

木质纤维素水解制化学品的研究进展

陈 砾, 邓丽华, 严宗诚, 王红林

华南理工大学化学与化工学院广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广州 510640

摘要 木质纤维素是地球上最为丰富的可再生资源, 对其进行研究和利用可以有效缓解对化石能源的依赖。木质纤维素的结构较为复杂, 因此木质纤维素水解技术是木质纤维素转化过程中的关键。本文介绍了木质纤维素水解产糖技术存在的问题, 对比了木质纤维素水解产糖主要方法的优缺点, 概述了国内外最近的利用木质纤维素水解方法制备多元醇类化学品、能源化学品、新平台化学品的研究进展。针对木质纤维素的水解难题及木质纤维素水解制化学品的发展方向提出了展望。

关键词 木质纤维素; 水解; 多元醇; 能源化学品; 新平台化学品

中图分类号 TQ91

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.34.012

Research Progress of Lignocellulose Hydrolysis of Chemicals

CHEN Li, DENG Lihua, YAN Zongcheng, WANG Honglin

Guangdong Provincial Key Laboratory of School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Green Chemical Products, Guangzhou 510640, China

Abstract Lignocellulose is one of the most abundant renewable resources in the earth. Its use can effectively alleviate the dependence on fossil fuels. With its complex structure, the lignocellulose hydrolysis is a key process in the conversion of lignocellulose. This paper discusses problems of lignocellulose hydrolysis in producing sugars and compares advantages and disadvantages of various methods in doing so. Recent progresses in lignocellulose hydrolysis to produce polyol chemicals, energy chemicals and new platform chemicals are reviewed. Finally, the development prospect is discussed for related studies.

Keywords lignocellulose; hydrolysis; polyols; energy chemicals; new platform chemicals

0 引言

随着现代工业迅猛发展, 人们对化石能源依赖日益加剧, 但全球化石能源的储量有限, 不能满足工业长久发展需求, 且大量使用化石资源导致 NO_x 、 SO_2 等有害气体及 CO_2 、 CH_4 等温室气体排放。木质纤维素是地球上最为丰富的可再生资源, 其中的纤维素和半纤维素经水解可转化为糖, 糖可用于生产化工产品, 如多元醇化学品、能源化学品、新平台化学品。水解技术是木质纤维素资源开发利用的关键步骤之一。

1 木质纤维素水解产糖的状况

木质纤维素类生物质包括农业生产的废弃物和剩余物、林木及林业加工废弃物、草类等, 是地球上最丰富的可再生资源。木质纤维素的主要成分包括纤维素、半纤维素和木质素。木质纤维素水解较难, 影响其水解的因素^[1]主要有纤维素

的结晶度、有效表面积、木质素对纤维素的保护作用、物料特性和半纤维素对纤维素的包覆。

目前木质纤维素水解产糖的主要方法有等离子体电解法^[2-3]、酶水解法^[4-5]、酸水解法^[6-7]、超临界或亚临界水解法^[8-9]、热解法^[10-11]、超声辐射法^[12-13]及水热法^[14-15]。这些方法的优缺点比较见表 1。

纤维素水解技术还存在着许多难题, 例如纤维素的不易降解性, 纤维素水解产糖率不高, 还原糖进一步降解, 反应时间较长, 设备要求高等。未来研究需要更多地集中到将两种或多种纤维素的水解技术结合在一起, 从宏观和经济的角度开展对纤维素水解反应的研究。同时应深入研究各种水解技术的机理, 使水解反应向着条件温和、操作简便、成本低、速率快、环保绿色等方向发展, 实现用纤维素生产化工产品的产业化。

收稿日期: 2011-04-25; 修改日期: 2011-10-24

作者简介: 陈砾, 教授, 研究方向为能源化工和等离子体化学应用, 电子邮箱: celichen@scut.edu.cn

表 1 木质纤维素水解产糖主要方法的优缺点比较

Table 1 Advantage and disadvantages of the main methods of lignocellulose hydrolysis

