

贾昭炎,王成成,曹春晖,等. 深度共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展[J]. 江苏农业科学,2022,50(20):77-85.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2022.20.011

深度共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展

贾昭炎^{1,2}, 王成成^{1,2}, 曹春晖^{1,2}, 刘洋^{1,2}, 奚永兰², 刘明庆³

(1. 江苏大学农业工程学院, 江苏镇江 212013; 2. 江苏省农业科学院, 江苏南京 210014;

3. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042)

摘要:木质纤维素是自然界含量丰富的可再生能源,可转化为生物燃料及其他化工产品,有望代替传统化石燃料,助力碳达峰。但木质纤维素拥有复杂的化学结构,在合理利用前需进行预处理。传统预处理方法存在工艺复杂、成本高等问题。而深度共熔溶剂(DES)作为一种新型的预处理生物质溶剂,在生物质分离方面具有巨大潜力,已得到众多科研工作者认可。本文综述了DES预处理木质纤维素相关研究,对DES进行了详细介绍及分类,根据化学组成将其分为I、II、III、IV型4种类型的DES。阐明了DES预处理木质纤维素三大组分(木质素、半纤维素、纤维素)的作用机制。并分别对DES预处理木质纤维素三大组分的研究进展进行了总结。在去除木质素时,采用酸度较强的物质作为氢键供体(HBD)制备DES或者选用羧基、胺/酰胺基类DES对木质素的去除效果会更好。另外,相较于纯DES,加水会降低DES的黏度,有利于木质素的溶解。但过量的水会降低DES中氢键的数量,反而不利于木质素的溶解。关于DES分离半纤维素的研究目前大多数集中于预处理条件优化等方面,众多研究表明,以氯化胆碱为氢键受体(HBA)的DES去除半纤维素能力更强。通常情况下,DES在分离三大组分时都希望减少纤维素的溶解,提高半纤维素和木质素的去除率。但也有很多学者进行了提高纤维素在DES中溶解度的研究,然而提升效果并不明显。本文还分析了摩尔比、DES类型和反应温度等因素对预处理效果的影响。众多研究表明,当改变HBD/HBA的摩尔比时,DES预处理效果也各不相同。DES类型和反应温度也会影响木质纤维素的预处理效果。当HBD均为多元醇时,对木质素的去除率为丙二醇>乙二醇>丙三醇。在一定温度范围内,温度提高可获得较好的预处理效果及提高糖收率,但过高的温度会造成较大的糖损失。最后还针对DES存在的问题,对DES的有效设计及未来大规模应用和经济效益前景进行了展望。

关键词:共熔溶剂;木质纤维素;生物质;预处理;DES

中图分类号:TQ353.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2022)20-0077-09

在人们环保意识日益增强和化石燃料储量逐

渐下降的双重现实下,可再生资源利用受到越来越多国家的重视。而木质纤维素生物质属于自然界中来源广泛、易于降解和获取的可再生天然资源,同时也是地球上最为丰富的有机碳源,被视为化石燃料的最佳替代品。木质纤维素常见于草、木材(如桉木、杨木等)、秸秆及由其产生的固体废弃物,对其各组分进行合理开发利用可转化为能源燃料,逐步代替传统不可再生的化石燃料,而且通过生物、物理或化学方法还可获得各种可再生的生物基

收稿日期:2021-11-24

基金项目:江苏省自然科学基金(编号:BK20201242);国家重点研发计划(编号:2018YFD1100600);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(编号:GYZX210514)。

作者简介:贾昭炎(1997—),男,河南濮阳人,硕士研究生,从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail:2212016017@stmail.ujs.edu.cn。

通信作者:刘明庆,硕士,工程师,主要从事农业农村污染防治。

E-mail:lmq@nies.org。

计与试验[J]. 农业工程学报,2017(24):44-51.

[78] Back S W, Yu S H, Kim Y J, et al. An image-based application rate measurement system for a granular fertilizer applicator[J]. Transactions of the ASABE, 2014; 679-687.

[79] Huang J, Yang L, Zhang J, et al. Granular fertilizer mass flow measurement and vehicle experiments based on microwave doppler method[J]. Applied Engineering in Agriculture, 2021, 37(1): 135-147.

[80] 杨立伟,黄家运,张季琴,等. 基于微波多普勒法的施肥质量流

量检测系统研究[J]. 农业机械学报,2020,51(增刊1):210-217.

[81] Han J. Granular fertilizer mass prediction forelectric fertilizer distribution device based on ransac[J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2019, 17(4): 135-147.

[82] 郭思可. 双变量玉米施肥量监测系统的研究[D]. 大庆:黑龙江八一农垦大学,2021.

[83] 韩静. 基于微波多普勒效应的颗粒肥料质量流量测量系统研究[D]. 大庆:黑龙江八一农垦大学,2020.

材料及其他高附加值化学品^[1-6]。但木质纤维素自身紧密复杂的化学结构及交联特性致使其在酶解及微生物降解方面具有很强的抗降解能力,在分离木质纤维素各组分时有较大难度。因此实际中通常会采用一些预处理方法增强生物质各组分分离效果,以增强酶与纤维素的可及性,提高酶解效率。在过去几十年里,用于生物质预处理的方法众多,如碱处理法、蒸汽爆破法、氨爆破法等,这其中使用较多的是离子液体法。离子液体稳定性高且对纤维原料展现出良好的溶解性,十分适宜分离木质纤维素各组分。但同时离子液体也有成本较高、本身具有毒性、难回收等缺点,限制了其大规模应用^[7-10]。随着研究人员对新型溶剂的不断开发,Abbott 等首次制备出新型溶剂——深度共熔溶剂(deep eutectic solvents,简称 DES)^[11]。DES 理化性质与离子液体类似,不仅兼备离子液体的众多优点,且优于离子液体的是,DES 具有制备简单、安全无毒、便于回收利用、性质可调和成本低廉的特点。Xu 等报道,DES 的制备材料更具环境友好性,成本价格仅为离子液体制备成本的 20%^[12]。DES 的众多优点让其在木质纤维素预处理方面备受关注。本文基于国内外有关 DES 预处理木质纤维素生物质的相关研究及综述专论,着重对生物质预处理研究现状、DES 的分类进行阐述,并对 DES 预处理对木质纤维素中三大组分的作用机制、生物质预处理效果影响因素等展开综述,最后对 DES 未来应用于生物质预处理前景进行了展望。以期对开发高效分离生物质组分的方法及高值化利用木质纤维素提供参考。

