

# 木质纤维素材料预处理研究进展

岳军, 胡世洋, 惠继星, 徐友海, 王继艳, 肖乃仲, 马中义  
(中国石油吉林石化公司研究院, 吉林 吉林 132021)

**摘要:**介绍了木质纤维素材料的抗降解屏障、影响预处理效果的因素、高效预处理的评价标准, 并就目前研究较多的酸法、碱法、有机溶剂、蒸汽爆破几种木质纤维素材料预处理技术的相关研究情况进行了综述。最后对预处理技术的发展方向予以展望。

**关键词:**木质纤维素材料; 燃料乙醇; 预处理

**中图分类号:** TQ35

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)10-0031-05

## Progress of pretreatment for lignocellulosic biomass

YUE Jun, HU Shi-yang, HUI Ji-xing, XU You-hai, WANG Ji-yan, XIAO Nai-zhong, MA Zhong-yi  
(Research Institute of Jilin Petrochemical Co., Ltd., PetroChina, Jilin 132021, China)

**Abstract:** The recalcitrance factors for lignocellulosic biomass limiting enzymatic hydrolysis, key factors for an effective pretreatment of lignocellulosic biomass and evaluation criteria of efficient pretreatment are introduced. The latest progress of several leading pretreatment methods including acid pretreatment, alkali pretreatment, organosolvent and steam explosion, are reviewed. The development direction of pretreatment methods in the future is proposed in the end.

**Key words:** lignocellulosic biomass; fuel ethanol; pretreatment

进入新世纪以来人类世界面临着前所未有的资源、能源、环境问题, 一方面对于不可再生的化石燃料需求量不断增加, 另一方面化石燃料燃烧排放的大量二氧化碳造成了严重的温室效应<sup>[1]</sup>。

面对日益严峻的资源、环境等问题, 寻求环境友好且可再生的新能源成为亟需解决的问题。生物质能直接或间接地来源于植物的光合作用, 是太阳能以化学能形式存在于生物中的一种能量形态, 是唯一可再生的碳源, 能够转化成常规的气态、固态或液态的燃料。地球上的生物质能资源较为丰富, 而且是一种无害的能源。地球每年经光合作用产生的物质有 1 730 ~ 2 200 亿 t, 其中蕴含的能量相当于全世界能源消耗总量的 10 ~ 20 倍, 但目前的利用率较低, 不足 3%。当前生物质的利用方向主要是以粮食为原料生产生物柴油及燃料乙醇等液体燃料。然而, 受到可耕种土地数量及人口的不断增加的限制, 利用玉米、甘蔗、小麦等淀粉质为原料生产液体燃料已越来越不可行。

目前使用木质纤维素材料生产燃料乙醇已经达成共识, 并成为生产燃料乙醇的最佳途径。据文献报道, 全球每年可产生约  $1 \times 10^{10}$  Mt 纤维质原料, 但是每年用于工业过程或燃烧以提供热量的纤维质原料仅占总产量的 2% 左右, 若能通过生物转化成燃

料乙醇, 必将对能源紧张的局势有所缓解<sup>[2]</sup>。

天然木质纤维素材料的结构与性质非常复杂, 半纤维素通过氢键与纤维素相连, 其侧链通过阿魏酸或醛酸与木素相连, 半纤维素与木素将纤维素包裹起来, 形成了难以被微生物所降解的聚合体。并且, 纤维素本身高度结晶, 难以被纤维素酶水解。因此, 对木质纤维素材料进行预处理是增加纤维素转化率的必要条件<sup>[3]</sup>。预处理是用木质纤维素材料生产燃料乙醇的关键技术之一, 同时被认为是酶法生产燃料乙醇过程中影响生产成本的关键性因素之一。预处理方式的选择将直接影响到纤维素的水解效率, 从而影响到乙醇的产率<sup>[4]</sup>。下面将对影响预处理效果的因素及几种研究较多的预处理方式进行综述。