方法	产物	优点	缺点
等离子电解法	单糖、二糖、糖晶体	环境污染少、工艺简化	能耗高、单糖与多糖难分离、单糖产率低
酶水解法	由酶决定	反应条件温和、副产物少、污染少、糖不会发生二次分解	纤维素酶价格昂贵、稳定性和活性低、消耗量大、循环利用率低、成本高、反应时间长
酸水解	稀酸水解法	工艺简单,操作方便,可控性强,反应速率快,不需复杂预处理,工艺周期短,对设备防腐要求较低,成本低、污染少	设备承压能力较高,糖化率低,有副产物产生
	浓酸水解法	低聚糖,如纤四糖	反应条件温和,能耗低,糖产量较高
超临界或亚临界水解法	低聚糖、还原糖、己糖	不需催化剂,反应时间短,反应选择性强,没环境污染	发酵糖转化率低、反应条件控制难
热解法	左旋葡萄糖	产物选择性高	糖产率低,产物会发生二次降解
超声辐射法	β -1,4-D-葡聚糖	不发生氧化反应,环境友好	能耗高,不产生单糖
水热法	还原糖	环境友好	糖会分解,产率低

2 木质纤维素水解制化学品的研究进展

纤维素的开发利用可分为两步,首先纤维素选择性地水解为糖,糖进一步转化为燃料和化学品。多元醇、能源化学品、新平台化学品是木质纤维素水解生成的主要产品。

2.1 多元醇

从资源丰富的生物质能源出发生产多元醇(乙二醇、丙二醇、甘油、山梨醇、木糖醇、甘露醇、麦芽糖醇),可为聚氨酯的生产及其他工业部门提供原材料。

二元醇、三元醇及多元醇可通过化学催化和生物催化的方法选择性地得到。如二元醇(乙二醇、丙二醇)可直接由碳水化合物通过生物催化的方法得到;1,2-丙二醇可利用楔形梭状芽孢杆菌与单糖作用提取;甘油可由大量的生物柴油产品和油脂裂解的含甘油废水中得到。在250℃、30MPa下用均相金属催化剂(Co/Cu/Mn)可将糖转化为质量分数为60%的1,2-丙二醇,20%的1,2-乙二醇,5%的1,2-丁二醇,5%的1,2,5,6-己烷四醇,10%其他物质(这10%的其他物质里面的2%—3%为甲醇)^[6]。

此外,还可对生物质衍生的含氧化合物进行加氢化学反应生产其他多元醇化学品。Li等^[7]研究了山梨醇水相加氢反应,在双功能催化剂(Pt/SiO₂-Al₂O₃)的作用下,山梨醇首先脱氢,产生C₆分子或者逆醇醛缩合反应主要产生C₃的多元醇。

由于环氧丙烷移植的引入,采用总丙氧烯化作用可以将一类天然聚合物,通常是难以水解的生物质残余物转化为液体多元醇。Matos等^[8]建立了通过部分或者完全丙氧烯化用橄榄核转化的方法去生产以橄榄核为基础的多元醇。

利用酶、无机酸、碱及超临界水水解等方法对纤维素进行水解遇到了一系列问题,如产品与催化剂的分离、腐蚀问题和

酶的控制等,较为理想的情况是通过一步催化将纤维素转化为化学品。Fukoka等^[9]首次尝试一步将纤维素催化转化为多元醇,用Pt/Al₂O₃作催化剂,得到了31%的糖醇,其中山梨醇25%、甘露醇6%。由于纤维素转化率不高,Luo等^[20]进行了进一步的研究,用Ru/AC(AC为活性炭)作为催化剂,大大提高了纤维素的转化率。但他们所用催化剂都是贵金属催化剂,且用量达到了4—10mg/g纤维素,这增加了大规模处理纤维素的成本,因此迫切需要开发一种便宜高效的催化剂。Ji等^[21]使用碳化合物催化剂将纤维素转化为多元醇,产物主要是乙二醇。加入2%的Ni能使W₂C/AC具有最高的催化活性,乙二醇产率可达61%,这既可减少成本又可提高产物选择性和产率。磷化钙(WP)在纤维素选择性地转化为乙二醇方面显示了高活性,大于20%的WP/AC催化下乙二醇产率达到质量分数为15.75%;大于质量分数2%Ni和20%WP/AC催化下乙二醇达到28.52%^[21]。

