от секунд до минут), автогидролиза (150–230 °С, 50 бар, время от мин до часов). Исследуют более концентрированные суспензии от 6 до 30% твердого вещества с ФГ полисахаридов и ферментацией культуры *S. cerevisiae* на гексозных

гидролизатах и генномодифицированных штаммов на смеси пентоз и гексоз, совмещение процессов ФГ и ферментации.

При ФГ ЛЦОС используют следующие ФП: «Целлюлюкс-А», (целлюлоза, β -глюканаза, ксиланаза; ООО ПО «Сиббиофарм», Россия), «Брюзайм BGX» (целлюлаза, ксиланаза, β -глюканаза; Polfa Tarchomin Pharmaceutical Works S.A., Польша), «Ультрафло Коре» (Novozymes A/S, Дания) [10]. Проведены сравнительные исследования следующих промышленных целлюлазных ФП (целлюбиогидролазы, эндоглюканызы, β -глюкозидаза гомологичная, β -глюкозидаза гетерологичная (*Aspergillus* sp.), ксиланазы): серии Cellic CTec(1-3), серии Accellerase (1000, DUET, TRIO), серии CI – (1-4). Установлено, что высокой гидролитической активностью обладают следующие ФП с целлюлазной и ксиланазной активностями: Cellic CTec 3 (Novozymes Corp, Дания) и Accellerase TR10 (Genencor a Danisco Division, США) [9–11]. Отмечен высокий уровень ксиланазной активности Accellerase TR10 [11].

При ФГ шелухи овса (последовательная предобработка 1 и 4% HNO_3) был оптимизирован состав композиции ФП, оптимальным является соотношение «Целлюлюкс-А» и «Ультрафло Коре», равное 1/4 : 3/4. При опытно-промышленных испытаниях (концентрация сухих веществ питательного субстрата 60–150 г/дм³) выход глюкозы от массы целлюлозы в субстрате при концентрации комплекса ФП 73 мг/г субстрата составил 78.7%, при концентрации ФП 219 мг/г субстрата – 91.5% [9].

Авторами [12] исследована технологическая схема при переработке пшеничной соломы с паровой предобработкой, с водным раствором 1.0%-ной уксусной кислотой с последующим совместными ФГ (ФП Cellic Ctec 10FPV/г массы, 96–192 ч) и ферментацией модифицированного штамма *Saccharomyces cerevisiae* (SSF). Максимальная концентрация этанола составила 15.9 и 67.3 г/л на 100 г сухой пшеничной соломы при концентрации сухого остатка в суспензии 10 и 20% соответственно. Выход этанола был 83–86% от теоретического при сбраживании гексоз. Лигнин выделяли после спиртового брожения путем фильтрования. Жидкие отходы рекомендовали утилизировать в процессе «метанового» брожения. Техничко-экономический анализ схемы с получением этанола и биогаза показал, что биоконверсия глюкозы в этанол и ксилозы в биогаз нерентабельна. Рентабельным будет производство биотоплива в случае совместного сбраживания гексоз и пентоз и повышения качества биогаза до качества автомобильного топлива [12].

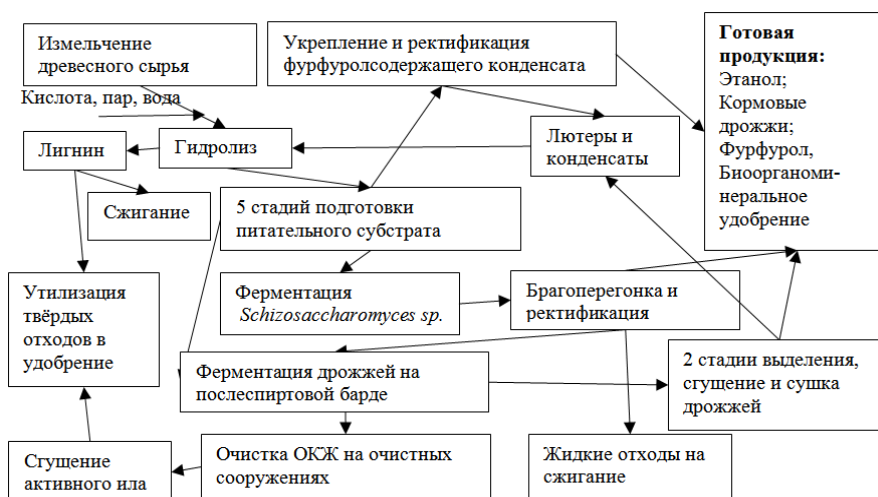


Рис. 1. Промышленная технологическая схема переработки отходов древесной биомассы в этанол, кормовые дрожжи и другие продукты [3]

Положительные стороны схемы: использована концентрированная суспензия – 20%; наиболее всего подходит для переработки сельскохозяйственных отходов вблизи ферм; соответствует целевому назначению получения биотоплива (этанола и биогаза); наличие одной стадии разделения фаз. Отрицательные моменты технологии: проведение процесса спиртового брожения в присутствии высокой концентрации твердых веществ – лигнина. В зависимости от вида ЛЦОС содержание лигнина в нем составляет 15–30% и какой бы ни был процесс разделения фаз это будет узким местом производства, будет сдерживать его развитие.

Чтобы повысить выход спирта, осуществляют совместную биоконверсию гексоз и пентоз с различными модифицированными микроорганизмами или их смесями. Выход этанола с различными культурами составляет 0.37–0.49 г/г от сброженных РВ [13] или от теоретического выхода 72.5–96.1%. Для обеспечения

полноты сбраживания не только гексоз, но и пентоз используют смесь культур, одна из которых лучше сбраживает ксилозу. К таким культурам относят *Pichia stipites*, *Candida shehatae* и *Pachysolen tannophilus*, *Scheffersomyces stipites* и др., которые используют совместно с *S. cerevisie* [13, 14]. Примеры процессов получения этанола с различными методами предобработки и с разными культурами при совместном ФГ и спиртовом брожении гексоз и пентоз (SSCF) приведены в таблице 1.

По данным таблицы 1 видно, что в работах, где используют дополнительные способы интенсификации процесса предобработки (микроволновая, более высокая концентрация кислоты, щелочная делигнификация, паровой взрыв) и ферментации смеси культур, выход этанола выше 0.45–0.47 г/г, 235 л/т.

Ввиду дефицита топливных ресурсов за рубежом активно развивается производство биоэтанола на основе ЛЦОС (жмых и солома сахарного тростника, пшеничная солома, рисовая солома, багасса, жом свекловичный, мискантус, и др.). На опытно-промышленный и промышленный уровень производства этанола вышли многие компании с использованием кислотного метода предобработки с паровым взрывом (Proekt Liberty, этанола 75 млн л/год; завод Hygoton, Abengoa Bioenergy, этанол 94 млн л/год), с безкислотным паровым взрывом (завод Biochemtex, г. Crescentino, этанол 75 млн. л/год; завод Bioflex, GranBIO, Бразилия, этанол 82 млн. л/год; завод Clariant, ФРГ, технология sunligid, этанол 1.3 млн. л/год), и технологий последовательного ФГ для снижения вязкости и затем совместного ФГ и спиртового брожения (SSCF) на отдельных заводах или только SSCF [15]. Можно отметить положительные стороны проектов Abengoa: совместное проведение процессов ФГ и спиртового брожения пентоз и гексоз позволило увеличить выход этанола на 40% [16].

Основные недостатки схемы: проведение процесса спиртового брожения в присутствии высокой концентрации твердых веществ – лигнина, что нарушает стабильность работы предприятия из-за частой чистки биореакторов, частая стерилизация их ведет к перерасходу теплоэнергоресурсов. Аналогичный недостаток в технологии компании DuPont Danisco Cellulosic Ethanol (DDCE) LLC. Схема представлена в работе уфимских ученых [25]. Многие страны в мире включены в работу по созданию производства биоэтанола на основе ЛЦОС [<https://www.hisour.com/ru/cellulosic-ethanol-commercialization-41136/> Коммерциализация целлюлозного этанола].

Целлюлозный этанол, полученный путем совместного ФГ и спиртового брожения, все еще неконкурентоспособен на рынке этанола в сравнении с этанолом из других видов сырья (зернового и нефтяного). Поэтому взят курс в исследованиях конверсии ЛЦОС в этанол на разработку технологии получения сопродуктов с высокой добавленной стоимостью из ГЦ и Л, т.е. на разделение потоков пентозного и гексозного гидролизатов.

Таблица 1. Выход этанола при совместном ФГ и спиртовом брожении гексоз и пентоз (SSCF)

Вид сырья	Гидролиз	Технология биоконверсии	Выход этанола		Источник
			л/т сырья	г/г сбро- женных РВ	
Промышленный метод сбраживание гексоз					
Древесина	разб. H ₂ SO ₄	<i>Schizosaccharomyces sp.</i>	150–180	0.442–0.466	[1–3]
Лабораторные и опытно-промышленные данные по биоконверсии пентозансодержащего сырья (SSCF)					
Corn stover	разб. H ₂ SO ₄	Два штамма <i>S. cerevisie</i>	–	0.41	[13, 17]
Солома риса	микроволновая об- работка/щелочь	<i>Pichia stipites</i> NC1M3498	–	0.47	[13, 18]
Солома проса	1% p-p H ₂ SO ₄ (t=160 °C, τ=15 мин), тв.фр.18–20%	ФГ:70% Ctec, 15% Hlec2, 15% Mul- tifect, t=50 °C, τ=6–8 ч; <i>Schefferso- myces stipites</i> NRRLY-7124	–	0.41	[19]
Сахарный сироп ба- гассы	10% p-p H ₂ SO ₄	<i>Escherichia coli</i> LWU19a и <i>S. cere- visie</i>	–	0.45	[13, 20]
Крупа куку- рузы	Щелочным методом, тв. фр. 5%	<i>Scheffersomyces stipites</i> NRRLY- 7124 и <i>S. cerevisie</i>	–	0.47	[13, 21]
Шелуха овса	4% HNO ₃ (t=90– 96 °C, τ=3–14ч), тв.фр. 60 г/л	Целлюлокс-А, Ультрафло Коре: <i>S. cerevisie</i> Y-1693, Y-3137, Y-3136, выход РВ 79.7% от массы суб- страта	202	–	[22]
Стебли куку- рузы, трост- ник	Кислотный паровой взрыв	ФГ и осахаривание совместно с ферментацией C ₅ и C ₆	235 ^a	–	[15, 23, 24]

^a пересчитанный выход из расчета 94 млн.л в год (365 дней) и 1100 т сухой биомассы в день [24]

2. Гидролиз исходного сырья с разделением потоков пентозного и гексозного гидролизатов [26–38]

В результате кислотного гидролиза пентозансодержащего сырья известными методами (например, кислотным: 125–130 °С, концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4=0.75\%$, гидромодуль 4, 3 ч) осуществляют отдельный отбор пентозного и гексозного гидролизатов. Пентозные гидролизаты с преимущественным содержанием пентоз используют для получения фурфурола, ксилита, кормовых и др. продуктов. Гексозные гидролизаты, содержащие в основном гексозы – для получения этанола. В СССР часть схемы по получению ксилита, утилизации жидких и твердых отходов была аналогична описанному в предыдущем пункте 1 (рис. 1) и дополнительно включала процессы очистки пентозного гидролизата, гидрирования ксилозы, очистки раствора ксилита, его упаривание и кристаллизацию. Использование дополнительных технологических стадий очистки влечет за собой увеличение затрат и образование жидких и твердых отходов. И по этой причине в настоящее время эта технология получения ксилита пока в России не используется. Для получения ксилита в схему очистки пентозного гидролизата предлагают дополнительно включать следующие технологические стадии: очистки гидролизата активированным углем и полиэлектролитом или катионным ПАВ [26, 27], гидрирование ксилозы и очистка гидрированного гидролизата активированным углем и ионообменными смолами в две ступени, вакуум-упаривание ксилитного раствора, выделение кристаллов. Испытан в опытно-промышленных условиях высокоэффективный метод выделения ксилита, включающий предварительную его кристаллизацию из пересыщенных водных растворов и последующую кристаллизацию ксилита в среде гидрофильного органического растворителя этанол – вода [26]. В России продолжаются работы по совершенствованию технологии ксилита. Проведены опыты по очистке нейтрализованного и осветленного пентозного гидролизата березовой древесины с использованием мембранного процесса. Авторы рекомендуют для очистки пентозного гидролизата использовать капиллярные или трубчатые мембраны. Для очистки полупродуктов ксилитного производства (упаренные растворы ксилозы и ксилита) – капиллярные или фибриллярные. Мембранная очистка позволяет снизить цветность гидролизата почти в два раза и расход активированного угля до 80%. При этом снизится себестоимость высококачественного ксилита [27]. Для выделения и фракционирования ксилоолигомеров с различной молекулярной массой применяют колоночную хроматографию и различные виды мембранного разделения [28–31].

