

白酒糟中纤维素酶解工艺优化研究

徐健^{1,2}, 赵雨¹, 胡芳³, 刘建忠³, 程润喜³, 汪江波^{1*}

(1.工业发酵省部共建协同创新中心,发酵工程教育部重点实验室,工业微生物湖北省重点实验室,湖北工业大学生物工程与食品学院,湖北武汉430000; 2.酿酒生物技术及应用四川省重点实验室,四川轻化工大学,四川宜宾644000; 3.路德环境科技股份有限公司,湖北武汉430000)

摘要:为实现白酒糟资源的综合利用,探究了白酒糟渣中纤维素酶解的最佳工艺参数。以可发酵糖得率为评价指标,通过单因素实验探究了预处理条件(固液比、硫酸体积分数、处理温度、处理时间)及酶解条件(酶添加量)对酒糟中纤维素酶解效果的影响,在此基础上用神经网络分析结合遗传算法进行进一步优化。结果表明,白酒糟纤维素的最佳酶解工艺参数为:固液比为1:10、硫酸体积分数为7%、温度为170℃、时间为40 min、酶添加量为23 FPU/g。此条件下酒糟纤维素酶解得到的可发酵糖总量为(19.77±0.56) g/L,得率为88.97%。以该酶解液作为碳源进行丁醇发酵,溶剂(丁醇、乙醇、异丙醇和丙酮)总产量为1.56 g/L。

关键词:白酒糟;纤维素酶解;工艺优化;神经网络分析;丁醇发酵

中图分类号:TQ353.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0155-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.029

Optimization of enzymatic hydrolysis process for cellulose in distiller's grain waste

XU Jian^{1,2}, ZHAO Yu¹, HU Fang³, LIU Jian-zhong³, CHENG Run-xi³, WANG Jiang-bo^{1*}

(1.Key Laboratory of Fermentation Engineering (the Ministry of Education), Hubei Provincial Key Laboratory of Industrial Microbiology, Cooperative Innovation Center of Industrial Fermentation (the Ministry of Education & Hubei Province), School of Biological Engineering and Food, Hubei University of Technology, Wuhan 430000, China; 2.Sichuan Provincial Key Laboratory of Liquor Brewing Biotechnology and Application, Sichuan University of Science & Engineering, Yibin 644000, China; 3.Road Environment Technology Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract:The optimum technological parameters for enzymatic hydrolysis of cellulose in distiller's grains waste (DGW) are explored to realize the comprehensive utilization of DGW resources.Taking the yield of fermentable sugars as the evaluation index,the influences of pretreatment conditions (solid-liquid ratio,sulfuric acid volume fraction,treatment temperature,and treatment time) and enzymatic hydrolysis conditions (enzyme addition amount) on the enzymatic hydrolysis of cellulose in DGW are respectively investigated through single factor experiment.On this basis,both neural network analysis and genetic algorithm are employed to optimize the enzymatic hydrolysis process.As a result,the optimum parameters for enzymatic hydrolysis of cellulose in DGW are as follows:solid-liquid ratio is 1:10 (w/v), sulfuric acid concentration is 7% (v/v),temperature is 170℃,time is 40 min,and enzyme dosage is 23 FPU·g⁻¹.Under these conditions,the total amount of fermentable sugars obtained by cellulose hydrolysis is 19.77±0.56 g·L⁻¹,and the yield is 88.97%.Additionally,total yield of solvent (butanol,ethanol,isopropyl alcohol,and acetone) is 1.56 g·L⁻¹ when the enzymatic hydrolysis solution as carbon source is conducted for butanol fermentation.