2.2 能源化学品

木质纤维素经水解后产生糖,然后在酶的作用下转化为能源化学品,尤其是燃料乙醇,一直以来都是研究重点。

木质纤维素转化为乙醇的同步糖化发酵技术可以提高成本效益,减少酶的用量,从而减少生产成本。传统酵母,如酿酒酵母承受的温度不如商业纤维素酶(45—50℃),在同步糖化发酵中使用接近于商业纤维素酶最优条件的耐热酵母,可增加纤维素水解速率和缩短同步糖化发酵时间。Suryawati等^[22]研究了同步糖化发酵产乙醇,研究表明,对柳枝稷在210℃下预处理15min,耐热产乙醇酵母*Kluyveromyces marxianus* IMB4在45℃下同步糖化发酵得到的乙醇产量最大为16.8g/L。

与非等温同步糖化发酵相比,等温同步糖化发酵产乙醇量较高。Park 等^[24]用耐热乙醇发酵酵母——酿酒酵母 KUN5377 在高温下采用同步糖化发酵技术将废新闻纸转化为 8.4%(V/V)的乙醇。该研究为采用耐热产乙醇酵母的同步糖化发酵的工业化应用提供了技术支持。孙亚东等^[25]以过碱化处理的糠醛渣为原料,采用正交试验法对同步糖化发酵转化乙醇的工艺条件及过程进行了研究。在最优化条件(反应温度 38℃,pH 值为 4.2,纤维素酶用量 20 FPU/(g 纤维素),吐温-20 质量分数为 0.15%,酵母接种量 10%)同步糖化发酵 27h 乙醇转化率达到 72.33%。

超临界流体技术是一种生物和高压技术。超临界/亚临界技术的联用可作为对纤维素/木质纤维素预处理和水解产乙醇的方法。优化纤维素在超临界水中水解产低聚糖的条件,为超临界/亚临界技术的联用产高产率的发酵糖做准备^[26]。Schacht 等^[27]采用超临界流体技术将木质纤维素转化为可发酵糖,将糖发酵产乙醇,最后将稀乙醇溶液经多级逆向超临界 CO₂ 萃取得到乙醇产质量分数为 99.8%。

美国农业部公布的能源甘蔗是一种很有前途的替代原料。这些能源甘蔗可以转化为大量的生物质,且可在贫瘠的土地上生长,不与供应食物和价格竞争。研究表明,能源甘蔗经酸预处理后用 *K. oxytoca* 和 *P. stipitis* 发酵,在非同步糖化发酵下乙醇总产量达 10.619g/L,该产量是美国国家可再生能源实验室(NREL)公布的理论产量的 1/4^[28]。

除了燃料乙醇外,美国 Diesel Brewing 公司采用热化学法工艺用生物质和乳牛粪便制取纤维素生物丁醇,开始了生物质转化燃料丁醇的研究。Argonne 国家实验室研究表明,20% 丁醇-柴油调合物成功应用于 10%柴油燃料发动机中,可以减少污染物排放。生物丁醇可与常规汽油或柴油原料调合使用,且无需改造发动机。与乙醇相比,生物丁醇具有较高的能量,可大大减轻腐蚀,同时可利用现有的燃料管线和容器进行运送。

2.3 平台化合物

2.3.1 5-羟甲基糠醛

生物质衍生的碳水化合物是能源资源和可持续发展的化工原料的碳基替代品。5-羟甲基糠醛(HMF)作为一种在生物燃料化学和石化行业的多功能重要中间体,已成为持续发展的绿色平台化合物之一。Roman 等^[29-30]研究了在酸(盐酸或酸性离子交换树脂)催化、二甲基亚砷或聚(1-乙炔基-2-吡咯烷酮)抑制副反应发生的情况下,由果糖进行选择性地脱水可以得到 80%的 HMF,果糖转化率为 90%。在质量分数为 30%的果糖溶液中,当有机相和水相体积比为 3.2,没有 NaCl 的仲丁醇单相体系中,R 值(有机相中 HMF 浓度/水相中 HMF 浓度)为 3.6 的情况下,HMF 的选择性达到 89%。Zhang 等^[31]报道的纤维素生物质转化 HMF 的转化率高达 89%;Su 等^[32]在双金属氯化物(CuCl₂ 和 CrCl₂)催化剂的 1-乙基-3-甲基咪唑氯([EMIM]Cl)溶液中,经一步反应将纤维素转化为 HMF 且纯

