



厦门大学学报(自然科学版)  
*Journal of Xiamen University(Natural Science)*  
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

## 《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 竹生物质水热预处理的工艺优化及其对竹浆水解氯代的影响  
作者: 裘依梅, 刘毅强, 农贵彤, 马森, 曾安琪, 唐兴, 曾宪海, 林鹿  
收稿日期: 2021-12-08  
网络首发日期: 2022-04-26  
引用格式: 裘依梅, 刘毅强, 农贵彤, 马森, 曾安琪, 唐兴, 曾宪海, 林鹿. 竹生物质水热预处理的工艺优化及其对竹浆水解氯代的影响[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220425.1339.008.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 竹生物质水热预处理的工艺优化及其对竹浆水解氯代的影响

裴依梅, 刘毅强, 农贵彤, 马 森, 曾安琪, 唐 兴, 曾宪海, 林 鹿<sup>✉</sup>

(厦门大学能源学院, 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心, 厦门市生物质高值化利用重点实验室, 福建 厦门 361102)

\*通信作者 lulin@xmu.edu.cn

**摘要** 本文系统研究了温度、时间及固液比等参数对于竹生物质水热预处理脱半纤维素的影响, 并通过高效液相色谱仪、扫描电镜、傅里叶红外光谱、X 射线衍射等表征方法详细分析了所得半纤维素糖液成分和剩余固体物料的理化性质变化。在此基础上进一步研究了水热预处理条件对竹浆水解氯代制备新型生物质基平台分子 5-氯甲基糠醛 (5-(chloromethyl)furfural, CMF) 的影响。研究表明, 在 150~170 °C、2~4 h 预处理条件下, 竹粉质量损失率达 10%~40%; 在 160 °C 和 4 h 预处理条件下, 木糖和低聚木糖 (xylo-oligosaccharide, XOS) 总产率达到最大值。在放大的水热预处理实验中, 以 2~3 cm 长竹块为原料也能实现类似的半纤维素脱除效果。脱除半纤维素后的竹块经过亚硫酸氢钠蒸煮脱木质素后能形成竹浆, 且发现预处理显著破坏了竹生物质原来致密的物理结构, 因此所得竹浆具有较为优异的水解氯代性能, CMF 产率可达 42.06%~52.75%。

**关键词** 竹生物质; 水热预处理; 木糖; 竹浆; 5-氯甲基糠醛

中图分类号 TQ35

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.202112009

## Technology optimization on hydrothermal pretreatment of bamboo biomass and its effect on hydrolysis and chlorination of bamboo pulp

QIU Yimei, LIU Yiqiang, NONG Guitong, MA Sen, ZENG Anqi, TANG Xing, ZENG Xianhai, LIN Lu<sup>✉</sup>

(College of Energy, Xiamen University, Fujian Engineering and Research Centre of Clean and High-valued Technologies for Biomass, Xiamen Key Laboratory of Clean and High-valued Utilization for Biomass, Xiamen 361102, China)

**Abstract** In this study, the effect of temperature, time and solid-liquid ratio etc. on the removal of hemicellulose of bamboo biomass by hydrothermal pretreatment were studied systematically. The composition of the obtained carbohydrates derived from the degradation of hemicellulose and the physicochemical properties of the residual solid materials after the removal of hemicellulose were analyzed by high performance liquid chromatography, scanning electron microscopy, Fourier infrared spectroscopy, X-ray diffraction and other characterization methods. Thereafter, the effect of hydrothermal pretreatment on the formation of novel biomass-based platform molecules, 5-(chloromethyl)furfural (CMF), by consecutive hydrolysis and chlorination of the resulting bamboo pulp was further investigated. In this study, the weight loss of bamboo powder rate of 10%~40% could achieved after hydrothermal pretreatment at 150~170 °C for 2~4 h, and the maximum total yield of xylose and xylo-oligosaccharide (XOS) obtained after at the hydrothermal pretreatment of bamboo powder at 160 °C for 4 h. Interestingly, the similar behavior of hemicellulose removal could also be observed if bamboo blocks with the length of 2~3 cm were used as raw materials at an up-scaling hydrothermal pretreatment experiment. Bamboo pulp was obtained from bamboo blocks after consecutive hemicellulose removal by hydrothermal pretreatment and delignification by cooking with sodium bisulfite, and then the original obstinate supramolecular structure of lignocellulose in bamboo was destroyed. Therefore, the obtained bamboo cellulose pulp showed excellent performance for the formation of CMF by consecutive hydrolysis and chlorination, and could give desirable yields of CMF ranging from 42.06% to 52.75%.

**Key words** bamboo biomass; hydrothermal pretreatment; xylose; bamboo pulp; 5-chloromethylfurfural

收稿日期: 2021-12-08

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2020B0101070001); 厦门大学校长基金 (20720190014)

网络首发时间: 2022-04-26 09:14:21 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220425.1339.008.html>

5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)是一种重要的生物质基平台化合物,以它为原料可以合成许多高附加值的化学品、材料及液体燃料<sup>[1]</sup>。例如, HMF 通过氧化或加氢可以转化为 5-羟甲基呋喃甲酸、2,5-呋喃二甲醛、2,5-呋喃二甲酸、羟甲基四氢呋喃、2,5-呋喃二甲醇和 2,5-四氢呋喃二甲醇等高附加值化学品或单体<sup>[2]</sup>。目前由果糖脱水能够高选择性制备 HMF<sup>[3]</sup>,但可食用的果糖成本较高,且大规模以果糖为原料制备 HMF 会造成与人争粮的困境<sup>[4]</sup>。纤维素是一种廉价丰富、非可食用的原料,但以其为原料水解制备 HMF 的选择性低;另外,由于 HMF 的化学性质非常活泼,从成分复杂的纤维素水解液中分离提纯 HMF 的效率低、损失大、成本高<sup>[5]</sup>。近年来,由于 5-氯甲基糠醛(5-(chloromethyl)furfural, CMF)可以从纤维素原料高选择性制备,且其化学稳定性显著优于 HMF,可以通过常规的精馏实现高效分离提纯,所以被认为是一种可以替代 HMF 的新型生物质基平台分子<sup>[6]</sup>。

早在 1901 年,从糖类和盐酸反应的产物中就发现了 CMF<sup>[7]</sup>,但直到 20 世纪 80 年代才逐渐建立了果糖高选择性转化制备 CMF 的方法<sup>[8]</sup>。最近, Mascal 等<sup>[9]</sup>提出了一种葡萄糖和纤维素在质量分数 36% 的浓盐酸体系中高效水解氯代制备 CMF 的方法,在 65 °C 下搅拌反应 18 h 后 CMF 产率可达 71%。需要注意的是,由于浓盐酸具有强腐蚀性和高挥发性,所以上述纤维素浓盐酸水解氯代体系很难进行工业化推广<sup>[10]</sup>。因此,近年来研究者们不断尝试开发新的纤维素水解氯代体系制备 CMF。例如:陈炳霖等<sup>[11]</sup>设计了一种氯化胆碱、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和草酸三组分的低共熔体系用于制备 CMF;在上述低共熔体系中,在 120 °C 和 30 min 的反应条件下葡萄糖制备 CMF 的产率可以达到 70%,竹子和竹浆为原料的 CMF 产率分别也可达 29% 和 35%。Wu 等<sup>[12]</sup>使用由  $\text{CrCl}_3$  和  $\text{ZnCl}_2$  组成的混合催化剂在浓盐酸/三氯甲烷的两相体系中催化果糖水解氯代制备 CMF 产率接近 80%;同样条件下以竹浆、桉树浆、甘蔗渣浆为原料时,CMF 产率分别可以达到 32.7%、36.2% 和 50.1%。

