

知识介绍

木质纤维原料预处理技术

王联结, 陈建华

(陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 咸阳 710021)

摘要:木质纤维原料作为一种可转化为液体燃料的可再生资源,其转化利用已成为必然趋势,而木质纤维原料的预处理是利用木质生物资源生产乙醇的一个重要环节。文章阐述了木质纤维原料的常用预处理技术,并对其发展前景作了展望。

关键词:木质纤维;预处理;技术

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)06-0066-04

Pretreatment techniques for producing lignocellulose

WANG Lian-jie, CHEN Jian-hua

(Department of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, China)

Abstract: As one of the most abundant reproducible resources which can be transformed to fuel, the exploitation of lignocellulosic materials will become an inevitable trend. The pretreatment technology is the key process in the lignocelluloses transformation. In this paper many ways of the pretreatment are reviewed and the future of them is previewed.

Key words: lignocelluloses; pretreatment; technique

石油替代品的开发形势严峻,目前很多国家在研究以木质生物资源为原料用生物转化法制备燃料乙醇。木质生物资源的主要成分是纤维素、半纤维素和木素。其中纤维素、半纤维素是可发酵糖的来源,含量占 66% ~ 75% (纤维质原料的绝干重量)^[1]。由己糖通过酿酒酵母发酵生成乙醇是很成熟的工艺,当采用纤维素酶水解木质生物资源制造乙醇时,纤维素对纤维素酶的可及性是决定水解速度的关键因素。木素的存在阻碍了纤维素对酶的可及性,且纤维素的结晶结构以及木质生物资源的表面状态、木质生物资源的多组分结构、木素对纤维素的保护作用以及纤维素被半纤维素覆盖等结构与化学成分的因素致使木质生物资源难以水解。木质生物资源随着种类的不同,结构与化学成分存在差异,对酶的可及性也有所差异。总的来讲,未经预处理的天然状态的木质生物资源的酶解率小于 20%,而经预处理后的水解率可达理论值的 90% 以上。理想的预处理应该要满足下列要求:产生活性较高的纤维,其中戊糖较少降解;反应产物对发酵无明显抑制作用;设备尺寸不宜过大,成本较低;固体残余物较少,容易纯化;分离出的木素和半纤维素纯度较高,可以制备相应的其他化学品,实现生物物质的全利用。目前其预处理主要有物理法、化学法、物理化学

法和生物法等。

1 物理处理方法

1.1 剪切和研磨

Stuart 等^[2-3]发明了一种特殊的纤维素浆高速剪切装置,可有效破坏纤维素与木质素和半纤维素的物理、化学结合,并显著降低纤维素大分子的结晶度,提高比表面积。研磨的方法有球磨、锤磨等,比较有效的是球磨。1946 年有人用球磨制备出完全无定形结构的纤维素,但这种结构很不稳定,很快又重新形成晶态结构,这也是机械物理方法常有的弊端。球磨可使纤维素的结构松散和使微纤中和微纤间晶区间存在的氢键断裂^[4-5]。使用三轮球磨处理木质纤维素,对糖化反应极为有效。但存在的问题是,机械处理方法的能耗很高,增加了生产成本。

1.2 高温液态法

液态热水法是指将物料置于高压状态的热水中,温度为 200 ~ 230℃,处理物料 2 ~ 15 min 使物料的 40% ~ 60% 溶解,可除去 4% ~ 22% 的纤维素,35% ~ 60% 的木素以及所有的半纤维素^[3]。用酸水解生成的糖液,可使以单糖形式存在的半纤维素的回收率高于 90%,并且,可使活性纤维转化率高达 90%,但只能在较低固体含量(≤20%)下对物料进

行处理,因此能耗较大,生产效率较低^[6]。

1.3 高温分解

当原料在 300℃ 以上的高温条件下处理时,纤维素快速分解成气体和残留固体^[7]。如果温度降低,分解速度就会减慢,而且还会产生挥发性的副产物。高温分解后的木质纤维经 0.5 mol/L H₂SO₄、97℃、2.5 h 水解可使 80% ~ 85% 的纤维素生成糖,其中葡萄糖占 50% 以上^[1]。在热解过程中加入氧会加快分解过程,当用氯化锌或碳酸钠作催化剂时,可以在较低温下实现对纯纤维素的分解。