1 木质纤维素预处理研究现状

木质纤维素是一种芳香族生物聚合物,具有复杂和不规则结构,主要由纤维素、半纤维素(50% ~ 65%)、木质素(10% ~ 30%) 3 个组分构成。木质纤维素 3 种组分经过分离后可制备多种高值化产品,如分离出的纤维素可制作人造丝或制备纤维素纳米晶体。纤维素是自然界广泛存在的大分子多糖,具有高度结晶的特点,不易被水解。但可通过调控酸催化的温度、酸浓度等反应条件将其转化为纤维素纳米晶体。典型制备纤维素纳米晶体的方法有无机强酸水解法,所使用的无机强酸可以是硫酸、盐酸或磷酸等。半纤维素和纤维素一样是由糖单元通过糖苷键连接而成的高分子聚合物。但不同

于纤维素,半纤维素易水解成单糖,并且可以进一步转化为糠醛等化合物。木质素是木质纤维素仅次于纤维素的天然高分子物质,也是自然界唯一可再生的含有 3 种苯基丙烷结构单元的三维无定形生物大分子。经过生物质精炼分离出的木质素可用作分散剂、表面活性剂等工业用途^[13-16]。但木质纤维素在应用前通常需要进行预处理,否则无法实现生物质的利用。如厌氧转化生物质时,一般都需要对生物质进行预处理破坏其致密结构,提高水解效率,从而达到提升甲烷产量的目的。又如对生物质进行酶解时,直接酶解效率极低,需进行生物质预处理来增强酶与纤维素的可及性,提高酶解效率。目前木质纤维素预处理的方法主要有物理法(机械挤压、超声波等)、生物化学法(稀酸、稀碱等)、高温液态水法、有机溶剂法、离子液体法等^[17-18]。Yu 等结合高温液态水法和氨水法预处理甘蔗渣。首先在 160 °C 条件下对甘蔗渣进行 5 min 的高温液态水处理,之后选用 10% 的氨水继续处理甘蔗渣,成功去除 30.3% 的木质素,并得到 87% 的葡萄糖收率,且相较于单独在 180 °C 条件下使用高温液态水处理甘蔗渣 20 min,耗能量还降低了 2/3^[19]。孙付保等在 180 °C 条件下使用甘油处理麦草 4 h,成功去除麦草中 80% 的半纤维素,且处理后纤维素保留率可达 92%^[20]。但之前的方法大多需在高温高压的条件下进行且存在回收难与生物相容性低等缺点。DES 与传统的分离方法相比则有着独到优势,在木质纤维素预处理及高值化利用方面具有广阔的应用前景。Liu 等在 800 W 超声波辅助下,利用草酸 DES 对棉纤维进行了 5 min 预处理,制备得到直径为 3 ~ 25 nm 的纳米微晶纤维,还可制备木质素等生物质基原材料及其衍生产品^[21]。Vasco 等研究了利用深度共熔溶剂从杨木和杉木中提取木质素的作用效果,研究表明,制备的 DES 最高可从杨木和杉木中提取 78% 的木质素,且提取木质素纯度为 95%^[22]。

2 DES 概述及分类

深度共熔溶剂是将 2 种或 3 种提供氢键供体(hydrogen bond donor,简称 HBD)和氢键受体(hydrogen bond acceptor,简称 HBA)的物质按照合适的摩尔比充分混合并进行简单加热后形成的共晶混合物,是一种高效提取及分离生物质组分的“绿色”预处理溶剂。因制备后共熔溶剂中的晶体

结构受到范德华力和氢键作用力被破坏,导致新形成的化合物熔点低于其任意反应组分的熔点,又被称为低共熔溶剂。其理化性质与离子液体类似,所以有部分学者也将其称为“类离子液体”^[23]。DES 众多优良的理化性质使其具有很大的工业应用潜力,目前已应用于生物催化、制备纳米材料、生物医药学、电化学和气体吸收等领域,DES 在不同领域的研究分布见图 1^[24]。

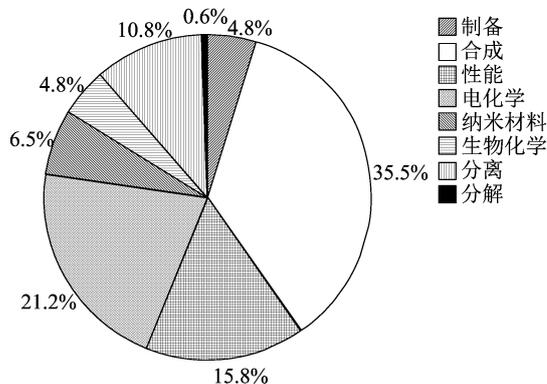


图1 DES 在不同领域的分布

DES 合成一般有加热法、研磨法和旋转蒸发法 3 种方法。理论上在制备 DES 时,任何类型的 HBD 和 HBA 之间相互作用均可制备 DES^[25]。但实际制备时还需根据自身需求选择合适的原材料以及配比进行设计。常见提供氢键供体的物质有草酸、多元醇和乳酸等,提供氢键受体的物质主要有氯化胆碱、甜菜碱和丙氨酸等。Zhang 等分别以多元醇、一元羧酸和二羧酸为氢键供体,以氯化胆碱为氢键受体合成了 3 种 DES 用于预处理玉米芯^[26]。Hou 等以草酸为氢键供体,以氯化胆碱为氢键受体合成 DES 预处理稻草,研究不同摩尔比对预处理的影响^[27]。DES 若按照氢键供体进行分类,可分为有机酸和多元醇两大类;若按化学组成进行分类,可分为 4 类(表 1)^[28-29]。I 型主要组成成分为金属氯化物和季铵盐氯化胆碱,II 型由水合金属氯化物和氯化胆碱组成,III 型由羧酸和酰胺等氢键供体和氯