Известен проект Ленинградской области (руководитель проекта Шаповалов О.И.), где предлагают гидролиз пентозансодержащей биомассы в экструзионном реакторе с паровым взрывом и с последующим ФГ ГЦ до ксилозы. Гидрирование ксилозы с получением ксилита и очистка его хроматографически [32]. Проект предназначен для Ленинградской области, предусматривает безотходную переработку древесины лиственных пород (береза, осина) в следующие продукты (т/год): высококачественного ксилита продовольственного и фармацевтического назначения (10000), биоэтанола (7000000), кормового микробиологического белка (14000), полифепана (7000, энтеросорбент), активированного древесного угля (42000) и целого ряда ценных фармацевтических продуктов [32]. Технологии каждого вида этой продукции были использованы в промышленном производстве России. Положительные стороны технологии: непрерывный гидролиз в одночервячном экструдере, новый и эффективный для технологии получения ксилита способ очистки – хроматографический, позволяющий получать различные продукты при их разделении.

Помимо химического метода получения ксилита путем каталитического гидрирования ксилозы разрабатывают биологические методы: ферментации микроорганизмов и использование ферментов. Основные преимущества биологических методов в сравнении с химическими: энергосберегающие, более экологичные, проще в исполнении и эксплуатации.

Для получения ксилита из ксилозы используют различные культуры микроорганизмов, выделяющих ферменты в культуральную жидкость (ксилозоредуктазу и ксилитолдегидрогеназу), или ФП. Максимальная продуктивность и выход ксилита были получены со следующими штаммами дрожжей: *Candida tropicalis* JA2 (109.5 г/л; 0.86 г/г; 2.81 г/лч), *C. tropicalis* URMGBX 12a (0.92 г/г; 0.82 г/лч), *C. tropicalis* (0.85 г/г; 12.0 г/лч), *C. tropicalis* (0.82 г/г; 4.94 г/лч), *C. guilliermondii* (0.59 г/г; 0.81 г/лч) [33–35]. При кислотной обработке соломы семян рапса и ферментации *Debaryomyces hansenii* получен выход ксилита 27.5 г/л, 0.78 г/г, 1.15 г/лч; в результате автогидролиза кукурузных початков и ферментации *Saccharomyces cerevisiae* PE-2 – 148.5 г/л, 0.95 г/г, 1.16 г/лч [35]. Данные культуры дрожжей считаются наиболее перспективными. Для повышения выхода ксилита из ксилозы ведутся исследования по созданию новых штаммов дрожжей, получаемых методом геномной инженерии.

Кроме данного направления по совершенствованию технологии получения ксилита из ЛЦОС, направленное на упрощение технологии и повышение экономичности процессов, разрабатывают химические методы гидролиза для снижения содержания примесей в гидролизате и процессы очистки и концентрирования растворов ксилита.

В Китае проведены сравнительные исследования трех схем получения ксилозы: (1) сернокислотный с последующей детоксификацией; (2) предварительная обработка известью и гидролиз ксиланазой; (3) биобработка *Phanerochaete chrysosporium* и гидролиз ксиланазой. Получены более высокие результаты в первом случае: выход ксилозы 78.47%, содержание целлюлозы в твердом остатке 96.81% [36].

Китай совершенствовал технологию получения ксилита и в настоящее время успешно торгует этим продуктом на мировом рынке. Фирма SQ Healtang выпускает три основных продукта: D-ксилоза, L-арабиноза и ксилит из кукурузных початков и соломы. Объемы производства ксилита составляют 15000 т в год. Основными производителями ксилита на мировом рынке являются Danisco DuPont (Дания, Финляндия), Futaste (CN), Cargill (США) и Mitsubishi Corporation (JP).

В Белорусском государственном технологическом университете предлагают из пентозного гидролизата, обрабатывая его электромагнитным полем с частотой 2400 МГц, получать фурфурол. При использовании СВЧ-обработки (концентрация серной кислоты 0.5%, время 40 сек) выход фурфурола при дегидратации пентоз достигает 82% от теоретического [37]. Целлолигнин предлагают использовать для получения кормовой белковой добавки методом твердофазной ферментации. Положительные стороны способа: безреагентный, теплоэнергосберегающий, отсутствие дополнительной стадии фильтрования. Обширный обзор по получению способов фурфурола представлен автором данной статьи ранее [38].

3. Выделение ГЦ одним из методов гидролиза с получением ксилоолигосахаридов или пентозного гидролизата [39–55]

Из гемицеллюлозной фракции пентозансодержащего сырья можно получать вещества с высокой добавленной стоимостью, которые могут быть использованы в различных видах промышленности, таких как пищевая (пленки и покрытия, ксилоолигосахариды, ксилит), биоэнергетика (биоэтанол) и химикаты (фурфурол), в сельском хозяйстве (корма). За рубежом из ГЦ получают ксилоолигосахариды (КОС) – пребиотик. КОС включают в состав лечебных препаратов, так как они обладают антиоксидантной, противовоспалительной, иммуномодулирующей, антиканцерогенной, противоаллергической и др. активностями.

Для выделения ГЦ из ЛЦОС используют следующие способы предобработки: гидротермическая, автогидролиза, паровой взрыв с/без кислоты (ПВ), ФГ. В зависимости от химической предварительной обработки и типа сырья гидролизаты на основе ГЦ могут иметь различный химический состав. В процессе гидролиза ГЦ с разбавленными кислотами и жестким температурным режимом основными биопродуктами будут пентозы. При мягком температурном режиме гидролизат будет содержать декстрины, олигомеры или пентозы и олигомеры.

Раздел 3 состоит из двух частей: (1) эффективность методов выделения ГЦ; (2) технологические схемы получения этанола и сопродуктов из ГЦ.

Эффективность методов выделения ГЦ. Гидротермическая обработка (ГТО) как основной метод выделения и деструкции ГЦ достаточно исследована в интервале температур 100–230 °С в течение от 4 мин до 2.5 ч. [6]. При ГТО различных видов ЛЦОР при 160–200 °С, 40–10 мин степень конверсии ГЦ составляет от 29.8–75% и при последующем ФГ обеспечивает степень конверсии Ц 79.8–90.6% [6].

Была исследована эффективность выделения ГЦ методом автогидролиза биомассы эвкалипта (145–190 °С, 0.5–7.5 ч, при соотношении жидкости и твердого вещества 6–10 г/кг). Установлено, что наибольшая доля ксилана, выделенного в виде растворимых сахаридов (включая ксилозу и ксилоолигомеры), изменялась от 71.5 до 80.1% от исходного ксилана. Целлюлоза в процессе обработки изменений не претерпела. Количество лигнина в остатке изменялось от 96.7% (при минимальном соотношении жидкой/твердой фаз) до 90.7% (при самой высокой из исследованных температур) от исходного его содержания в биомассе [39].

После обработки соломы пшеницы методом автогидролиза в промышленных условиях Inbicon (Дания) эффективность выделения ГЦ подтверждает следующий состав целлолигнина (% мас.): глюкан 56.4±0.7, ксилан 6.5±0.5, лигнин 29.6±0.5 зола 2.9±0.2 сумма компонентов 95 [40].

При паровом сернокислотном гидролизе стержней початков кукурузы (2.5% H₂SO₄, 140 °С, 20 мин), при гидролизе ГЦ и выходе РВ=40.2% выход целлолигнина составил 63% с содержанием 41%

ТГПС и остальное лигнин [6, 41]. Эффективность выделения ГЦ при кислотной обработке измельченной соломы пшеницы (оптимальные условия, обеспечивающие максимальное содержание глюкана и лигнина и минимальное содержание ксилана в остатке: размер частиц 20 мм; ГМ=1 : 20, 160 °С, 1% H₂SO₄, продолжительность нагрева 2 ч, продолжительность выдержки 10 мин) подтверждает следующий состав целлюлогина (% мас.): глюкан- 46, ксилан – 1, лигнин – 38, зола – 2, другие сахара – 5, мас. баланс – 91 [42].

Авторы [43] провели сравнительный анализ следующих методов предобработки различных типов ЛЦОС (подорожник, мискантус, тростник и багасса): автогидролиза, сернокислотного и ферментативного гидролиз. Установлено, что эффективность гидролиза с разбавленной кислотой (0.1% H₂SO₄) выше в отличие от автогидролиза при той же температуре обработки 145 °С в течение 1 ч, а также ФГ. Общее количество олигомеров было выше, чем общее количество мономеров. Выход КОС с 4 видами ЛЦОР составил от 65.0 до 92.3% от ксилана. При автогидролизе при более высокой температуре (179 °С, 23 мин) степень конверсии ГЦ составила 41.2–61.2%. При ФГ (*Endoxylanasa A. oryzae*, 50 °С, 6 и 12 ч) самый высокий выход КОС получен при обработке кукурузных початков (86.7 и 80.4% от ксилана).

При кислотном паровом взрыве стеблей кукурузы (2% H₂SO₄, 160 °С, 5 мин) степень конверсии ГЦ составила 93% и с последующим ФГ степень конверсии Ц составила 95% [6, 44, 45]. В зависимости от типа ЛЦОС при без кислотном ПВ (200–220 °С, 3–10 мин) эффективность деструкции ГЦ (46%) и степень конверсии целлюлозы при ФГ (80–91.7%) ниже [6, 46].

ГЦ гидролизуются в растворах органических кислот. После предварительного гидролиза кукурузного початка (биомасса 20%) в растворе уксусной кислоты с последующим ФГ (целлюлаза 20FPU/ г целлюлозы) был получен максимальный выход КОС 45.86% от ксилана в исходной биомассе. Анализ баланса показал, что из 1000 г сырого кукурузного початка получено 139.8 г КОС; 328.1 г глюкозы; 25.1 г целлобиозы и 147.8 г ксилозы. Выход КОС составил 13.98% от веса исходной сырой биомассы. Конверсия целлюлозы в процессе ФГ была 91% [47]. Известны работы по использованию муравьиной кислоты, смеси уксусной и муравьиной кислот и др. для предобработки ЛЦС сырья.

Ведутся исследования по ФГ ГЦ с ферментами [35]. В зависимости от предобработки ЛЦОС и ксиланаз, полученных с помощью различных культур бактерий, выхода КОС составили от 107.04 мг/г до 840 мг/г ксилана. Максимальные значения выхода КОС получены в следующих случаях (мг/г ксилана): (1) в результате измельчения соломы риса (d<2mm) и ФГ ксилана ксиланазой *Acinetobacter pittii* MASK 25 (MTCC 25132) выход КОС (X2-X6) составил 841; (2) при измельчении шелухи риса и ФГ ксилана ксиланазой *Aspergillus nidulans* ХунС (A773) выход КОС (X3-X6) – 690; при предобработке жмыха сахарного тростника водным раствором аммиака и ФГ на основе ксиланазы *Bacillus subtilis* KCX006 выход КОС (X2-X4) – 670.

Технологические схемы получения этанола и сопродуктов из ГЦ. Известна схема с выделением ГЦ (60% мас. от сырья) путем вымачивания биомассы ЛЦОС в присутствии органических кислот, образующихся в процессе обработки, с последующей непрерывной гидротермической обработкой биомассы (кукурузные стебли, рубленые целные растения и жом; 170–200 °С, 10–20% мас. твердой фракции) и отделением жидкой фракции, содержащей ксилоолигосахариды (КОС), отжимом. Жидкую фракцию после отжима, содержащую ксилоолигосахариды, в смеси с послеспиртовой бардой используют на корм животным. После ФГ целлюлозы лигнин отделяют, сушат и используют в качестве топлива. Ферментацию спиртовых дрожжей проводят на осветленном ферментативном гидролизате. Выход этанола 15% от влажного сырья, или 17.4% от абсолютно сухого сырья, кормовой мелассы (70% сухого вещества: пентозы, олигомеры, ацетат и др.) – 52.3% и лигнина (90% сухой массы с остаточными углеводам) 29.3% от абсолютно сухой биомассы [48]. Положительные стороны данной технологии: энергосберегающая и экологически чистая; оптимальная последовательность переработки основных компонентов сырья; использование технологической операции отжима в процессе ГО с органическими кислотами; проведение спиртового брожения осветленного ферментативного гидролизата. Недостатки способа: наличие двух процессов разделения фаз.