Key words: distiller's grain waste; enzymatic hydrolysis of cellulose; process optimization; neural network analysis; butanol fermentation

白酒糟是白酒生产过程中的副产物,主要由谷物、稻壳等物料组成^[1]。据估算,2021年我国白酒糟产量超过3800万t^[2]。目前,酒糟的处理方法主要是作为畜牧饲料^[3]、肥料^[4]、沼气生产^[5]等,这些途径产生的经济价值较低、需求量较小且不稳定,因此酒糟常被直接丢弃、焚烧或填埋,但此种处理方式往往对环境造成污染。白酒糟中具有丰富的蛋白

质、酸类、酯类、糖类等营养成分^[6],经处理可作为微生物发酵底物生产高值化产品。

丁醇是一种环境友好的清洁能源,具有优越的燃烧性能^[7]。生物发酵法生产丁醇是利用玉米、小麦淀粉等生物质原料通过微生物代谢将底物转化为丁醇。本实验室研究人员针对易水解的淀粉等糖类转化生物丁醇进行了相关研究^[8],并取得了良好效

收稿日期:2023-12-07;修回日期:2024-06-27

基金项目:湖北省重点研发计划项目(2021BGD016);湖北省知识产权局项目(ZXKY2022498);酿酒生物技术及应用四川省重点实验室开放课题(NJ2022-03)

作者简介:徐健(1991-),男,博士,副教授,研究方向为发酵工业废弃物的资源化处理和综合利用,xujian0218@126.com;汪江波(1962-),男,本科,教授,研究方向为酿酒新技术及装备研发和传统发酵过程的现代化改造,通讯联系人,wangjb117@163.com。

果,但白酒糟中丰富的纤维素资源未被充分利用。一方面是由于白酒糟中木质纤维素由纤维素、半纤维素和木质素组成,三者之间的强相互作用使纤维素难以被分离出来^[9];另一方面则是白酒糟中一些未降解的淀粉和其他小分子糖类也使纤维素酶难以找到位点与其结合,降低酶解效率。采用预处理技术破坏木质纤维素结构提高酶解效率使纤维素转化为可发酵糖,高效解决这一技术难题成为研究的热点。

笔者以白酒糟淀粉水解后残渣(白酒糟渣)为原料、可发酵糖得率为评价指标,研究了固液比、硫酸浓度、处理温度、处理时间和酶添加量对酒糟纤维素酶解的影响,并对酶解工艺进行了优化,并使用酶解液进行丁醇发酵实验。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

鲜酒糟,湖北省某酒厂生产;糖化酶(酶活力 100 000 U/g),阿拉丁试剂有限公司生产;高温淀粉酶(酶活力 20 000 U/mL)、纤维素酶(370 FPU/g),上海源叶生物科技有限公司生产。

1.2 仪器与设备

油浴锅,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;反应釜,武汉科尔仪器设备有限公司生产;Thermo U3000 高效液相色谱仪,赛默飞世尔科技公司生产;7820A 气相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司生产。

1.3 实验方法

1.3.1 酒糟预处理

将鲜酒糟干燥至恒重,放入粉碎机里粉碎过 40 目筛制成酒糟粉。

酒糟渣制备:将酒糟粉经淀粉酶和糖化酶酶解后,上层水解液用于丁醇发酵,所剩酒糟固体即为白酒糟渣^[10]。该白酒糟渣含水量为 66.8%,纤维素质量分数为 5.4%,半纤维素质量分数为 7.0%,木质素质量分数为 6.43%,灰分质量分数为 8.0%。

1.3.2 单因素实验设计

以固液比为 1:15、硫酸质量分数为 6%、消解温度为 140℃、消解时间为 30 min、纤维素酶添加量为 12 FPU/g 为基础条件,改变单一变量,分别考察固液比(酒糟和加入硫酸的体积比分别为 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25)、硫酸质量分数(0%、3%、6%、9%、12%)、消解温度(100、120、140、160、180℃)、消解时间(10、30、50、70、90 min)和纤维素酶添加量

(2、6、12、20、28 FPU/g)对可发酵糖得率的影响。

1.3.3 神经网络分析(ANN)结合遗传算法优化实验

以可发酵糖得率为考察指标,选用固液比、硫酸质量分数、处理温度、处理时间和酶添加量为考察因素进行实验,利用软件 Design Expert 13 进行 BBD 实验设计。通过 Matlab 2016a 软件设计神经网络模型,以单因素实验和 BBD 实验结果为训练组和试验组,对酶解的可发酵糖得率进行预测。设置最大训练次数为 10 000,预测值与实际输出结果间的平均误差小于 10^{-3} ,再用遗传算法对神经网络分析得到的模型进行最优值求解^[11]。