表 1 DES 分类

类型	通用公式	举例
I	$Y = MCl_x$	$M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$
II	$Y = MCl_x \cdot yH_2O$	$M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
III	$Y = RZ$	$Z = -CONH_2, -COOH, -OH$
IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1} \cdot RZ + MCl_{x+1}$	$M = Al, Zn; Z = CONH_2, -OH$

注:表格中 x 和 y 代表数字; M 代表化学元素, R 代表烷基或烷基等基团, Z 代表官能团。

化胆碱组成,IV 型由尿素、乙二醇等氢键供体和金属氯化物组成。从这种分类方式可以看出,在 DES 的制备过程中,以氯化胆碱为代表的季铵盐类物质是组成 DES 的主要成分。另外,在 4 种 DES 类型中 III 型在实际中使用较为广泛,I 型 DES 因熔点过高在实际中应用并不多^[30]。

3 DES 预处理木质纤维素生物质组分作用机制及研究进展

DES 是一种在生物质精炼领域有着十分广阔前景的绿色溶剂,具有良好的溶解性。它在预处理木质纤维素过程中可以很好地分离出生物质三大组分,这是因为 DES 拥有强大的氢键网络结构,该结构可以很好地与生物质中的木质素发生作用,且 DES 氢键供体分离出的氢质子可以使木质素和半纤维素之间的醚键或酯键断裂,最终达到选择性去除木质素或半纤维素的目的。DES 在去除木质素或半纤维素的同时,会保留大部分的纤维素。这是由于纤维素结构中存在许多分子间和分子内氢键,不易被 DES 溶出。通常 DES 分离木质纤维素的方法有 2 种^[31-33]。第 1 种方法是将木质纤维素完全溶解在 DES 后,使用水等反相溶剂再生纤维素,将木质素等组分留于溶剂中,后续可通过酸沉淀或其他方法再生。第 2 种方法是选择性地溶解木质素和半纤维素,而将纤维素作为不溶物分离出来。

3.1 DES 去除木质素

木质素是由紫丁香基、愈创木基和对羟苯基 3 种结构单元通过醚键和碳碳键连接而成的高分子聚合物,是地球上唯一可再生的含有芳香结构的芳香类大分子化合物。木质素中含有芳基、羧基等官能团,具有一定的抗氧化性,分子之间的氢键作用及芳香基团之间的 $\pi - \pi$ 作用也使木质素拥有了致密的结构。这些特性使木质素成为纤维素的天然物理屏障。但与此同时,木质素的这些特性也导致其在纤维素酶解的过程中产生了很大的抑制作用,降低了酶解效率^[34]。木质素疏水、静电等特性引起的非生产性纤维素酶在木质素上的高吸附性也是降低酶解效率的一大因素。Huang 等在 120 °C 使用 5% 硫酸预处理毛竹 1 h,并分析了酶吸附等温线^[34]。分析结果认为,酶消化率低的主要原因是酸预处理后竹子中残留的木质素具有较高的非生产性纤维素酶吸附性^[35]。Song 等制备氯化胆碱-乳酸 DES 预处理柳树和玉米秸秆。试验过程中观察

到了木质素的缩合,并认为这些缩合的芳香结构通过疏水作用增加了对非生产纤维素酶的吸附趋势,导致酶水解产率遭到抑制^[36]。因此,实际应用中多会采用预处理方法去除木质素,降低木质素的物理屏障作用并减少对纤维素降解酶的吸附,提高酶水解效率。DES 溶解木质素的主要机制是,通过氢键作用扩散到木质素紧密的结构中,并利用氢键供体和受体之间的协同作用克服木质素分子之间的作用力,提高 DES 对木质素的溶解能力^[37]。另外,木质素的键和方式中大约有 50% 是以 $\beta-O-4$ 醚键形式存在的,其他还伴随有少数 $\alpha-O-4$ 、 $4-O-5$ 等醚键,这使得木质素的结构较为复杂。而氯化胆碱/乳酸 DES 处理可以促进木质素中 $\beta-O-4$ 等醚键的断裂,且有可能发生酰化、缩合等反应,有利于木质素的氧化以及酚基的生成,从而达到去除木质素的目的^[38]。

早期有许多关于 DES 用于预处理木质纤维物质的研究,Francisco 等首次以乳酸为氢键供体、氯化胆碱(choline chloride,简称 ChCl)为氢键受体在摩尔比为 2:1 的条件下制备出氯化胆碱/乳酸 DES^[38]。并将制备出的 DES 用于预处理麦草生物物质样品,对其在 DES 中的溶解性进行初步试验研究^[38]。试验在 60 °C 下反应 14~16 h 后,DES 对木质素的溶解度为 2% (质量百分比),证明了 DES 作为木质素介质的可行性^[39]。此外 Francisco 等还分别以苹果酸、草酸和烟酸为氢键供体,以丙氨酸、甜菜碱、氯化胆碱、甘氨酸、组氨酸和脯氨酸为氢键受体,通过改变不同的摩尔比制备出不同的 DES。研究结果表明,乳酸-氯化胆碱 DES 具有显著的木质素溶解性,且木质素的溶解度可以通过增加酸比而增加^[40]。在 Francisco 等之后,Jablonský 等利用多种氯化胆碱基 DES 对麦草进行预处理,木质素去除率为 1.3%~57.9%,结果表明,酸度更强的草酸相比于乳酸木质素去除率更高,为 57.9%^[41]。到 2020 年,Kohli 等以甲酸、乳酸、乙酸、草酸和苹果酸为氢键供体制备了不同的 DES 用于预处理芒草和桦木。结果同样表明,酸度最高的甲酸对芒草的木质素去除率最强^[42]。这些研究结果均与 Francisco 等研究结果一致。由此可见,酸度的大小对木质素的去除有着重要影响。在这期间,科研工作者还对木质素去除率进行了诸多其他研究。有学者认为除了酸度,DES 的官能团也会对木质素去除率产生影响。比如羧基/胺/酰胺基类 DES 会提升木质素

