

木质纤维素的酸催化精炼研究进展



作者简介：陈佳宁先生，在读本科生；研究方向：生物质资源利用。

陈佳宁¹ 王 慧¹ 刘 慰¹ 张 宁¹ 张淑亚¹ 温嘉琦¹ 解洪祥^{2,*} 司传领^{1,*}
(1. 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津, 300457;
2. 天津科技大学理学院, 天津, 300457)

摘 要：生物质精炼是有效利用自然界中最丰富且可再生的木质纤维素资源的途径之一，对缓解石油天然气资源日益紧张问题和促进绿色协调可持续发展具有积极重要意义。生物质精炼的方法可分为生物法、物理法、化学法，其中化学法因其速率快、应用广等特点而被广泛研究。化学法中的酸催化法在生物质精炼中占有重要地位。因此，本文将木质纤维素的酸催化精炼为核心，重点总结和分析了利用固体酸、酸性低共熔溶剂、对甲苯磺酸制备平台化合物、木质素、含木质素的纳米纤维素的研究进展及未来发展趋势。

关键词：生物质精炼；酸性条件；木质素；纳米纤维素；平台化合物

中图分类号：TS72 文献标识码：A DOI：10.11980/j.issn.0254-508X.2021.08.013

Research Progress on Acid Catalytic Refining of Lignocellulose

CHEN Jianing¹ WANG Hui¹ LIU Wei¹ ZHANG Ning¹ ZHANG Shuya¹
WEN Jiaqi¹ XIE Hongxiang^{2,*} SI Chuanling^{1,*}

(1. College of Light Industry Science & Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, 300457;
2. College of Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, 300457)

(*E-mail: xiehx@tust.edu.cn; sichli@tust.edu.cn)

Abstract: Biomass refining is one of the ways to effectively utilize the most abundant and renewable lignocellulose resources in nature. It is of great significance for alleviating the increasing tension of oil and gas resources and promote green, coordinated and sustainable development. The methods of biomass refining include biological method, physical method and chemical method. Chemical method has been widely studied due to its fast treatment rate and wide application. Acid catalysis method as a chemical method plays an important role in biomass refining. In this paper, the research progress in the preparation of platform compounds, lignin and nanocellulose containing lignin through acid catalyzed refining of lignocellulose was summarized, specifically focusing on the advances on the acid catalyzed refining of lignocellulose with solid acid, acidic deep eutectic solvent and p-toluenesulfonic acid, and the future development direction is also discussed.

Key words: biomass refining; acidic conditions; lignin; nanocellulose; platform compound

近年来，石油天然气等不可再生资源的需求量与时骤增，将面临着严峻的资源危机，可再生资源的科学高效利用将是解决能源危机的最有效途径^[1]。木质纤维素是地球上最丰富的可再生生物质资源^[2]，对木质纤维素资源进行合理的高值化利用，可很大程度上解决目前资源紧缺、污染严重、温室效应等问题。生物质精炼^[3]是以生物质为原料，通过一系列提炼工艺过程以获得能源、材料、化学品等的技术总称，精炼方法包括生物法、物理法、化学法及各种方法的协同组合。其中，化学法中的酸催化法在生物质精炼中占有重要地位。在酸催化条件下，木质纤维素中半纤维素-木质素之间的化学键可被破坏而解离出木质素；

半纤维素容易被水解为单糖，并可通过调节反应条件进一步转化为糠醛等平台化合物，纤维素因其高度结晶而较难被水解，但通过调整酸的强弱、浓度、温度等条件可将其转化为纤维素纳米晶体、单糖或5-羟甲

收稿日期：2021-03-26（修改稿）

基金项目：天津科技大学国家级大学生创新创业训练计划项目（202010057004，202010057022）；天津科技大学校级大学生创新创业训练计划项目（202010057025）。

*通信作者：解洪祥，硕士生导师；研究方向：生物质资源利用、生物质精炼、纳米纤维素的开发及利用。司传领，教授，博士生导师；研究方向：制浆造纸、木材化学、生物质精炼、天然产物化学。

基糠醛等^[3]。所使用的酸包括硫酸、盐酸、磷酸等无机酸，还可以是甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸等有机酸^[4]。近年来，酸催化转化木质纤维素发展迅速，如新发现了对甲苯磺酸预处理木质纤维素的突出效果，固体酸、酸性低共熔溶剂等新型催化体系^[4-5]。

固体酸一般是指同时具有 Lewis 酸和 Brønsted 酸性位点的不溶固体，主要用作多相反应催化剂，具有热稳定性优越、化学稳定性好、易分离、可再生等优点，种类包括沸石^[6]、黏土^[7]、碳基催化剂^[8]、金属氧化物^[9]、离子交换树脂^[10]等。其在木质纤维素转化为糠醛、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸等平台化合物方面展现出良好催化应用效果。这主要得益于固体酸的 Brønsted 酸位点与 Lewis 酸位点的协同催化，促使木质纤维素的水解、脱水、异构化等反应过程顺利进行。