1.4 微波处理

微波处理能使纤维素的分子间氢键发生变化,处理后的粉末纤维素类物质没有胀润性,能提高纤维素的可及性和反应活性,可以提高基质浓度,得到较高浓度的糖化液,处理时间短,操作简单,但由于处理费用较高而难以得到工业化应用。

1.5 高能辐射

利用高能射线如电子射线、γ 射线来对纤维素原料进行预处理,以获得所期望的纤维素聚合度和增加纤维素的活性。文献^[6]指出,电离辐射的作用,一方面是使纤维素聚合度下降,分子质量的分布特性改变,使其分子质量分布比普通纤维素更集中;另一方面是使纤维素的晶体结构松散,并影响到纤维素的晶体结构,从而使纤维素的活性增加,可及度提高。但是辐射处理的成本较高,目前很难工业化。

2 化学处理法

2.1 臭氧分解法

臭氧可以用来降解麦草、甘蔗渣、干草、花生、松木、棉杆和杨木锯末等许多木质纤维原料的木素和半纤维素。该法中木素受到很大程度的降解,而半纤维素只受到轻微影响,纤维素几乎不受影响。臭氧预处理的杨木锯末酶法水解得率为 0 ~ 57%,木素含量从 29% 降低为 8%。臭氧分解有以下优点:①高效脱除木素;②不产生有毒的阻碍生物过程的化合物;③反应在室温、常压下进行。其缺点是预处理需要大量的臭氧,生产成本高^[7]。

2.2 酸水解

主要有浓酸水解和稀酸水解 2 种。稀酸处理的优点在于半纤维素水解得到的糖量大,催化剂成本低,易于中和。但半纤维素水解产物五碳糖易在催化下进一步降解(糠醛)。稀酸水解过程为多相水解反应,硫酸质量分数一般为 0.5% ~ 2.0%,温度为 180 ~ 240℃,时间为几分钟到几小时。Brink^[8]为天

然纤维素转化为葡萄糖提出了一个两步法过程:第一步,把半纤维素解聚为木糖和其他糖类;第二步,把纤维素解聚为葡萄糖。由于酸的浓度低,可以不必进行酸的回收。但葡萄糖的最大产率仅占纤维素的 55%,并且有较多的解聚产物会阻止酵母发酵生成乙醇^[9]。法国早在 1856 年即开始进行了浓硫酸水解法进行乙醇生产。浓酸水解过程为单相水解反应,纤维素在浓酸作用下首先溶解,然后在溶液中进行水解反应。浓酸能够迅速溶解纤维素,但并不是发生了水解反应。浓酸处理后成为纤维素糊精,变得易于水解(纤维素经浓酸溶液生成单糖,由于水分不足,浓酸吸收水分,单糖又生成为多糖,但这时的多糖不同于纤维素,它比纤维素易于水解),但水解在浓酸中进行得很慢,一般是在浓酸处理之后再与酸分离,使用稀酸进行水解。传统的酸水解流程包括固定水解法、分段水解法和渗滤水解法。一般采用连续渗滤反应器,固体物料充填其中,酸液连续流过。这样水解所产的糖可连续流出,减少了在床内的停留时间,相应也减少了糖的进一步反应。也有人提出了二步法稀酸水解:首先原材料用 0.5 ~ 2.5 mol/L 的稀硫酸处理,约有 50% 的半纤维素转化为可溶性的低聚糖或单糖,然后在 62.5% ~ 87.5% 的液体乙醇中,用 2 mol/L H₂SO₄ 处理,脱除木素,总纤维素得率 > 60%^[10]。近年来人们还研究了助催化剂的作用。即用某些无机盐(如 ZnCl₂、FeCl₃ 等)来进一步促进酸的催化作用^[10]。加电解液 NaCl 溶液可观察到非均相稀酸水解速率的提高,酸解速率与添加的电解液的浓度成线性关系。还有人尝试在渗滤反应器酸解过程中添加非水溶剂。如在稀硫酸中使用丙酮,葡萄糖产率为 83.4%,不用丙酮,产量为 65%。这表明在适合的糖化条件下,可用丙酮、酸、水混合体系^[11]。