提取效果。Procentese 等用氯化胆碱/咪唑对玉米芯进行预处理,结果发现氯化胆碱/咪唑对木质素的提取率可达 88%。加水同样可以影响 DES 对木质素的去除率^[43]。Kumar 等用甜菜碱/乳酸预处理秸秆时发现,添加 5% 的水可显著提高稻草秸秆中木质素的溶解度。笔者认为,加入少量的水降低了 DES 的黏度,有利于木质素的溶解^[44]。而 New 等则发现,当 DES 中加入水含量达到 50% 时木质素的脱除率反而会降到最低。作者认为过量的水减少了 DES 中氢键的数量,降低了木质素的溶解性^[45]。

3.2 DES 去除半纤维素

半纤维素是由 D-木糖基、D-半乳糖基等构成的高分子多聚体。通常情况下会缠绕在纤维素表面,与纤维素在植物细胞壁中共存,并作为连接材料连接了纤维素和木质素,在酸性或碱性环境下容易水解成单糖。在生物质中,木质素本身拥有复杂的结构且一般情况下会与半纤维素等碳水化合物通过苄酯、苄醚等官能团形成强共价键及氢键并交互连接形成木质素-碳水化合物复合物(LCC)。而 DES 去除半纤维素的主要机制是,破坏 LCC 之间的氢键连接之后在与半纤维素吡喃木糖结构单元上羟基质子形成新的氢键网络,最终达到水解 LCC 键,并将半纤维素从木质纤维素中释放出来的目的^[46-47]。但目前关于 DES 分离半纤维素的研究报道并不多。现有的大多数文献主要都是关于 DES 分离半纤维素预处理条件的研究。阅读这些文献可以发现,由于半纤维素易在酸性环境下水解的特性,采用酸性 DES 可以有效去除半纤维素。Hou 等采用氯化胆碱/草酸预处理稻草,在 120 °C 下水解了 4 h,去除了 95.8% 的半纤维素^[48]。Xu 等以氯化胆碱/甲酸摩尔比为 1:2 制备酸性 DES 预处理玉米秸秆,溶出 90% (质量百分比) 的半纤维素^[12]。Ji 等采用氯化胆碱/乳酸在 120 °C 下预处理甘蔗渣 3 h,去除了 90.46% 的半纤维素^[49]。Kumar 等分别采用氯化胆碱/乳酸和甜菜碱/乳酸在 60 °C 下预处理稻草 12 h,处理过程中并未发现有半纤维素溶出。分析原因可能是温度低导致无法溶出半纤维素,大多数的半纤维素会在温度高于 120 °C 条件下才能水解^[44]。另外,相关研究还发现,以氯化胆碱为氢键受体的 DES 较甜菜碱、脯氨酸等氢键受体去除半纤维素能力更强。Lynam 等以乳酸、甲酸为氢键供体和甜菜碱、脯氨酸为氢键受体在不同摩尔比下制备出不同 DES 预处理的火炬松,但试验结果显

示,无论以甜菜碱还是以脯氨酸为氢键受体均不能溶出半纤维素^[50]。

3.3 DES 处理纤维素的影响

纤维素经过预处理后的变化主要表现在晶型结构的消失或纤维素结晶含量的函数变化,即结晶度指数(crystallinity index,简称 CrI)的变化。当生物物质无定形组分被去除后会导致纤维素的结晶度指数增大,并暴露出更多的纤维素和反应物之间的结合位点,提升酶水解效率。DES 预处理纤维素主要是凭借 DES 对生物物质中木质素和半纤维素的高溶解来分离出溶解度较小的纤维素。纤维素具有强大的内聚能,氢键结构网络十分稳定^[51-52]。因此,大多数 DES 处理纤维素基本都不能使其溶解或者溶解效果很差。Francisco 等综述了纤维素在不同 DES 中的溶解度,发现以苹果酸、草酸为氢键供体,脯氨酸、丙氨酸为氢键受体,摩尔比为 1:1 制备出的常规 DES 对纤维素的溶解度均较低,仅为 0.1% (质量百分比);同样以苹果酸为氢键供体,脯氨酸为氢键受体,但分别以摩尔比为 1:1 和 1:3 制备 2 种 DES,经过试验发现,2 种 DES 预处理后纤维素的溶解度分别为 0.2%、0.8% (质量百分比)^[40]。虽然纤维素的溶解度有所提高,但提升效果并不明显。常杰等以乳酸和氯化胆碱为氢键供受体制备 DES 用于预处理尾叶桉来考察不同氯化胆碱/乳酸摩尔比及温度对木质素溶解效果的影响。结果表明,在温度为 90 ℃,乳酸和氯化胆碱摩尔比为 9:1 的条件下木质素的溶解率最高,为 91.3%,而此时纤维素则几乎不溶,仅为 4.9%^[53]。

在 DES 分离木质纤维素三大组分时,通常都希望减少纤维素的溶解度,提高木质素和半纤维素等无定形组分的去除率,增加结晶度指数,从而实现生物物质组分分离。但关于纤维素在 DES 中溶解度的研究同样也有不少。纤维素的溶解度主要与氢键的数量和强度有关。DES 在预处理木质纤维素时会与纤维素形成氢键竞争关系。在 DES 与纤维素竞争的过程中,与纤维素形成的氢键数量越多,那么纤维素在 DES 中的溶解度也就相应越高^[54]。想要提高氢键在 DES 中的溶解度可以适当的提高反应温度。Sharma 等以硫脲和氯化胆碱为氢键供受体制备出摩尔比为 2:1 的 DES,来探究纤维素在 DES 中的溶解度。在其他条件相同的情况下,当温度为 60 ℃ 时,纤维素在 DES 中的溶解度为 6.0 wt%;而当温度达到 100 ℃ 时,溶解度也随之提

高到 10.0 wt%^[55]。此外,氢键受体的类型也和纤维素的溶解度有关。Sharma 等还分别以尿素为氢键供体,氯化胆碱和溴化胆碱为氢键受体制备 DES。其他条件相同且均不使用辅助手段,当氢键受体为溴化胆碱时,纤维素溶解度为 6.0% (质量百分比),而当氢键受体为氯化胆碱时,纤维素溶解度则为 8.0% (质量百分比)^[55]。可见氯化胆碱类 DES 在溶解纤维素方面更有优势。