低共熔溶剂 (DES) 是由提供氢键供体的物质 (如多元醇、酰胺和羧酸类物质等) 与提供氢键受体的物质 (如氯化胆碱、丙氨酸和甜菜碱等) 按照一定比例混合而成，在室温下一般呈液态。低共熔溶剂含有大量的非对称离子，且可通过氢键作用使离子电荷发生离域，导致低共熔溶剂的晶格能很低，因此熔点也很低^[11]，如图 1 所示。DES 性质类似于离子液体，具有熔点低、难挥发、溶解能力强等特点，但与离子液体相比，其制备方法更为简单，且价格低、毒性小、易于合成、可生物降解，是一类非常具有开发前景的绿色溶剂。由于 DES 的强氢键作用能力和催化反应特性，使其在木质纤维素的精炼领域备受关注。研究发现，DES 可对木质纤维素进行预处理，实现木质素与半纤维素的脱除和纤维素聚合度的降低，另外，还可以用于催化转化木质纤维素为平台化合物。其中，反应效果较突出的是酸性 DES，如氯化胆碱-草酸低共熔溶剂^[12-14]、氯化胆碱-乳酸低共熔溶剂^[15-16]、氯化胆碱-柠檬酸低共熔溶剂^[17]等。

本文基于酸催化转化木质纤维素的研究进展，重点总结和分析了利用固体酸、酸性低共熔溶剂及有机酸中的对甲苯磺酸制备平台化合物、木质素、含木质素的纳米纤维素的研究进展及未来发展趋势。

1 酸催化木质纤维素制备平台化合物

充分且合理利用生物质，将其转化为重要的工业原料，是缓解能源危机的有效途径之一。如以木质纤维素为原料，通过酸催化热解的方法，可转化为多种重要平台化合物，包括呋喃类化合物、乙酰丙酸及其衍生物等^[18-19]。这些平台化合物可进一步衍生出一系

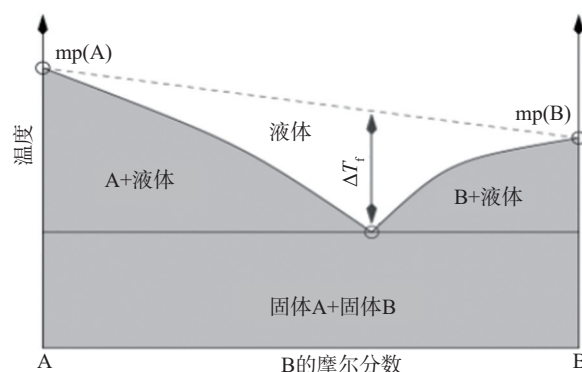


图 1 两组分低共熔溶剂相图^[11]

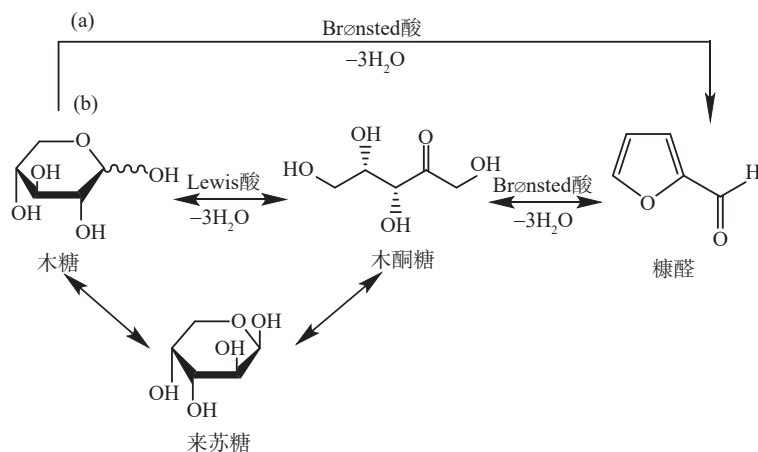
Fig. 1 Phase diagram of two component eutectic solvent^[11]

列高值化产品，已广泛应用于医药、塑料、能源、燃料添加物等领域，起到了连接石油化工和生物质化工的重要功能^[6]。

1.1 糠醛的制备

利用酸为催化剂，在合适的条件下可将木质纤维素中的半纤维素水解为木糖，然后转化为糠醛。酸催化剂包括无机酸、有机酸、固体酸等。无机酸催化具有工艺流程简单、得率高等特点。早在 2002 年 Daniel 等人^[20]研究发现，以橄榄核为原料，使用 3% ($W_{酸}/W_{溶液+木质纤维素}$) 硫酸在 170~185℃ 间反应 3 h，糠醛的最大产率达 50%。但无机酸的主要问题是对设备要求高、不易循环和重复使用等。相比之下，固体酸对设备腐蚀低，且易回收再利用。又因为固体酸同时含有 Brønsted 酸和 Lewis 酸催化位点，其催化木糖转化为糠醛的路径与单一的 Brønsted 酸不同，使其具有更高的选择性。如图 2 所示，木糖在 Brønsted 酸存在下的反应遵循 a 路径，而在 Lewis 和 Brønsted 酸组合作用时遵循 b 路径；即在路径 b 中，木糖首先在 Lewis 酸作用下异构化为木酮糖，然后 Brønsted 酸将木酮糖脱水为糠醛^[21]。Zhang 等人^[22]研究用负载有硫酸铜的酸性沸石分子筛 (HZSM-5) 为催化剂 ($CuSO_4/HZSM-5$ 的质量比为 0.4) 催化降解蔗渣为糠醛。反应过程中，将蔗渣和催化剂按质量比 2 : 1 放置在管式石英填充床反应器上，将样品加热至 500℃，保持 3 min，然后冷却至室温，产率可达 28%，远高于单独使用 HZSM-5 催化剂 (产率 5%) 和 $CuSO_4$ 催化剂 (产率 6%)，吡啶吸附红外光谱表征结果表明， $CuSO_4/HZSM-5$ 比 HZSM-5 具有更强的 Brønsted 酸强度，进而更有利于多聚糖的解聚，由此可见，Brønsted 酸的存在是实现木质纤维素高效转化为糠醛的必要条件。