酸解法已发展了近 100 年,但至今仍存在许多问题,如酸回收、设备腐蚀、工程造价等问题。另外酸水解产生大量的副产物如甲酸、乙酸、糠醛、5-HMF(5-羧甲基糠醛)和苯系化合物,对后续发酵有相当的抑制作用,使得乙醇的产量和产率都不是太理想。酸法水解正逐渐被生物法所取代。

2.3 碱水解

某些碱可以用来预处理木质纤维原料,处理效果主要取决于原料中的木素含量。碱水解的机理是基于连接木聚糖半纤维素和其他组分内部分子之间(比如木素和其他半纤维素之间)酯键的皂化作用。连接键的脱除增加了木质纤维原料的多孔性。稀

NaOH 处理引起木质纤维原料润胀,结果导致内部表面积增加,聚合度降低,结晶度下降,木素和碳水化合物之间化学键断裂,木素结构受到破坏。随着木素质量分数从 24% ~ 55% 降低到 20%,NaOH 处理的阔叶木消化率从 14% 增加到 55%。但是稀 NaOH 预处理对于木素含量超过 26% 的针叶木没有效果。对于木素含量低(10% ~ 18%)的草类原料,稀 NaOH 预处理是有效的^[12]。

2.4 氧化脱木素

在过氧化氢存在的情况下木素可被过氧化物酶催化降解。采用过氧化氢预处理甘蔗渣可以增强其对酶水解的敏感度。在 2% 过氧化氢、30℃ 条件下预处理 8 h,后续糖化作用中(45℃ 条件下经过纤维素酶水解 24 h)大约 50% 的木素和大部分半纤维素溶解,纤维素转化成葡萄糖的转化率为 95%。Bjerre 等^[13]研究发现(麦草 20 g/L、170℃、5 ~ 10 min)经氧化和碱预处理后水解,麦草纤维素转化成葡萄糖的转化率可达 85%。

2.5 有机溶剂法

在有机溶剂法中,有机溶剂或水性有机溶剂和无机酸催化剂混合物可用来断裂木素和半纤维素内在的化学键。使用的有机溶剂包括甲醇、乙醇、丙酮、乙烯基乙二醇、三甘醇及四氢化糠基乙醇。有机酸比如草酸、乙酰水杨酸和水杨酸可作为有机溶剂法的催化剂。在高温条件下无需添加催化剂即可获得满意的脱木素度。使用的溶剂经过排放、蒸发、浓缩和回收处理,既可降低成本又避免了阻碍微生物生长、酶法水解和发酵的化合物生成。

3 物理-化学法

3.1 蒸汽爆裂法

这一方法主要指蒸汽爆破技术。蒸汽爆破是将木质纤维原料先用高温水蒸气处理适当时间,然后连同水蒸气一起从反应釜中急速放出而爆破,由于木质素、半纤维素结合层被破坏,并造成纤维素晶体和纤维束的爆裂,使得纤维素易于被降解利用。但蒸汽爆破处理后可能会提高纤维素的结晶指数^[14]。最初的蒸汽爆破由 Mason 于 1927 年提出并取得专利^[15],此后研究者进一步结合化学处理,使蒸汽爆破技术更加完善。蒸汽爆破与酸结合,分两步预处理软木质纤维,糖的回收率可大大提高,并可降低后续酶解过程的酶的用量^[16]。蒸汽爆破杨木时加入 NaOH,随碱浓度的增加,木质素脱除率可提高到 90%^[17]。蒸汽爆破的处理效果不仅与使用的化学

试剂有关,而且与纤维材料的粒度有关。采用较大的粒度(8 ~ 12 mm)不仅可节约能耗,而且可采用较剧烈的操作条件,具有较高的纤维素保留度,半纤维素水解糖类损失较少,提高纤维素酶的酶解率^[18]。