## 1 生物质的抗降解屏障及影响纤维素水解效率的因素

绿色植物在长期进化过程中, 为了适应环境, 进化出了一套结构严密而有效的以抵抗环境因素及微生物降解的防御体系。Michael 等<sup>[5]</sup>指出植物的天然结构是生物质抗化学与酶解的天然屏障, 并将其细分为以下 8 个方面: ①植物的表皮组织; ②维管束的密度和分布; ③厚壁组织的相对含量; ④细胞壁成

收稿日期: 2014-05-03; 修回日期: 2014-08-08

基金项目: 中国石油科技管理部项目(7C-12C029)

作者简介: 岳军(1984-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为木质纤维素材料预处理及纤维素酶相关技术, 0432-63993321, jh\_yaojun@petrochina.com.cn.

分的复杂性及其结构的异质性;⑤木质化的程度;⑥次生壁外的瘤状层;⑦降解酶组分与不溶性底物的相互作用过程;⑧细胞壁中存在的及转化过程中所产生的抑制物质。

木质纤维素材料经过预处理后,纤维素水解效率的差异取决于预处理方式的选择、所处理物料的特性、纤维素酶用量及酶系的组成。

预处理强度对纤维素的水解效率有着显著的影响,为了获得较好的纤维素水解效率,需要适当提高处理强度,但是强度的提高会增加能量的消耗,同时也会降低糖的回收率,因此需要在纤维素的水解效率与能量消耗及糖回收率之间找到平衡点<sup>[6]</sup>。

纤维素酶水解纤维素的过程首先需要纤维素酶与纤维素的接触,由于纤维素被半纤维素与木素所包裹,增加纤维素的可及度是增加水解效率的必由途径。木质纤维素材料结构复杂,含有的半纤维素、木质素恰似钢筋水泥结构,将纤维素包裹在中间,这就造成了纤维素酶难于直接结合并水解纤维素;另外木质素除在空间上阻止纤维素酶与纤维素接触外,其对纤维素酶有非特异性的吸附致失活作用,导致纤维素酶的效能下降,由于纤维素酶本身水解纤维素的效率不高,然而生产成本却很高,这种吸附作用的负影响便是不可忽略的因素之一。如何最大程度地减少木质素的影响,而又能将不可被发酵的木质素转化为一种高值化的副产品,将是在预处理阶段需要考虑的问题,目前的通用做法多是将木质素焚烧提供部分热能或是发电,但是这种做法降低了木质素的利用价值,影响了整体工艺的经济性,若是能够将木质素转化成为高附加值的产品,可望部分或全部抵消预处理阶段的成本,降低纤维素乙醇的生产成本<sup>[7]</sup>。

除半纤维素、木质素的存在会影响纤维素酶水解纤维素外,纤维素的结晶度、物料的孔隙率,物料的比表面积也有很大的影响。相关研究表明,降低纤维素的结晶度,增加物料的孔隙率和比表面积将会增加纤维素的水解效率<sup>[5,8]</sup>。

## 2 预处理评价标准

同种预处理方式处理不同的物料,在相同的酶用量下,很难获得相同的处理效果,因此应根据处理物料的结构及化学组成的特性选择适宜的处理方式,从而能够减少对发酵有抑制作用物质的生成及在低酶用量下获得较高的纤维素水解效率,同时工艺路线应尽量简单,以减少设备投资;水和能源的消

耗也应成为考虑的对象,同时应兼顾到下游的纤维素水解、乙醇发酵、废水废渣的处理。

因此高效的预处理应兼顾到以下几个方面:①原料的普适性,考虑到木质纤维素材料收储的实际难度,能够使用多种原料将会对降低纤维素乙醇成本有所帮助;②较高的纤维素水解效率;③纤维素及半纤维素损失少;④较少的发酵抑制物;⑤较低的能量消耗及设备投资;⑥没有或者产生很少固体废渣;⑦较少的水用量;⑧能获得较高的可发酵糖浓度;⑨木质素能够回收;⑩较少的热量及电能的消耗<sup>[5,9]</sup>。