低共熔溶剂也可用于催化转化木质纤维素为糠

图2 酸催化木糖生产糠醛路径示意图^[21]Fig. 2 Schematic diagram of furfural production from xylose catalyzed by acid^[21]

醛。Lee 等人^[12]研究了利用氯化胆碱-草酸低共熔溶剂体系将棕榈叶转化为糠醛的反应情况，糠醛最高产率达 26.34%。Wang 等人^[23]开发了一种低共熔溶剂双相预处理系统，即甲基异丁基酮为双相萃取剂，氯化胆碱-草酸构成低共熔溶剂，反应还引入 AlCl_3 催化剂，以尾孢桉为原料在 140°C 条件下反应 90 min，糠醛的产率可达 70.3%。反应过程中生成的糠醛可被及时萃取得到甲基异丁基酮相，有效防止糠醛的进一步转化，从而提高其产率。可见，低共熔溶剂技术在将木质纤维素高效转化糠醛方面非常具有开发前景。

1.2 5-羟甲基糠醛的制备

利用木质纤维素为原料，在酸性条件下将其中的纤维素水解为葡萄糖，并进一步催化葡萄糖异构为果糖，最后脱水转化成 5-羟甲基糠醛（5-HMF）（见图 3）^[24]。用于生产 5-HMF 的酸催化剂包括无机酸、有机酸、离子液体、固体酸和酸性低共熔溶剂等。固体酸催化法因产品易于分离、催化剂可回收而引起广泛研究。Mengstie 等人^[25]用竹木粉制备了一种含有一 SO_3H 基团多孔碳材料固体酸（BC- SO_3H ），可以催化转化玉米芯粉为 5-HMF，但产率较低，有待进一步优化。Thanh 等人^[26]以相思木屑为原料，依次经历不完全炭化、磷酸处理、96% H_2SO_4 磺化工艺过程制备了碳基固体酸催化剂（SBSC）。研究表明，SBSC 是一种无定形碳，由芳香族碳片组成，碳片上含有一 COOH 、 —OH 和 $\text{—SO}_3\text{H}$ 基团。将 SBSC 与纤维素水解酶配合使用，可将芒果木片转变为 5-HMF，具体步骤为：首先通过碱法制浆将芒果木片转化为浆料纤维，再经酶水解制得葡萄糖，然后在 NaHSO_4 溶液中使用 SBSC 将所得葡萄糖进一步转化为 5-HMF，硫酸氢

钠与固体酸催化剂复配具有协同作用，抑制了 5-HMF 的降解，产率可达 92.1%。同时发现，固体酸催化剂 SBSC 经 5 轮循环实验后，5-HMF 的产率仍可达 83.4%，具有良好的催化稳定性。

酸性低共熔溶剂因其环保、成本低等优点也被尝试用于制备 5-HMF。Chen 等人^[17]使用氯化胆碱-柠檬酸（摩尔比 2 : 1）配置成 DES，硫酸为催化剂，以预处理木屑的酶解液为底物，在 130°C 下反应 5 min，5-HMF 产率可达 23.51%，与用纯葡萄糖生产 5-HMF 的产率（21.45%）相当，表明这种低成本的工艺更具有产业化前景。目前 DES 方法多以果糖为底物，而以木质纤维素为底物直接生产 5-HMF 的研究有待开发。

1.3 乙酰丙酸的制备

乙酰丙酸被视为生物质和石油加工之间的重要化学连接物，可以用作合成各种工业化学品的中间体^[26]。利用木质纤维素可制备高附加值平台化合物乙酰丙酸， H_2SO_4 和 HCl 是两种最常用的催化剂^[27]，但反应过程中酸浓度和反应温度需要严格控制，才可以得到较理想转化效果^[28]。固体酸同样具有良好催化性能，Chen 等人^[29]采用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ 固体酸催化分解经蒸汽爆破处理的稻草（SERS）来制备乙酰丙酸，在 200°C 条件下反应 10 min，乙酰丙酸产率可达 22.8%，为理论产率的 70%。Li 等人^[30]采用磁性氧化铁/ SO_4^{2-} 固体酸催化热解玉米秸秆来制备乙酰丙酸，在 250°C 下反应 67 min，乙酰丙酸产率可达 23.17%。Wang 等人^[31]以蔗渣为原料，采用 $\text{Sn—MMT}/\text{SO}_4^{2-}$ 固体酸经两步催化来生产糠醛和乙酰丙酸。第一步，使用该固体酸在 170°C 下反应 2.4 h，糠醛的最高产率可达