3.2 氨纤维爆裂

氨纤维爆破法比较类似于蒸汽爆破法,氨纤维爆破是指将物料置于高温高压状态的液态氨中,保持一段时间,然后将压力骤然释放,使物料爆破。

氨纤维爆破法适合于木素含量低的草本科植物、阔叶材和农作物的剩余物的预处理,氨纤维爆破法可有效提高各种木素含量低的草本科植物、阔叶材和农作物剩余物的糖化率^[19]。Yoon 等用氨的水溶液在连续式反应器中对木质纤维原料进行预处理,把 5% ~ 15% 的氨的水溶液注入有木质纤维原料的柱式反应器,使木质纤维原料被氨浸泡,反应温度为 160 ~ 180℃,氨的水溶液的流速为 1 mL/(cm²·min),反应时间为 14 min。结果显示脱除木素效果好,并且木素脱除的程度可以控制。木素是影响酶解的主要因素之一,因此脱除木素可以减少酶用量。氨纤维爆破法对半纤维素的去除程度不高,避免了半纤维素损失;破坏纤维素的结晶结构,提高纤维素的酶解可及性;同时处理过程中产生的抑制性降解产物少。氨的成本较高,为了降低成本,避免对环境造成污染,在预处理结束后需对氨进行回收再用。氨的回收是在温度高达 200℃ 的高温下进行的,用氨的过热蒸汽来蒸发和剥离残留在处理过的木质纤维原料上的氨,然后通过调节压力,将气态氨从反应器里排出,再回用。氨回收的设备成本及能耗高,并且氨本身的成本高,使得氨纤维爆破法的成本高,难以推广。

3.3 CO₂ 爆破法

与蒸汽和氨爆破法一样,CO₂ 爆破法也是对木质纤维原料预处理的方法。所不同的是该方法处理过程中 CO₂ 必须形成碳酸以增加水解率。Wal-sum^[20]等使用 CO₂ 爆破法对玉米秸秆进行预处理,结果表明:CO₂ 爆破法处理后的玉米秸秆比水蒸气爆破后的玉米秸秆水解后木糖和呋喃糖得率明显提高,处理的效果与 CO₂ 的压力有关,同时也证实了碳酸可以作为后续水解的催化剂。Zheng 等比较了甘蔗渣和废纸的蒸汽爆破、氨爆破和 CO₂ 爆破预处理,发现 CO₂ 爆破法比氨爆破法更加有效,而且不产生抑制后续水解的副产物。

3.4 蒸汽爆裂与乙醇抽提结合法

蒸汽爆裂与乙醇抽提结合法是用高压饱和蒸汽

处理生物质原料,然后突然减压,使原料爆裂降解,然后通过原料洗涤再进行乙醇抽提。Chen^[21]等用该方法对小麦秸秆进行了预处理,工艺为:先用压力为1.5 MPa,湿度34.01%,处理时间4.5 min(无酸无碱),突然减压爆裂降解。接着对原料进行洗涤,再用乙醇进行抽提工艺,该工艺为:乙醇40%,纤维/抽提液1:50(m/V),温度180℃,抽提时间20 min,0.1% NaOH。结果表明通过该法处理后的原料中半纤维素、木质素含量明显降低。

3.5 氨冷冻爆破法

氨冷冻爆破^[22]是利用液态氨相对较低的压力(1.5 MPa左右)和温度(50~80℃)下将原料处理一定时间,然后通过突然释放压力爆破原料。在此过程中由于液态氨的迅速汽化而产生的骤冷作用不但有助于纤维素表面积增加,同时还可以避免高温条件下糖的变性以及有毒物质的产生。氨冷冻爆破中采用的液态氨可以通过回收循环利用,整个过程能耗较低,被认为是较有发展前途的技术。

4 生物预处理

在生物预处理法中,褐腐菌、白腐菌和软腐菌等微生物被用来降解木素和半纤维素。褐腐菌主要攻击纤维素,白腐菌和软腐菌攻击纤维素和木素。生物预处理法中最有效的白腐菌是担子菌类。Az-zam^[23]研究了19种白腐菌预处理麦草效果,发现在5周内35%的麦草被糙皮侧耳菌(*Pleurotus ostreatus*)转化成还原糖。为了降低纤维素的损失,可采用较少纤维素酶变种的侧孢霉属白腐菌 *Pulverulentum* 来降解木片中的木素。据报道两种白腐菌对百慕大草有降解作用,用白腐菌 *Ceriporiopsis subvermispora* 和 *Cyathus stercoreus* 预处理6周,生物降解率分别提高到29%~32%和63%~77%^[24]。

白腐菌黄孢原毛平革菌(*P. chrysosporium*)在二次代谢过程中产生木素降解酶、木素氧化酶和依赖锰过氧化物酶。其他的酶,包括多酚氧化酶、漆酶、H₂O₂产生酶和醌还原酶也能降解木素^[25]。生物预处理的优点是能耗低,所需环境条件温和。但是生物预处理后水解得率很低。