4 DES 预处理木质纤维素效果的影响因素

DES 预处理木质纤维素效果主要受 DES 制备摩尔比、DES 类型、原料类型和反应温度的影响。当 DES 的氢键供体和氢键受体相同时,二者之间的摩尔比不同会影响对木质纤维素的预处理。当采用不同的氢键供受体时同样也会影响处理效果。除此之外,采用不同的反应原料及在不同的反应温度下进行预处理,所得到的结果也不相同。关于影响 DES 处理生物物质效果的相关研究见表 2。

4.1 DES 摩尔比

从以往的研究中不难发现,在制备 DES 过程中采用相同的氢键供体和氢键受体但 HBD 和 HBA 之间的摩尔比不同,处理木质纤维素的效果也不相同。Zhang 等制备了 3 种 DES:一元羧酸/氯化胆碱、二元羧酸/氯化胆碱、多元醇/氯化胆碱用于预处理玉米芯。其中部分研究结果表明,随着一元羧酸/氯化胆碱的摩尔比从 2:1 增加到 15:1,木质素可提取性急剧增加(64.7%~93.1%)^[26]。Hou 等研究了以草酸/氯化胆碱为媒介,选择了不同组分摩尔比(1:2~3:1)来测试 DES 在 90、120 ℃ 条件下对纯木聚糖和木质素的溶解度,表明当 ChCl 和草酸的摩尔比达到 1:1 或更高时,木质素的溶解量是木聚糖的 1.61~2.11 倍,当二者的摩尔比为 1:2~2:1 时,它们在草酸/氯化胆碱 DES 中的溶解度随着草酸摩尔比的降低而增加,分析出现这种情况的原因是草酸、丙二酸的类似物易于在溶剂系统中形成广泛的二聚体链,限制了整个系统的流动性,使得溶质在 DES 中传质困难^[27]。当 ChCl 与草酸的摩尔比从 2:1 增加到 3:1 时,木质素和木聚糖的溶解度均会有所下降,分析出现这种情况的原因可能是存在的氢键供体较少导致溶剂对溶质的氢键破坏能力减弱^[27]。木质素的超微结构分布表明,细胞壁发生的部分脱木质素主要集中在细胞角和复合腔,木质素在次生细胞壁中更容易被提取。

表 2 DES 预处理木质纤维素效果影响因素研究进展

DES	摩尔比	原料	温度 (°C)	时间	木质素去除率 (%)	半纤维素去除率 (%)	纤维素转化率 (%)	参考文献
ChCl - 乳酸	2 : 1	玉米芯	90	24 h	64.70		81.60	[26]
	5 : 1	玉米芯	90	24 h	77.90		83.50	[26]
	10 : 1	玉米芯	90	24 h	86.10		83.20	[26]
	15 : 1	玉米芯	90	24 h	93.10		79.10	[26]
	1 : 3	稻草	90	6 h	48.20	38.00	46.70	[56]
	3 : 1	稻草	90	6 h	62.50	62.90	54.00	[56]
	5 : 1	稻草	90	6 h	68.10	75.10	54.00	[56]
	1 : 2	甘蔗渣	90	3 h	41.96	58.65		[61]
			100	3 h	58.58	74.65		[61]
			110	3 h	73.71	82.90		[61]
	120		3 h	85.43	87.14		[61]	
		130	3 h	82.20	86.55		[61]	
ChCl - 草酸	2 : 1	稻草	90	1 h	93.10	54.80	67.20	[27]
	1 : 1	稻草	90	1 h	93.20	63.90	72.70	[27]
	1 : 2	稻草	90	1 h	96.70	67.40	76.00	[27]
	2 : 1	稻草	120	1 h	96.40	73.50	78.10	[27]
	1 : 1	稻草	120	1 h	99.60	74.50	81.40	[27]
	1 : 2	稻草	120	1 h	99.60	75.10	86.10	[27]
	1 : 1	玉米芯	90	24 h	98.50		45.20	[26]
乙二醇 - 柠檬酸	1 : 1	稻壳	90	16 h	47.10	13.50	42.12	[57]
	1 : 2	稻壳	90	16 h	52.35	17.37	44.00	[57]
	2 : 1	稻壳	90	16 h	51.17	16.15	45.14	[57]
ChCl - 甲酸	1 : 1.5	木糖残渣	80	2 h	54.0	71.90	76.40	[60]
			100	2 h	57.00	76.50	78.60	[60]
			120	2 h	63.50	82.50	79.30	[60]
ChCl - EG - PTSA	1 : 1.94 : 0.06	柳枝稷	120	6 min	64.40	63.00		[58]
ChCl - PG - PTSA	1 : 1.94 : 0.06	柳枝稷	120	6 min	74.80	71.30		[58]
ChCl - Gly - PTSA	1 : 1.94 : 0.06	柳枝稷	120	6 min	30.10	31.00		[58]

此外,研究结果还表明,采用高草酸二水与氯化胆碱摩尔比的 DES 进行预处理,可以达到较高的半纤维素脱除率 (> 93%) 和脱木质素率 (约 70%)^[26]。Li 等以 90% 乳酸和氯化胆碱为氢键供受体,以改变不同的氢键供体和氢键受体的摩尔比为主要方法对稻草进行预处理。研究结果表明,在 90 °C 时,乳酸和氯化胆碱的摩尔比从 1 : 1 增加到 3 : 1 时,显著提高了多糖的消化和糖产量,同时半纤维素和木质素去除率也有所增加。当进一步增加比例至 5 : 1 时,多糖、半纤维素和木质素的消化率将再次增加^[56]。Okur 等进行了乙二醇/柠檬酸 DES 体系对稻壳脱木质素的研究。试验分别制备了摩尔比为 1 : 1、1 : 2、2 : 1 的 DES 溶液。研究结果表明,在 90 °C 条件下,木质素去除率分别为 47.10%、