度达 96%。这些高产率主要是因为 [EMIM]Cl 无水条件下使用了大量的 CrCl₂ 催化剂。为了开发有效且经济的方法,Tan 等^[33]利用廉价的少量 CrCl₂ 催化剂在低温(<120℃)离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯([BMIM]Cl)下将纤维素转化为 HMF。酸性温和的固体酸加入可促进纤维素水解和减慢 HMF 的降解,HMF 的产率为 47.5%。

微波辅助加热的引入可提高 HMF 的产率,在 150℃,50mg CrCl₃·6H₂O 的微波辅助 LiCl/N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)体系中,不需无机酸催化,HMF 产率可达 13.2%^[34]。吴树昌等^[35]以 [BMIM]Cl 离子液体为溶剂,通过微波功率 30W 和调节加热模式,在 160℃,20mg CrCl₃·6H₂O 催化下用微波辅助的方法将纤维素直接转化为产率达 55%的 HMF。Wang 等^[36]在前人所作研究基础上进行了改善,采用微波辐射技术在 CrCl₂/LiCl(葡萄糖的量与催化剂的物质的量比是 1:1)催化的 [BMIM]Cl 溶液中在 160℃下反应 10min 将纤维素催化转化为 HMF,产率达 62.3%。

使用不同催化剂的连续反应对纤维素生物质转化为 HMF 有许多优势,如反应时间减短,且在糖浓度大于 30%或纤维素生物质浓度大于 35%时,产物产率较高,产物流不需中和,溶剂通过蒸馏就可回收,催化剂回收较简单。McNeff 等^[37]采用固定床多孔氧化金属催化剂对糖(如果糖、葡萄糖、淀粉和纤维素)进行了连续生产转化 HMF。采用固定床催化反应器的两液相连续反应方法,HMF 的产率达 29%。在单一催化剂作用下,连续降解纤维素进而转化为 HMF,纤维素消耗率为 87%,HMF 产率达 35%。反应催化剂为球形多孔的氧化锆和氧化钛,它们在许多操作条件下稳定及在一些简单的热解再生过程中可循环使用。

2.3.2 乙酰丙酸

乙酰丙酸(LA)可用于生产树脂、可塑剂、纺织品、动物饲料、衣料、防冻剂及其他类似的产品。它被看作是一种新型的绿色平台化合物,来源丰富、价格低廉、用途众多,可以用来合成一系列有市场份额和高附加值的产品,可再生生物质资源具有获得新型绿色平台化合物的优势,可作为典型的绿色原材料用于合成各种化学品^[38]。因无机酸催化具有反应时间短、副产物少等优点,但它的使用会产生酸废液,且产物难分离。固体酸催化剂制备方法简单、热稳定性好、易分离和不腐蚀设备,故其使用可实现反应过程中的环境友好化。

以稻草为原料,采用高压酸水解法制备 LA,在 1.6MPa,170℃反应 60min,固液比 1:10,硫酸 5%,LA 产率为 24.35%^[39]。而王攀等^[40]在 220℃,SO₄²⁻/TiO₂ 固体酸催化剂 0.5g/g 纤维素,固液比为 1:15,反应 15min 后 LA 产率为 25.51%。因二元氧化物 Al₂O₃-TiO₂ 中氧化铝具有较高的比表面积和热稳定性与氧化钛的表面酸性得到很好的结合,王春英等^[41]使用 0.6g 固体 SO₄²⁻/Al₂O₃-TiO₂ 为催化剂,在液固比为 20:1,220℃下反应 15min,将纤维素转化为 LA,产率达 19.34%。Chen 等^[42]使用固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-SiO₂-Sm₂O₃ 催化经蒸汽爆破的稻草产