由此可见,相比于葡萄糖、蔗糖等碳水化合物,结构紧密复杂的纤维素水解氯代制备 CMF 的产率显著降低,未经预处理的生物质原料转化制备 CMF 则更加困难,且会造成纤维素外的其他组分无法得到有效利用。因此,生物质原料经适当的预处理实现各组分有效分离后分别进行转化利用,对于生物质原料的综合利用具有重要的意义。目前,已经报道了多种方法可用于木质纤维素组分的分离,包括稀酸法、碱法、有机溶剂法等<sup>[13]</sup>。例如,Howard 等<sup>[14]</sup>使用水质量分数为 20% 的离子液体 BMIMCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 对孔径范围为 0.25~0.50 mm 的脱脂研磨甘蔗渣进行预处理,可以将原料中的葡聚糖含量由 43.0% 提升至 81.6%,所得纤维素浆料在 80~100 °C 下浓盐酸/二氯乙烷双相体系中水解氯代的 CMF 产率可达 81.9%。然而离子液体成本较高且难以回收利用。相较之下,水热预处理仅使用水作为溶剂,预处理过程对设备的腐蚀性小,具有环境友好、低成本等优势<sup>[15]</sup>。在水热预处理过程中,水合氢离子可以选择性催化脱除降解半纤维素,并在一定程度上破坏原有木质纤维素复杂的网络结构。另一方面,在脱半纤维素过程中需要最大程度地保留纤维素组分,这有利于后续纤维素组分经水解氯代制备 CMF。水热条件下脱除的半纤维素组分主要以低聚木糖和木糖形式存在于水解液中,可以进一步用于生产低聚木糖和糠醛等高附加值产品,实现半纤维素组分的高值利用。例如:张永超等<sup>[16]</sup>研究发现慈竹经水热预水解后可以促进后续碱法蒸煮脱木质素,进而获得性能更优良的纸浆;詹云妮等<sup>[17]</sup>也研究发现控制水热预处理强度可以显著提升纤维素浆料的酶解效率。

竹子生长速度快,在福建等南方地区具有非常广泛的分布<sup>[18]</sup>,是一种理想的生物质资源<sup>[19]</sup>。本研究以毛竹作为原料,研究了水热预处理过程中温度、时间及固液比对竹生物质脱除半纤维素的影响;在此基础上,进一步采用酸性亚硫酸氢钠蒸煮脱除木质素得到纤维素浆料,得到的酸性浆料可以直接用于后续水解氯代反应<sup>[20]</sup>,并考察水热预处理条件对竹浆水解氯代制备 CMF 的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与药品

三年生毛竹(产地福建南平),竹材主要组成(以质量分数计):纤维素 44.89%,半纤维素 18.37%,木质素 26.95%,竹粉尺寸约为 0.05 cm×0.05 cm×0.4 cm,竹块尺寸约为 3.0 cm×0.8 cm×0.5

cm; 葡萄糖、木糖、低聚木糖均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 均为分析纯; 亚硫酸氢钠、溴化钾、98% (质量分数) 浓硫酸、碳酸钙、氧化镁、氯化钙、36%~38% (质量分数) 盐酸和 1,2-二氯乙烷均购于西陇化工股份有限公司, 均为分析纯; 去离子水采用 RO-DI 型去离子水机制备。

## 1.2 水热预处理脱半纤维素

考察不同的预处理温度 (150, 160 和 170 °C)、不同的反应时间 (1, 2, 3 和 4 h) 和不同固液比 (1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9 和 1:10) 对竹粉水热脱除半纤维素的影响。小试实验: 将 5.00 g 竹粉与一定量的去离子水加至水热合成反应釜中, 然后固定放置在 KLJX 8A 型均相反应器 (烟台科立化工设备有限公司) 内, 封闭反应器并设置转速为 20 r/min 后升温至指定温度后保持一段时间。反应结束后, 从均相反应器中取出水热合成反应釜并冷却至室温。将反应混合物进行抽滤, 分离得到竹粉和水解液, 并将竹粉置于 60 °C 的烘箱内烘干备用。

以竹块为原料在 1 L 反应釜中放大脱半纤维素实验, 主要研究了不同的预处理温度 (150, 160 和 170 °C) 和不同的反应时间 (1, 2 和 3 h) 对竹块脱半纤维素的影响, 并与小试实验结果对比分析。具体的实验过程如下: 参考小试实验所得最佳固液比, 将 50.00 g 竹块与去离子水混合浸泡 12 h 后转移至 1 L 不锈钢反应釜中, 然后密闭反应器并设置搅拌桨转速为 300 r/min 后升温至指定温度后水热反应一定时间。反应结束后迅速将反应釜冷却至室温, 将反应混合物进行抽滤, 分离得到竹料和水解液, 并将竹料置于 60 °C 的烘箱内烘干备用。

## 1.3 脱木质素实验

将以竹块为原料经过预处理脱半纤维素后烘干的竹料与去离子水按 1:8 的固液比混合, 浸泡 12 h 后加入竹料质量 20% 的亚硫酸氢钠, 并转移至 1 L 不锈钢反应釜中, 然后密闭反应器后升温至 160 °C 并保持 4 h。反应结束后迅速将反应釜冷却至室温, 然后取出所得反应混合物, 并通过抽滤分离预处理的竹料和水解液, 并将竹料置于 60 °C 的烘箱内烘干备用。

## 1.4 水解氯代实验

取 1 g 上述脱木质素处理后的干竹料加至水热合成反应釜中, 加入 11.752 g  $\text{CaCl}_2$ , 2.920 mL 20% (质量分数) 盐酸, 2.840 mL 去离子水及 25 mL 1,2-二氯乙烷, 然后固定放置在均相反应器内, 封闭反应器并设置转速为 20 r/min 后升温至 130 °C 后保持 1 h。反应结束后, 将水热合成反应釜冷却至室温, 分离有机相和水相, 并使用 60 mL 1,2-二氯乙烷分 3 次萃取水相中剩余的 CMF。

## 1.5 分析方法

### 1.5.1 竹料组分分析

为充分验证水热预处理的脱半纤维素效果, 取 1.2 实验中烘干备用的竹粉, 使用 NREL 法<sup>[21]</sup>准确测定反应前后竹粉中纤维素、半纤维素和木质素的含量。具体测试过程如下: 将 0.3000 g 竹粉加入耐压管中, 加入 3.00 mL 的 72% (质量分数) 硫酸溶液并搅拌 1 min, 放入 30 °C 的水浴锅中温浴, 每隔 5~10 min 搅拌一次, 搅拌过程中保持管在水浴锅中。60 min 后加入 84.00 mL 蒸馏水, 将硫酸稀释至 4% (质量分数)。之后将耐压管置于高压灭菌锅中, 于 121 °C 下保温 60 min, 待冷却至室温后用砂芯坩埚进行抽滤, 所得滤液用来分析纤维素、半纤维素及酸溶性木质素含量, 固体则用来分析酸不溶性木质素。