При варке пшеничной соломы путем сочетания предварительной промывки и последующей обработки горячей водой были получены КОС, содержащие 334.3 кг ксилобиозы и 124.8 кг ксилотриозы. Использование стадии предварительной промывки значительно улучшило выход ферментативной глюкозы с 39.7 до 76.6%. После 96-часового одновременного осахаривания и ферментации были получены одинаковые выходы этанола 0.41 г/г целлюлозы и 0.092 т/т исходного сырья (0.092 : 0.789 × 1000 = 117 л/т сырья) при различных загрузках твердых веществ (5–30%) [49].

Авторы [15] провели анализ четырех схем получения биоэтанола. Все четыре схемы похожи тем, что предлагают гидротермический способ гидролиза отходов от переработки сельскохозяйственного сырья (кукурузную кочерыжку). В качестве источников теплоэнергоресурсов предлагают процессы сжигания лигнина и метанового брожения отходов ферм. Лигнин выделяют после дистилляции этанола из спиртовой бражки (содержание лигнина в исходном сырье 16.91% [15]). Для очистки жидких отходов и регенерации воды предлагают трех ступенчатую мембранную очистку. Схемы отличаются тем, что в одной схеме «В» все моносахариды как гексозы, так и пентозы сбраживают на этанол, в других трех схемах выделенные ГЦ используют для получения различных продуктов: пентозную патоку (сценарий А), ксилоолигосахариды (КСО) – пребиотики (сценарий А¹), ксилит (сценарий С). В результате технико-экономического анализа авторы [15] пришли к выводу, что при переработке кукурузной кочерыжки только сценарий «А¹» жизнеспособен для любого масштаба, а сценарий «С» – для масштабов, превышающих 40000 тонн кукурузного зерна в год [15].

На основании экспериментальных и литературных данных авторы приводят технологическую схему интегрированного биоперерабатывающего завода по переработке кукурузной кочерыжки (содержание лигнина 20.6%) и свиного навоза [15]. Схема состоит из 11 стадий: (1) – сушка и измельчение (влажность = 10% после сушки, измельчение дробилкой $d \leq 6$ мм); (2) – предварительная обработка (автогидролиз: пар 19 бар, 210 °С, в соотношении пара к твердому веществу 8 : 1); (3) – фильтрование 1; (4) – ферментативный гидролиз (50 °С, ферментный препарат Cellic CTec2® (Novozymes), ферментативная загрузка 20 мг/г целлюлозы, общая загрузка твердых веществ 20%, 72 ч; (5) – фильтрование; (6) – ферментация (32 °С, 24 ч, культура *S. cerevisiae*, посевной материал 10 об.% от объема емкости); (7) – дистилляция и обезвоживание; (8) – очистка ксило-олигосахаридов; (9) – очистка сточных вод; (10) – анаэробное сбраживание и (11) – комбинированное производство тепла и электроэнергии. Биоэтанол выделяют путем брагоперегонки, ректификации и осушки молекулярными ситами, получают этанол концентрацией 99.5%. Выход этанола составил 0.48 г/г глюкозы. Жидкие отходы очищают мембранным методом в три ступени: осмосом, ультрафильтрацией и нанофильтрацией. Лигнин отделяют путем фильтрования, сушат и сжигают.

При переработке 100 тыс. тонн в год ЛЦОР остатков (кукурузной стружки) образуется около 12 тыс. тонн биоэтанола и около 8.3 тыс. тонн в год КОС (8.3% от сырья) высокой чистоты [15] (если пересчитать выход этанола 120 кг/т на объем в л с учетом удельного веса этанола 0.789 кг/л, то получим 152.09 л/т сырья). Технологическая схема разрабатывалась для создания завода по производству этанола из ЛЦОС в Португалии, которая без стадии производства тепла и электроэнергии представлена на рисунке 2.

Основными достоинствами данной технологической схемы являются: оптимальная последовательность переработки основных компонентов; использование наукоемких технологических процессов, таких как мембранная очистка гидролизата (стадия пилотной разработки) и сточных вод: очевидно, что ГТО, как более мягкий способ гидролиза кукурузной кочерыжки позволяет осуществлять мембранные процессы; спиртовое брожение осветленного ферментативного гидролизата; предназначение схемы для производства в сельской местности; источником теплоэнергоресурсов являются процессы утилизации отходов ферм и лигнина («метановое» брожение и сжигание).

Узким местом в технологической схеме является наличие: трех ступеней процесса фильтрования, которые будут лимитировать производительность установки; ионообменной очистки в две ступени, дающей большое количество сточных вод, для очистки которых рекомендуют мембранные методы.

На пилотном заводе Inbicon (Дания) технологическая схема получения этанола из соломы пшеницы состоит из следующих стадий: (1) резка соломы; (2) предподготовка методом автогидролиза; (3) сепарирование – отделение волокон целлюлогина; (4) ФГ Ц из целлюлогина с рециклом ферментов; (5) ферментация; (6) вакуум дистилляция, ректификация и получение этанола; (6) сепарирование кубовой части дистилляционной колонны; (7) сушка лигнина и изготовление пеллет; (8) жидкие фракции гемицеллюлоз и после-спиртовой барды упаривают, получают мелассу, которую используют в корм животным [50]. При переработке 30.0 млн. т/год соломы получают этанол 5.4 млн. л/год [15].

Положительные стороны технологии: экологически чистая. Отрицательные стороны технологии: ферментация в присутствии высокой концентрации взвешенных веществ – лигнина, наличие стадии вакуум-упаривания, которая приводит к дополнительному расходу теплоэнергии и появлению отходов от чистки теплообменного оборудования; две стадии разделения фаз.

Данные по выходу этанола с предварительным выделением ГЦ представлены в таблице 2.

То есть способы ГТО в интервале температур 160–210 °С позволяют выделить и гидролизовать ГЦ (степень конверсии 30–75%) с сохранением лигнина в остатке и обеспечить степень биоконверсии Ц при ФГ 80–90% с выходом этанола 80–99.5% от теоретического. Самая высокая степень конверсии ГЦ при кислотном паровом взрыве стержня кукурузного початка (2% H₂SO₄, 160 °С, 5 мин) составила 93% и с последующим ФГ степень конверсии Ц составила 95% [6, 44]. Высокий выход этанола при отдельных процессах ФГ и спиртового брожения 94.1 [15] и 99.5% [53]. Высокий выход этанола от теоретического при ГТО положительно характеризует процесс спиртового брожения. Но не все авторы представляют данные по выходу этанола от сырья (л/т сырья), а это основной показатель, характеризующий эффективность всей схемы.

Выход КОС из соломы риса составляет около 12.2% от сырья, если сделать ориентировочный расчет (исходные данные: содержание пентозанов 21% [3], содержание ксилана в пентозанах около 60% [5], т.е. концентрация ксилана составляет 14.48%, выход КОС из измельченной соломы риса – 841 мг/г ксилана [34], $14.58 \times 0.841 = 12.2\%$). По данным работы [15] выход КОС из кукурузной стружки составляет 8.3% от сырья. Выход КОС 13.98% от сырой биомассы кукурузных початков [47].

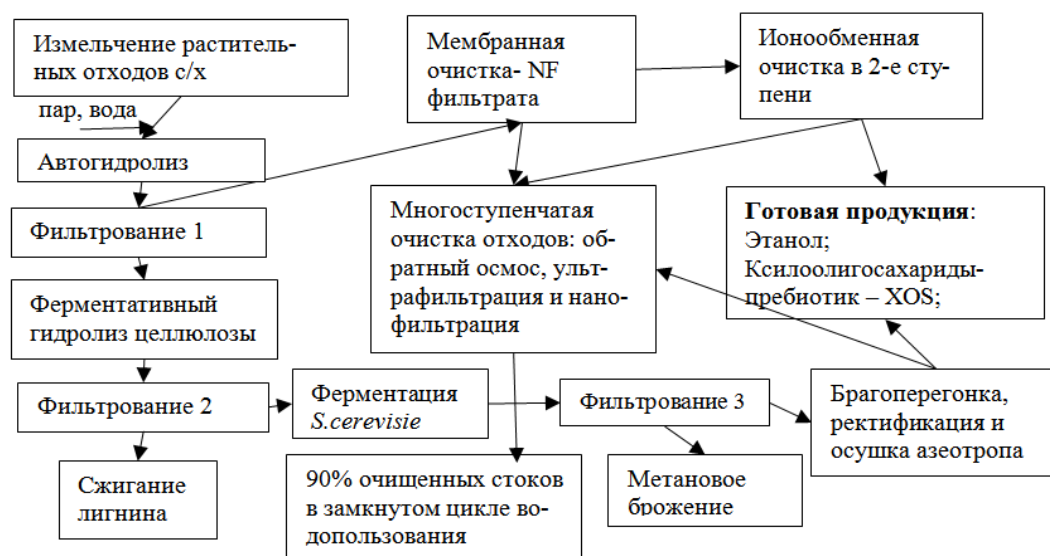


Рис. 2. Технологическая схема переработки биомассы сельскохозяйственных отходов в этанол и пребиотик – ксилоолигосахариды – КОС [15]

Таблица 2. Выход этанола с выделением только ГЦ в процессе предварительной обработки

Вид сырья	Гидролиз	Технология биоконверсии	Выход этанола			Источник
			л/т сырья	г/г гек-соз	% от теор.	
Кукурузное волокно	t=160 °С, τ=20 мин Novozyme 188, Cellu-clast 1.5 л 1 : 1 10 мкг/г волокна	Промышленные испытания (SHS) <i>S. cerevisiae</i> 424A (LNH-ST) и <i>Escherichia coli</i> FBR16	–	–	>90	[51]
Кукурузное волокно	3% мас. H ₂ SO ₄ , τ=1 ч, t=121 °С	<i>Escherichia coli</i> FBR16, после детоксификации	–	–	84 97	[51]
Багасса	T=170–230 °С τ=1–46 мин	(SSF) <i>S. cerevisiae</i> , твердая фр. 1–8%	–	–	>90	[52]
Пшеничная солома	Горячая вода	(SSF) <i>S. cerevisiae</i> , 5–30% мас. тв. фр., τ=96 ч, выход глюкозы 76.6%	117 ^a	0.41	80.4 ^a	[49]
Тростник	Горячая вода t=180 °С, τ=20 мин, тв. : ж.=1 : 10	ФГ (t=50 °С, τ=72 ч), конверсия 82.59%, (SHS) <i>S. cerevisiae</i>	–	–	99.5	[53]
Кукурузная стружка	Автогидролиз пар P=19 бар, t=210 °С	ФГ (SHS) <i>S. cerevisiae</i> (t=32 °С, τ=24 ч) 20% твердой фракции	152 ^a	0.48	94.1 ^a	[15]
Солома пшеницы	Автогидролиз t=170–230 °С, τ=5–15 мин	ФГ (SHS) <i>S. cerevisiae</i>	180 ^a	–	–	[16]

^a на основании представленных данных в статьях сделан перерасчет.

Производство КОС реализовано в Китае из кукурузных початков компаниями Longlive Bio-Technology Company Ltd., Henan Heagreen Bio-technology Co., Ltd. Последняя компания производит КОС путем ФГ с использованием мультиферментативного комплекса. Для очистки и концентрирования КОС использует мембранную технологию. Продукт высушивается путем вакуумной низкотемпературной сушки [54]. Два крупных производителя КСО из кукурузных початков и волокна сахарного тростника получили сертификат GRAS за его использование в различных категориях продуктов питания: Shangdong Longlive Biotechnology (Китай) и Prenexus Health (США) [15]. Данная проблема по выделению и применению ГЦ до конца остается не решенной. Хотя проведено огромное количество НИР и опытно-промышленных испытаний по получению КОС, освоено производство в США, Дании, Китае и др.

Известен способ гидролиза пентозансодержащего сырья с уксусной кислотой. Путем дегидратации пентоз гидролизата с концентрированной серной кислотой получают фурфурол. Из целлюлогина в результате ФГ выделяют гексозный гидролизат и твердую фракцию лигнина. После ферментации культуры *S. cerevisiae* на гексозном гидролизате из спиртовой бражки выделяют спирт путем дистилляции и ректификации. На питательном субстрате из лигнина выращивают медицинский гриб. Из биомассы гриба выделяют ферментный комплекс (в т.ч. лакказу) [55].