1.4 丁醇发酵验证实验

1.4.1 菌种与培养基

菌种: *Clostridium beijerinckii* LY-5, 于实验室 -80℃ 甘油管中保藏。

种子液培养基: 10 g/L 酵母膏、20 g/L 蛋白胨、20 g/L 葡萄糖。

合成培养基: 参考蔡林洋^[12]优化后的丁醇发酵合成培养基,以该培养基作为空白对照。

M0 发酵培养基: 以最优的纤维素酶解工艺参数制作酶解液,并以酶解液为培养基进行发酵。

MC 发酵培养基: 在 M0 发酵培养基中,添加空白对照培养基中除葡萄糖之外的其他营养组分制备丁醇发酵培养基。

MOB 发酵培养基: 在 M0 基础上,补充还原糖至 85 g/L。

MCB 发酵培养基: 在 MC 培养基基础上,补充还原糖至 85 g/L。

1.4.2 丁醇发酵

将 *C. beijerinckii* LY-5 接种至种子培养基中,34℃ 培养 42 h。将种子液分别接种至 M0、MC、MOB 和 MCB 培养基中,34℃ 培养 72 h,发酵结束后取发酵液进行气相色谱和液相色谱检测。

1.5 指标测定及可发酵糖得率计算

采用高效液相色谱法检测可发酵糖(甘露糖、鼠李糖、葡萄糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖)含量^[13]。采用气相色谱法测定溶剂(丙酮、异丙醇、乙醇、丁醇)含量^[14]。

可发酵糖得率计算式为:

$$Y = [(C \times V \times 0.9) / m] \times 100\%$$

式中: Y 为可发酵糖得率; C 为总可发酵糖浓度; V 为纤维素酶解液体积; 0.9 为纤维素酶解系数; m 为酒糟渣质量。

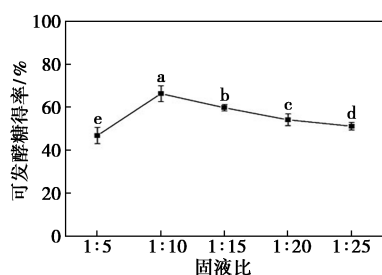
1.6 数据处理

每组实验重复3次,结果以“平均值±标准差”的形式表示。利用 Origin 2021b、Matlab 2016a 等软件对数据进行分析并绘图。

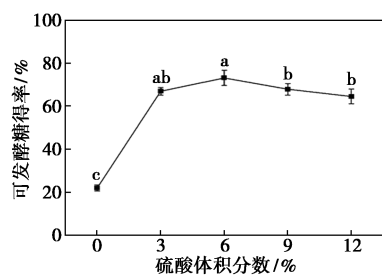
2 结果与分析

2.1 不同预处理条件对可发酵糖得率的影响

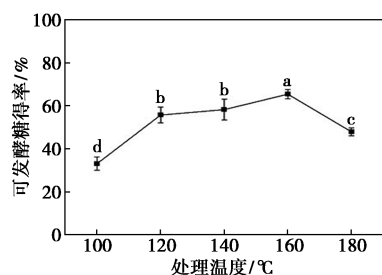
固液比、硫酸体积分数、处理温度和处理时间对可发酵糖得率的影响如图1所示。



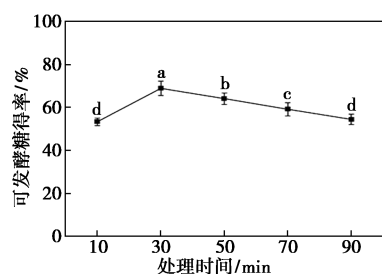
(a) 固液比



(b) 硫酸体积分数



(c) 处理温度



(d) 处理时间

图1 固液比、硫酸体积分数、处理温度和处理时间对可发酵糖得率的影响

由图1(a)可知,可发酵糖得率在固液比为1:5时最低,仅为46.84%,这是由于在该条件下溶液中

的蛋白质、淀粉、还原糖等物质的浓度最高,硫酸被溶液中的其他物质消耗或作为其中物质降解的催化剂,导致其不能与木质纤维素结合,无法破坏木质纤维素的聚合结构。在固液比为1:10后可发酵糖得率呈下降趋势,这是由于木质纤维素在高温高压稀酸作用下被直接降解成为小分子呋喃醛类化合物^[15]。因此,选择固液比1:10进行后续实验。