### 1.5.2 水解液中糖含量测定

水热预处理后所得的水解液使用 FE20 型 pH 计测定其 pH 值, 并使用带有 Waters 2414 示差折光检测器 (Differential Refractive Index Detector) 的 Waters Alliance e2695 型高效液相色谱仪 (HPLC) 分析水解液中糖类的含量。检测用色谱柱为 Bio-Rad Aminex HPX-87H (300 mm×7.8 mm×7.8 mm), 具体检测参数: 流动相为 5 mmol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 流速为 0.6 mL/min, 柱温为 60 °C, 检测器温度为 30 °C。

水解液部分显强酸性, 在 HPLC 进样前需要先中和。取上清液 2~3 mL 后用  $\text{CaCO}_3$  调节至 pH=5 左右, 然后稀释 10 倍后用 0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜滤膜过滤, 制备得到液相分析样品。目标产物木糖、低聚



木糖及副产物葡萄糖的含量通过 HPLC 外标法分析, 其产率通过以下公式进行计算。

$$Y_{\text{sugar}} = \frac{w_{\text{sugar}} \times m_{\text{liquid}}}{m_0} \times 100\%$$

式中:  $Y_{\text{sugar}}$  为糖相对于竹生物质原料的质量产率;  $w_{\text{sugar}}$  为通过 HPLC 外标法分析得到的水解液中糖的质量分数;  $m_{\text{liquid}}$  为反应所得水解液的质量;  $m_0$  为水热预处理实验所加竹生物质原料质量。

### 1.5.3 竹料物理化学性质的分析

使用 SBC-12 离子溅射仪(喷金仪)在其表面喷涂一层金, 用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌变化。采用 KBr 压片法制备成样品, 浓度为 1% (质量分数), 使用 Thermo Scientific Nicolet Is5 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪采集红外光谱, 扫描波数范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。使用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射(XRD)仪分析结晶度, 具体测试条件为: 采用 Cu K $\alpha$  射线, 扫描角度  $2\theta$  为 5°~40°, 扫描速度为 10 (°)/min; 并根据 Segal 公式<sup>[22]</sup>计算结晶指数:

$$\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100\%$$

式中:  $I_{002}$  为 002 晶面衍射峰的最大强度,  $2\theta=22.5^\circ$ ;  $I_{\text{am}}$  为无定形区的衍射强度,  $2\theta=18^\circ$ 。

### 1.5.4 CMF 产率分析

取 2~3 mL 含有 CMF 的 1,2-二氯乙烷中萃取液, 分别使用  $\text{CaCO}_3$  和无水氯化镁除酸、除水后, 使用 5 mL 针管吸取并用 0.22  $\mu\text{m}$  尼龙-66 滤膜过滤后, 使用型号为 Thermofisher Trace 1300 & ISQ LT 的气相色谱-质谱仪(GC-MS)定性分析, 色谱柱为 TR-5MS (15.0 m $\times$ 250  $\mu\text{m}$  $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )。萃取液中的 CMF 通过 Agilent 7890 型气相色谱仪(GC)定量分析, 色谱柱为 DB-WAXETR (30 m $\times$ 250  $\mu\text{m}$  $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ , Agilent)。目标产物 CMF 的产率通过标准品绘制的标准曲线进行定量分析, 并根据以下公式计算:

$$Y_{\text{CMF}1} = \frac{m_{\text{CMF}}}{m_{/1-M_{\text{loss}}}} \times 100\%$$

$$Y_{\text{CMF}2} = \frac{m_{\text{CMF}}}{m_{/1-M_{\text{loss}}} \times w_{\text{cellulose}}} \times 100\%$$

式中:  $Y_{\text{CMF}1}$  为相对于竹块原料的质量产率;  $Y_{\text{CMF}2}$  为相对于原料中纤维素的质量产率;  $m_{\text{CMF}}$  为水解氯代实验所得 CMF 质量;  $m$  为水解氯代实验所加竹料质量;  $M_{\text{loss}}$  为预处理后的竹料相对于未处理的竹块原料的质量损失率;  $w_{\text{cellulose}}$  为竹块原料中纤维素的质量分数。

## 2 结果与分析

### 2.1 竹生物质水热预处理

#### 2.1.1 温度、时间对竹粉水热脱半纤维素的影响

在固液比 1:8 条件下研究了水热预处理温度和时间对竹粉脱半纤维素的影响, 实验结果如图 1 及图 2 所示。随着预处理温度升高及反应时间的延长, 预处理后的竹粉质量损失率从 3.8% (150  $^\circ\text{C}$ , 1 h) 提升至 37.4% (170  $^\circ\text{C}$ , 4 h), 并在 170  $^\circ\text{C}$  条件下反应 4 h 后达到最大值。在 170  $^\circ\text{C}$  条件下反应 3 h 后, 木糖产率从 0.07% (150  $^\circ\text{C}$ , 1 h) 提升至 16.78%, 同时葡萄糖产率从 0.08% (150  $^\circ\text{C}$ , 1 h) 提升至 8.84%。继续延长反应时间至 4 h 后木糖和葡萄糖产率都有一定程度下降, 这可能是由于单糖在高温长时间的反应条件下会继续降解成糠醛等产物。另外, 水热预处理溶液的 pH 也随着温度和时间逐渐降低, 与乙酸产率变化一致, 在 150  $^\circ\text{C}$  条件下反应 1 h 后得到的水解液 pH 为 4.65, 乙酸产率为 0.10%; 提高温度和时间至 170  $^\circ\text{C}$  和 4 h 后, 所得水解液的 pH 降低至 2.22, 此时乙酸产率为 4.55%。pH 的降低主要是由于高温长时间的水热预处理条件会促进半纤维素降解形成甲酸、乙酸等有机酸<sup>[23]</sup>。

另一方面, 有相当部分半纤维素在水热预处理后是以低聚木糖(XOS)的形式脱除。如图 2 所示, 在 150 和 160  $^\circ\text{C}$  条件下, XOS 的产率随着反应时间的延长分别从 2.02% 和 2.49% 增加至 13.54% 和 19.56%。但随着水热处理温度提高至 170  $^\circ\text{C}$ , XOS 的产率却随着时间的延长而降低。例如, 在 170  $^\circ\text{C}$  的预处理温度下将反应时间从 1 h 延长至 4 h 后, XOS 产率从 10.18% 显著降低至 0.85%; 与此

同时, 木糖产率从 0.2% 提高至 16.78%。这说明高温下, XOS 水解为木糖的反应速率显著提高。此外, 在 160 °C 条件下反应 4 h 后, 木糖和 XOS 总产率达到最大值 21.10%。在 170 °C 的水热预处理条件下, 木糖和 XOS 总产率先增加后减少, 最大值可达 18.38% (2 h), 这可能是由于在较高温度下木糖和 XOS 会进一步降解成糠醛、乙酸等小分子产物。