4. Делигнификация и удаление ксилана из биомассы одновременно или последовательно химикатами или растворителями и ФГ целлюлозы в этанол [56–71]

Известны различные варианты фракционирования компонентов ЛЩОС с целью последующего ФГ Ц и получения этанола как из древесных, так и сельскохозяйственных отходов. Можно добиваться полного разделения, а можно частичного. При этом выхода этанола не будут сильно отличаться. И все решает экономическая целесообразность выделения Л и ГЦ и качество сопродуктов.

Делигнификация ЛЩОС может быть осуществлена одновременно с выделением ГЦ следующими методами в одну стадию: щелочными, окислительно-щелочными. Обзор данных методов представлен автором в предыдущих работах [6, 7]. Максимальное растворение ГЦ (80%) и лигнина (60%) соломы пшеницы достигается в следующих условиях: 1.5% NaOH, 20 °C, 96–144 ч. С увеличением температуры (95 °C) степень растворения лигнина увеличивается. Максимально можно достигнуть степени конверсии ГЦ 83–86% и выделения лигнина 85–81% при аммонолизе стеблей кукурузы в две ступени: (1) горячей водой и (2) раствором NH₄OH. Степень конверсии глюкана при ФГ (15FPU/г глюкана) составляет 87–89%. Щелочным окислением пероксидазой осенних листьев (3 М NaOH + 3 М H₂O₂, 25 °C) степень деструкции ГЦ составляет 99.5% и лигнина 81.6%. Степень конверсии Ц достигает 100% в процессе ФГ после предобработки перуксусной кислотой и озоном шелухи овса и соломы овса, но при этом степень конверсии ГЦ составляет 53.7 и 58.8% соответственно [6].

Также делигнификация может быть осуществлена отдельно с использованием щелочи (концентрация 70%) и органического растворителя (концентрация 30%) при 75 °C. После делигнификации ГЦ выделяют щелочью (4–20%) с промывкой 96% этанолом для осаждения ГЦ [56].

При паровой обработке рисовой соломы ($t=170$ °C, $\tau=10$ мин) и последующей обработке 2% (мас./об.) КОН (SEKОН) в автоклаве при 121 °C в течение 30 мин делигнификация составила $85\pm2\%$ при минимальной потере сахара. Состав остатка следующий (%): Ц = 65.6; ГЦ = 4.58; тотальный Л = 8.5%. В результате ФГ степень конверсии полисахаридов была $82.60\pm1.7\%$. При ферментации *S. cerevisiae* ОВС14 выход этанола достиг 0.44 г/г, продуктивность 0.72 г/лч [57].

При использовании 4% водного раствора NaOH выделилось лигнина из шелухи овса 95.7% и из мискантуса 93%. При ФГ выход РВ составил 74.3 и 72.1% соответственно. Разработанная технология по переработке легковозобновляемого ЛЩОС в биоэтанол успешно прошла опытно-промышленные испытания на производстве ИПХЭТ СО РАН [22].

В конце XX в. появились исследования с использованием ионных жидкостей (ИЖ), в которых подтверждается возможность растворения лигнина в смесях ИЖ с водой, и количество этих работ растет [58]. Впервые выполнены комплексные физико-химические исследования системы ИЖ и диоксанлигнина или (ДЛ). Установлено, что ацетат-1-бутил-3- метилимидазолия является растворителем лигнина (растворимость лигнина составляет 12.4% при температуре 25 °C) [59]. В настоящее время получен новый тип растворителей, названный «глубокие эвтектические растворители» (DES). Термин «глубокий эвтектический растворитель» включает в себя бинарные или тройные смеси [60]. Из обзоров авторов [60–63] можно отметить различные DES типа III с использованием большого числа недорогих компонентов, таких как карбоновые кислоты (щавелевая, молочная и гликолевая кислоты), амины, полиспирты (этиленгликоля, 1,2-

пропандиола и глицерина и др.) и др., не содержащие металлов. Во многих из этих DES хорошо растворяется лигнин и отделяется ксилан от биомассы [60]. В ряде работ для оценки потенциала использования DES для удаления лигнина из биомассы ЛЦОС было проведено исследование растворимости крафт-лигнина в чистых DES различного состава. Наилучшие результаты по растворимости крафт-лигнина (227 г/кг) были достигнуты в системе пропионовая кислота/мочевина (2 : 1 моль/моль) [60]. Разными авторами при извлечении лигнина из разных видов ЛЦОС DES различного состава с последующей биоконверсией предобработанного сырья были получены удовлетворительные результаты. Авторы [60, 64, 65] осуществляли предобработку соломы риса следующими DES: $\text{ChCl/LA/H}_2\text{O}$, (холин хлорид/ молочная кислота, загрузка биомассы 10% мас.), нейтральные ChCl/G (холин хлорид/глицерин, 1 : 1 моль/моль) и ChCl/GLY (холин хлорид/глицерол). Результаты представлены в таблице 3.

Обработка паром (170 °C, 10 мин) и щелочью (2% KOH, 121 °C, 30 мин) в автоклаве считается одним из эффективных методов предварительной обработки для максимального извлечения сахара путем ферментативного гидролиза целлюлозной фракции рисовой соломы и получения этанола. Но при этом метод не является экологически чистым, так как затрудняет организацию замкнутых циклов водопользования по причине содержания ионов натрия. Согласно данным таблицы 3, уровень эффективности процесса спиртового брожения для всех представленных методов конверсии ЛЦОС в этанол можно считать одинаково высоким (80-90% от теоретического) при степени делигнификации 75–85%. Но только в единственном случае [22] автор представил выход этанола 180–202 л с 1 т сырья, что позволяет сделать вывод, что в целом все процессы данной схемы эффективные.

При предварительной обработке травы «Напира» (*Cenchrus purpureus*) CHCl/LA повышается эффективность делигнификации, а с CHCl/FA (холин хлорид/ муравьиная кислота) увеличивается выделение гемицеллюлоз. В случае использования смешанного образца DES максимальное выделение ГЦ составило 76% и лигнина 62% [66]. Для предварительной обработки пшеничной соломы использовалась система глубокого эвтектического растворителя (DES), ChCl/LA (150 °C, $\tau=6$ ч). Получена степень выделения лигнина 81.54% с содержанием основного вещества 91.33%. В предобработанной биомассе содержание целлюлозы составляло 49.94–73.60%. Степень биоконверсии ее при ФГ достигла 89.98% [67]. При извлечении лигнина из биомассы тополя и сосны растворителем DES (аллилтриметиламмоний хлорид/LA, 1 : 2 моль/моль, условия обработки: 120 °C, 6 ч, с весовым соотношением твердой и жидкой фазы 1 : 10.) эффективность составила 70 и 82% соответственно, эффективность ФГ Ц 87 и 96% соответственно [60, 68].

DESS на основе гликолевой кислоты использовали для получения ксилоолигомеров из кукурузных початков. Был достигнут самый высокий выход ксилоолигомеров 65.9%, из которых на функциональные ксилоолигосахариды (КОС, DP 2-5) приходилось до 31.8%. Эффективность ферментативного расщепления целлюлозы и ксилана в остатках достигло 81.0 и 95.5% соответственно. Добавление неорганических солей металлов приводило к более высокой селективности удаления ксилана. Авторы делают вывод, что DES состава гликолевая кислота/молочная кислота (3 : 1) с FeCl_2 является перспективным растворителем для производства ксило-олигомеров [69].

Исследована эффективность выделения лигнина из жмыха сахарного тростника и кукурузных початков следующими растворителями DES: DES1 (хлорид холина/мочевина CHCl/U), DES2 (хлорид холин/щавелевая кислота CHCl/OA), DES3 (хлорид холин/глицерин CHCl/G) и DES4 (хлорид холин/этиленгликоль CHCl/EG). Лучшие результаты получены с DES1 и DES2 при обработке жмыха сахарного тростника, при этом процент удаления лигнина составил 65 и 63% соответственно, для DES4 58% и для DES3 55%. Т.е. эффективность делигнификации достаточная для проведения ФГ и получения этанола. Увеличение содержания холоцеллюлозы в остатке составляло 11.3% для жмыха сахарного тростника и 4.03% для кукурузных початков. Содержание холоцеллюлозы в остатке багассы с DES1 – 83.8%, с DES2 – 79.8%, а было до обработки 74.33. Содержание холоцеллюлозы в остатке кукурузного початка с DES1-72.0%, с DES2 – 69% и было в исходном сырье 72.20% [70]. Эффективность удаления лигнина из соломы пшеницы с основным DES $\text{ChCl/моноэтаноламин}$ (1 : 6 моль/моль, при загрузке 1 : 20 масс.% при 70 °C, 9 ч) была достигнута 71.4%. При ФГ конверсия целлюлозы составляла 89.8% и ксилана 62.0% [71].

Таким образом, при использовании DES различных составов не зависимо от вида ЛЦОС и условий растворения лигнина достигается степень его извлечения 55–82%. Максимальный результат 82% получен при обработке биомасс пшеничной соломы DES (хлора / молочной кислоты, 150 °C, 6 ч) и сосны растворителем DES (аллилтриметиламмоний хлорид/LA, 1 : 2 моль/моль, 120 °C, 6 ч). Эффективность конверсии целлюлозы при ФГ составила 81.0–96.0%, при этом максимальная конверсия целлюлозы – 89.98 и 96% из пшеничной соломы и сосны соответственно.

Таблица 3. Выход этанола с выделением Л и ГЦ в процессе предварительной обработки химикатами

Вид сырья	Делигнификация	Технология биоконверсии	Выход этанола		Источ- ник
			л/т сырья	% от теорет.	
Предобработка химикатами					
Шелуха овса	4% р-ром HNO ₃ выде- лилось лигнина около 50%	ФГ Целлолюкс-А, Ультрафло Коре: S. cerevisie Y-1693, Y-3137, Y-3136	181–202	–	[22]
Солома риса	Автоклавирование и 2% КОН, конверсия лигнина 85%	Целлюлаза (C8546, 30FPU/г), ксиланаза (X2753, 15FPU/г), конверсия 82.6%; конц. сахаров 58.7 г/л; S. Cerevisiae OBC14, конц. этанол 26 г/л	–	87.03	[57]
Предобработка с «глубокими эвтектическими растворителями»- DES					
Солома риса	ChCl/LA/H ₂ O, био- масса 10%масс., кон- версия лигнина 75%	ФГ, выход глюкозы 38.6 г/л, степень кон- версии 87.1%; штамм дрожжей Clavispora NRRLY-50464, субстрат глюкоза 9%	129	79.9	[64]
Солома риса	ChCl/G, биомасса 10 масс.%	ФГ, степень конверсии 87%; штамм дрожжей Clavispora NRRLY-50464	–	90	[64]
Солома риса	(ChCl/GLY, 1 : 1 моль/моль), биомасса 20 масс.%, 150 °С, 6 ч	ФГ Cellic ctec2 (12 FPU), степень конверсии 87%; штамм дрожжей Clavispora NRRLY- 50464, субстрат глюкоза 8%, 36 ч, этанол 36 г/л	–	90.1	[65]

Но при использовании любых растворителей имеет место многоступенчатость технологических схем и дополнительные операции регенерации растворителей с осаждением лигнина, а также фильтрования, сушки и соответственно все эти операции вызывают дополнительные затраты. Кроме того, не решена проблема получения из чистого лигнина химикатов с добавленной стоимостью. Многие авторы считают, что при решении этой проблемы будет реально использование ИЖ и DES в промышленном производстве этанола из ЛЦОС.

5. Растворение всей биомассы сырья с осаждением ГЦ и Ц [72–75]

Вариант технологии по переработке ЛЦОС отходов производства сельского хозяйства (стержней кукурузных початков) с получением этанола и его сопродуктов фурфурола и 5-гидроксил-метилфурфурола (5-ГОМФ) принципиально отличается от схем 1 и 2 (рис. 1 и 2). Предлагается предварительная обработка ЛЦОС для растворения Л и снижением кристалличности Ц на 41.5% путем последовательной обработкой ионной жидкостью (ИЖ) – солью замещенного имидазолия (вакуум, 80–100°C) и смешением с этанолом для выделения ГЦ и Ц в твердую фракцию или второй вариант мягким окислением с методом радиационной предобработки γ -облучением [72, 73]. Осадок 1 после отделения лигнина подвергают одновременному ФГ (целлюлазы, выход глюкозы составил 43%) и спиртовому брожению (30–40 °С, 12–36 ч). Прогидролизованную и сброженную суспензию, содержащую этанол, разделяют на фильтрат 2 и осадок 2. Из фильтрата 2 выделяют этанол и получают товарный этанол. Осадок 2 гидролизуют с образованием фурфурола и 5-ГОМФ. Этанол и смесь фурфурола и 5-ГОМФ выделяют из гидролизата методом экстракционной перегонки. Регенерацию ИЖ (фильтрат 1) осуществляют путем перегонки этанола и выделения лигнина в осадок. Установлено, что при γ -облучении дозой 100 кГр увеличение выхода фурфурола составляет 30.4%, а ГМФ 25.2% [72, 73].