## 3 木质纤维素材料预处理技术

### 3.1 酸法预处理

酸法预处理是指采用稀酸、浓酸对木质纤维素材料的预处理方式<sup>[10]</sup>。采用稀酸预处理木质纤维素材料,稀酸的质量分数在 0.5% ~ 1.0% 效果较好。原料被粉碎成粒径约为 1 mm 的小颗粒,将稀酸溶液与待处理的木质纤维素材料混合好,加热,将温度升至预设温度,处理时间从几秒钟到几十分钟。在处理过程中半纤维素降解成木糖等五碳糖,但是在酸性条件下木糖会进一步地降解成糠醛等抑制物,对后续的乙醇发酵产生抑制作用。木质纤维素材料经稀酸处理之后,纤维素的平均聚合度下降,反应活性增加,水解率显著增加,但是木质素在处理过程中不会被降解且会发生一定程度的缩合。稀酸水解分为高温低固形物含量及低温高固形物含量 2 种方式,高温低固形物含量下进行处理可以高效地去除半纤维素,由于半纤维素的部分或全部脱除,纤维素的转化率可以有很大程度的提高<sup>[11]</sup>。

### 3.2 碱法预处理

碱法预处理是利用木质素能够溶解在碱性溶液的性质,以破坏木质素的结构,从而提高酶解效率。碱法预处理可以切断木质素与碳水化合物的连接键,并且纤维原料在碱性环境中可以发生润胀,从而使得纤维材料更加容易被纤维素酶所降解。由于碱法预处理主要是通过脱木质素起作用,其对于农业废弃物及草本植物的效果较好,而对木材的效果较差,特别是对于木质素含量很高的针叶木影响较小。

NaOH 溶液预处理木质纤维素材料是应用广泛且有效的纤维原料预处理方式,其具有很强的脱除木质素的能力。使用 NaOH 处理纤维原料虽然可以有效地脱除木质素及降低纤维素结晶度,但在木质素脱除的同时,半纤维素也被降解,处理之后需要使用大量

酸中和,且NaOH价格高,限制了此方法的使用。

将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 运用于木质纤维素材料的预处理是另一种有效的碱处理方式,其来源广泛、价格便宜,预处理之后可以使用 $\text{CO}_2$ 与溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行反应得到沉淀 $\text{CaCO}_3$ ,经过煅烧之后可以重新得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

利用氨水对木质纤维素材料进行处理也是一种有效的预处理方式,包括氨水浸泡及氨回收浸没2种处理方式。氨水浸泡处理是在室温或更高温度条件下,将木质纤维原料在质量分数为5%~20%的氨水溶液中浸泡处理,此方法可以脱除原料中的大部分木素<sup>[12]</sup>。

虽然利用氨水对于木质纤维素材料的预处理效果较好,但是氨水的挥发性很强导致其利用率较低,并且刺激性的气味也增加了操作的难度。在此基础上开发了氨回收浸没技术。该技术的主要过程为,在温度为150~170℃下,使氨水通过待处理的纤维原料然后将氨水回收。

### 3.3 有机溶剂预处理

在众多已研究的预处理方法中,采用有机溶剂对木质纤维素材料进行预处理是其中重要的一种。自从20世纪70年代将有机溶剂运用于制浆行业以来,有机溶剂作为一种有效的预处理方式逐渐受到了广泛的关注。采用有机溶剂处理的优势在于,有机溶剂可以通过蒸馏而回收,处理过程中得到的糖和木素可以作为生产其他化工产品的原料。很多有机溶剂(低沸点醇:甲醇、乙醇;高沸点醇:乙二醇、丙三醇及二甲亚砜,醚类、酮类、酚类等)及有机溶剂的水溶液都可以运用于木质纤维素材料的预处理(温度100~250℃,添加酸作为催化剂),尤其是添加适量的酸后可以在较低的预处理温度下进行,甚至是在室温条件下也可以获得较好的处理效果。当在高温(185~210℃)条件下进行有机溶剂预处理时无需额外添加催化剂(酸),在高温条件下,木质纤维原料降解产生的有机酸本身对预处理过程有催化作用,但是使用酸作为催化剂会加速木素及半纤维素的脱除速率<sup>[13]</sup>。