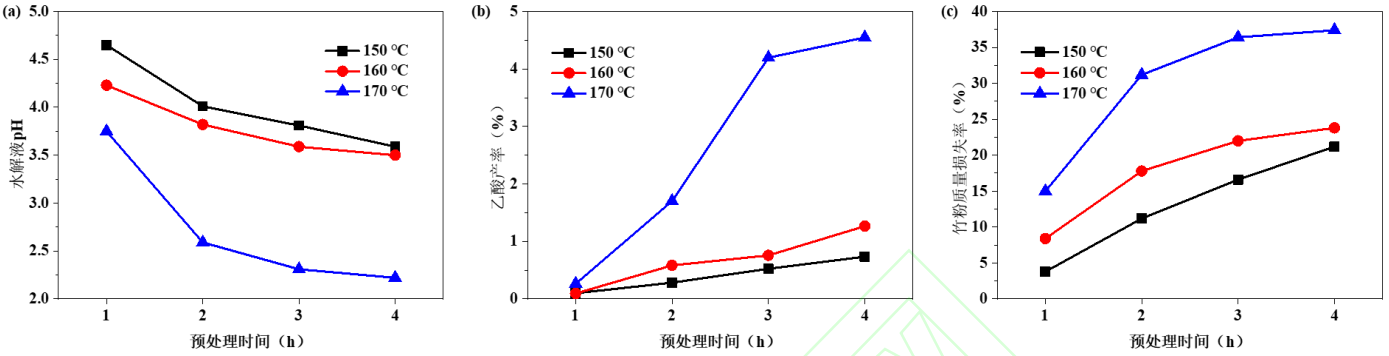


图 1 在不同条件下经水热预处理后水解液 pH、乙酸产率及竹粉质量损失率

Fig. 1 pH and the yield of acetic acid of hydrolysate as well as mass loss rate of bamboo powder after hydrothermal pretreatment under different conditions

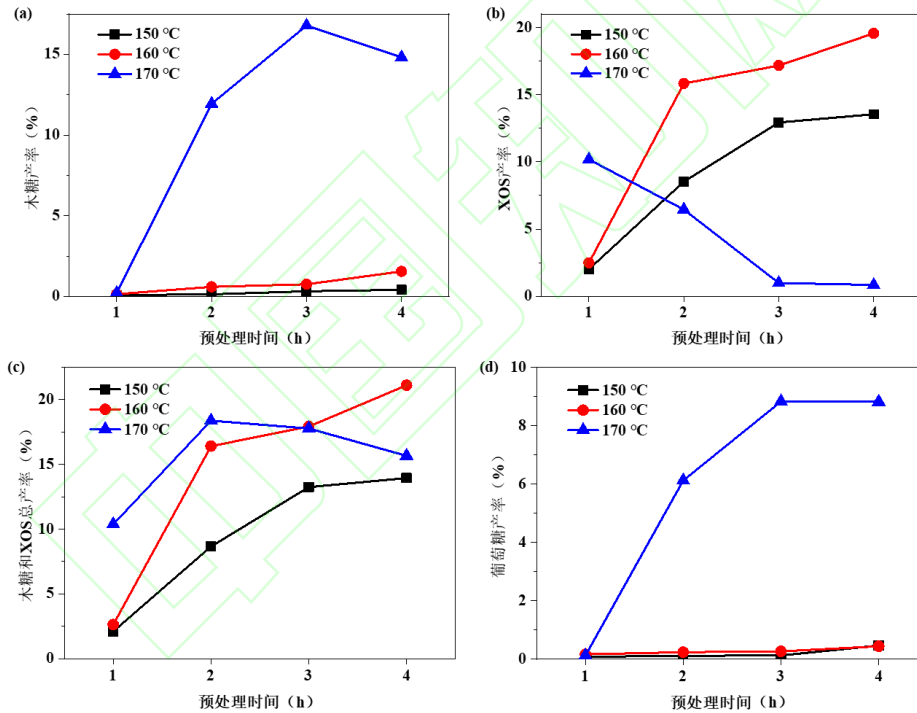


图 2 在不同条件下经水热预处理后水解液的组成

Fig. 2 Composition of hydrolysate after hydrothermal pretreatment under different conditions

为深入了解水热预处理条件对于竹生物质脱半纤维素的影响, 根据 NREL 三素法测定了不同条件水热预处理后所得竹料中的纤维素、半纤维素及木质素含量。如图 3 所示, 随着预处理温度的升高与时间的延长, 纤维素与木质素含量总体呈上升趋势。其中纤维素含量从 42.02% (150 °C、1 h) 增加至 54.03% (170 °C、4 h); 木质素含量从 19.9% (150 °C、1 h) 增加至 37.9% (170 °C、2 h)。需要注意的是, 在 170 °C 下, 随着时间的延长木质素含量显著降低至 19.50% (4 h)。在高温长时间的预处理条件下木质素可能会碳化及降解, 进而造成木质素的损失。半纤维素含量随着预处理温度升高和时间延长呈显著下降趋势, 从 16.33% (160 °C、1 h) 降低至 3.57% (170 °C、4 h)。温度过高及反应时间过长都有可能破坏纤维素和木质素的结构<sup>[24]</sup>, 从而导致其含量在高温长时间的预处理实验

中呈现下降趋势, 另外, 水热预处理过程中伪木质素组分的生成也会导致木质素含量的无规律变化<sup>[25]</sup>。而未经处理的竹料中一般存在 8% 左右的灰分/胶质, 经预处理后灰分仍然存在, 且部分竹料在预处理过程中存在碳化现象, 因此测得的三素含量总计不足 100%。

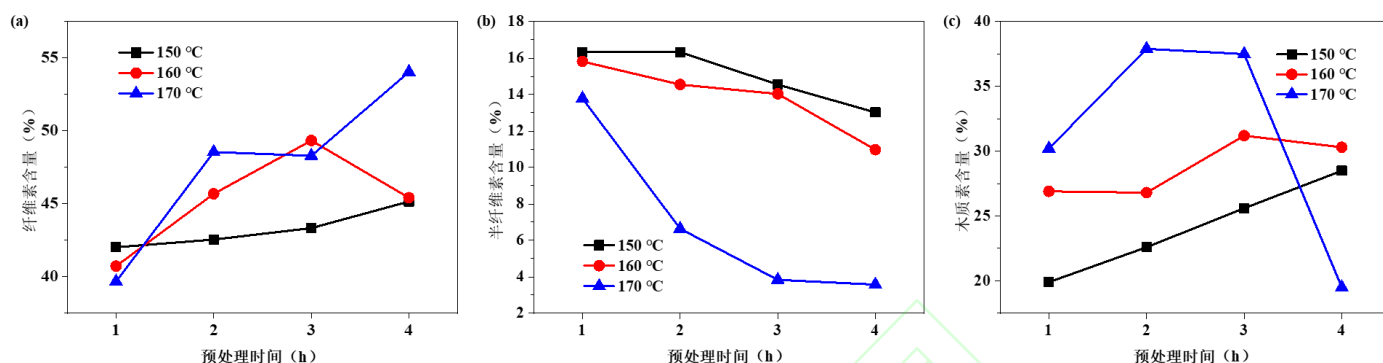


图 3 经不同条件水热预处理后竹粉的纤维素、半纤维素、木质素含量

Fig. 3 Cellulose, hemicellulose and lignin contents of bamboo powder after hydrothermal pretreatment under different conditions