由图1(b)可知,可发酵糖得率随着硫酸体积分数的升高先增加后降低。酒糟渣中的纤维素结构暴露出来的关键是脱除木质素,木质素在酸性条件下内部的酯键和醚键被 H^+ 破坏降解成小分子化合物^[16]。在处理过程中,添加稀酸高温处理木质素比高温水热处理的效率高^[17],因此硫酸体积分数为0%条件下可发酵性糖得率最低。硫酸体积分数为12%条件下可发酵糖得率从73.08%降至64.52%,这是由于部分纤维素直接被稀硫酸降解^[18]。在硫酸体积分数为6%下,可发酵糖得率最高。

由图1(c)可见,随着温度的升高,可发酵糖得率逐渐升高,160°C后温度越高,可发酵糖得率逐渐降低。木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素聚合而成,三者间有较强的相互作用^[19]。在100°C下,仅有少量木质纤维素降解。随着温度的升高,木质素分子内部的键被稀硫酸催化断裂降解为酚类、醛酮等化合物^[20],半纤维素高温下被分解成木寡糖和多糖^[21]。温度升高至180°C,可发酵糖得率降至47.93%,这是由于高温下反应速率加快,暴露出来的纤维素被降解为葡萄糖、醛类和甲酸等化合物,部分酒糟渣高温下发生炭化^[22]。综上所述,处理温度160°C效果最佳。

由图1(d)可知,在处理时间为10 min时可发酵糖得率最低为53.44%,这是由于高温稀酸条件下,处理时间较短难以破坏木质纤维素的结晶结构,因此可发酵糖得率较低^[23]。在30 min时可发酵糖得率达到最高68.97%,此条件下纤维素质量分数最高,暴露出的位点最多,可发酵糖得率最高。随着处理时间的延长,可发酵糖得率不断降低,这是由于处理时间增加,暴露出的纤维素被稀硫酸降解,因此处理时间为30 min处理效果最佳。

2.2 纤维素酶添加量对可发酵糖得率的影响

纤维素酶添加量对可发酵糖得率的影响如图2所示。

由图2可见,随着酶添加量的升高,可发酵糖得率快速升高后趋于平稳。纤维素酶浓度升高,酶与纤维素位点结合酶解出更多的可发酵糖,因此可发

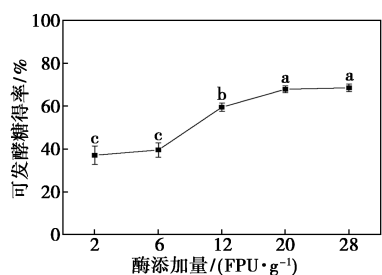


图 2 纤维素酶添加量对可发酵糖得率的影响

醇糖得率不断升高。酶添加量在 20 FPU/g 时纤维素酶与纤维素结合位点已经趋近饱和,此时通过添加纤维素酶提高可发酵性糖得率的作用不大,反而增加生产成本^[24],因此选择酶添加量 20 FPU/g 用于后续实验。

2.3 神经网络分析结合遗传算法优化白酒糟中纤维素酶解工艺

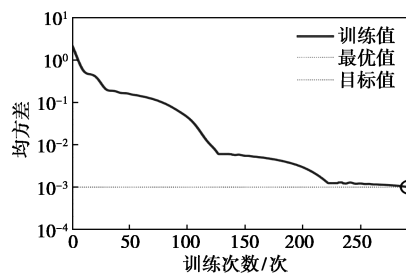
基于单因素实验结果,以固液比(A)、硫酸体积分数(B)、温度(C)、时间(D)和酶添加量(E)为考察指标,可发酵糖得率为响应值,设计 BBD 试验,研究不同酶解工艺参数之间的相互作用对可发酵糖得率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 BBD 实验设计及结果