Положительные стороны схемы: применение мягких методов обработки ЛЦОС при низких температурах и ФГ позволяют снизить в гидролизате содержание продуктов распада моносахаридов, что важно для процессов биоконверсии; впервые за последние годы предпринята попытка использовать метод радиационной предобработки γ -облучением ЛЦС сырья.

Недостатки данной технологической схемы: для дистилляционной перегонки при получении продукта 3 класса опасности – фурфурола рекомендуют растворители 2 класса опасности; наличие низко производительного процесса фильтрования будет лимитировать производительность установки, противоречивая последовательность процессов: сначала растворение лигнина, а затем выделение в осадок путем отгонки этанола.

Один из вариантов растворения предварительно измельченной (0.5–2.45 см) ЛЦС биомассы (древесина лиственных и хвойная пород, переработанная бумага, макулатура, целлюлозно-бумажные отходы, кукурузных

отходы, пшеничная солома, и др.) осуществлен в полифосфорной кислоте в следующих условиях: 40–120 °С, 60–120 мин [74, 75]. Лигнин выделяют из древесной биомассы путем добавления растворителя этанол/вода в соотношении 80 : 20 (об.) с последующей промывкой этим же растворителем. После промывки жидкую фракцию, содержащую лигнин, подают на дистилляционную колонну и выделяют этанол и уксусную кислоту. Лигнин при этом переходит из растворимого состояния в твердую фазу и суспензия из куба дистилляционной колонны поступает на фильтрование. В промытой твердой фракции, содержащей полисахариды в количестве 40–90% от сухого вещества, концентрация сухого вещества около 5–20%. Проводят совместные ФГ Ц и ГЦ и ферментацию с рециркуляцией концентрированного раствора моносахаридов (30–100 г/л), предварительно отделенного от твердой фракции. Этанол выделяют и используют в технологическом процессе [74, 75]. Степень конверсии ПС биомассы в сахара не приводят. Положительные стороны схемы: низкая температура предобработки; высокая концентрация моносахаридов в гидролизате. Наличие трех стадий разделения фаз и различных процессов растворения, испарения и сушки загромождают схему.

ИЖ и DES целесообразнее использовать не для получения технических продуктов, а для следующих химически чистых препаратов: порошковой целлюлозы, ксилита и КОС медицинского назначения. В этом случае цена на эти продукты будет покрывать затраты на растворители.

Из анализа представленных технологических процессов и схем для получения этанола и сопродуктов преимущество имеют схемы 1 (рис. 1) и 2 (рис. 2), отличающиеся рациональной последовательностью переработки всех составляющих ЛЦС, а также работы [12, 48] для переработки растительных отходов в этанол и жидких отходов спиртового производства и ферм в биогаз.

Для создания производства этанола на основе ЛЦОС важно определить наиболее перспективные продукты из ГЦ. В работе [15] в результате технико-экономического анализа показано, что это ксилоолигосахариды. Но данная схема с получением этанола для сельской местности слишком громоздкая и реализация ее маловероятна. В другой работе [12], в результате экономического анализа установлено, что наиболее эффективной является схема получения этанола при совместном сбраживании гексоз и пентоз и из послеспиртовой барды биогаза по качеству равноценного автомобильному топливу.

Чтобы определиться рациональной схемой переработки ЛЦОС, нужно выделить две технологические схемы в зависимости от предполагаемого места их расположения: (1) в сельской местности вблизи фермы; (2) на промышленных предприятиях, перерабатывающих однолетнее растительное сырье и имеющие отходы ЛЦОС.

Для сельской местности вблизи ферм, имеющих кормовую базу, теплицы и установку утилизации отходов фермы методом «метанового» брожения, можно рекомендовать экологически чистую и энергосберегающую схему по переработке отходов растениеводства, овощеводства, представленную на рисунке 3.

Для предварительной обработки растительных отходов предлагается применять метод термомеханического автогидролиза с паровым взрывом. Гидролизованную суспензию использовать в следующих двух процессах: метанового брожения и твердофазной ферментации для получения корма для животных, обогащенного микробным белком. Метановая бражка находится в замкнутом цикле: используется для замены воды в процессе предобработки в случае подачи гидролизovaných растительных отходов на метановое брожение и как удобрение в теплицах круглогодичного действия. Схема позволяет получать следующие три полезных для сельского хозяйства коммерческих продукта: кормовой белок или биокорм – ферментированная осаждаемая биомасса без метановой бражки, полученная методом твердофазной ферментации [37], биоорганические удобрения и биогаз как источник теплоты [6, 7]. Чтобы сельскохозяйственное предприятие было экологически чистым, все объемы потоков должны быть рассчитаны индивидуально для каждой фермы.

Производства, перерабатывающие растительное сырье и имеющие отходы ЛЦОС (стержень кукурузного початка, подсолнечная шелуха, шелуха овса, риса и т.д.), могут создавать производства этанола и следующие виды продукции из ГЦ: ксилоолигосахариды и другие олигосахара, моносахариды, суспензионные ферментные препараты. Лигнин используют в качестве топлива. Такая система работы: переработка ЛЦОС из собственных отходов обеспечит экономическую стабильность производства этанола по причине нулевой цены на сырье. В этом случае для предобработки ЛЦОС больше подходит следующая технология, которую надо разрабатывать: неполный термомеханохимический гидролиз с разбавленной серной кислотой, с отжимом в одну ступень при периодическом процессе и в две ступени и более непрерывного неполного гидролиза в гидролизерах-экструдерах с отжимом и паровым взрывом твердой фракции на первой ступени; ФГ гидролизата, содержащего декстрины и олигосахара [32, 76].

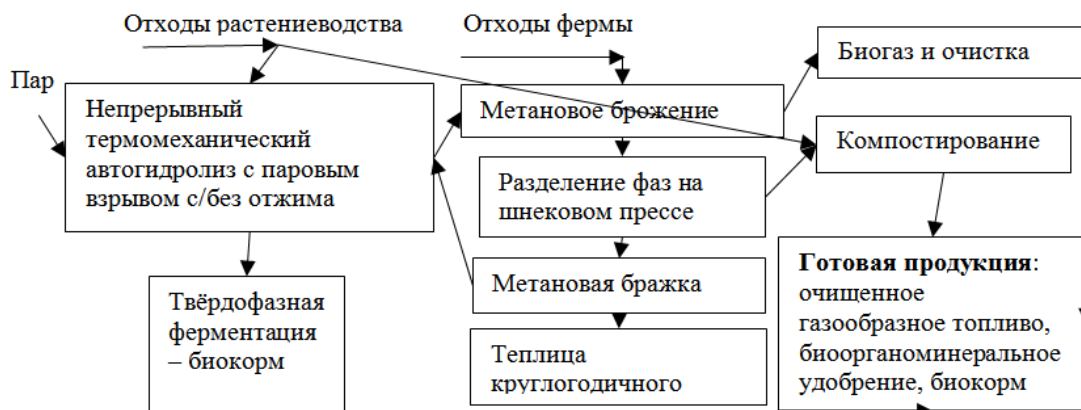


Рис. 3. Экологически чистая технологическая схема переработки отходов растительной биомассы и ферм в биогаз-топливо (одна стадия разделения фаз) и другие виды продукции [6, 7, 37].

Автором были обобщены данные по гидролизу ЛЦОС сельского хозяйства, ферм и представлены в работах [6, 7], где рекомендовано оборудование для предварительной обработки сырья: установки УГР [77], BIVIS с использованием двухшнековых экструдеров фирмы Clextral [76, 78]. Также известна технология фирмы «Стейк» получения этилового спирта и кормовых дрожжей. В двухступенчатом процессе гидролиза древесины лиственных пород используют двухчервячный экструдер [3]. Установки BIVIS предлагают использовать для переработки хлопчатобумажного пуха для получения отбеленной бумажной массы [78]. Ранее этим же автором данная схема рассматривалась для получения отбеленной бумажной массы из льна и пеньки, соломы пшеницы, багассы. Отдельные элементы данной схемы можно использовать с некоторыми изменениями для непрерывного производства этанола из ЛЦОС: подготовку на модернизированном двухшнековом экструдере с отжимом, конструкцию которого еще необходимо разрабатывать. Известны конструкции экструдеров с отжимом для получения масел. Также в патенте РФ [79] предлагается использовать двухчервячный экструдер для переработки влажных полимерных материалов на основе водной суспензии нитроцеллюлозы с концентрацией твердой фазы от 5 до 25%, но с отжимом влаги в районе загрузки. Двухшнековый экструдер предлагают использовать для гидролиза целлюлозосодержащего сырья с разбавленной серной кислотой и с выдачей суспензии в выходном отверстии [80, 81].

Заключение

1. Наиболее рациональной по последовательности переработки основных компонентов растительного сырья является схема с получением гидролизата, содержащего как пентозы, так и гексозы, путем кислотного перколяционного гидролиза в колонных гидролизаторах, продуктами которой являются этанола, кормовые дрожжи и фурфурол, с замкнутым циклом водопользования и утилизацией твердых отходов, разработанная в СССР сотрудниками отраслевого ВНИИГидролиза с участием высших учебных заведений и освоённая инженерами биохимических (гидролизных) предприятий. В любое время при необходимости ее можно изменить и выделить поток пентозного гидролизата с получением дополнительных видов продукции. Схема показала устойчивость в работе всех процессов в течение более 50 лет (Кировский биохимический завод).

2. В настоящее время для производства ксилита надо использовать комбинированные химические и биологические технологии. Предобработку ЛЦС сырья надо делать мягким кислотным гидролизом (кислотный паровой взрыв: 2% H_2SO_4 , 160 °C, 5 мин), степень конверсии ГЦ составит 93% и при последующем ФГ степень конверсии Ц 95%, а ксилит получать биологическим методом.

3. При создании промышленных предприятий в сельской местности с переработкой отходов растениеводства и овощеводства в биогаз сохранение экологии местности имеет не менее важное значение, чем экономичность. Поэтому желательно использование экологически чистых и простых в исполнении технологий подготовки сырья, таких как ГТО, без кислотный паровой взрыв, ФГ. Метод ГТО обеспечивает степень конверсии ГЦ до 75% и при ФГ степень биоконверсии Ц 80–90%. При бескислотном паровом взрыве

(непрерывный термомеханический автогидролиз с паровым взрывом) в зависимости от типа ЛЦОС (200–220 °С, 3–10 мин) эффективность деструкции ГЦ 46% и степень конверсии целлюлозы при ФГ 80–91.7%.

4. Согласно литературным данным, возможно эффективное проведение совместного ФГ Ц и ферментации культуры дрожжей *S. cerevisiae* в смеси с другими микроорганизмами, сбраживающими пентозы, при концентрации твердой фракции в суспензии от 8 до 20%. Выход этанола не менее 90% от теоретического. При раздельном проведении процессов выход этанола составляет более 90%.

5. Производство этанола возможно на промышленных предприятиях, использующих растительное сырье и имеющих отходы ЛЦОС, по следующей технологической схеме: неполный термомеханохимический гидролиз с разбавленной кислотой, отжимом в одну ступень при периодическом процессе и не менее двух ступеней непрерывного неполного гидролиза в гидролизерах-экструдерах (кислотным термомеханохимическим способом: 2% H₂SO₄, 160°C, 5 мин) с отжимом и паровым взрывом твердой фракции на первой ступени; ФГ гидролизата, содержащего декстрины и олигосахара; лигнин используют как топливо; ферментация *S. cerevisiae* или *Schizosaccharomyces sp.* в смеси с другими культурами, сбраживающими ксилозу, на осветленном нейтрализованном гидролизате, выход этанола не менее 0.45–0.47 г/г сброженных моносахаров; послеспиртовую барду в смеси с гидролизатом ГЦ применяют для получения кормовых дрожжей или других сопродуктов; жидкие отходы очищают мембранными методами и используют в замкнутом цикле водопользования. Также из гидролизата ГЦ получают сопродукты производства этанола: ксилит или КОС и другие олигосахара, ксилозу, суспензионные ферментные препараты. Выход КСО не менее 8% от исходного сырья. Это позволит снизить: расход теплоэнергоресурсов, концентрации ингибиторов в субстратах, расход ферментных препаратов, себестоимость биоэтанола; организовать стабильный процесс спиртового брожения и дистилляции этанола.