### 2.1.2 脱半纤维素对竹生物质理化性质的影响

利用扫描电子显微镜观察水热预处理脱除半纤维素对竹料表面形貌的影响。如图 4 所示, 未经预处理的竹粉原料表面光滑完整, 纤维沿着生长方向延伸, 边缘部分呈现少许碎片状。经过水热预处理后, 竹粉表面致密结构被破坏, 能观察到明显的纤维丝状结构 (图 5)。此外, 随着水热预处理强度提高, 竹粉表面可观察到存在很多小孔, 这是由于高温下乙酰基水解, 竹粉中半纤维素脱除所造成的<sup>[26]</sup>。

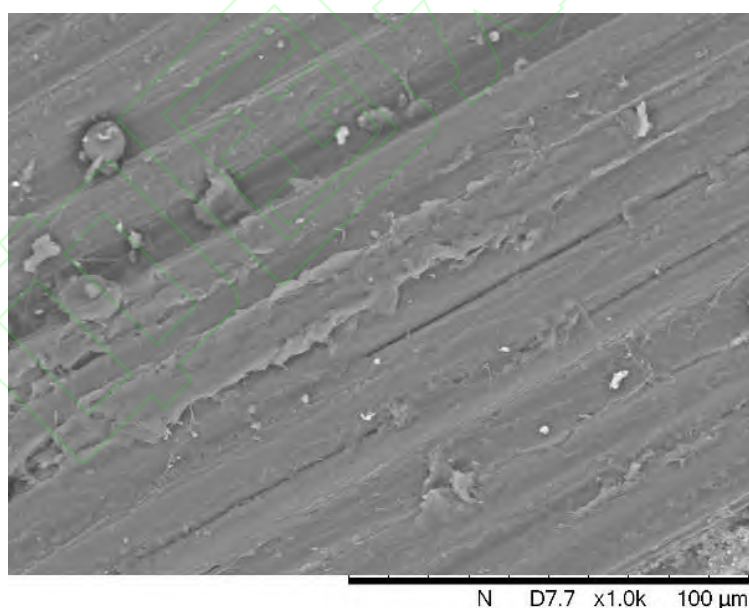


图 4 未经预处理的竹粉原料 SEM 图

Fig. 4 SEM of raw bamboo powder without pretreatment

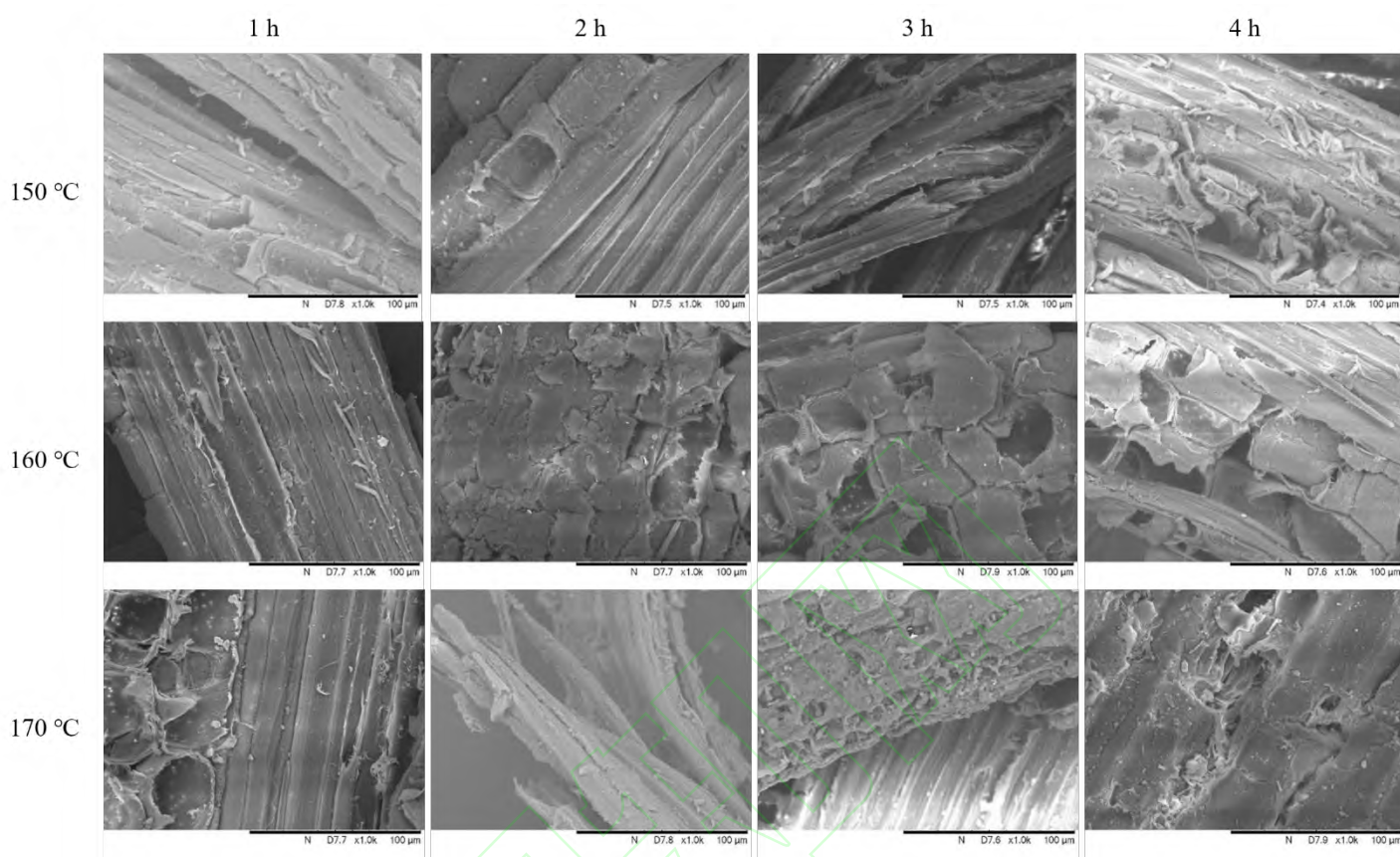


图 5 经不同条件水热预处理后竹粉的 SEM 图  
Fig. 5 SEM of bamboo powder after hydrothermal pretreatment under different conditions