对于采用醇类预处理木质纤维素材料而言,经常使用的是低分子质量醇,比如甲醇与乙醇,并且伯醇较之于仲醇及叔醇脱木素的效果更好。采用低沸点醇可以节约后续回收时所消耗的能量。

在使用甲醇进行预处理时,通常是在低温下(180℃)添加催化剂或者是在高温下(210℃)不外加催化剂进行处理,常用的催化剂种类包括无机酸、

镁、氯化钡及硝酸盐等。木质纤维素材料在经过甲醇-水溶液处理之后酶解效率有了很大程度的提高,并且甲醇是一种低沸点醇,因而利于回收,但是由于其有一定的毒性且容易挥发,对于大规模的应用有一定的限制<sup>[14]</sup>。与甲醇处理相比,采用乙醇进行纤维原料的预处理安全性更高。使用乙醇处理木材可以追溯到19世纪,只不过当时是为了研究木材的化学成分。

常用于木质纤维素材料预处理的有机酸主要是甲酸及乙酸,一般来说,当溶剂的溶度系数与溶质的溶度系数相近时,对溶质有较好的溶解性。对于木素有较好溶解性的溶剂的溶度系数在11左右,而甲酸与乙酸的溶度系数分别为12.1及10.1,说明对木素有很好的溶解性。研究表明,木质纤维素经过乙酸处理后能够在一定程度上增加纤维素酶的酶解转化率,但是与乙醇处理相比其转化率较低,并且即使随着木素与木聚糖含量的降低,转化率也没有明显的提高。有机酸在木质纤维素原料处理过程中主要是有2个作用,一是游离的氢离子加速了木素及半纤维素的脱除,另一个是有机酸能够溶解木素。但是由于纤维素在有机酸处理过程中发生甲酰化及乙酰化,导致纤维素酶不能与纤维素很好地结合,使得预处理后的酶解效率不高<sup>[15]</sup>。

### 3.4 蒸汽爆破处理

该方法是纤维原料与水或水蒸汽在高温高压下处理一段时间,并在短时间内降至常温常压的处理方法。处理过程中向装有纤维原料的反应器中通入高压蒸汽,并使罐温达到200~240℃,维持较短时间后,迅速将物料喷出并被爆碎。纤维原料经过汽爆处理之后,其物理化学性质发生了变化,促进了纤维原料组分的分离及其结构的变化。高压蒸汽渗入纤维内部,爆破过程中,渗入纤维内部的蒸汽以气流的方式从孔隙中释放出来,纤维发生断裂,并且高温高压加剧了纤维原料内部氢键的破坏,内部的有序结构发生变化<sup>[16]</sup>。

汽爆过程中半纤维素乙酰基发生断裂产生有机酸(乙酸为主),产生自催化作用,加速了半纤维素的进一步降解,半纤维素水解为单糖及低聚糖。同时木素的 $\beta$ -O-4结构部分断裂,木素发生部分解聚和软化,处理后的纤维原料变得疏松多孔,纤维素酶对纤维素的可及性增加<sup>[17]</sup>。

采用饱和蒸汽对纤维原料进行处理可以增大处理后物料的内孔面积并使得大部分半纤维素自水解。另一个对处理效果有影响的是物料的预浸。物

料经预浸之后,纤维软化,可以降低汽爆的处理强度,减少还原糖的降解。该方法的不足之处是:①蒸汽爆破预处理过程中产生的弱酸、呋喃、酚类衍生物物质对于后续的纤维素酶解及酵母的发酵有抑制作用;②高温高压对设备的要求非常高。

氨纤维爆破预处理与蒸汽爆破处理法类似,是指用液氨在高温高压下处理木质纤维素材料,突然减压后原料被爆破。该方法适用于多种纤维原料,比如苜蓿、玉米秸秆、稻秸、麦秸、大麦茎秆及柳枝稷等<sup>[18]</sup>。