LA, 超细粉碎的蒸汽爆破稻草产率可达 22.8%, 是理论产率的 70%。由此可见, 使用固体酸催化剂也可达到无机酸催化的产率。

在 H₂O-CO₂ 体系中, 纤维素与水质量比 1:0.0135, 反应温度 290℃, CO₂ 加入量为 7.5%, 反应压力 17.2MPa 下反应 15min, LA 的质量收率为 34.99%。增加压力有助于 LA 收率的提高, CO₂ 的加入一方面增加了反应压力, 另一方面提高了体系的酸性, 从而促进了纤维素的降解, 提高了 LA 的收率^[45]。朱道飞等^[44]分析了亚临界和超临界水中纤维素液化实验的反应温度和固液比的影响, 结果表明, 反应温度为 380℃左右时液化转化率最高, 纤维素与水质量比为 1:15 左右时转化率达最大值。

以下几种方法可用于同时产 HMF 和 LA。三价镧离子因在水中具有路易士酸的活性, 在 250℃的水体系中用其催化纤维素, 经过 180s 后纤维素转化率为 80.3%, 水解产物主要为 HMF, D-葡萄糖和 LA^[45]。1mol 葡萄糖的纤维素加入 0.5mol ZnCl₂ 做催化剂, 在 200℃下反应 60s 以上, 纤维素降解为 HMF, 糠醛和 LA。其中 HMF 和糠醛的最大产量分别为 9% 和 8%。当 1mol 葡萄糖的纤维素加入 0.5mol ZnCl₂ 及 5.6mmol 的水, 在 200℃下加热 150s, LA 的产率仅为 6%^[46]。CoSO₄ 无毒且便宜, 可以创造更大的经济价值。CoSO₄ 在离子液体 1-(4-磺酸基)丁基-3-甲基咪唑氢硫酸盐中 150℃下降纤维素催化水解, 反应 30min 后微晶纤维素转化率达 84%, HMF 和糠醛产率分别为 24% 和 17%, 且还有 8% 的 LA 和 4% 的还原糖^[47]。

3 展望

石化资源日益消耗, 可再生能源的开发利用显得日益重要。木质纤维素作为世界上含量最丰富的可再生资源, 对其开发利用将对人们的生活、生产等方面提供了更多的原料和资源, 有效地缓解人们对化石资源的依赖。

尽管在木质纤维素水解制备化学品的过程中还遇到种种困难, 但利用木质纤维素生产化学品依然是今后的研究重点。在改善木质纤维素水解技术、提高糖产率的基础上, 使用更环保、对环境友好的高效可循环使用的催化剂, 选择更温和的反应条件, 综合各种转化技术的特点, 采用联手手段, 低成本、高效率地用木质纤维素水解制备目标化学品, 实现用木质纤维素水解制备化学品的产业化将是今后的研究重点。

参考文献 (References)

- [1] Chang V S, Holtzapple M T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000, 84-86(1-9): 5-37.
- [2] 宋春莲, 张芝涛, 白敏冬. 放电等离子体转化秸秆制取单糖温度效应对产率的影响[J]. *现代化工*, 2009, 29(7): 38-41.
Song Chunlian, Zhang Zhitao, Bai Mindong. *Modern Chemical Industry*, 2009, 29(7): 38-41.
- [3] 宋春莲, 张芝涛, 陈文艳, 等. 玉米秸秆粉料在放电等离子体中的裂解反应[J]. *化工学报*, 2009, 60(8): 2046-2053.