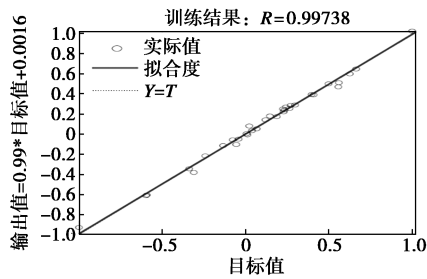
| 实验编号 | 固液比 A | 硫酸体积分数 B/% | 温度 C/°C | 时间 D/min | 酶添加量 E/(FPU·g ⁻¹) | 可发酵糖得率/% |
|------|-------|------------|---------|----------|-------------------------------|----------|
| 1 | 1:10 | 6 | 180 | 50 | 20 | 57.65 |
| 2 | 1:15 | 6 | 160 | 50 | 20 | 62.19 |
| 3 | 1:10 | 6 | 180 | 30 | 28 | 67.77 |
| 4 | 1:10 | 6 | 140 | 10 | 20 | 63.41 |
| 5 | 1:10 | 6 | 160 | 10 | 28 | 72.50 |
| 6 | 1:10 | 9 | 140 | 30 | 20 | 66.56 |
| 7 | 1:15 | 6 | 180 | 30 | 20 | 61.97 |
| 8 | 1:10 | 3 | 160 | 10 | 20 | 58.14 |
| 9 | 1:10 | 3 | 140 | 30 | 20 | 65.75 |
| 10 | 1:10 | 6 | 140 | 50 | 20 | 63.05 |
| 11 | 1:10 | 3 | 160 | 30 | 12 | 54.00 |
| 12 | 1:10 | 3 | 160 | 50 | 20 | 68.27 |
| 13 | 1:05 | 6 | 160 | 10 | 20 | 63.23 |
| 14 | 1:10 | 9 | 160 | 30 | 28 | 72.90 |
| 15 | 1:15 | 6 | 140 | 30 | 20 | 63.99 |
| 16 | 1:10 | 6 | 160 | 50 | 28 | 76.46 |
| 17 | 1:10 | 9 | 160 | 30 | 12 | 64.40 |
| 18 | 1:5 | 6 | 160 | 30 | 12 | 57.15 |
| 19 | 1:5 | 6 | 140 | 30 | 20 | 53.06 |
| 20 | 1:5 | 9 | 160 | 30 | 20 | 69.17 |

| | | | | | | |
|----|------|---|-----|----|----|-------|
| 21 | 1:10 | 6 | 140 | 30 | 12 | 53.87 |
| 22 | 1:15 | 6 | 160 | 30 | 28 | 73.67 |
| 23 | 1:10 | 6 | 160 | 30 | 20 | 77.49 |
| 24 | 1:10 | 6 | 160 | 30 | 20 | 80.24 |
| 25 | 1:10 | 6 | 180 | 30 | 12 | 53.78 |
| 26 | 1:5 | 6 | 160 | 50 | 20 | 71.55 |
| 27 | 1:10 | 9 | 160 | 50 | 20 | 65.16 |
| 28 | 1:10 | 6 | 160 | 30 | 20 | 77.22 |
| 29 | 1:10 | 9 | 180 | 30 | 20 | 63.72 |
| 30 | 1:15 | 3 | 160 | 30 | 20 | 65.79 |
| 31 | 1:5 | 6 | 180 | 30 | 20 | 66.78 |
| 32 | 1:5 | 6 | 160 | 30 | 28 | 76.37 |
| 33 | 1:10 | 9 | 160 | 10 | 20 | 64.76 |
| 34 | 1:15 | 9 | 160 | 30 | 20 | 68.58 |
| 35 | 1:10 | 3 | 160 | 30 | 28 | 78.93 |
| 36 | 1:10 | 6 | 160 | 30 | 20 | 80.19 |
| 37 | 1:10 | 6 | 160 | 10 | 12 | 63.18 |
| 38 | 1:15 | 6 | 160 | 10 | 20 | 71.46 |
| 39 | 1:10 | 6 | 180 | 10 | 20 | 57.56 |
| 40 | 1:15 | 6 | 160 | 30 | 12 | 70.07 |
| 41 | 1:10 | 6 | 160 | 50 | 12 | 58.95 |
| 42 | 1:10 | 6 | 140 | 30 | 28 | 74.75 |
| 43 | 1:5 | 3 | 160 | 30 | 20 | 61.16 |
| 44 | 1:10 | 6 | 160 | 30 | 20 | 75.78 |
| 45 | 1:10 | 3 | 180 | 30 | 20 | 52.52 |