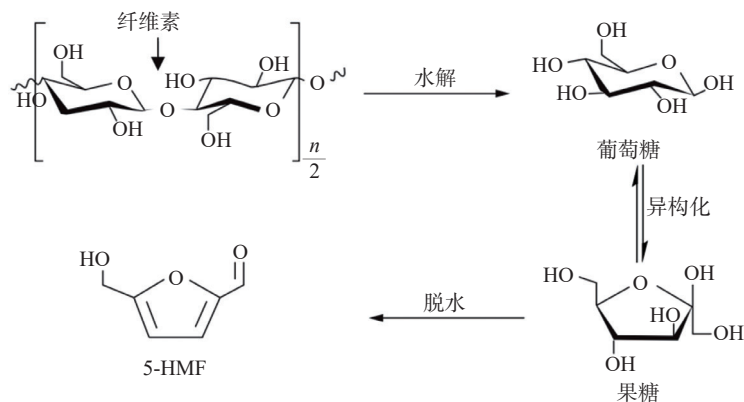


图3 纤维素转化为5-HMF的反应机理^[24]

Fig. 3 Mechanism of conversion of cellulose to 5-HMF^[24]

88.1%；第二步，继续使用该固体酸对处理后的残渣进行水热处理，在180℃下反应3 h，乙酰丙酸的产率可达62.1%。此方法将蔗渣中的半纤维素和纤维素逐一高效地转化为糠醛和乙酰丙酸。

平台化合物是生物质精炼的重要产品，其数量大、种类多、可转化性强，在生物质资源利用中具有非常重要的地位。目前，已有多种成熟制备方法将木质生物质转化为平台化合物，但生产成本、环境问题、产物得率仍然不够完善，故未来仍需探索更高效的制备平台化合物工艺，提高和改进催化剂性能，以实现高效且高选择性地木质纤维素转化为有价值的燃料和化学品。

2 酸预处理木质纤维素提炼木质素

自然界中的原生木质素一般是由愈创木基、紫丁香基和对羟基苯基3种基本结构单元通过碳氧键、碳碳键等连接形成的复杂大分子聚合物，是自然界中含量最丰富的天然芳香类聚合物。木质素中含有芳基、酚羟基、酮基以及羧基等官能团，赋予了木质素一定的抗氧化性与抗紫外辐射性能^[32]。木质素及其衍生物的应用领域广泛，近年来在生物质阻燃剂、催化剂、吸附剂、复合材料、电池储能^[33]等领域都取得一定成果^[34]。

木质素的结构决定其性能，不同方法提炼的木质素在结构上会有显著差异。结构未被破坏的天然木质素具有很高的实际应用价值。然而，目前大多数提炼方法都会对木质素结构造成一定的破坏。因此，探究能够从木质纤维中高效提取高纯度和有限化学修饰的木质素新方法，对实现木质素的高价值利用具有重要意义。贝克曼法是最经典的预处理方法，将精细球磨

的木粉用有机溶剂二氧六环抽提，得到的木质素结构几乎没有发生变化，最接近天然木质素结构，但其得率较低。碱提法是实现木质纤维素脱木质素最常用方法，在制浆工艺中应用最为普遍，在碱性条件下木质素与半纤维的键连被破坏，且木质素经碱化成盐后具有良好的水溶性，进而促使其从木质纤维中溶出^[35]。另外，通过纤维素酶和半纤维素酶处理木质纤维，可以得到纤维素酶解木质素，在此基础上又发展了酶解/酸解木质素，这种方法制备的木质素得率和纯度更高^[36]。

利用酸水解法处理木质纤维素，通常会导致纤维素与半纤维水解为低聚糖或单糖，而木质素大分子被游离出来。两步酸水解法^[37]是定量分析木质纤维中纤维素、半纤维素、木质素3组分最经典的方法，该方法利用一定浓度的硫酸将木质纤维中的纤维素和半纤维素水解为单糖，而木质素被析出，进而实现了木质素的提取。对甲苯磺酸与硫酸不同，其酸性可保证木质素与半纤维素间断键而不至于严重破坏纤维素结构，其芳环结构有助于木质素的溶出，因此，对甲苯磺酸在木质纤维预处理领域具有良好的应用。Chen等人^[15]的研究证实，用对甲苯磺酸来提取木质素效果非常显著。Li等人^[38]研究了在对甲苯磺酸条件下木质纤维原料源对脱木质素的影响。研究发现，木质纤维原料源对脱木质素的影响较大，其中针叶木脱木质素最为困难，且发现酸溶木质素中的活性键和基团与原始木质素相比有所减少。总体来看，酸对分离提取木质素具有良好促进作用，但大部分酸都是有腐蚀性和危险性的，且设备成本、回收酸成本过高使其目前很难推广应用。