- Song Chunlian, Zhang Zhitao, Chen Wenyan, *et al.* *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*, 2009, 60(8): 2046-2053.
- [4] Paljevac M, Primocž M, Habulin M, *et al.* Hydrolysis of carboxymethyl cellulose catalyzed by cellulose immobilized on silica gels at low and high pressures[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 43(1): 74-80.
- [5] Li C Z, Yoshimoto M, Fukunaga K, *et al.* Characterization and immobilization of liposome-bound cellulose for hydrolysis of insoluble cellulose[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(7): 1366-1372.
- [6] Yip J, Chen M J, Szeto Y S, *et al.* Comparative study of liquefaction process and liquefied products from bamboo using different organic solvents[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(24): 6674-6678.
- [7] Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, *et al.* Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12787-12793.
- [8] 巩桂芬, 张明玉, 邢立新, 等. 微晶纤维素超临界水解糖化的研究[J]. *现代化工*, 2010, 30(2): 44-47.
Gong Guifen, Zhang Mingyu, Xing Lixin, *et al.* *Modern Chemical Industry*, 2012, 30(2): 44-47.
- [9] 赵岩, 李冬, 陆文静, 等. 纤维素超临界水预处理与水解研究[J]. *化学学报*, 2008, 66(20): 2295-2301.
Zhao Yan, Li Dong, Lu Wenjing, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(20): 2295-2301.
- [10] Kwon G J, Kim D Y, Kimura S, *et al.* Rapid-cooling, continuous-feed pyrolyzer for biomass processing preparation of levoglucosan from cellulose and starch [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80(1): 1-5.
- [11] Kamio E, Takahashi S, Noda H, *et al.* Effect of heating rate in liquefaction of cellulose by hot compressed water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137(2): 328-338.
- [12] Wong S S, Kasapis S, Tan Y F M. Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(2): 280-287.
- [13] Driscoll M, Stipanovic A, Winter W, *et al.* Electron beam irradiation of cellulose [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78(7-8): 539-542.
- [14] 孔令照, 李光明, 贺文智, 等. 微晶纤维素水热降解的液化产物分布[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2007, 27(3): 25-28.
Kong Lingzhao, Li Guangming, He Wenzhi, *et al.* *Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology*, 2007, 27(3): 25-28.
- [15] 崔洪友, 张明, 邢兆伍. 水热条件下 CO₂ 催化棉纤维水解制糖过程动力学[J]. *化学工程*, 2008, 36(6): 34-37.
Cui Hongyou, Zhang Ming, Xing Zhaowu. *Chemical Engineering*, 2008, 36(6): 34-37.
- [16] Lehr V, Sarlea M, Ott L, *et al.* Catalytic dehydration of biomass-derived polyols in sub- and supercritical water [J]. *Catalysis Today*, 2007, 121(1-2): 121-129.
- [17] Li N, Huber G W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of reaction intermediates [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 270(1): 48-59.
- [18] Matos M, Barreiro M F, Gandini A. Olive stone as a renewable source of biopolyols[J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32(1): 7-12.
- [19] Fukoka A, Dhepe P L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(31): 5161-5163.
- [20] Luo C, Wang S, Liu H C. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters into hot water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(40): 7636-