为进一步提高可发酵糖得率,通过 ANN 对酒糟渣酶解工艺进行优化,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,训练次数进行 292 次后,预测值与实际值之间的均方差为 0.000 991 89,小于 10⁻³,R=0.997 2,预测值与实际值之间存在良好的线性关系^[25]。随后,利用遗传算法得到最佳酶解工艺参数,结合实际操作确定为:固液比为 1:10、硫酸体积分数为 7%、温度为 170°C、时间为 40 min、酶添加量为 23 FPU/g。在此条件下进行 3 次重复实验,最终得到可发酵糖质量浓度为 (19.77±0.56) g/L,得率为 88.97%。



(a) 预测值与实际值均方差随训练次数的变化情况

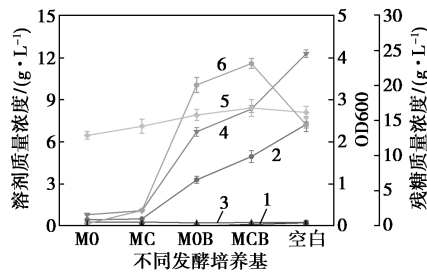


(b) 预测值与实际值的相关性

图3 神经网络训练结果

2.4 丁醇发酵验证实验

将优化后的纤维素酶解液作为原料进行丁醇发酵,结果如图4所示。



1—丙酮;2—异丙醇;3—乙醇;4—丁醇;5—OD600;6—残糖

图4 以纤维素酶解液为原料发酵生产丁醇

从图4中可以看出,发酵结束后M0、MC、MOB、MCB和空白组的OD值都在2.10~2.80范围内,说明在这些培养基中*C. beijerinckii* LY-5都能正常生长。M0的丁醇质量浓度为0.81 g/L,溶剂质量浓度为1.56 g/L,而MC的丁醇质量浓度和溶剂质量浓度分别为1.10、1.90 g/L,相比于M0分别提高了35.81%和22.22%,这是由于在M0中缺少丁醇发酵所需的营养成分所导致。为了进一步探究酒糟纤维素酶解液对丁醇发酵的影响,将M0、MC培养基补充还原糖到85 g/L制成MOB和MCB培养基M0溶剂质量浓度从1.56 g/L提高到10.26 g/L,说明可发酵糖浓度是丁醇发酵过程中重要影响因素。此外,MCB的丁醇质量浓度相比于MOB提高了24.10%,溶剂产量提高了33.54%,MCB溶剂产量仍低于空白组。同时,残糖质量浓度相比于空白对照提高了10.75 g/L,表明酶解液中存在影响丁醇发酵的抑制物,需要进行进一步探究。

3 结论

以可发酵糖得率为评价指标,在单因素实验结果的基础上进行神经网络分析与遗传算法试验,对白酒糟渣中纤维素的酶解工艺进行优化,得到最佳

酶解工艺参数为:固液比为1:10、硫酸体积分数为7%、温度为170℃、时间为40 min、酶添加量为23 FPU/g。在此工艺条件下,得到可发酵糖总质量浓度为 (19.77 ± 0.56) g/L,可发酵糖得率为88.97%。利用酶解液作为原料进行丁醇发酵,丁醇产量达到0.81 g/L,溶剂产量为1.56 g/L。