为进一步了解水热预处理对竹生物质结构的影响,对预处理前后的竹粉样品进行了 FT-IR 测试。如图 6 所示,预处理前后样品的 FT-IR 谱图非常类似,都基本保留了原料特征,说明预处理前后竹纤维的主要结构没有发生变化。 $1\,250$  和  $1\,733\text{ cm}^{-1}$  处特征峰分别对应半纤维素的 C—O 和 C=O,  $1\,046$  和  $836\text{ cm}^{-1}$  处特征峰分别代表木质素中 C—H 芳香环面内振动和 C—H 平面弯曲振动,  $895$ 、 $1\,034$ 、 $2\,893$  和  $3\,331\text{ cm}^{-1}$  处特征峰分别代表纤维素中糖苷键、C—O—C 伸缩振动、C—H 伸缩振动和 O—H 伸缩振动。与半纤维素相关的特征峰强度降低,意味着半纤维素在水热预处理过程中发生了降解;而木质素相关的特征峰随着温度提高与时间延长先增强后减弱,这可能是由于半纤维素的脱除使得木质素含量提高,但高温和过长时间使得部分木质素发生降解而溶出;与纤维素相关的红外信号的波峰强度逐渐增强,说明预处理后纤维素含量的提高。

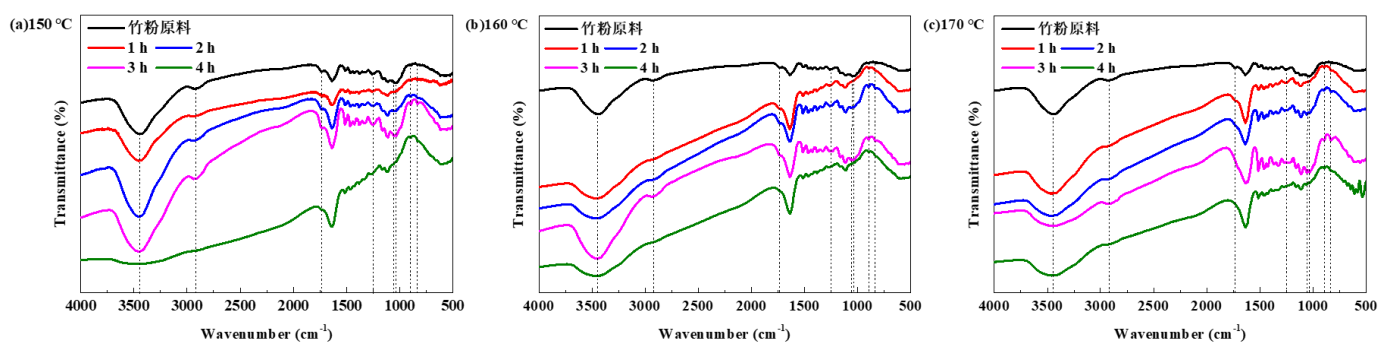


图 6 经不同条件水热预处理后竹粉的红外吸收光谱图  
Fig. 6 Infrared absorption spectra of bamboo powder after hydrothermal pretreatment under different conditions



经不同条件水热预处理后竹粉的 XRD 谱图如图 7 所示。预处理前后竹粉样品的衍射峰位置保持不变, 说明预处理前后纤维素的结晶结构并未发生明显变化。但由于水热预处理过程中半纤维素、木质素与纤维素非结晶区发生了一定程度的降解, 预处理后竹粉的衍射峰的强度提高。

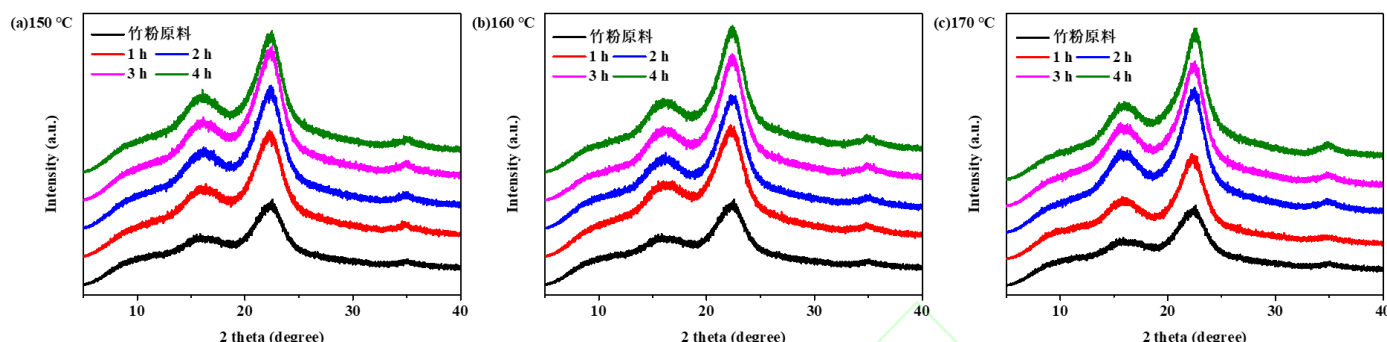


图 7 经不同条件水热预处理后竹粉的 X 射线衍射图谱  
Fig. 7 X-ray diffraction pattern of bamboo powder after hydrothermal pretreatment under different conditions

根据 Segal 公式计算了水热预处理前后竹粉中纤维素的相对结晶度, 得到的结晶指数如图 8 所示。经计算可知未经处理的竹粉原料中纤维素结晶指数为 0.507 7, 水热预处理后竹粉中纤维素结晶指数均升高, 这主要是由于水热预处理导致竹粉中半纤维素、部分木质素以及纤维素非结晶区发生水解, 导致纤维素总体结晶度提高。例如, 在 150 °C 条件下反应 1 h 后, 所得竹粉中纤维素结晶指数至 0.527 1。随着水热预处理强度的提高, 纤维素结晶指数总体呈上升趋势, 并在 160 °C 条件下反应 4 h 后达到最大值 0.621 7。但需要注意的是, 过高的水热预处理强度可能导致纤维素结晶区发生水解, 进而降低了竹粉中纤维素的结晶度。例如, 在 170 °C 条件下反应 4 h 后, 竹粉中纤维素的结晶指数稍微降低至 0.617 5。同时, 预处理水解液中葡萄糖产率也明显提高 (图 2 (d)), 二者是一致的。

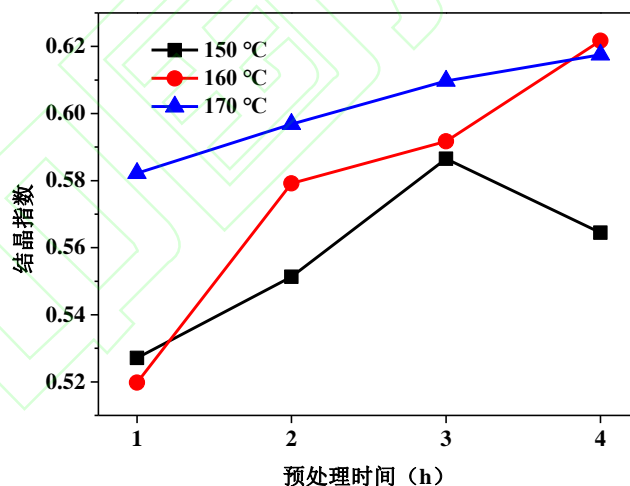


图 8 经不同条件水热预处理后竹粉的结晶指数  
Fig. 8 Crystallinity Index of bamboo powder after hydrothermal pretreatment under different conditions