52.35%、51.17%,不同摩尔比 DES 体系的木质素去除率非常接近^[57]。

4.2 DES 类型

组成 DES 氢键供受体的种类多种多样,HBD 和 HBA 的种类不同,最终制备出 DES 的类型也将不同,对木质纤维素组分的分离效果就会有所差异。而且并非所有制备出的 DES 对生物质的预处理都可以取得令人满意的结果。在实际操作中,应根据需处理的生物质原料类型及自身的需求等因素来选择需制备的 DES。Zhu 等以氯化胆碱 (ChCl) 作为氢键受体,分别以乙二醇 (EG)/丙二醇 (PG)/丙三醇 (GLY) 作为氢键供体以及对甲苯磺酸 (PTSA) 合成了 3 种三元 DES,分别命名为 ChCl - EG - PTSA、ChCl - PG - PTSA、ChCl - Gly - PTSA。试验在

120 ℃ 条件下进行了 6 min, 分别采用 3 种 DES 对柳枝稷进行预处理。研究表明, 在氢键受体相同均为 ChCl 时, 生物质预处理效果大不相同。当氢键供体为 EG 时, 木质素和半纤维素去除率虽有差距, 但均可达到 60% 以上。但当氢键供体为 GLY 时, 木质素和半纤维素的去除率非常有限, 木质素去除率仅为 30.1%, 半纤维素去除率则仅为 31.0%^[58]。可见不同氢键供体制备出 DES 在处理相同的生物质时, 会因 DES 类型的不同而导致生物质预处理效果并不相同。Thi 等研究了乳酸/氯化胆碱, 尿素/氯化胆碱和丙三醇/氯化胆碱 3 种 DES 对生物质的预处理效果, 并以水解还原糖的产率为标准来对 3 种 DES 预处理的效果进行对比, 研究表明, 在摩尔比为 1:2 时, 乳酸/氯化胆碱的还原糖产率最高, 为 20.7%, 其次是尿素/氯化胆碱, 为 20.0% 和丙三醇/氯化胆碱, 为 16.9%。并分析出现这一试验结果的原因是乳酸/氯化胆碱具有酸性和最低的黏度, 所以还原糖产率最高^[59]。

4.3 反应温度

Guo 等进行了甲酸/氯化胆碱预处理生物质的研究, 试验分别在 80、100、120 ℃ 3 种不同温度条件下预处理木糖残渣, 结果发现, 随着处理温度的升高, 纤维素含量逐渐增加, 同时在较高温度下的 DES 预处理有利于木质素的溶解和化学降解^[60]。Ji 等研究了乳酸/氯化胆碱 DES 在超声波甘蔗渣分级过程中的协同作用, 在试验过程中他们也研究了 DES 反应温度方面的影响, 试验结果表明, 随着预处理温度从 90 ℃ 增加到 120 ℃, 木质素及半纤维素的去除率不断增加。说明反应温度的提高可以获得更好的预处理效果, 推测原因可能是高温降低了 DES 的黏度。但当反应温度从 120 ℃ 提高到 130 ℃ 时, 木质素及半纤维素的去除率反而会下降。说明升温虽然有助于生物质分离, 但过高的温度反而不利于预处理, 同时还有造成较大的糖分损失等缺点^[61]。

除了上述因素会影响 DES 预处理效果外, 还有其他因素同样会对生物质分离产生影响。如反应时间、生物载量、DES 导电率和 DES 黏度等。以 DES 黏度为例, 通常情况下 DES 黏度越低越有利于生物质分离, 当 DES 黏度较低时, 可以更容易地渗入到木质纤维素组分中。反之, 当 DES 黏度越大时, 就越不利于传质, 从而阻碍木质纤维素之间的相互作用, 不利于生物质的预处理。在实际操作

中, 一般采用降低添加水分、提高温度和添加第 3 组分等方法来降低 DES 的黏度^[62]。

5 展望

DES 是 21 世纪初新发现的“类离子液体”生物质预处理溶剂。经过众多科研工作者十几年的不断研究, 在 DES 预处理生物质方面已经取得很多重要研究成果。他们探究了 DES 预处理各种类型生物质的影响因素, 优化了反应条件, 并提出了二者相互作用的作用机制。但总的来说, 对 DES 的研究仍处于初级阶段, 在其他方面仍有许多问题需进一步研究。

(1) DES 与生物质之间的作用机制并不明确, 需进一步探索以提高木质纤维素分离效率。可在前人大量试验的基础上辅助分子模拟等手段对二者之间的作用机制进行探究。随着探究的不断深入还可以建立起 DES 分离生物质三大组分效果的预测模型, 减少实际操作中不必要的 DES 筛选过程。这些研究对木质纤维素高效分离及组分的高值化利用具有重要意义。同时需预处理生物质的类型不同, 明确二者之间的作用机制, 可以为 DES 的有效设计提供参考。(2) DES 黏度较高, 传质困难, 需进一步探索提高组分分离效率。DES 中含有大量氢键网络, 导致其黏度较高, 不利于生物质组分的分离。实际中往往会加入适量水等方法降低 DES 黏度, 提升传质能力。但关于水降低黏度的作用机制并不明确, 水与 DES 之间是否存在协同效应也未可知。可对其进一步探索优化 DES 反应环境。这些研究对之后 DES 大规模工业应用具有指导意义。(3) DES 回收成本高。以往虽有对 DES 回收的研究, 但研究的不够深入。且现有 DES 回收方法对机器的精密度和操作条件要求较高, 经济效益低。可以对其深入研究, 找到回收成本低廉且回收 DES 纯度高的好方法。另外, 回收的 DES 重复利用性也较低。DES 具有低挥发性的特点, 在回收过程中不可避免会有难挥发性溶质的残留, 这不利于 DES 的高循环利用。以上研究对经济效益、绿色环保具有积极影响。

参考文献:

- [1] 安艳霞, 洪元芳, 董艳梅, 等. 深度共熔溶剂提取木质素及其构效关系研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2021, 55(6): 1002 - 1011, 1020.
- [2] Agrawal R, Gaur R, Mathur A, et al. Improved saccharification of