DES的发现和应用于木质素提取提供了新的思

路。最近的一些研究结果表明, DES具有溶解木质纤维中木质素的能力。DES可提供一种温和的酸碱催化机制, 引发苯丙烷单元间不稳定醚键的受控裂解, 从而导致木质素解聚, 同时DES具有较强氢键破坏能力, 使得木质纤维素分子间氢键打开, 游离出木质素, 进而实现其从木质纤维素中分离。利用DES预处理木质纤维方法可以生成低分子质量的木质素产品, 同时保持天然木质素的大部分性质和活性。Alvarez-Vasco等人^[16]以氯化胆碱(ChCl)分别和4种氢键供体(乙酸、乳酸、乙酰丙酸和甘油)为原料制备的DES用于阔叶木(杨树)和针叶木(杉木)的处理。结果表明, 4种DES处理均能选择性地从木材中提取大量的木质素, 其中对杨树平均提取率为78%, 对杉木平均提取率为58%。提取的木质素纯度达95%, 与磨木木质素相比相对分子质量较低且分布窄, 并且缺乏醚键。Liu等人^[13]以氯化胆碱和二水草酸组成酸性低共熔溶剂, 在80℃和800 W微波辐射下反应3 min, 提取的木质素具有相对分子质量低(913 g/mol)、多分散性窄(1.25)、纯度高(约96%)等特点, 在下游芳香化学品开发中非常具有潜力。Li等人^[39]用ChCl与乳酸(摩尔比为1:10)构成的低共熔溶剂处理柳木粉, 木质素的最佳产率达91.8%, 纯度为94.5%。Guo等人^[40]用甜菜碱-乳酸体系处理木糖残留物, 在120℃下处理2 h, 脱木质素效率高达81.6%, 所得木质素纯度高、相对分子质量低(630~2040 g/mol)、多分散性较宽(1.07~1.76)。

可见, 利用酸性低共熔溶剂提取木质素具有效率高、所得木质素纯度高、相对分子质量低等特点, 该方法非常具有工业前景, 但关于酸性低共熔溶剂提取木质素的机制有待深入研究, 更为高效的低共熔溶剂体系有待开发。

3 酸水解木质纤维制备含木质素的纳米纤维素

纳米纤维素为一种纤维素基纳米材料, 根据形态可分为纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米纤丝(CNF), 一般是以木材或非木材为原料经物理、化学、生物等手段制备而成, 具有强度高、质量轻、比表面积大、可生物降解等优点^[41], 在高性能功能材料领域具有良好应用前景^[42]。近年来, 对其制备与应用的开发备受关注。在制备纳米纤维素之前, 一般需要对木质纤维进行预处理, 预处理主要是为了去除木质纤维中的木质素、抽提物、半纤维素等^[43-44], 方法包括抽提、气爆、蒸煮、漂白等。经预处理后得到的纤维素微结构上仍包括结晶区和无定形区, 若通过进一

步的酸水解处理去除纤维素的无定形区而保留结构中的结晶区, 经纯化处理便可得到纤维素纳米晶体; 若通过高压均质等方法进行分丝帚化, 便可得到纤维素纳米纤丝。

纳米纤维素具有良好的亲水性能, 这导致其与非极性或弱极性材料之间的相容性较差, 这是很多应用中需要解决的问题。已有研究表明, 含木质素的纳米纤维素具有多个优点, 主要表现在高热稳定性^[45]、一定的疏水性^[46]、紫外线阻隔性^[47]和抗氧化活性^[48]。与高纯度纳米纤维素相比, 它与疏水聚合物基体具有更好的相容性^[49], 所含的木质素可有效增强复合材料的各项性能, 如机械性能、热性能和水阻隔性能^[50], 因此, 含木质素的纳米纤维素具有良好的实用价值。

在含木质素纳米纤维素制备方面, 由于木质素的交联阻隔特性, 未经预处理的木质纤维很难分解到纳米级。研究表明, 对甲苯磺酸(*p*-TsOH)作为一种强有机酸(在20℃时pKa = -2.8), 可以很容易地在水溶液中提供质子来催化反应, 以打开木质素内部及木质素-碳水化合物之间的醚键和酯键^[51], 同时, 对甲苯磺酸的芳环结构特点使其对木质素具有更好的溶解性, 因此对甲苯磺酸溶液可有效溶解和去除原料中木质素, 以促使纤维素纳米纤丝化。Yang等人^[51]将*p*-TsOH预处理与超声联合处理麦草来制备含木质素纤维素纳米纤丝(LCNF)。研究发现, 对甲苯磺酸可有效溶出木质素, 并对木质纤维素起到良好的预处理效果, 结合约6 min的超声处理便可得到LCNF, 其直径随超声功率的增大具有减小趋势。将所得LCNF与聚乙烯醇(PVA)复合成膜, 结果表明, 该复合膜与PVA膜相比, 具有更好的热性能和表面性能, 虽然断裂伸长率略有下降, 但拉伸应力和杨氏模量等力学性能显著提高。Bian等人^[52]选用了高灰分废麦秸为原料进行纳米纤维化。首先利用质量分数80%的*p*-TsOH酸溶液在80℃条件下对废麦秸预处理20 min, 然后对预处理后所得残渣进行研磨处理, 最终得到平均直径为57 nm的LCNF。Dou等人^[14]也采用了同样的处理方法对柳树皮颗粒进行了预处理, 然后结合胶体磨处理制得LCNF, 随后将LCNF经热压制备了紧密的薄膜, 发现由于残余木质素与树皮中的低分子质量芳香物质和羟甲基糠醛在酸性条件下原位缩合, 使得柳树皮制成的薄膜具有很高的抗水蒸气性。可见, 通过对甲苯磺酸溶液对含木质素生物质原料进行预处理, 然后结合高压均质、超声等机械手段可以制备出性能优良的含木质素纤维素纳米纤丝。