### 2.1.3 固液比对竹粉水热预处理脱半纤维素的影响

鉴于高固液比对于工业上节能减排具有重要意义, 在前述探索温度和时间影响的基础上, 进一步探索了固液比对竹粉水热预处理脱半纤维素的影响。在固定竹粉投料量 5.00 g 不变的情况下, 在反应温度为 170 °C、反应时间为 2 h 的水热预处理条件下调整固液比 (1:5~1:10), 实验结果如图 9 所示。在该实验条件下, 固液比对竹粉水热预处理并无明显影响。在 1:6~1:10 的固液比范围内, 水解液 pH 在 3.33~3.55 之间, 质量损失率在 28.60%~31.60%之间, 葡萄糖产率在 0.71%~1.08%之间, 木糖和 XOS 总产率在 19.93%~20.81%之间。但在 1:5 固液比条件下观察到竹粉容易吸水变成饼状, 可能不利

于水与竹粉充分接触, 导致木糖和 XOS 总产率相对较低。

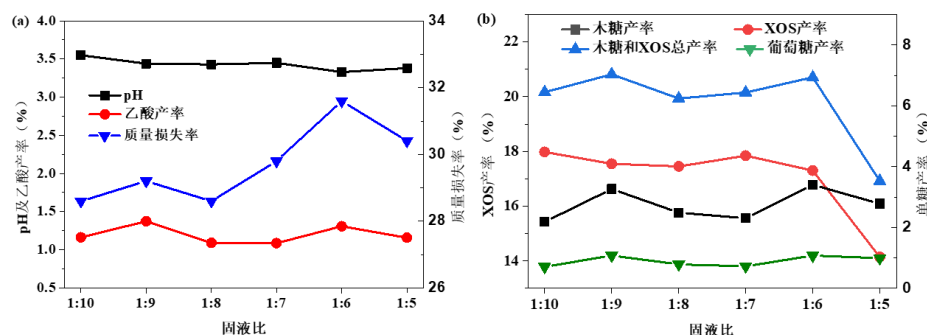


图 9 在不同条件下经水热预处理后水解液的组成、pH 及竹粉质量损失率

Fig. 9 Composition and pH of hydrolysate as well as mass loss rate of bamboo powder after hydrothermal pretreatment under different conditions

#### 2.1.4 竹块水热预处理脱半纤维素实验

为了考察原料尺寸对水热预处理的可能影响, 进一步研究了 2~3 cm 长竹块的水热预处理实验。竹块水热预处理实验在 1 L 反应釜中进行, 考虑到竹块对反应釜内的搅拌桨可能存在阻碍作用, 而固液比过低会导致废水处理成本上升, 因此竹块的水热预处理实验中采用比较适中的 1:8 固液比。

如图 10 及图 11 所示, 在 150 °C 和 170 °C 条件下, 随着预处理时间的延长木糖和 XOS 总得率都呈下降趋势。例如, 150 °C 条件下预处理时间从 1 h 延长至 3 h 后, 木糖和 XOS 总得率从 10.05% 下降至 5.22%。然而, 在 160 °C 条件下, 预处理时间从 1 h 延长至 3 h 后, 木糖和 XOS 总得率从 8.44% 上升至 14.50%。这可能是由于在不同的温度下, 半纤维素降解速率不同, 而降解过程中产生的乙酸导致水解液 pH 降低, 且随着预处理温度的升高与时间的延长, pH 从 3.65 (150 °C, 1 h) 下降至 2.88 (170 °C, 3 h), 进而对半纤维素、XOS 和木糖的降解速率造成了不同影响。由于竹块的比表面积较小, 半纤维素降解产生木糖和 XOS 的速度较慢, 而木糖和 XOS 在酸性、加热环境下都容易分解发生副反应, 延长反应时间使得水解液中这两种糖的含量降低<sup>[23]</sup>。在 150 °C 时半纤维素降解产生木糖和 XOS 的速度慢, 而 170 °C 时木糖和 XOS 的分解速度快, 从而都导致了在这两个温度下木糖和 XOS 的产生速率低于消耗速率, 造成了木糖和 XOS 总得率随反应时间延长而下降的结果。另一方面, 与竹粉水热预处理实验相比 (图 2), 竹块预处理的木糖和 XOS 的总产率明显降低, 这是由于竹粉相较于竹块比表面积更大, 能与溶液有更充分的接触。但同样条件下大部分竹块质量损失率比竹粉更高, 溶液 pH 比竹粉更低, 这可能是由于两种反应器加热和搅拌方式的不同。综合来看, 竹粉和竹块经过预处理都可以有效脱除半纤维素组分。

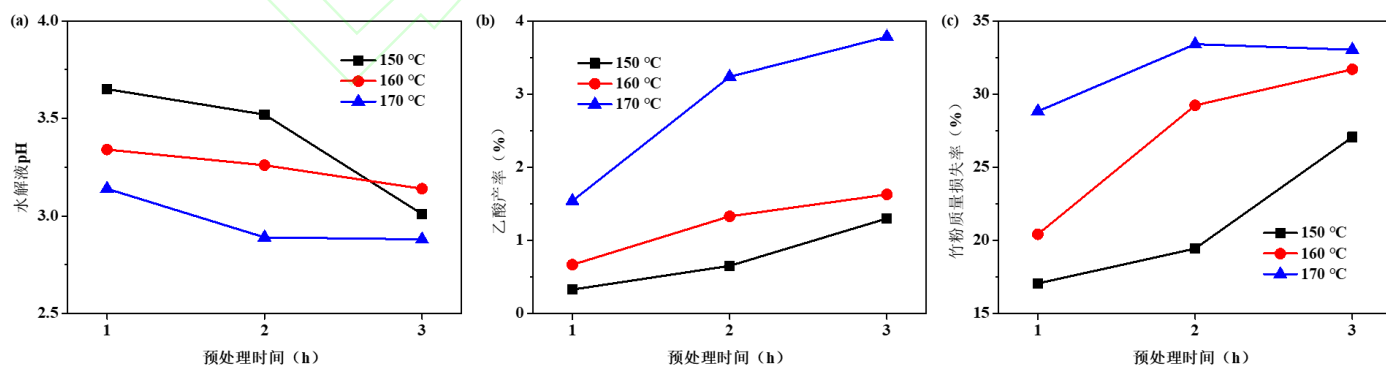


图 10 在不同条件下经水热预处理后水解液 pH、乙酸产率及竹块质量损失率

Fig. 10 pH and the yield of acetic acid of hydrolysate as well as mass loss rate of bamboo blocks after hydrothermal pretreatment under different conditions