- pilot - scale acid pretreated wheat straw by exploiting the synergistic behavior of lignocellulose degrading enzymes [J]. RSC Advances, 2015,5(87):71462 - 71471.
- [3] Hou X D, Li A L, Lin K P, et al. Insight into the structure - function relationships of deep eutectic solvents during rice straw pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2018,249:261 - 267.
- [4] 汪心婷, 余 璟, 朱瑞琦, 等. 低共熔溶剂选择性溶解木质纤维原料的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2021,36(2):79 - 86.
- [5] 许 凤, 程 鹏, 郭宗伟, 等. 低共熔溶剂木质素的分离及结构性质研究进展[J]. 北京林业大学学报, 2021,43(4):158 - 168.
- [6] 竹 源, 齐本坤, 梁欣泉, 等. 有机酸及多元醇类低共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展[J]. 应用化工, 2021,50(10):2786 - 2790,2796.
- [7] Juneidi I, Hayyan M, Hashim M A, et al. Pure and aqueous deep eutectic solvents for a lipase - catalysed hydrolysis reaction [J]. Biochemical Engineering Journal, 2017,117:129 - 138.
- [8] 陈 龙, 余 强, 庄新姝, 等. 木质纤维素类生物质组分分离研究进展[J]. 新能源进展, 2017,5(6):450 - 456.
- [9] 马若腾, 张 庆, 张莉莉, 等. 低共熔溶剂体系下木质纤维素的功能化改性及应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2021,38(10):3171 - 3183.
- [10] 苏秀茹, 傅英娟, 李全宗, 等. 木质素的分离提取与高值化应用研究进展[J]. 大连工业大学学报, 2021,40(2):107 - 115.
- [11] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. Chemical Communications, 2003(1):70 - 71.
- [12] Xu G C, Ding J C, Han R Z, et al. Enhancing cellulose accessibility of corn stover by deep eutectic solvent pretreatment for butanol fermentation [J]. Bioresource Technology, 2016,203:364 - 369.
- [13] Carrión - Prieto P, Martín - Ramos P, Hernández - Navarro S, et al. Furfural, 5 - HMF, acid - soluble lignin and sugar contents in *C. ladanifer* and *E. arborea* lignocellulosic biomass hydrolysates obtained from microwave - assisted treatments in different solvents [J]. Biomass and Bioenergy, 2018,119:135 - 143.
- [14] 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, 2018,117:1 - 57.
- [15] 陈佳宁, 王 慧, 刘 慰, 等. 木质纤维素的酸催化精炼研究进展[J]. 中国造纸, 2021,40(8):75 - 82.
- [16] 董艳梅, 安艳霞, 马阳阳, 等. 深度共熔溶剂预处理木质纤维素生物质研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(3):1594 - 1603.
- [17] 王冬梅, 刘 云. 低共熔溶剂(DES)分级分离木质纤维素组分新技术[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018,45(6):40 - 47.
- [18] Ling Z, Tang W, Su Y, et al. Promoting enzymatic hydrolysis of aggregated bamboo crystalline cellulose by fast microwave - assisted dicarboxylic acid deep eutectic solvents pretreatments [J]. Bioresource Technology, 2021,333:125122.
- [19] Yu Q, Zhuang X S, Yuan Z H, et al. Pretreatment of sugarcane bagasse with liquid hot water and aqueous ammonia [J]. Bioresource Technology, 2013,144:210 - 215.
- [20] 孙付保, 娄秀平, 杨玉春, 等. 木质纤维素原料的高沸点有机溶剂预处理[J]. 中国酿造, 2011,30(12):23 - 27.
- [21] Liu Y Z, Guo B T, Xia Q Q, et al. Efficient cleavage of strong hydrogen bonds in cotton by deep eutectic solvents and facile fabrication of cellulose nanocrystals in high yields [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017,5(9):7623 - 7631.
- [22] 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.
- [23] Chen Z, Sun Y S, Wan C X. Effects of alkaline hydrogen peroxide treatment on cellulose accessibility of switchgrass pretreated by acidic deep eutectic solvent [J]. Cellulose, 2019,26(18):9439 - 9446.
- [24] Tang B K, Row K H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences [J]. Chemical Monthly, 2013,144(10):1427 - 1454.
- [25] Zhou X L, Huang T J, Liu J, et al. Recyclable deep eutectic solvent coupling sodium hydroxide post - treatment for boosting woody/ herbaceous biomass conversion at mild condition [J]. Bioresource Technology, 2021,320:124327.
- [26] Zhang C W, Xia S Q, Ma P S. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents [J]. Bioresource Technology, 2016,219:78 - 95.
- [27] Hou X D, Lin K P, Li A L, et al. Effect of constituents molar ratios of deep eutectic solvents on rice straw fractionation efficiency and the micro - mechanism investigation [J]. Industrial Crops and Products, 2018,120:322 - 329.
- [28] Sirviö J A, Visanko M, Liimatainen H. Acidic deep eutectic solvents as hydrolytic media for cellulose nanocrystal production [J]. Biomacromolecules, 2016,17(9):3025 - 3032.
- [29] 廖可瑜, 吴美燕, 刘 超, 等. 低共熔溶剂在纳米纤维素制备中的应用和研究进展[J]. 中国造纸, 2020,39(2):65 - 72.
- [30] 张肖肖, 娄 瑞, 董继先, 等. 深度共熔溶剂在生物质精炼过程中的应用[J]. 纸和造纸, 2019,38(3):20 - 25.
- [31] Gao J, Chen C L, Lin Y P, et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw via pretreatment with deep eutectic solvents - based microemulsions [J]. Bioresource Technology Reports, 2020,10:100404.
- [32] Hong S, Yuan Y, Zhang K T, et al. Efficient hydrolysis of chitin in a deep eutectic solvent synergism for production of chitin nanocrystals [J]. Nanomaterials, 2020,10(5):869 - 882.
- [33] Huang C, Zhan Y N, Cheng J Y, et al. Facilitating enzymatic hydrolysis with a novel guaiacol - based deep eutectic solvent pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2021,326:124696.
- [34] 刘仲谭, 谭丽萍, 刘同军. 低共熔溶剂体系促进木质纤维素酶解效率的研究进展[J]. 齐鲁工业大学学报, 2020,34(2):5 - 12.
- [35] Huang C X, He J, Min D Y, et al. Understanding the nonproductive enzyme adsorption and physicochemical properties of residual lignins in moso bamboo pretreated with sulfuric acid and kraft pulping [J].