利用低共熔溶剂对木质纤维素进行预处理以除去木质素并疏解纤维素间作用力,然后结合高压均质等物理手段便可制备出性能优越的纳米纤维素。Hong等人^[53]采用氯化胆碱和二水草酸组成的酸性低共熔溶剂从丝瓜海绵的非木材生物质中部分分离木质素和半纤维素,然后通过超声处理将得到的富纤维素残渣进一步分解成含木质素的纤维素纳米晶体和纳米纤丝组分。在最佳反应条件下(90℃下反应150 min),得到纤维素含量为76.4%(初始为51.8%)和残余木质素含量为10.7%(初始为17.8%)的固体组分。超声处理可得到总产率较高的含木质素纳米纤维素,其主要由平均直径为28 nm的细长纤维素纳米纤丝组成。这种简化的方法也为利用生物质废料(如麦秸、树枝和锯末)生产含木质素的纳米纤维素提供了可借鉴的方法。

纳米纤维素作为化学生产中重要强化物料以及生产原料,其原料来源广泛,包括蔗渣、麦草、香蕉轴、剑麻、木棉、菠萝叶和椰子壳^[54]在内的多种一次废弃物及未漂浆等,均已有较完整的提炼纳米纤维素的工艺流程,纳米纤维素因其本身具有优良机械性能、热性能、亲水性而被广泛开发应用,因木质素影响产品白度和光学性能,通常对木质素进行了脱除,忽略了木质素对纳米纤维素物理化学性能的改变。研究证明,含木质素的纳米纤维素薄膜力学性能与完全漂白材料的力学性能相当,并未因含木质素而受到显著影响^[55]。总的来说,含木质素纳米纤维素的使用不仅减少了漂白剂的用量,降低了生产成本,而且降低了纳米纤维素的极性和亲水性,且纳米纤维素的分散性、热稳定性、疏水性、紫外线阻隔性和抗氧化活性都在保留残留木质素后得到提高和改良。

4 结 语

基于木质纤维素生物质资源开发绿色加工技术是发展可持续的木质纤维素经济的关键。目前,生产平台化合物、木质素、纳米纤维素的工艺仍存在许多局限性,如反应条件苛刻、产物得率低、酸回收难等问题,因此,探索可工业生产的反应工艺以实现木质纤维素的经济、高效、环保的高值化利用仍是未来一段时间重要研究方向。开发高效催化效能的固体酸催化剂对于解决现有酸催化剂存在的回收利用难问题和反应选择性低、耗能大问题非常具有潜力。低共熔溶剂所表现出的强木质纤维素处理能力也极具吸引力,但仍需在更加高效的低共熔溶剂的开发、降低其使用成本和基础理论方面做出更多的努力。对甲苯磺酸在脱

木质素预处理方面表现出了非常优越的性能,这为木质纤维素生物质更加高效的精炼提供了一个非常有效的思路,未来基于此的新技术开发将会得到广泛的关注。随着新技术新理论的发展,木质纤维素的精炼技术将更加科学和高效,将为社会与经济的可持续发展产生深远的影响。

参 考 文 献

- [1] 陈丽卿. 生物质精炼技术与制浆造纸的结合[J]. 中国造纸学报, 2019, 34(3): 77-81.
CHEN L Q. The Combination of Biorefinery with Pulp and Paper Industry[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2019, 34(3): 77-81.
- [2] RAVINDRAN R, JAISWAL A K. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: challenges and opportunities[J]. Bioresource Technology, 2016, 199: 92-102.
- [3] 秦影, 傅英娟, 秦梦华. 木质纤维素生物质精炼的研究进展[J]. 大连工业大学学报, 2018, 37(3): 171-178.
QIN Y, FU Y J, QIN M H. Advances in lignocellulosic biorefinery[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2018, 37(3): 171-178.
- [4] 邹竹帆, 杨翔皓, 王慧, 等. 酸水解法制备纤维素纳米晶体的研究进展[J]. 中国造纸, 2019, 38(3): 61-69.
ZOU Z F, YANG X H, WANG H, et al. Advance in Preparation of Cellulose Nanocrystals by Acid Hydrolysis[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(3): 61-69.
- [5] 李利芬, 吴志刚, 梁坚坤, 等. 低共熔溶剂在木质纤维类生物质研究中的应用[J]. 林业工程学报, 2020, 5(4): 20-28.
LI L F, WU Z G, LIANG J K, et al. Application of deep eutectic solvents in lignocellulosic biomass processing[J]. Journal of Forestry Engineering, 2020, 5(4): 20-28.
- [6] BADGUJAR K C, BHANAGE B M. The green metric evaluation and synthesis of diesel-blend compounds from biomass derived levulinic acid in supercritical carbon dioxide[J]. Biomass & Bioenergy, 2016, 84: 12-21.
- [7] 历新宇, 许景哲, 姜男哲. 以天然硅铝质黏土矿物为原料制备沸石分子筛及其应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 572-580.
LI X Y, XU J Z, JIANG N Z. Synthesis and Application of Zeolite from Natural Silicoaluminous Clay Minerals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(3): 572-580.
- [8] MENGSTIE M A, HABTU N G. Synthesis and characterization of 5-hydroxymethylfurfural from corncob using solid sulfonated carbon catalyst[J]. International Journal of Chemical Engineering, 2020(1): 1-9.
- [9] BAI X W, LI J, JIA C X, et al. Preparation of furfural by catalytic pyrolysis of cellulose based on nano Na/Fe-solid acid[J]. Fuel, doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116089.
- [10] DE S, DUTTA S, SAHA B. Critical design of heterogeneous catalyst for biomass valorization: current thrust and emerging prospects[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 7364-7385.
- [11] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114