### 3.5 高温液态水处理

一般情况下,在对木质纤维素材料进行预处理时,需要添加酸、碱、有机溶剂等化学试剂来增加预处理效果,但是,添加化学试剂后,不但增加了预处理的成本,并且在预处理后需要进行额外的处理,以避免对于环境的危害。由于处理过程中不添加任何化学试剂,并且处理过程中产生较少的发酵抑制物质及操作较为简单,高温液态水处理受到了广泛的关注<sup>[19]</sup>。根据不同的物料及为获得较好的纤维素水解效率,处理的温度一般在 160 ~ 240℃,处理过程中,应保持一定的压力,以确保水为液体状态。

在高压的作用下水渗透到木质纤维素材料的内部,在高温下,半纤维素降解产生的有机酸加速了半纤维素的降解,从而增加了纤维素的可及度,降低物料的结晶度。处理过程中,部分的木素也会被脱除,但是完全脱除木素是不可能的。在酸性条件下,半纤维素水解产生的糖会进一步转化为糠醛等发酵抑制物质,为了减少抑制物质的生成,需要将 pH 控制在 4 ~ 7,在此范围内可以使半纤维素水解产生的糖多为寡聚糖,而单糖的产生很少,因此减少了抑制物质的生成<sup>[20]</sup>。

综上所述,高温液态水处理相比于需要化学试剂的预处理方式相比,由于无需添加化学试剂,减少了部分预处理成本,同时由于腐蚀性小,预处理反应器的建造成本也可以相应地降低。但是,不容忽视的是,高温液态水处理需要消耗大量的水及加热时相应的高能耗成为限制其商业化应用的主要因素。

### 3.6 湿氧化处理

湿氧化处理是指利用  $H_2O_2$ 、 $O_3$  或  $O_2$  于碱性条件下,分解木素及半纤维素,以提高物料的酶解效率的预处理方法。湿氧化处理是一种有效的处理方式。操作过程:将水、碱混合并通入氧气,在加压、加温条件下处理木质纤维素材料,处理后木素与半纤维素溶解于碱液中。湿氧化处理时,温度一般在

170 ~ 200℃,压力在 1.0 ~ 1.2 MPa,处理时间 10 ~ 15 min。在低温条件下,纤维素、半纤维素、木素会发生水解,继续升高温度,进一步被氧化,并伴随有  $H_2O$  和  $CO_2$  的生成<sup>[21]</sup>。湿氧化处理木质纤维素材料过程中,一方面由于半纤维素会降解成为  $H_2O$  和  $CO_2$ ,从而降低了半纤维素水解糖的回收率,另一方面木素在湿氧化过程中还会生成琥珀酸、甲酸、乙酸等对酿酒酵母有抑制作用的物质<sup>[22]</sup>。

### 3.7 生物法处理

生物法是利用能够降解木素的微生物或酶,以降解木质纤维素原料中的木素和半纤维素,在一定程度上打破半纤维素、木素对纤维素的包裹,从而提高木质纤维素的酶解效率<sup>[23]</sup>。发现的能够降解木素微生物主要有褐腐真菌、白腐真菌等,其中白腐菌是自然界中主要的木素降解菌,白腐菌能够分泌胞外氧化酶<sup>[24]</sup>(木质素过氧化物酶、锰过氧化物酶、漆酶),从而有效地将木素降解为  $H_2O$  和  $CO_2$ 。褐腐菌选择性地降解纤维素和半纤维素,对于木质素作用很小,褐腐菌中的有些种类可以对木素进行修饰;白腐菌虽然可以降解木质纤维素材料的 3 种主要组分,但是更偏好降解木素和半纤维素<sup>[25]</sup>。

生物预处理木质纤维素材料的特点是:条件温和、能耗低、酶对于底物的专一性强、不会对环境造成污染。但是,木素降解酶的酶活力低、处理的周期长,并且在降解木素的同时能够降解纤维素,致使纤维素的得率降低。因此,在大规模采用生物法处理木质纤维素材料之前,还需进一步地研究。

### 3.8 微波处理

微波是频率 300 ~ 300 000 MHz(波长 1 mm ~ 100 cm)的电磁波。微波处理的机制是温度效应。物料中的水分子为极性分子,在高频电磁场作用下,其极性随着外加电场的变化而相应地发生变化,这时物料内部水分子高速运动,将场能转化为热能,物料温度升高<sup>[26]</sup>。微波处理的温度必须在 160 ~ 180℃,与纤维素、木素、半纤维素的软化温度相一致,处理过程中物料发生膨化等一系列变化,纤维素的结晶度降低,并且木素、半纤维素在处理过程中发生部分降解,纤维素的可及度增加<sup>[27]</sup>。