6. Необходимо разрабатывать специальные экструдеры-гидролизеры с отжимом гидролизата и паровым взрывом на выстреле твердой фракции.

Благодарности

Выражаю благодарность Алексею Равильевичу Аблаеву за то, что тема статьи определилась на основании тематики и подготовки к конференции по биотопливу.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Вятского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Автор данной работы заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Шарков В.И. Технология гидролизных производств. Л., 1973. 407 с.
2. Харина М.В., Логинова И.В. Ресурсы лигноцеллюлозной биомассы на территории Российской Федерации // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. С. 265–269.
3. Сушкова В.И., Воробьева Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. М., 2008. 215 с.
4. Сушкова В.И., Устюжанинова Л.В. Методы подготовки отходов производства лесопиления и деревообработки к биоконверсии в биорастворители. Деп. в ВИНТИ 1.08.2013, №228-В2013. М., 2013. 95 с.
5. Сушкова В.И., Устюжанинова Л.В., Березина О.В., Яроцкий С.В. Методы подготовки растительного сырья к биоконверсии в кормовые продукты и биоэтанол // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 93–119. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201601841>.
6. Сушкова В.И. Утилизация лигноцеллюлозосодержащих отходов производства сельского хозяйства в биотопливо // Chronos Journal. 2018. №21. С. 23–44.
7. Воробьева Г.И., Сушкова В.И. Конкурентоспособное сельскохозяйственное предприятие. М., 2021. 187 с.
8. Сушкова В.И. Разработка технологии безотходного производства этилового спирта и кормовых белковых продуктов на гидролизных заводах: автореф. дис. ... докт. биол. наук. М., 2004. 49 с.
9. Миронова Г.Ф. Повышение эффективности процесса получения биоэтанола из шелухи овса: дис. ... канд. техн. наук. М., 2020. 118 с.

10. Чекушина А.В. Целлюлолитические ферментные препараты на основе грибов *Trichoderma*, *Penicillium* и *Myceliophthora* с увеличенной гидролитической активностью: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2013. 23 с.
11. Чекушина А.В., Доценко Г.С., Синицын А.П. Сравнение эффективности процессов биоконверсии растительного сырья с использованием биокатализаторов на основе ферментных препаратов *Trichoderma* и *Penicillium verruculosum* // Катализ в промышленности. 2012. №6. С. 68–76.
12. Joelsson A.E., Diens D., Kovacs K., Galbe M., Wallberg O. Combined production of biogas and ethanol with a high content of solid particles from wheat straw impregnated with acetic acid: experimental studies and technical and economic analysis // Sustainable chemical processes. 2016. Vol. 14. Pp. 1–19. <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0058-5>.
13. Ruiz H.A., Rempel A., Cerqueira M.A., Camargo A.F., Gullón P., Scapini T., Rodríguez-Jasso R.M., Colla L., Gullón B., Treichel H. Sustainable Biorefinery Processing for Hemicellulose Fractionation and Bio-based Products in a Circular Bioeconomy // Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy. 2022. Vol. 3. Pp. 39–70. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_2.
14. Борохова О.Э., Огородникова Т.Е., Михайлова Н.П., Костенко В.Г., Шаповалов О.И. Микробиологическая переработка гемицеллюлозы в этанол. Сообщение 11. Сбраживание гемицеллюлозных фракций растительных гидролизатов в этанол дрожжами *Pachysolen tannophilus* // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1991. №8. С. 6–8.
15. Lopes T.F., Duarte L.C., Carvalheiro F., Cardona C.A., Girio F. Production of Hemicellulosic Sugars from Residual Lignocellulosic Biomass in an Integrated Small-Scale Biorefinery: Techno-Economic and Life Cycle Assessments // Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy. 2022. Vol. 2. Pp. 71–110. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_3.
16. Inbicon: Biotuels Digest. 2014. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.biofuelsdigest.com/>
17. Zhu J.Q., Li X., Qin L., Li W.C., Li H.Z., Li B.Z., Yuan Y.J. In situ detoxification of dry dilute acid pretreated corn stover by co-culture of xylose-utilizing and inhibitor-tolerant *Saccharomyces cerevisiae* increases ethanol production // Bioresour Technol. 2016. Vol. 218. Pp. 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.107>.
18. Sheetal K.R., Prasad S., Renjith P.S. Effect of cultivar variation and *Pichia stipitis* NCIM 3498 on cellulosic ethanol production from rice straw // Biomass Bioenergy. 2019. Vol. 127. 105253. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105253>.
19. Smininger P.J., Shi-Andresh M.A., Thompson S.R., Dien B.S. et al. Evaluation of the *Scheffersomyces stipitis* strain achieving high ethanol productivity on pretreated acid and base hydrolysate of biomass with high solids content // Biotechnology of biofuels and bioproducts. 2015. Vol. 8. 60. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0239-6>.
20. Wang L., York S.W., Ingram L.O., Shanmugam K.T. Simultaneous fermentation of biomass derived sugars to ethanol by a co-culture of an engineered *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae* // Bioresour Technol. 2019. Vol. 273. Pp. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.016>.
21. Suriyachai N., Weerasaia K., Laosiripojana N., Champreda V., Unrean P. Optimized simultaneous saccharification and co-fermentation of rice straw for ethanol production by 2 Sustainable Biorefinery Processing for Hemicellulose Fractionation and...67 *Saccharomyces cerevisiae* and *Scheffersomyces stipitis* co-culture using design of experiments // Bioresour Technol. 2013. Vol. 142. Pp. 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.003>.
22. Скиба Е.А. Биотехнологическая трансформация легковозобновляемого целлюлозосодержащего сырья в ценные продукты: автореф. дис. ... докт. техн. наук. М., 2022. 38 с.
23. Abengoa Bioenergy. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.icabioenergy.com>.
24. Abengoa Bioenergy Biomass. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.abengoabioenergy.com/web/en/2g-hugoton-proect/>.
25. Вильданов Ф.Ш., Латыпова Ф.Н., Чанышев Р.Р., Николаева С.В. Современные методы получения биоэтанола // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18, №2. С. 128–134.
26. Выглазов В.В. Технология высококачественного ксилита и других полиолов на основе пентозансодержащего растительного сырья: автореф. дис. ... докт. техн. наук. СПб, 2004. 40 с.
27. Денисенко Г.Д., Подымалова Л.В., Ёлкин В.А. Технология комплексной переработки низкосортной древесины березы // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2019. С. 258–261.
28. Кинд А.В., Кинд В.Б., Выглазов В.В., Ёлкин В.А. Ультрафильтрационный мембранный аппарат для очистки гидролизатов растительного сырья. URL: <https://textarchive.ru/c-1126718.html>.
29. Moukagni E.M., Ziegler-Devin I., Safou-Tchima R., Aymes A., Kapel R., Brosse N. Steam explosion of *Aucoumea klaineana* sapwood: Membrane separation of acetylated hemicelluloses // Carbohydrate Research. 2022. Vol. 519 (4). 108622. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2022.108622>.
30. Peng F. et al. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses // Biotechnology Advances. 2012. Vol. 30(4). Pp. 879–903. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>.
31. Yuan Q.R., Zhang N., Qian Z.M., Yang X.J. Pilot-plant production of xilooligosaccharides from corncobs by steaming, steaming, enzymatic hydrolysis, and nanofiltration // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2004. Vol. 79 (10). Pp. 1073–1079. <https://doi.org/10.1002/jctb.1071>.
32. Шаповалов О.И. Инвестиционный проект по строительству и запуску в эксплуатацию инновационного импортозамещающего биохимического предприятия по выпуску ксилита, биотоплива и других уникальных высокотехнологичных продуктов. 2012. URL: <http://www.economy.udmurt.ru>.
33. Umai D., Kayalvizhi R., Rumar V., Jacob S. Xilitol: Bioproduction and Applications – A Review // Frontiers in Sustainability. 2022. Vol. 3. Pp. 1–16. <https://doi.org/10.3389/frsus.2022.826190>.

34. Granstrom T.B., Izumori K., Leisola M. A rare sugare xylitol. Part 2: biotechnological production and future applications of xylitol // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007. Vol. 74. Pp. 273–276. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0760-4>.
35. Patel A., Shah A.R. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products // *Journal of Bioresources and Bioproducts.* 2021. Vol. 6(2). Pp. 108–128. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.001>.
36. Chen E., Dong B., Qin W., Xiao D. Fractionation of xylose and cellulose from corn cobs according to three different strategies and their separate fermentation to bioethanol // *Bioresource technology.* 2010. Vol. 101(18). Pp. 7005–7010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.132>.
37. Болтовский В.С. Комплексная гидролитическая переработка пентозансодержащей растительной биомассы с получением фурфурола и белоксодержащей кормовой добавки // *Химия растительного сырья.* 2014. №2. С. 5–12.
38. Сушкова В.И. Фурфурол – уникальное вещество. Перспективы развития технологии его производства. (Обзор) // *Химия растительного сырья.* 2023. №2. С. 27–54. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211880>.
39. Garrote G., Dominguez H., Parajo J.C. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 1999. Vol. 74. Pp. 1101–1109. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199911\)74:11<1101::AID-JCTB146>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1101::AID-JCTB146>3.0.CO;2-M).
40. Hansen M.A.T., Hidayat B.J., Mogensen K.K., Jeppesen M.D., Jørgensen B., Johansen K.S., Thygesen L.G. Enzyme affinity to cell types in wheat straw (*Triticum aestivum* L.) before and after hydrothermal pretreatment // *Biotechnology for Biofuels.* 2013. Vol. 6. 54. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-54>.
41. Нагалюк Е.А., Чалов И.В., Козлов Л.В. и др. Парофазный гидролиз гемицеллюлоз растительной ткани в камеральном периодическом гидролизаторе // *Сборник трудов ВНИИГидролиз «Гидролиз и биотехнология».* Л., 1982. Т. 32. С. 12–21.
42. Jensen A., Cabrera Y., Hsieh C.-W., Nielsen J., Ralph J., Felby C. 2D NMR characterization of wheat straw residual lignin after dilute acid pretreatment with different severities // *Holzforschung.* 2017. Vol. 71(6). Pp. 461–469. <https://doi.org/10.1515/hf-2016-0112>.
43. Otieno D.O., Ahring B.K. A thermochemical pretreatment process to produce xylooligosaccharides (XOS), arabinooligosaccharides (AOS) and mannoooligosaccharides (MOS) from lignocellulosic biomasses // *Bioresource Technology.* 2012. Vol. 112. Pp. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.162>.
44. Wang W., Chen X., Donohue B.S. et al. Effect of mechanical failure on the efficiency of three reactors used for pretreatment of corn tops with dilute acid, Part 1: Chemical and physical analysis of the substrate // *Biotechnology for Biofuels.* 2014. Pp. 7–57. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-57>.
45. Bhatia R., Winters A., Bryant D.N., Bosch M., Brown J.C., Leak D., Gallagher J. Pilot-scale production of xylo-oligosaccharides and fermentable sugars from *Miscanthus* using steam explosion pretreatment // *Bioresource Technology.* 2020. Vol. 296. 122285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122285>.
46. Cui L., Liu Z., Si C. et al. Influence of steam explosion pretreatment on the composition and structure of wheat straw // *BioResources.* 2012. Vol. 7 (3). Pp. 4202–4213. <https://doi.org/10.15376/biores.7.3.4202-4213>.
47. Zhang H., Xu Y., Yu S. Joint production of functional xylooligosaccharides and fermentable sugars from corn cobs with effective preliminary hydrolysis of acetic acid // *Bioresource technology.* 2017. Vol. 234. Pp. 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.094>.
48. Патент №2432368С2 (РФ). Способ превращения целлюлозного материала в этанол / Б. Хольм Кристенсен, Л.Х. Герлах. – 27.10.2011.
49. Huang C., Lai C., Wu X., Huang Y., He J., Huang C., Li X., Yong Q. An integrated process to produce bio-ethanol and xylooligosaccharides rich in xylobiose and xylotriose from high ash content waste wheat straw // *Bioresource Technology.* 2017. Vol. 241. Pp. 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.109>.
50. Haven M.O., Joigensen H. Adsorption of β -glucosides in two commercial preparations on pretreated biomass and lignin // *Biotechnology biotuels and bioproducts.* 2013. Vol. 6(1). 165. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-165>.
51. Mosier N.S., Hendrickson R., Brewer M. et al. Industrial scale-up of pH-controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2005. Vol. 5. Pp. 77–97. <https://doi.org/10.1385/abab:125:2:077>.
52. Laser M., Schulman D., Allen S.G. et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol // *Bioresource Technol.* 2002. Vol. 81. Pp. 33–44. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00103-1).
53. Lu J., Li X.Z., Zhao J., Qu Y. Enzymatic saccharification and ethanol fermentation of cane pretreated with liquid hot water // *Journal of Biomedicine and Biotechnology.* 2012. Vol. 20. 276278. <https://doi.org/10.1155/2012/276278>.
54. de Freitas C., Terrone C.C., Forsan C.F., Milagres A.M.F., Brienz M. Oligosaccharides from Lignocellulosic Biomass and Their Biological and Physicochemical Properties // *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy.* 2022. Pp. 275–310. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_9.
55. Vedernikovs N., Khroustalyova G., Muiznieks I. et al. New concept for conversion of lignocellulose to ethanol and furfural // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2023. Vol. 107(2-3). Pp. 535–542. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-12353-8>.
56. Zamora H.D., Olayiwola H.O., Jacobus A.P., Gross J., Tyhoda L., Brienzo M. Hemicelluloses Role in Biorefinery Systems of Cellulosic Bioethanol, Particleboard, and Pulp and Paper Industries // *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy.* 2022. Pp. 1–38. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_1.