- (21): 11060-11082.
- [12] LEE C B T L, WU T Y, TING C H. One-pot furfural production using choline chloride-dicarboxylic acid based deep eutectic solvents under mild conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 486-489.
- [13] LIU Y, CHEN W, XIA Q, et al. Efficient cleavage of lignin-carbohydrate complexes and ultrafast extraction of lignin oligomers from wood biomass by microwave-assisted treatment with deep eutectic solvent[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(8): 1692-1700.
- [14] DOU J, BIAN H, YELLE D J, et al. Lignin containing cellulose nanofibril production from willow bark at 80°C using a highly recyclable acid hydrotrope[J]. *Industrial Crops & Products*, 2018, 129: 15-23.
- [15] CHEN L, DOU J, MA Q, et al. Rapid and near-complete dissolution of wood lignin at $\leq 80^\circ\text{C}$ by a recyclable acid hydrotrope [J]. *Science Advances*, DOI: 10.1126/sciadv.1701735.
- [16] ALVAREZ-VASCO C, MA R S, QUINTERO M, et al. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(19): 5133-5141.
- [17] CHEN W C, LIN Y C, CHU I M, et al. Feasibility of enhancing production of 5-hydroxymethylfurfural using deep eutectic solvents as reaction media in a high-pressure reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2020, 154: 107440.
- [18] 邓理, 廖兵, 郭庆祥. 纤维素选择性催化转化为重要平台化合物的研究进展[J]. *化工进展*, 2013, 32(2): 245-254.
DENG L, LIAO B, GUO Q X. Recent progress in selective catalytic conversion of cellulose into key platform molecules[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(2): 245-254.
- [19] 张恒, 王哲, 高洪坤, 等. 不同溶剂体系中纤维素催化转化制备5-羟甲基糠醛的研究进展[J]. *中国造纸学报*, 2018, 33(4): 70-76.
ZHANG H, WANG Z, GAO H K, et al. Research Progress of Cellulose Catalytic Conversion for Preparation of 5-HMF in Different Solvents[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2018, 33(4): 70-76.
- [20] DANIEL M, JOAN S, TORRAS C, et al. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2002, 22(4): 295-304.
- [21] CHOUDHARY V, SANDLER S I, VLACHOS D G. Conversion of xylose to furfural using Lewis and Bronsted acid catalysts in aqueous media[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(9): 2022-2028.
- [22] ZHANG H, LIU X, LU M, et al. Role of Bronsted acid in selective production of furfural in biomass pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 800-803.
- [23] WANG Z K, SHEN X J, CHEN J J, et al. Lignocellulose fractionation into furfural and glucose by AlCl_3 -catalyzed DES/MIBK biphasic pretreatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117: 721-726.
- [24] 谈金. 碳水化合物制备呋喃类与乙酰丙酸类化合物的研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
TAN J. Research on the conversion of carbohydrates into furans and levulinic compounds[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [25] MENGSTIE M A, HABTU N G. Synthesis and characterization of 5-hydroxymethylfurfural from corncob using solid sulfonated carbon catalyst [J]. *International Journal of Chemical Engineering*, 2020 (1): 1-9.
- [26] THANH N T, LONG N H, DIEN L Q, et al. Preparation of carbonaceous solid acid catalyst from Acacia mangium wood sawdust for conversion of same source into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2019, 42(2): 1-10.
- [27] 杨佳鑫, 司传领, 刘坤, 等. 木质纤维生物质制备乙酰丙酸及其应用综述[J]. *林业工程学报*, 2020, 5(5): 21-27.
YANG J X, SI C L, LIU K, et al. Production of levulinic acid from lignocellulosic biomass and application [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2020, 5(5): 21-27.
- [28] KANG S, FU J, ZHANG G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: a review on acid-catalyzed hydrolysis [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 94: 340-362.
- [29] CHEN H, YU B, JIN S. Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3568-3570.
- [30] LI X Q, LEI T Z, WANG Z W, et al. Catalytic pyrolysis of corn straw with magnetic solid acid catalyst to prepare levulinic acid by response surface methodology [J]. *Industrial Crops & Products*, 2018, 116: 73-80.
- [31] WANG X H, ZHANG C H, LIN Q X, et al. Solid acid-induced hydrothermal treatment of bagasse for production of furfural and levulinic acid by a two-step process [J]. *Industrial Crops & Products*, 2018, 123: 118-127.
- [32] 岳凤霞, 林敏生, 钱勇, 等. 木质素抗紫外辐射性能应用研究进展[J]. *林业工程学报*: 1-9 [2021-02-15]. <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.201912013>.
YUE F X, LIN M S, QIAN Y, et al. Recent advances of anti-UV radiation of lignin [J]. *Journal of Forestry Engineering*: 1-9 [2021-02-15]. <https://doi.org/10.13360/j.issn.2096-1359.201912013>.
- [33] 刘学, 李淑君, 刘守新, 等. 木质素纳米颗粒的制备及其功能化应用研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2020, 54(5): 53-65.
LIU X, LI S J, LIU S X, et al. Research progress in preparation and functional application of lignin-based nanoparticles [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2020, 54(5): 53-65.
- [34] 吴彩文, 黄丽菁, 邹春阳, 等. 木质素在储能领域中的应用研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(6): 1737-1746.
WU C W, HUANG L J, ZOU C Y, et al. Research progress of the lignin in application energy storage [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(6): 1737-1746.
- [35] BILLA E, TOLLIER M T, MONTIES B. Characterisation of the monomeric composition of in situ wheat straw lignins by alkaline nitrobenzene oxidation: effect of temperature and reaction time [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1996, 72(2): 250-256.
- [36] 吴苗. 农林生物质木质素分离及其模型物光催化氧化研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2017.
WU M. Separation of lignin component from agricultural and forestry biomass and study on photocatalytic oxidation of lignin model compound[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2017.
- [37] 王晨霞, 方慧英, 诸葛健. 两步酸水解玉米芯条件及其酒精发酵的初步研究[J]. *食品与发酵工业*, 2004(4): 36-39.