### 3.9 离子液体处理

离子液体用于木质纤维素材料的预处理也是研究的热点之一,离子液体实质是有机盐类,通常熔解温度低于 100℃,具有良好的高温稳定性并且几乎不挥发,可设计性强,一些离子液体能够溶解纤维素,溶解的纤维素在一定条件下可以再生,经过滤或

是离心分离后,离子液体可以重复使用<sup>[28]</sup>。基于上述优点,离子液体处理已被用于处理多种木质纤维素材料,木质纤维素材料经过离子液体处理后,酶解效率有了很大程度的提高,文献研究表明,麦草经过预处理后还原糖得率与未处理的麦草相比,提高了6倍,并且结晶度较处理之前明显降低<sup>[29]</sup>。离子液体预处理虽然可以获得较好的效果,但是离子液体高昂的成本,及存在诸如黏度大影响传质等其他方面问题,限制了其在木质纤维素预处理中的应用,因此开发廉价环保高效的离子液体仍是研究的重点所在<sup>[30]</sup>。

## 4 展望

利用木质纤维素材料生产燃料乙醇,可以替代部分化石能源,保障能源安全,减少二氧化碳的排放。但是目前而言,纤维素乙醇大规模产业化运行,还需解决生产成本高昂的问题,这其中包括如何降低预处理成本。本文中综述了目前文献报道较多的几种预处理方式。预处理方法虽多种多样,但存在的问题也不容忽视,因此开发新型的预处理技术仍是研究的重点所在,研发2种或多种预处理方式的组合预处理技术,通过预处理技术之间的优势互补也能够解决单一预处理技术所不能解决的问题,在研究预处理工艺技术的同时,也应考虑半纤维素、木素的高值化应用,将预处理工艺研发与上述2种组分的高值化应用工艺研究相结合,实现半纤维素产品、乙醇、木素产品的多联产模式,从而可望抵消预处理阶段的成本。另外研究预处理对细胞壁微结构的影响,并阐明哪些微结构的变化更有利于纤维素酶的水解,也将有望对高效预处理技术的发展提供实质性的帮助。

## 参考文献

[1] Itziar E, Cristina S, Inaki M, *et al.* Effect of alkaline and autohydrolysis processes on the purity of obtained hemicelluloses from corn stalks [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103(1): 239–248.

[2] Adsul M G, Singhvi M S, Gaikawari S A, *et al.* Development of biocatalysts for production of commodity chemicals from lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4304–4312.

[3] Agbor V B, Cicek N, Sparling R, *et al.* Biomass pretreatment: Fundamentals toward application [J]. *Biotechnol Adv*, 2011, 29(6): 675–685.

[4] Peng Guo, Kazuhiro Mochizuki, Wei Cheng, *et al.* Effects of different pretreatment strategies on corn stalk acidogenic fermentation using a microbial consortium [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(16): 7526–7531.

[5] Michael E Himmel, Shi You Ding, David K Johnson, *et al.* Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production [J]. *Science*, 2007, 315(5813): 804–807.

[6] Merino S T, Cherry J. Progress and challenges in enzyme development for biomass utilization [J]. *Adv Biochem Eng Biotechnol*, 2007, 108: 95–120.

[7] Joseph A Rollin, Zhu Zhiguang, Noppadon Sathitsuksanoh, *et al.* Increasing cellulose accessibility is more important than removing lignin: A comparison of cellulose solvent-based lignocellulose fractionation and soaking in aqueous ammonia [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108(1): 22–30.

[8] Wang Q Q, He Z, Zhu Z, *et al.* Evaluations of cellulose accessibilities of lignocelluloses by solute exclusion and protein adsorption techniques [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2012, 109(2): 381–389.

[9] Alvira P, Tomás-Pejó E, Ballesteros M, *et al.* Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 4851–4861.