57. Banot C., Sunkar B., Thondamanathi P.R., Bhukya B. Improved physico-chemical pretreatment and enzymatic hydrolysis of rice straw for the production of bioethanol by yeast fermentation // *Biotechnology*. 2017. Vol. 7(5). 334. <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0980-6>.
58. Wang Y., Wei L., Li K., Ma Y., Ma N., Ding S., Wang L., Zhao D., Yan B., Wan W., Zhang Q., Wang X., Wang J., Li H. Dissolution of lignin in mixtures of ionic liquid and water based on dialkylimidazolium // *Bioresource technology*. 2014. Vol. 170. Pp. 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.020>.
59. Махова Т.А. Свойства и применение ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия в химии лигнина: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2011. 19 с.
60. Морозова О.В., Васильева И.С., Шумакович Г.П., Зайцева Е.А., Ярополова А.И. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии // *Успехи биологической химии*. 2023. Т. 63. С. 301–348.
61. Morais E.S., da Costa Lopes A.M., Freire M.G., Freire C.S.R., Coutinho J.A.P., Silvestre A.J.D. Use of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Polysaccharides Dissolution and Extraction Processes towards Sustainable Biomass Valorization Review // *Molecules*. 2020. Vol. 25. 3652. <https://doi.org/10.3390/molecules25163652>.
62. Morais E.S., Mendonça P.V., Coelho J.F.J., Freire M.G., Freire C.S.R., Coutinho J.A.P., Silvestre A.J.D. Deep Eutectic Solvent Aqueous Solutions as Efficient Media for the Solubilization of Hardwood Xylans // *ChemSusChem*. 2018. Vol. 11(4). Pp. 753–762. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702007>.
63. Francisco M., van den Bruinhorst A., Kroon M.C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing // *Green Chemistry*. 2012. Vol. 14. Pp. 2153–2157. <https://doi.org/10.1039/c2gc35660k>.
64. Kumar A.K., Sharma S., Shah E., Patel A. Technical assessment of natural deep eutectic solvent (NADES) mediated biorefinery process: A case study // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 260. Pp. 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.107>.
65. Kumar A.K., Parikh B.S., Shah E., Liu L.Z., Cotta M.A. Cellulosic ethanol production from green solvent-pretreated rice straw // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2016. Vol. 7. Pp. 14–32. <https://doi.org/10.1016/j.jbcab.2016.04.08>.
66. Gundupalli M.P., Cheenachorn K., Chuettor S., Kirdponpattara S., Gundupalli S.P., Po-Loke S., Sriarianu M. Assessment of pure, mixed and diluted deep eutectic solvents on Napier grass (*Cenchrus purpureus*): Compositional and characterization studies of cellulose, hemicellulose and lignin // *A carbohydrate Polymer*. 2023. Vol. 306. 120599. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120599>.
67. Ma H., Fu P., Zhao J., Lin X., Wu W., Yu Z., Xia C., Wang K., Gao M., Zhou J. Pretreatment of wheat straw lignocellulose with a deep eutectic solvent for lignin extraction // *Molecules*. 2022. Vol. 27(22). 7955. <https://doi.org/10.3390/molecules27227955>.
68. Yu H., Xue Z., Shi R., Zhou F., Mu T. Lignin dissolution and lignocellulose pretreatment by carboxylic acid based deep eutectic solvents // *Industrial Crops and Products*. 2022. Vol. 184. 115049. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115049>.
69. Deng H.-Q., Lin X.-H., Fan J.-T. et al. Glycolic acid-based deep eutectic solvents boosting co-production of xylo-oligomers and fermentable sugars from corncob and the related kinetic mechanism // *Biotechnology of biofuels and bioproducts*. 2023. Vol. 16 (1). 126. <https://doi.org/10.1186/s13068-023-02369-1>.
70. Oguche J.E., Ameh A.O., Bello T.K., Maina N.S. Development of Deep Eutectic Solvents for Pretreatment of Sugar-cane Bagasse and Corncob // *Journal of Engineering*. 2022. Vol. 29, no. 3. Pp. 37–47.
71. Zhao Z., Chen X., Ali M.F., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G. Pretreatment of wheat straw using basic ethanola-mine-based deep eutectic solvents for improving enzymatic hydrolysis // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 263. Pp. 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.016>.
72. Масютин Я.А. Синтез и исследование энергонасыщенных фурановых соединений на базе возобновляемого растительного сырья: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2015. 25 с.
73. Патент №2532107 (РФ). Способ переработки лигноцеллюлозного сырья в этанол / А.А. Новиков, Я.А. Масютин, Д.А. Шарина и др. – 2014.
74. Patent 20090229599 (US). Method and apparatus for lignocellulose pretreatment using a super-cellulose-solvent and highly volatile solvents / Y.H.P. Zhang. – 2009.
75. Патент №2509778 (РФ). Метод и аппарат предварительной обработки лигноцеллюлозы с применением сверх-растворителя целлюлозы и легколетучих растворителей / И.Х.П. Чжан. – 20.03.2014.
76. Clextal. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.clextal.com>.
77. Жуков Н.А. Теоретические основы и технологические принципы непрерывной конверсии растительного сырья: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Киров, 2001. 45 с.
78. Combette F. Cotton linters for paper making // *Clextusion*. 2010. No. 19. Pp. 8–9.
79. Патент №2051038 (РФ). Двухчервячный экструдер / В.А. Мазильников, А.Ф. Свиридов, Б.М. Балоян. – 1995.
80. Patent 4316748 (US). Process for the acid hydrolysis of waste cellulose to glucose / B.A. Rugg, R. Stanton. – 1982.
81. Patent 4390375 (US). Process and continuous apparatus for chemical conversion of materials / B. Rugg, R. Stanton. – 1983.

Поступила в редакцию 11 июля 2024 г.

После переработки 25 сентября 2024 г.

Принята к публикации 26 сентября 2024 г.

Sushkova V.I. ANALYSIS OF TECHNOLOGICAL SCHEMES FOR THE PRODUCTION OF ETHANOL AND ITS CO-PRODUCTS FROM LIGNOCELLULOSE-CONTAINING RAW MATERIALS (REVIEW)

Vyatka State University, Moskovskaya st., 36, Kirov, 610000, Russia, sushkovaval@mail.ru

The creation of a cost-effective technology for processing lignocellulose-containing raw materials into ethanol and high-value-added products is an urgent topic that is widely discussed in the scientific literature. The purpose of this article is to recommend the most optimal schemes for reducing the cost of bioethanol based on the analysis of new known technological schemes for the production of ethanol with complex processing of lignocellulose-containing raw materials into various products, their technological assessment. The objectives of the study include the selection of the most effective solutions for the production of ethanol and co-products from hemicelluloses and lignin based on the analysis of new known technological schemes and technologies. This article analyzes 5 technological schemes for the production of ethanol, one of which is industrial for the processing of woodworking and logging waste into ethanol, and all the other schemes under consideration are based on waste from annual lignocellulose-containing plant raw materials. 2 groups of these wastes are identified and, based on the analysis of literary sources, 2 optimal technological schemes for their processing are given. The first technological scheme is simple environmentally friendly with a closed water use cycle for the disposal of annual crop production waste for farms with the production of the following three products: bio-feed for animals, bioorganomineral fertilizer and biogas. The second scheme is for industrial enterprises processing annual vegetable raw materials and having lignocellulose-containing waste, producing ethanol and its co-products: xylitol or xylooligosaccharides - prebiotics.

Keywords: hemicelluloses, cellulose, lignin, hydrolysis, pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, alcoholic fermentation.

For citing: Sushkova V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 2, pp. 5–27. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250215474>.

References

1. Sharkov V.I. *Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv*. [Technology of hydrolysis production]. Leningrad, 1973, 407 p. (in Russ.).
2. Kharina M.V., Loginova I.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, pp. 265–269. (in Russ.).
3. Sushkova V.I., Vorob'yova G.I. *Bezotkhodnaya konversiya rastitel'nogo syr'ya v biologicheski aktivnyye veshchestva*. [Waste-free conversion of plant materials into biologically active substances]. Moscow, 2008, 215 p. (in Russ.).
4. Sushkova V.I., Ustyuzhanina L.V. *Metody podgotovki otkhodov proizvodstva lesopileniya i derevoobrabotki k bio-konversii v biorastvoriteli*. Dep. v VINITI 1.08.2013, №228-V2013. [Sushkova V.I., Ustyuzhanina L.V. Methods of preparation of sawmill and woodworking waste for bioconversion into biosolvents. Dep. in VINITI 1.08.2013, no. 228-B2013]. Moscow, 2013, 95 p. (in Russ.).
5. Sushkova V.I., Ustyuzhanina L.V., Berezina O.V., Yarotskiy S.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2016, no. 1, pp. 93–119. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201601841>. (in Russ.).
6. Sushkova V.I. *Chronos Journal*, 2018, no. 21, pp. 23–44. (in Russ.).
7. Vorob'yova G.I., Sushkova V.I. *Konkurentosposobnoye sel'skokhozyaystvennoye predpriyatiye*. [Competitive agricultural enterprise]. Moscow, 2021, 187 p. (in Russ.).
8. Sushkova V.I. *Razrabotka tekhnologii bezotkhodnogo proizvodstva etilovogo spirta i kormovykh belkovykh produktov na gidroliznykh zavodakh: avtoref. dis. ... dokt. biol. nauk*. [Development of technology for waste-free production of ethyl alcohol and feed protein products at hydrolysis plants: author's abstract. dis. ... doc. biol. sciences]. Moscow, 2004, 49 p. (in Russ.).
9. Mironov G.F. *Povysheniye effektivnosti protsessa polucheniya bioetanola iz shelukhi ovsa: dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Improving the efficiency of the process of obtaining bioethanol from oat husks: diss. ... Cand. of Technical Sciences]. Moscow, 2020, 118 p. (in Russ.).
10. Chekushina A.V. *Tsellyuloliticheskiye fermentnyye preparaty na osnove gribov Trichoderma, Penicillium i Myceliophthora s uvelichennoy gidroliticheskoy aktivnost'yu: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk*. [Cellulolytic enzyme preparations based on Trichoderma, Penicillium and Myceliophthora fungi with increased hydrolytic activity: author's abstract. diss. ... candidate of chemical sciences]. Moscow, 2013, 23 p. (in Russ.).
11. Chekushina A.V., Dotsenko G.S., Sinitsyn A.P. *Kataliz v promyshlennosti*, 2012, no. 6, pp. 68–76. (in Russ.).
12. Joelsson A.E., Diens D., Kovacs K., Galbe M., Wallberg O. *Sustainable chemical processes*, 2016, vol. 14, pp. 1–19. <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0058-5>.
13. Ruiz H.A., Rempel A., Cerqueira M.A., Camargo A.F., Gullón P., Scapini T., Rodríguez-Jasso R.M., Colla L., Gullón B., Treichel H. *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*, 2022, vol. 3, pp. 39–70. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_2.
14. Borokhova O.E., Ogorodnikova T.Ye., Mikhaylova N.P., Kostenko V.G., Shapovalov O.I. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'*, 1991, no. 8, pp. 6–8. (in Russ.).
15. Lopes T.F., Duarte L.C., Carvalho F., Cardona C.A., Girio F. *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*, 2022, vol. 2, pp. 71–110. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_3.
16. *Inbicon: Biotuels Digest*. 2014. URL: <https://www.biofuelsdigest.com/>
17. Zhu J.Q., Li X., Qin L., Li W.C., Li H.Z., Li B.Z., Yuan Y.J. *Bioresour Technol.*, 2016, vol. 218, pp. 380–387. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.107>.