- WANG C X, FANG H Y, ZHU G J. Two stages of acid hydrolysis for corn cob and ethanol fermentation[J]. Food and Fermentation Industries, 2004(4): 36-39.
- [38] LI P F, JI H R, SHAN L W, et al. Insights into delignification behavior using aqueous *p*-toluenesulfonic acid treatment: comparison with different biomass species[J]. Cellulose, 2020, 27(17): 10345-10358.
- [39] LI T F, LYU G J, LIU Y, et al. Deep eutectic solvents (DESs) for the isolation of willow lignin (*salix matsudana* cv. Zhuliu)[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(11): 2266.
- [40] GUO Z W, LING Z, WANG C, et al. Integration of facile deep eutectic solvents pretreatment for enhanced enzymatic hydrolysis and lignin valorization from industrial xylose residue[J]. Biore-source Technology, 2018, 265: 334-339.
- [41] NASCIMENTO S A, REZENDE C A. Combined approaches to obtain cellulose nanocrystals, nanofibrils and fermentable sugars from elephant grass[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 180: 38-45.
- [42] 刘 慰, 司传领, 杜海顺, 等. 纳米纤维素基水凝胶的制备及其在生物医学领域的应用进展[J]. 林业工程学报, 2019, 4(5): 11-19.
- LIU W, SI C L, DU H S, et al. Advance in preparation of nanocel-lulose-based hydrogels and their biomedical applications[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(5): 11-19.
- [43] ALAIN DUFRESNE. Preparation and Properties of Cellulose Nanomaterials[J]. Paper and Biomaterials, 2020, 5(3): 1-13.
- [44] SAITO T, ISOGAI A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(5): 1983-1989.
- [45] BIAN H, CHEN L, DAI H, et al. Integrated production of lignin containing cellulose nanocrystals (LCNC) and nanofibrils (LCNF) using an easily recyclable dicarboxylic acid[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 167: 167-176.
- [46] MATHEUS P, ADEMIR J Z, RUTH M C S. Thermal decompo-sition of wood: Kinetics and degradation mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2012, 126: 7-12.
- [47] SADEGHIFAR H, VENDITTI R A, JUR J S, et al. Cellulose-lignin biodegradable and flexible UV protection film [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(1): 625-631.
- [48] FAROOQ M, ZOU T, RIVIERE G, et al. Strong, ductile and waterproof cellulose nanofibril composite films with colloidal lignin particles[J]. Biomacromolecules, 2018, 20(2): 693-704.
- [49] SANDEEP S N, HEYU C, YAO P, et al. Polylactic acid biocomposites reinforced with nanocellulose fibrils with high lignin content for improved mechanical, thermal, and barrier properties [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 10058-10068.
- [50] NAIR S S, KUO P Y, CHEN H Y, et al. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite [J]. Industrial Crops & Products, 2017, 100: 208-217.
- [51] YANG M, ZHANG X, GUAN S, et al. Preparation of lignin containing cellulose nanofibers and its application in PVA nanocomposite films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158: 1259-1267.
- [52] BIAN H, GAO Y, YANG Y, et al. Improving cellulose nanofibrillation of waste wheat straw using the combined methods of prewashing, *p*-toluenesulfonic acid hydrolysis, disk grinding, and endoglucanase post-treatment [J]. Bioresource Technology, 2018, 256: 321-327.
- [53] HONG S, SONG Y, YUAN Y, et al. Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation [J]. Industrial Crops & Products, 2020, 143: 111913.
- [54] DEEPA B, ABRAHAM E, CORDEIRO N, et al. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study[J]. Cellulose, 2015, 22(2): 1075-1090.
- [55] ROJO E, PERESIN M S, SAMPSON W W, et al. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films[J]. Green Chemistry, 2015, 17(3): 1853-1866. [CPP]

(责任编辑:董凤霞)

《中国造纸》在线投稿方式

访问中国造纸杂志社网站: <http://www.cppmp.com>

点击进入《中国造纸》采编平台: <http://zgzz.cnjournals.com>

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告