- Applied Biochemistry and Biotechnology, 2016, 180 (8) : 1508 – 1523.
- [36] Song Y L, Chandra R P, Zhang X, et al. Non – productive cellulase binding onto deep eutectic solvent (DES) extracted lignin from willow and corn stover with inhibitory effects on enzymatic hydrolysis of cellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250 (21) : 116956.
- [37] 刘 钧, 王 菊, 岳莺莺, 等. 深度共熔溶剂对尾叶桉木质素的溶解选择性 [J]. 精细化工, 2016, 33 (11) : 1287 – 1294.
- [38] 洪元芳, 董艳梅, 安艳霞, 等. 深度共熔溶剂预处理对木质纤维素生物质作用机制的研究进展 [J]. 新能源进展, 2020, 8 (6) : 533 – 540.
- [39] Francisco M, van den Bruinhorst A, Kroon M C. New natural and renewable low transition temperature mixture (LTTMs) : screening as solvents for lignocellulosic biomass processing [J]. Green Chemistry, 2012, 14 (8) : 2153 – 2157.
- [40] Francisco M, van den Bruinhorst A, Kroon M C. Low – transition – temperature mixtures (LTTMs) : a new generation of designer solvents [J]. Angewandte Chemie, 2013, 52 (11) : 3074 – 3085.
- [41] Jablonský M, Škulcová A B, Kamenskú L, et al. Deep eutectic solvents: fractionation of wheat straw [J]. BioResources, 2015, 10 (4) : 8039 – 8047.
- [42] Kohli K, Katuwal S, Biswas A, et al. Effective delignification of lignocellulosic biomass by microwave assisted deep eutectic solvents [J]. Bioresource Technology, 2020, 303 : 122897.
- [43] Procentese A, Johnson E, Orr V, et al. Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob [J]. Bioresource Technology, 2015, 192 : 31 – 36.
- [44] Kumar A K, Parikh B S, Pravakar M. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2016, 23 (10) : 9265 – 9275.
- [45] New E K, Wu T Y, Tien Loong Lee C B, et al. Potential use of pure and diluted choline chloride – based deep eutectic solvent in delignification of oil palm fronds [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 123 : 190 – 198.
- [46] Hu S L, Meng F, Huang D T, et al. Hydrolysis of corn stover pretreated by DESs with carbon – based solid acid catalyst [J]. SN Applied Sciences, 2020, 2 (7) : 1 – 12.
- [47] 鲁俊良, 郎金燕, 杨鸿燕, 等. 深度共熔溶剂分离生物质资源提取纤维素的研究进展 [J]. 中国造纸学报, 2020, 35 (1) : 66 – 71.
- [48] Hou X D, Feng G J, Ye M, et al. Significantly enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw via a high – performance two – stage deep eutectic solvents synergistic pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2017, 238 : 139 – 146.
- [49] Ji Q H, Yu X J, Yagoub A E G A, et al. Efficient cleavage of strong hydrogen bonds in sugarcane bagasse by ternary acidic deep eutectic solvent and ultrasonication to facile fabrication of cellulose nanofibers [J]. Cellulose, 2021, 28 (10) : 6159 – 6182.
- [50] Lynam J G, Kumar N, Wong M J. Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density [J]. Bioresource Technology, 2017, 238 : 684 – 689.
- [51] Wang Z K, Li H Y, Lin X C, et al. Novel recyclable deep eutectic solvent boost biomass pretreatment for enzymatic hydrolysis [J]. Bioresource Technology, 2020, 307 : 123237.
- [52] 钟 磊, 王 超, 吕高金, 等. 低共熔溶剂在木质素分离方面的研究进展 [J]. 林产化学与工业, 2020, 40 (3) : 12 – 22.
- [53] 常 杰, 刘 钧, 郭姝君, 等. 新型深度共熔溶剂选择性分离木质素的研究 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2016, 44 (6) : 14 – 20, 26.
- [54] 徐环斐, 彭建军, 孔 毅, 等. DES 在木质纤维素类生物质预处理领域的研究进展 [J]. 中华纸业, 2020, 41 (8) : 22 – 29.
- [55] Sharma M, Mukesh C, Mondal D, et al. Dissolution of α – chitin in deep eutectic solvents [J]. RSC Advances, 2013, 3 (39) : 18149 – 18155.
- [56] Li A L, Hou X D, Lin K P, et al. Rice straw pretreatment using deep eutectic solvents with different constituents molar ratios: Biomass fractionation, polysaccharides enzymatic digestion and solvent reuse [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2018, 126 (3) : 346 – 354.
- [57] Okur M, Eslek Koyuncu D D. Investigation of pretreatment parameters in the delignification of paddy husks with deep eutectic solvents [J]. Biomass and Bioenergy, 2020, 142 : 105811.
- [58] Chen Z, Jacoby W A, Wan C X. Ternary deep eutectic solvents for effective biomass deconstruction at high solids and low enzyme loadings [J]. Bioresource Technology, 2019, 279 : 281 – 286.
- [59] Thi S, Lee K M. Comparison of deep eutectic solvents (DES) on pretreatment of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) : cellulose digestibility, structural and morphology changes [J]. Bioresource Technology, 2019, 282 : 525 – 529.
- [60] 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]. Bioresource Technology, 2018, 265 : 334 – 339.
- [61] Ji Q H, Yu X J, Yagoub A E G A, et al. Synergism of sweeping frequency ultrasound and deep eutectic solvents pretreatment for fractionation of sugarcane bagasse and enhancing enzymatic hydrolysis [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 73 : 105470.
- [62] Hossain M A, Rahaman M S, Yelle D, et al. Effects of polyol – based deep eutectic solvents on the efficiency of rice straw enzymatic hydrolysis [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 167 : 113480 – 113490.