5 结语

木质纤维生产燃料乙醇已成为一个热门研究课题,预处理技术作为木质纤维转化为能源的关键步骤。传统的化学处理、机械处理技术等耗能较多,且

不同程度地存在环境污染;蒸汽爆破具有处理时间短、减少化学药品用量、无污染、能耗低等优点,是很有发展前途的预处理新技术;生物处理技术从成本和设备角度考虑,占有独特的优势,但处理效率较低,利用基因工程和传统的生物技术对菌种和酶进行改造,提高酶活力,降低酶成本,也有望应用于大规模工业生产;利用多种预处理方法相结合,开发更加高效、无污染且成本低的预处理方法,将是今后木质纤维原料预处理的发展趋势。木质纤维原料预处理问题的解决,将为今后以木质纤维为原料的燃料乙醇工业化生产打下坚实的基础。

参考文献

- [1] Earnest D S, et al. Treatment method for fibrous lignocellulosic biomass using fixed stator device having nozzle tool with opposing coaxial toothed rings to make the biomass more susceptible to hydrolysis: US, 5498766 [P]. 1996.
- [2] Earnest D S. Treatment of fibrous lignocellulosic biomass by high shear forces in a turbulent Couette flow to make the biomass more susceptible to hydrolysis: US, 5370999 [P]. 1994.
- [3] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 673 - 686.
- [4] Ye Sun, Cheng Jiayang. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83: 1 - 11.
- [5] Fiedurek S. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1996, 10(5/6): 367 - 375.
- [6] Hacking A J. Electron treatment of cellulose for viscose fiber [J]. *Chemical Fiber International*, 1995, 45(6): 454 - 459.
- [7] Grous W R, Converse A O, Grethlein H E. Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar [J]. *Enzyme Microb Technol*, 1986, 8: 2742280.
- [8] Brink. Method of treating biomass material: US, 5536325 [P]. 1998.
- [9] Kaar W E, Holtzapfel M T. Using lime pretreatment to facilitate the enzymic hydrolysis of corn stover [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2000(18): 189 - 199.
- [10] Kadam K L, Wooley R J, Aden A, et al. Softwood forest thinnings as a biomass source for ethanol production: A feasibility study for California [J]. *Biotechnol Prog* 2000, 16: 947 - 957.
- [11] Sun Ye, Cheng Jiayang. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83: 1 - 11.
- [12] Chosdu R, Hilmy N, Erizal E T B, et al. Radiation and chemical pretreatment of cellulose waste [J]. *Radiat Phys Chem*, 1993, 42: 695 - 698.
- [13] Bjerre A B, Olesen A B, Fernqvist T. Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose [J]. *Biotechnology Bioeng*, 1996, 49: 568 - 577.

相比,他们希望把 ACO 装置的投资成本降低 30% (在获得相同石蜡产量的前提下)。

SK 公司计划 2009 年在韩国蔚山的石脑油裂解中心将第一个工业化 ACO 反应器投入生产。同时,该公司将与美国 KBR 公司形成战略联盟,将 ACO 技术推广向全球市场。

Chemical Engineering, 2007, 114(3): 15

高效水性防腐涂料

日本关西涂料(Kansai Paint)公司开发了一种用于钢铁产品的水性涂料,它的防腐效果超过了以前所能达到的程度。对新涂料的测试还将继续进行,测试是基于核/壳结构乳液涂料的;通过确定结构来收集数据,期望能开发出适用于所有结构类型和目标的产品。

修订后的日本空气污染控制法于 2006 年强制执行,日本全国涂料行业正开展各项工作以满足对挥发性有机物(VOCs)排放的严格限制。

最近,应用在一些大型结构如铁路桥、立交桥、高压电线路标塔和燃料罐等上的高效防腐涂料,被要求降低 VOC 排放量。但是,如果涂刷后立刻遇到雨水,这些水性涂料容易变质,从而导致钢铁生锈。这些涂料在涂料保护方面的性能也比其他类型涂料要差。

关西涂料公司的新技术可以用来对

钢结构进行表面修整,可用在多层结构中。第一、二层为环氧树脂涂料修饰的厚膜,第三层为水性环氧树脂涂料,第四层顶层涂料为水性树脂(聚氨酯或改性丙烯酸酯)。日本国有铁路最近将这种涂料用在它的生态涂料计划中。