- 7639.
- [21] Ji N, Zhang T, Zheng M Y, *et al.* Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(2): 77–85.
- [22] Zhao G H, Zheng M Y, Wang A Q, *et al.* Catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol over tungsten phosphide catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(8): 928–932.
- [23] Suryawati L, Wolkins M R, Bellmer D D, *et al.* Effect of hydrothermolysis process conditions on pretreated switchgrass composition and ethanol yield by SSF with *Kluyveromyces marxianus* IMB4 [J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44(5): 540–545.
- [24] Park I, Kim I, Kang K, *et al.* Cellulose ethanol production from waste newsprint by simultaneous saccharification and fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* KUN5377 [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(5): 487–492.
- [25] 孙亚东, 孙冉, 蒋建新. 糠醛渣纤维乙醇同步糖化发酵过程研究[J]. 现代化工, 2008, 28(12): 48–52.
Sun Yadong, Sun Ran, Jiang Jianxin. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(12): 48–52.
- [26] Zhao Y, Lu W J, Wang H T. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 150(2–3): 411–417.
- [27] Schacht C, Zetzl C, Brunner G. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 46(3): 299–321.
- [28] Shields S, Boopathy R. Ethanol production from lignocellulosic biomass of energy cane[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(1): 142–146.
- [29] Roman–Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312(5782): 1933–1937.
- [30] Roman–Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass–derived carbohydrates[J]. *Nature*, 2007, 447: 982–985.
- [31] Zhang Y, Du H, Qian X, *et al.* Ionic liquid–water mixtures: Enhanced Kw for efficient cellulosic biomass conversion [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(4): 2410–2417.
- [32] Su Y, Brown H M, Huang H W, *et al.* Single–step conversion of cellulose to 5–hydroxymethylfurfural(HMF), a versatile platform chemical [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 361(1–2): 117–122.
- [33] Tan N X, Zhao L, Zhang Y G. Production of 5–hydroxymethyl furfural from cellulose in CrCl₃/Zeolite/BMIMCl system [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(3): 1367–1370.
- [34] 张少春. 纤维素催化转化制备多元醇和 5–羟甲基糠醛[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
Zhang Shaochun. Catalytic conversion of cellulose into polyols and 5–hydroxymethylfurfural [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [35] 吴树昌, 王春雷, 高勇军. 离子液体中微波辅助的 Lewis 酸催化纤维素制备 5–羟甲基糠醛[J]. 催化学报, 2010, 31(9): 1157–1161.
Wu Shuchang, Wang Chunlei, Gao Yongjun, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(9): 1157–1161.
- [36] Wang P, Yu H B, Zhan S H, *et al.* Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5–hydroxymethylfurfural in ionic liquid [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(5): 4179–4183.
- [37] McNeff C V, Nowlan D T, McNeff L C, *et al.* Continuous production of 5–hydroxymethylfurfural from simple and complex carbohydrates [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 384(1–2): 65–69.
- [38] 商士斌, 宋湛谦. 我国林产化学品“十一五”发展思路[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(8): 1–5.
Shang Shibin, Song Zhanqian. *Fine and Specialty Chemicals*, 2006, 14(8): 1–5.
- [39] 刘凯, 方桂珍, 马艳丽, 等. 稻草酸水解制备乙酰丙酸的研究 [J]. 生物质化学工程, 2007, 41(4): 13–16.
Liu Kai, Fang Guizhen, Ma Yanli, *et al.* *Biomass Chemical Engineering*, 2007, 41(4): 13–16.
- [40] 王攀, 王春英, 漆新华, 等. SO₃/TiO₂ 催化纤维素水解制乙酰丙酸的研究[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 194–196.
Wang Pan, Wang Chunying, Qi Xinhua, *et al.* *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(2): 194–196.
- [41] 王春英, 王攀, 漆新华, 等. SO₃/Al₂O₃–TiO₂ 转化纤维素生成乙酰丙酸 [J]. 化工进展, 2009, 28(1): 126–129.
Wang Chunying, Wang Pan, Qi Xinhua, *et al.* *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(1): 126–129.
- [42] Chen H Z, Yu B, Jin S Y. Production of levulinic acid from steam explode rice straw via solid superacid S₂O₈²⁻/ZrO₂–SiO₂–Sm₂O₃ [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(3): 3568–3570.
- [43] 李向科. 亚临界 H₂O–CO₂ 体系中纤维素降解制备乙酰丙酸的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
Li Xiangke. Catalytic conversion of cellulose into polyols and 5–hydroxymethylfurfural[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007
- [44] 朱道飞, 王华, 包桂蓉. 纤维素亚临界和超临界水液化实验研究[J]. 能源工程, 2004, 3950(5): 6–10.
Zhu Daofei, Wang Hua, Bao Guirong. *Energy Engineering*, 2004, 3950(5): 6–10.
- [45] Seri K, Sakaki T, Shibata M, *et al.* Lanthanum (III)–catalyzed degradation of cellulose at 250°C[J]. *Bioresour Technol*, 2002, 81(3): 257–260.
- [46] Amarasekara A S, Ebede C C. Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200°C and identification of the products [J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(21): 5301–5304.
- [47] Tao F R, Song H L, Chou L J. Catalytic conversion of cellulose to chemicals in ionic liquid [J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(1–3): 58–63.

(责任编辑 岳臣)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。