[10] Tang J, Chen K, Huang F, *et al.* Characterization of the pretreatment liquor of biomass from the perennial grass, *Eulaliopsis binata* for the production of dissolving pulp [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129: 548–552.

[11] Lu Xuebin, Zhang Yimin, Irimi Angelidaki. Optimization of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-catalyzed hydrothermal pretreatment of rapeseed straw for bioconversion to ethanol: Focusing on pretreatment at high solids content [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(12): 3048–3053.

[12] Kyeong Eop Kang, Gwi-Taek Jeong, Changshin Sunwoo, *et al.* Pretreatment of rapeseed straw by soaking in aqueous ammonia [J]. *Bioprocess Biosyst Eng*, 2012, 35(1/2): 77–84.

[13] Geng A, Xin F, Ip J. Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 715–721.

[14] Valery B Agbor, Nazim Cicek, Richard Sparling, *et al.* Biomass pretreatment: Fundamentals toward application [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 675–685.

[15] Teresita Marzialetti, Stephen J, Miller B, *et al.* Switchgrass pretreatment and hydrolysis using low concentrations of formic acid [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2011, 86(5): 706–713.

[16] Chandraraj Krishnan, Leonardo da Costa Sousa, Mingjie Jin, *et al.* Alkali-based AFEX pretreatment for the conversion of sugarcane bagasse and cane leaf residues to ethanol [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 107(3): 441–450.

[17] Germán Quintana, Jorge Velázquez, Santiago Betancourt, *et al.* Binderless fiberboard from steam exploded banana bunch [J]. *Industrial Crops and Products*, 2009, 29(1): 60–66.

[18] Venkatesh Chaturvedi, Pradeep Verma. An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products [J]. *3 Biotech*, 2013, 3(5): 415–431.

[19] Nitsos C K, Matis K A, Triantafyllidis K S. Optimization of hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass in the bioethanol production process [J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(1): 110–122.

此,在原位淬灭时,一般采用  $\text{TiCl}_4$  催化体系。

## 1.2 常用淬灭剂

### 1.2.1 有位阻的碱性淬灭剂

目前,报道了的碱性淬灭剂主要有<sup>[21]</sup> 2,5-二甲基吡咯(25 DMP)、2,6-二甲基吡啶(26Lut)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP)、1,2,2,6,6-五甲基哌啶(PMP)、2,3,4,5-四甲基吡咯、1,2,5-三甲基吡咯和2,4-二甲基吡咯等。25 DMP是第一个被发现的有位阻的碱性淬灭剂。

Bae等<sup>[22]</sup>指出当异丁烯进行阳离子聚合时,除非淬灭剂没有位阻,淬灭剂才有办法接触到碳正离子,否则由于化合物位阻大则无法与  $\text{TiCl}_4$  络合,高浓度的游离碱在链末端就会引起消除。如图1,二叔丁基吡啶(DTBP)有很大的空间位阻,所以它既不会与 Lewis 酸形成配合物,也不会与碳正离子接触,因此它是一种极端情况的代表。相反,26Lut几乎没有空间位阻,可以与 Lewis 完全络合,因此它是另一种极端的代表。PMP与TMP的空间位阻相当,它们就可以很好地参与反应。

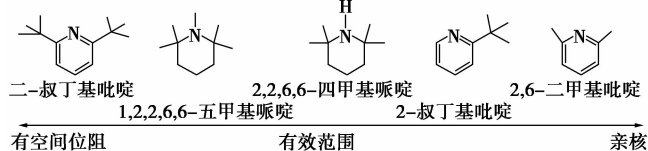


图1 含氮淬灭剂的有效范围

准活性聚异丁烯和有位阻的碱性淬灭剂(25 DMP和26 Lut)通过原位淬灭法可以制备出HRPIB<sup>[23]</sup>。然而,这些淬灭剂,尤其是25 DMP,在链末端浓度较高的情况下效率不是很好,因为聚异

丁烯碳正离子会和  $\alpha$ -双键产品反应产生耦合聚异丁烯。它们还会与  $\text{TiCl}_4$  形成不溶性配合物,在反应器中引起物理混合问题。