参考文献

- [1] 阳刚,杨第芹,曹文涛,等.白酒糟纤维素降解菌的优选及酒糟降解工艺[J].农业工程学报,2020,36(13):212-221.
- [2] Ma Y C, Zheng Y, Wang L H, et al. Integrated distilled spent grain with husk utilization: Current situation, trend, and design [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 179: 113275.
- [3] Ray G W, Li X, He S, et al. A review on the use of distillers dried grains with solubles (DDGS) in aquaculture feeds [J]. Annals of Animal Science, 2022, 22(1): 21-42.
- [4] Sui Z, Zhang C, Huang J, et al. Positive influences of the compost made from distillers' grains waste on maize agronomic performances and greenhouse gas emissions [J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2023, 69(12): 2458-2470.
- [5] Nganyira P D, Mahushi D J, Balengayabo J G, et al. Quality of biogas generated through co-digestion of Brewer's spent grain and cattle dung [J]. Energy Reports, 2023, 10: 2330-2336.
- [6] Liu X, Yu X, He A, et al. One-pot fermentation for erythritol production from distillers grains by the co-cultivation of *Yarrowia lipolytica* and *Trichoderma reesei* [J]. Bioresource Technology, 2022, 351: 127053.
- [7] 冯俊伟,赵雨,韩景灼,等.生物丁醇原料中抑制物的抑制机理与脱毒方法研究进展[J].现代化工,2023,43(8):99-103.
- [8] Wang J, Wang H, Han J, et al. Co-production of biobutanol and biomethane from distillers' grain waste by an integrated process [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2024, 99(1): 40-49.
- [9] Jia Z, Wang S, Yu H, et al. Novel supramolecular deep eutectic solvent pretreatment for obtaining fluorescent lignin and promoting biomass pyrolytic saccharification [J]. Bioresource Technology, 2023, 388: 129780.
- [10] 徐健,冯俊伟,黄霜,等.酒糟水解液中己酸对丁醇发酵的影响及脱毒策略评价[J].食品与发酵工业,2023,49(23):89-95.
- [11] Han J X, Ma M Y, Wang K. Product modeling design based on genetic algorithm and BP neural network [J]. Neural Computing and Applications, 2021, 33: 4111-4117.
- [12] 蔡林洋.耐氧型丁醇生产菌的筛选及高效转化白酒糟生产丁醇的研究[D].武汉:湖北工业大学,2020.
- [13] 王潇瑞,刘焕焕,栾成锋,等.GC和HPLC分析石榴皮多糖的单糖组成方法比较[J].广州化工,2018,46(15):105-107.
- [14] Wang J, Kong B, Feng J, et al. A novel strategy for comprehensive utilization of distillers' grain waste towards energy and resource recovery [J]. Process Biochemistry, 2022, 113: 141-149.
- [15] Yao B, Kang Q, Fu J, et al. Catalytic hydrolysis of corncob for production of furfural and cellulose-rich solids: Product characterization and analysis [J]. Biomass and Bioenergy, 2023, 168: 106658.

(下转第166页)