18. Sheetal K.R., Prasad S., Renjith P.S. *Biomass Bioenergy*, 2019, vol. 127, 105253. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105253>.
19. Smininger P.J., Shi-Andresh M.A., Thompson S.R., Dien B.S. et al. *Biotechnology of biofuels and bioproducts*, 2015, vol. 8, 60. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0239-6>.
20. Wang L., York S.W., Ingram L.O., Shanmugam K.T. *Bioresour Technol.*, 2019, vol. 273, pp. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.016>.
21. Suriyachai N., Weerasaia K., Laosiripojana N., Champreda V., Unrean P. *Bioresour Technol.*, 2013, vol. 142, pp. 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.003>.
22. Skiba Ye.A. *Biotehnologicheskaya transformatsiya legkovozobnovlyayemogo tsellyulozosoderzhashchego syr'ya v tsen-nyye produkty: avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk.* [Biotechnological transformation of easily renewable cellulose-containing raw materials into valuable products: author's abstract. diss. ... doctor of technical sciences]. Moscow, 2022, 38 p. (in Russ.).
23. *Abengoa Bioenergy*. URL: <http://www.ieabioenergy.com>.
24. *Abengoa Bioenergy Biomass*. URL: <http://www.abengoabioenergy.com/web/en/2g-hugoton-proect/>.
25. Vil'danov F.Sh., Latypova F.N., Chanyshev R.R., Nikolayeva S.V. *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal*, 2011, vol. 18, no. 2, pp. 128–134. (in Russ.).
26. Vyglazov V.V. *Tekhnologiya vysokokachestvennogo ksilita i drugikh poliolov na osnove pentozansoderzhashchego rastitel'nogo syr'ya: avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk.* [Technology of high-quality xylitol and other polyols based on pentosan-containing plant raw materials: author's abstract. diss. ... doctor of technical sciences]. St. Petersburg, 2004, 40 p. (in Russ.).
27. Denisenko G.D., Podymalova L.V., Yolkin V.A. *Aktual'nyye problemy lesnogo kompleksa*, 2019, pp. 258–261. (in Russ.).
28. Kind A.V., Kind V.B., Vyglazov V.V., Yolkin V.A. *Ul'trafil'tratsionnyy membrannyi apparat dlya ochistki gidrolizatov rastitel'nogo syr'ya*. [Ultrafiltration membrane apparatus for purification of hydrolysates of plant raw materials]. URL: <https://textarchive.ru/c-1126718.html>. (in Russ.).
29. Moukagni E.M., Ziegler-Devin I., Safou-Tchima R., Aymes A., Kapel R., Brosse N. *Carbohydrate Research*, 2022, vol. 519 (4), 108622. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2022.108622>.
30. Peng F. et al. *Biotechnology Advances*. 2012, vol. 30(4), pp. 879–903. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018>.
31. Yuan Q.R., Zhang N., Qian Z.M., Yang X.J. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2004, vol. 79 (10), pp. 1073–1079. <https://doi.org/10.1002/jctb.1071>.
32. Shapovalov O.I. *Investitsionnyy proyekt po stroitel'stvu i zapusku v ekspluatatsiyu innovatsionnogo im-portozameshchayushchego biokhimicheskogo predpriyatiya po vypusku ksilita, biotopliva i drugikh unikal'nykh vy-sokotekhnologichnykh produktov*. [Investment project for the construction and commissioning of an innovative import-substituting biochemical enterprise for the production of xylitol, biofuel and other unique high-tech products]. 2012. URL: <http://www.economy.udmurt.ru>. (in Russ.).
33. Umai D., Kayalvizhi R., Rumar V., Jacob S. *Frontiers in Sustainability*, 2022, vol. 3, pp. 1–16. <https://doi.org/10.3389/frsus.2022.826190>.
34. Granstrom T.B., Izumori K., Leisola M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, vol. 74, pp. 273–276. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0760-4>.
35. Patel A., Shah A.R. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2021, vol. 6(2), pp. 108–128. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.02.001>.
36. Chen E., Dong B., Qin W., Xiao D. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101(18), pp. 7005–7010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.132>.
37. Boltovskiy V.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 2, pp. 5–12. (in Russ.).
38. Sushkova V.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 27–54. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211880>. (in Russ.).
39. Garrote G., Dominguez H., Parajo J.C. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, vol. 74, pp. 1101–1109. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199911\)74:11<1101::AID-JCTB146>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11<1101::AID-JCTB146>3.0.CO;2-M).
40. Hansen M.A.T., Hidayat B.J., Mogensen K.K., Jeppesen M.D., Jørgensen B., Johansen K.S., Thygesen L.G. *Biotechnology for Biofuels*, 2013, vol. 6, 54. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-54>.
41. Nagalyuk Ye.A., Chalov I.V., Kozlov L.V. i dr. *Sbornik trudov VNIIGidroliz «Gidroliz i biotehnologiya»*. [Collection of works of the All-Russian Research Institute of Hydrolysis “Hydrolysis and Biotechnology”]. Leningrad, 1982, vol. 32, pp. 12–21. (in Russ.).
42. Jensen A., Cabrera Y., Hsieh C.-W., Nielsen J., Ralph J., Felby C. *Holzforschung*, 2017, vol. 71(6), pp. 461–469. <https://doi.org/10.1515/hf-2016-0112>.
43. Otieno D.O., Ahring B.K. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 112, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.162>.
44. Wang W., Chen X., Donohue B.S. et al. *Biotechnology for Biofuels*, 2014, pp. 7–57. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-57>.
45. Bhatia R., Winters A., Bryant D.N., Bosch M., Brown J.C., Leak D., Gallagher J. *Bioresource Technology*, 2020, vol. 296, 122285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122285>.

46. Cui L., Liu Z., Si C. et al. *BioResources*, 2012, vol. 7 (3), pp. 4202–4213. <https://doi.org/10.15376/biores.7.3.4202-4213>.
47. Zhang H., Xu Y., Yu S. *Bioresource technology*, 2017, vol. 234, pp. 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.094>.
48. Patent 2432368C2 (RU). 27.10.2011. (in Russ.).
49. Huang C., Lai C., Wu X., Huang Y., He J., Huang C., Li X., Yong Q. *Bioresource Technology*, 2017, vol. 241, pp. 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.109>.
50. Haven M.O., Joigensen H. *Biotechnology biotuels and bioproducts*, 2013, vol. 6(1), 165. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-165>.
51. Mosier N.S., Hendrickson R., Brewer M. et al. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2005, vol. 5, pp. 77–97. <https://doi.org/10.1385/abab:125:2:077>.
52. Laser M., Schulman D., Allen S.G. et al. *Bioresource Technol.*, 2002, vol. 81, pp. 33–44. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00103-1](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00103-1).
53. Lu J., Li X.Z., Zhao J., Qu Y. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2012, vol. 20, 276278. <https://doi.org/10.1155/2012/276278>.
54. de Freitas C., Terrone C.C., Forsan C.F., Milagres A.M.F., Brienzo M. *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*, 2022, pp. 275–310. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_9.
55. Vedernikovs N., Khroustalyova G., Muiznieks I. et al. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2023, vol. 107(2-3), pp. 535–542. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-12353-8>.
56. Zamora H.D., Olayiwola H.O., Jacobus A.P., Gross J., Tyhoda L., Brienzo M. *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*, 2022, pp. 1–38. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3682-0_1.
57. Banot C., Sunkar B., Thondamanathi P.R., Bhukya B. *Biotechnology*, 2017, vol. 7(5), 334. <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0980-6>.
58. Wang Y., Wei L., Li K., Ma Y., Ma N., Ding S., Wang L., Zhao D., Yan B., Wan W., Zhang Q., Wang X., Wang J., Li H. *Bioresource technology*, 2014, vol. 170, pp. 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.020>.
59. Makhova T.A. *Svoystva i primeneniye atsetata 1-butyl-3-metilimidazoliya v khimii lignina: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk*. [Properties and application of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate in lignin chemistry: abstract of thesis. dis. ...cand. chem. Sci]. Arkhangel'sk, 2011, 19 p. (in Russ.).
60. Morozova O.V., Vasil'yeva I.S., Shumakovich G.P., Zaytseva Ye.A., Yaropolova A.I. *Uspekhi biologicheskoy khimii*, 2023, vol. 63, pp. 301–348. (in Russ.).
61. Morais E.S., da Costa Lopes A.M., Freire M.G., Freire C.S.R., Coutinho J.A.P., Silvestre A.J.D. *Molecules*, 2020, vol. 25, 3652. <https://doi.org/10.3390/molecules25163652>.
62. Morais E.S., Mendonça P.V., Coelho J.F.J., Freire M.G., Freire C.S.R., Coutinho J.A.P., Silvestre A.J.D. *ChemSus-Chem*, 2018, vol. 11(4), pp. 753–762. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702007>.
63. Francisco M., van den Bruinhorst A., Kroon M.C. *Green Chemistry*, 2012, vol. 14, pp. 2153–2157. <https://doi.org/10.1039/c2gc35660k>.
64. Kumar A.K., Sharma S., Shah E., Patel A. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 260, pp. 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.jmollig.2018.03.107>.
65. Kumar A.K., Parikh B.S., Shah E., Liu L.Z., Cotta M.A. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2016, vol. 7, pp. 14–32. <https://doi.org/10.1016/j.jbcab.2016.04.08>.
66. Gundupalli M.P., Cheenkachorn K., Chueter S., Kirdponpattara S., Gundupalli S.P., Po-Loke S., Sriarianu M. *A carbohydrate Polymer*, 2023, vol. 306, 120599. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120599>.
67. Ma H., Fu P., Zhao J., Lin X., Wu W., Yu Z., Xia C., Wang K., Gao M., Zhou J. *Molecules*, 2022, vol. 27(22), 7955. <https://doi.org/10.3390/molecules27227955>.
68. Yu H., Xue Z., Shi R., Zhou F., Mu T. *Industrial Crops and Products*, 2022, vol. 184, 115049. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115049>.
69. Deng H.-Q., Lin X.-H., Fan J.-T. et al. *Biotechnology of biofuels and bioproducts*, 2023, vol. 16 (1), 126. <https://doi.org/10.1186/s13068-023-02369-1>.
70. Oguche J.E., Ameh A.O., Bello T.K., Maina N.S. *Journal of Engineering*, 2022, vol. 29, no. 3, pp. 37–47.
71. Zhao Z., Chen X., Ali M.F., Abdeltawab A.A., Yakout S.M., Yu G. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 263, pp. 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.016>.
72. Masyutin Ya.A. *Sintez i issledovaniye energonasyshchennykh furanovykh soyedineniy na baze vozobnovlyayemogo rastitel'nogo syr'ya: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk*. [Synthesis and study of energy-saturated furan compounds based on renewable plant raw materials: author's abstract. dis. ... candidate of chemical sciences]. Moscow, 2015, 25 p. (in Russ.).
73. Patent 2532107 (RU). 2014. (in Russ.).
74. Patent 20090229599 (US). 2009.
75. Patent 2509778 (RU). 20.03.2014. (in Russ.).
76. *Clextral*. URL: <http://www.clextral.com>.

77. Zhukov N.A. *Teoreticheskiye osnovy i tekhnologicheskiye printsipy nepreryvnoy konversii rastitel'nogo syr'ya: avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk.* [Theoretical foundations and technological principles of continuous conversion of plant raw materials: author's abstract. dis. ... doctor of technical sciences]. Kirov, 2001, 45 p. (in Russ.).
78. Combette F. *Clextrusion*, 2010, no. 19, pp. 8–9.
79. Patent 2051038 (RU). 1995. (in Russ.).
80. Patent 4316748 (US). 1982.
81. Patent 4390375 (US). 1983.

Received July 11, 2024

Revised September 25, 2024

Accepted September 26, 2024

Сведения об авторе

Сушкова Валентина Ивановна – профессор, доктор биологических наук, sushkovaval@mail.ru

Information about author

Sushkova Valentina Ivanovna – professor, Doctor of Biological Sciences, sushkovaval@mail.ru