JCW, 2007, 48(2407): 2

用环氧基、氨基化合物制备 无金属聚氯乙烯稳定剂

日本水泽(Mizusawa)工业化学公司开发出了基于环氧基和氨基化合物的新一代无金属聚氯乙烯(PVC)稳定剂,该稳定剂具有与目前所用铅基和非铅 PVC 稳定剂相当的热稳定性。该公司计划对该产品进行国内市场调查,主要目标是用于高性能 PVC 树脂中,并且准备在 2008 年将其推向市场。

为了避免使用铅、锡基和钙/锌基稳定剂,水泽公司从事新型无金属盐 PVC 稳定剂的开发研究,以满足对重金属使用的严格控制需求。

PVC 树脂稳定剂主要是用来防止树脂成型过程产生的收缩和变质。执行欧盟 RoHS 指令加快了无铅 PVC 稳定剂的发展,该指令限制了某些有害物质(包括铅和其他 3 种重金属)在电学和电子装置例如汽车中的使用。

欧洲开发无金属 PVC 树脂稳定剂的研究处于起步阶段,有报道称研究者

开发的产品包含少量的锌和抗热性造成的问题,因此实际应用效果并不佳。

据水泽公司称,所开发的新型稳定剂在 180 ~ 190℃ 下,能持续 1 h 的高效率,并防止了导致黄变的氯分解反应;同时,稳定剂加入 PVC 树脂的速度也与其他物质相当。

JCW, 2007, 48(2408): 2

在硅基材上形成菱形图案薄膜

日本熊本大学(Kumamoto University)工程系 Junji Watanabe 教授和他的同事在一种硅基材上沉积出一个菱形图案薄膜。这种均一的覆盖了菱形图案的基材有许多潜在用途,例如显微机械加工工具、探针和波导等。这一新技术与现有的方法相比,对基材损害更小,并且能够形成多种确定的图案。该技术也可以用在除硅外的其他基材上,如玻璃和陶瓷。

制备菱形图案薄膜时,基材被放入含有不锈钢球和菱形纳米颗粒的悬浮液中;用超声波对其进行处理,可以将纳米颗粒分散到基材中以在基材表面形成预期的图案。然后将基材从悬浮液中取出,用甲烷和氢气对其进行化学蒸汽沉积(CVD)处理;最终形成中间带有驱动菱形纳米颗粒的刚性菱形薄膜。研究人员确认这一技术还可以形成直线、圆形、环形和三角形等图案。

JCW, 2007, 48(2407): 3

(上接第 69 页)

- [14] Morjanoff P J, et al. Optimization of steam explosion as method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification [J]. *Biotechnol Bioeng*, 1987, 29: 733 - 741.
- [15] Mosier N, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 673 - 686.
- [16] Nunes A P, Pourquie J. Steam Explosion pretreatment and enzymatic hydrolysis of eucalyptus Wood [J]. *Bioresource Technology*, 1996, 57: 107 - 110.
- [17] Mielenz J R. Ethanol production from biomass: Technology and commercialization status [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2001, 4: 324 - 329.
- [18] Nguyen Q A, Keller F A, Tucker M P. Ethanol production with dilute acid hydrolysis using partially dried lignocellulosics: US, 2003/0199049A1 [P]. 2003 - 10 - 23.

- [19] Yoon H H, Wu Z W, Lee Y Y. Ammonia-recycled percolation process for pretreatment of biomass feedstock [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1995, 51/52: 5 - 19.
- [20] 许风, 孙润仓, 詹怀宇. 木质纤维原料生物转化燃料乙醇的研究进展 [J]. *纤维素科学与技术*, 2004, 12(1): 45 - 54.
- [21] CHEN Hongzhang. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(3): 666 - 676.
- [22] Ingram L O. Genetic engineering of bacteria for lignocellulose conversion to ethanol [J]. *Preprints division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society*, 1993, 38(2): 291 - 293.
- [23] Emmel A. Fractionation of *Eucalyptus grandis* chips by dilute acid-catalysed steam explosion [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 86: 105 - 115.
- [24] Mason W H. Apparatus for and process of explosion fibrillation of lignocellulose material; US 1655618 [P]. 1928.
- [25] Mosier N. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 673 - 686. ■