### 1.2.2 醚类淬灭剂

此类淬灭剂主要包括硫醚、乙醚、甲硅烷醚。硫醚结构对聚异丁烯末端成分有一定影响<sup>[24]</sup>。随着硫化物取代基变大, $\alpha$ -双键末端产量增加;影响末端  $\alpha$ -双键含量高低的硫化物取代基顺序为:正烷基 < 异丙基 < 叔丁基。对于正烷基来说,叔氯化物末端的比例随着烷基基团从甲基到正丁基增长而升高。体积较大的硫化物,如二叔丁基硫醚(DtBS)和二异丙醚,是生产  $\alpha$ -双键最有效的淬灭剂。即使在链末端摩尔浓度为0.10 mol/L的情况下,两者都能生产出摩尔分数为100%的  $\alpha$ -双键<sup>[25]</sup>。另外,随着温度升高, $\alpha$ -双键的产量增大,但这种效果只有二异丙基醚才比较明显。文献[26]提到二叔丁基硫醚不论终止温度是多少,它都可以制备出摩尔分数为100%的HRPIB,并且用灵敏度为300 MHz 1H的NMR检测不出任何其他末端基团。乙氧基三甲硅烷(EtOTMS)是硅醚的代表,在链末端摩尔浓度为0.039 mol/L时,可以生产出摩尔分数为98%的  $\alpha$ -双键和摩尔分数为2%的  $\beta$ -双键,且不存在其他的端基类型。甲基烯丙基三甲硅烷(MATMS)在链末端摩尔浓度为0.039 mol/L时,能生产出摩尔分数为100%的  $\alpha$ -双键,当链末端摩尔浓度为0.1 mol/L时,只能产生摩尔分数为93.5%的  $\alpha$ -双键,当链末端摩尔浓度为0.077 mol/L时,只能生产出97%的  $\alpha$ -双键。硫醚淬灭剂制备末端  $\alpha$ -烯炔聚异丁烯机理如图2所示。

(上接第35页)

[20] Ma X J, Cao S L, Lin L, *et al.* Hydrothermal pretreatment of bamboo and cellulose degradation[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148: 408-413.

[21] Banerjee S, Sen R, Mudliar S, *et al.* Alkaline peroxide assisted wet air oxidation pretreatment approach to enhance enzymatic convertibility of rice husk[J]. *Biotechnol Prog*, 2011, 27(3): 691-697.

[22] Lucas M, Hanson S K, Wagner G L, *et al.* Evidence for room temperature delignification of wood using hydrogen peroxide and manganese acetate as a catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 174-180.

[23] Wan C, Li Y. Fungal pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Biotechnol Adv*, 2012, 30(6): 1447-1457.

[24] Dias A A, Freitas G S, Marque G S M, *et al.* Enzymatic saccharification of biologically pre-treated wheat straw with white-rot fungi[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 6045-6050.

[25] Arantes V, Milagres A M F, Filley T R, *et al.* Lignocellulosic polysaccharides and lignin degradation by wood decay fungi: The relevance of nonenzymatic Fenton-based reactions[J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2011, 38(4): 541-555.

[26] Banik S, Bandyopadhyay S, Ganguly S. Bioeffects of microwave—a brief review[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(2): 155-159.

[27] Sarkar N, Ghosh S K, Bannerjee S, *et al.* Bioethanol production from agricultural wastes: An overview[J]. *Renew Energy*, 2012, 37(1): 19-27.

[28] Seema Singh, Patanjali Varanasi, Priyanka Singh, *et al.* Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on cellulose and lignin via thermochemical analysis[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 54: 276-283.

[29] 李昌志, 王爱琴, 张涛. 离子液体介质中纤维素资源转化研究进展[J]. *化工学报*, 2013, 64(1): 182-197.

[30] Sun W L, Ye W F, Tao W Y. Improving enzymatic hydrolysis of cellulose from rice straw using an ionic liquid [EMIM] Ac pretreatment[J]. *Energy Sources: Part A*, 2013, 35(21): 2042-2050. ■