- core-shell architecture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(1): 234-243.
- [8] Daiyan R, Chen R, Kumar P, *et al.* Tunable syngas production through CO₂ electroreduction on cobalt-carbon composite electrocatalyst[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(8): 9307-9315.
- [9] Delafontaine L, Asset T, Atanassov P. Metal-nitrogen-carbon electrocatalysts for CO₂ reduction towards syngas generation[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(7): 1688-1698.
- [10] Guo Z, Zhang Q, Shen F, *et al.* Boosting electron transport over controllable N ligand doping for electrochemical conversion of CO₂ to syngas[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 388: 138647.
- [11] Zhang Z, Wen G, Luo D, *et al.* "Two Ships in a Bottle" design for Zn-Ag-O catalyst enabling selective and long-lasting CO₂ electroreduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(18): 6855-6864.
- [12] He Q, Liu D, Lee J H, *et al.* Electrochemical conversion of CO₂ to syngas with controllable CO/H₂ ratios over Co and Ni single-atom catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(8): 3033-3037.
- [13] Liu Y, Tian D, Biswas A N, *et al.* Transition metal nitrides as promising catalyst supports for tuning CO/H₂ syngas production from electrochemical CO₂ reduction [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(28): 11345-11348.
- [14] Lv K, Teng C, Shi M, *et al.* Hydrophobic and electronic properties of the E-MoS₂ nanosheets induced by FAS for the CO₂ electroreduction to syngas with a wide range of CO/H₂ ratios[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(49): 1802339.
- [15] Gao J, Wang H, Feng K, *et al.* Cu atomic clusters on N-doped porous carbon with tunable oxidation state for the highly-selective electroreduction of CO₂ [J]. *Materials Advances*, 2020, 1(7): 2286-2292.
- [16] Hong J, Park K T, Kim Y E, *et al.* Ag/C composite catalysts derived from spray pyrolysis for efficient electrochemical CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133384.
- [17] Lim C, Lee W H, Won J H, *et al.* Enhancement of catalytic activity and selectivity for the gaseous electroreduction of CO₂ to CO: Guidelines for the selection of carbon supports[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 5(12): 2100216.
- [18] Marepally B C, Ampelli C, Genovese C, *et al.* Role of small Cu nanoparticles in the behaviour of nanocarbon-based electrodes for the electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 534-542.
- [19] Shi J, Zhang L, Sun N, *et al.* Facile and rapid preparation of Ag@ZIF-8 for carboxylation of terminal alkynes with CO₂ in mild conditions [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(32): 28858-28867.
- [20] Sun J, Xu J, Jiang H, *et al.* Roles of oxygen functional groups in carbon nanotubes-supported Ag catalysts for electrochemical conversion of CO₂ to CO [J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(8): 1869-1876.
- [21] Wang X, Wang Z, García de Arquer F P, *et al.* Efficient electrically powered CO₂-to-ethanol via suppression of deoxygenation [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(6): 478-486.
- [22] Han J, Deng X, Chen K, *et al.* Electrochemical conversion of CO₂ into tunable syngas on a B, P, N tri-doped carbon [J]. *Renewable Energy*, 2021, 177: 636-642.
- [23] Zhang L, Mao F, Zheng L R, *et al.* Tuning metal catalyst with metal-C₃N₄ interaction for efficient CO₂ electroreduction[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 11035-11041.
- [24] Zhang H, Ouyang T, Li J, *et al.* Dual 2D CuSe/g-C₃N₄ heterostructure for boosting electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 390: 138766.
- [25] Zhang S, Mo Z, Wang J, *et al.* Ultra-stable oxygen species in Ag nanoparticles anchored on g-C₃N₄ for enhanced electrochemical reduction of CO₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 390: 138831.
- [26] Wen J, Xie J, Chen X, *et al.* A review on g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 72-123.
- [27] Liang Q, Li Z, Yu X, *et al.* Macroscopic 3D porous graphitic carbon nitride monolith for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(31): 4634-4639. ■
-
- (上接第159页)
- [16] Zhang C, Wang F. Catalytic lignin depolymerization to aromatic chemicals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(2): 470-484.
- [17] Liu W, Chen W, Hou Q, *et al.* Effects of combined pretreatment of dilute acid pre-extraction and chemical-assisted mechanical refining on enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(19): 10207-10214.
- [18] Deng W, Feng Y, Fu J, *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(1): 10-114.
- [19] Zhou Z, Liu D, Zhao X. Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 146: 111169.
- [20] Li M, Wilkins M. Lignin bioconversion into valuable products: Fractionation, depolymerization, aromatic compound conversion, and bio-product formation[J]. *Systems Microbiology and Biomanufacturing*, 2021, 1: 166-185.
- [21] Álvarez C, González A, Negro M J, *et al.* Optimized use of hemicellulose within a biorefinery for processing high value-added xylooligosaccharides[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 99: 41-48.
- [22] 王雪, 徐期勇, 张超. 木质纤维素类生物质水热炭化机理及水热炭应用进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(5): 2536-2545.
- [23] Beig B, Riaz M, Naqvi S R, *et al.* Current challenges and innovative developments in pretreatment of lignocellulosic residues for biofuel production: A review[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119670.
- [24] Reis C E R, Junior N L, Bento H B S, *et al.* Process strategies to reduce cellulase enzyme loading for renewable sugar production in biorefineries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138690.
- [25] Zhu X R, Li H, Xu J L, *et al.* Prediction of cooling effect of constant temperature community bin based on BP neural network[J]. *International Journal of Biometeorology*, 2023, 67(4): 587-596. ■