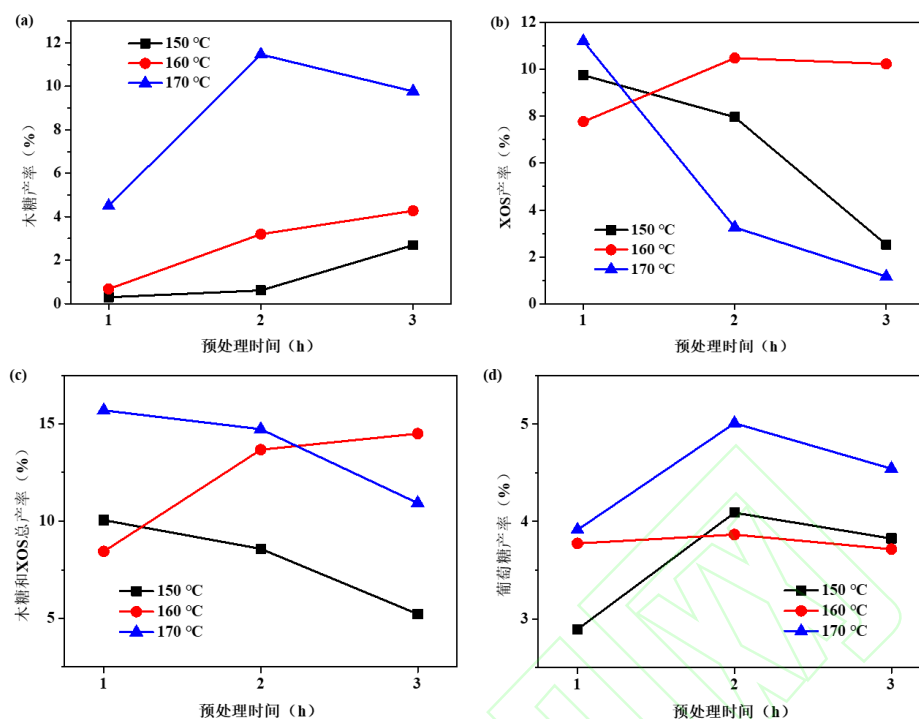


图 11 在不同条件下经水热预处理后水解液的组成

Fig. 11 Composition of hydrolysate after hydrothermal pretreatment under different conditions

图 12 为经不同条件水热预处理后竹块形貌图片, 可以看出经过处理后, 大部分竹块碎裂成纤维状, 且处理强度越大 (即温度高反应时间长), 纤维状越明显。这能够在一定程度上增加了竹块的比表面积, 促进半纤维素的脱除。



图 12 经不同条件水热预处理后竹块形貌

Fig. 12 Morphology of bamboo blocks after hydrothermal pretreatment under different conditions

2.2 水热预处理对竹浆水解氯代制备 CMF 的影响

如表 1 所示，水热预处理脱半纤维素后的竹料经脱木质素处理都能形成竹浆。但需要注意的是，将竹料在 170 ℃ 条件下水热预处理 2~3 h 后进行脱木质素处理，有部分竹料未形成竹浆，可能是因为水热预处理强度过高，导致竹料表面碳化，限制了其后续的成浆过程。在脱半纤维素过程中质量损失较小的竹料，在脱木质素过程中质量损失较大。例如，在 150 ℃ 条件下水热预处理 1 h 后，竹料质量损失率只有 17.06%；但经过继续脱木质素后质量损失率达到 34.47%。而在脱半纤维素过程中质量损失较大的竹料，在脱木质素过程中质量损失较小。例如，当脱半纤维素条件为 170 ℃，3 h 时，竹料质量损失率可达 33.02%；但在脱木质素过程中，质量损失率仅为 10.01%。这说明在亚硫酸氢钠蒸煮条件下残余的半纤维素组分同样会被脱除，同时高强度的水热预处理条件会造成竹块中部分木质素的脱除。综合来看，经过连续的水热处理和亚硫酸氢钠蒸煮后竹块总质量损失率处于 39.72%~46.34% 间，这说明两步处理后基本能实现竹块中半纤维素和木质素的脱除。另一方面，经过脱除半纤维素和木质素处理后的竹浆水解氯代转化 CMF 的产率可达 52.61%，而未经预处理的竹粉原料产率仅 26.82%，预处理对于改善纤维素水解氯代制备 CMF 的效果显著。本文中脱木质素后部分成浆的两组实验（170 ℃，2 h 和 170 ℃，3 h）CMF 产率同样分别可达 51.75% 和 50.21%，说明是否完全成浆对 CMF 产率无影响。总体来看，经过预处理后竹浆水解氯代性能改善明显，CMF 产率都能达到 42.06%~52.61%，但 CMF 产率对于不同水热预处理脱半纤维素条件并不敏感，这说明只要竹料成浆均可实现 CMF 较高产率的制备。

表1 经不同条件水热预处理后的竹料水解氯代制备CMF情况  
Tab.1 CMF yield of bamboo biomass by hydrolysis and chlorination after hydrothermal pretreatment under different conditions

| 序号              | 脱半纤维素 <sup>a</sup> |      | 脱木质素 <sup>b</sup> |       |      | 水解氯代 <sup>c</sup> |       |
|-----------------|--------------------|------|-------------------|-------|------|-------------------|-------|
|                 | 温度/℃               | 时间/h | 竹料质量损失率/%         |       | 是否成浆 | CMF 质量产率/%        |       |
|                 |                    |      | 相对脱半纤维素后          | 相对原料  |      | 相对竹块原料            | 相对纤维素 |
|                 |                    |      |                   |       |      |                   |       |
| 1               | 150                | 1    | 34.47             | 45.65 | 成浆   | 19.85             | 52.61 |
| 2               |                    | 2    | 28.74             | 44.63 | 成浆   | 15.99             | 42.40 |
| 3               |                    | 3    | 26.39             | 46.31 | 成浆   | 15.99             | 42.39 |
| 4               | 160                | 1    | 25.32             | 40.57 | 成浆   | 18.02             | 47.85 |
| 5               |                    | 2    | 18.09             | 42.02 | 成浆   | 15.86             | 42.06 |
| 6               |                    | 3    | 19.96             | 43.01 | 成浆   | 19.75             | 52.34 |
| 7               | 170                | 1    | 24.62             | 46.34 | 成浆   | 17.59             | 46.63 |
| 8               |                    | 2    | 12.61             | 41.80 | 部分成浆 | 19.51             | 51.75 |
| 9               |                    | 3    | 10.01             | 39.72 | 部分成浆 | 18.94             | 50.21 |
| 10 <sup>d</sup> | /                  | /    | /                 | /     | /    | 10.11             | 26.82 |

注：a.实验条件：50.00 g 竹块（干），400.00 mL 去离子水，转速 300 r/min；b.实验条件：加入 NaHSO<sub>3</sub> 质量为脱半纤维素后的竹料质量（干）的 20%，固液比 1:8，160 ℃，4 h，转速 500 r/min；c.实验条件：1.00 g 脱木质素后竹料（干），11.752 g CaCl<sub>2</sub>，2.920 mL 20%（质量分数）盐酸，2.840 mL 去离子水，25 mL 1,2-二氯乙烷，130 ℃，1 h，转速 20 r/min；d. 未经预处理的竹粉原料直接水解氯代制备 CMF。

3 结 论

1) 通过对竹生物质进行水热预处理，可以有效脱除竹生物质中的半纤维素，通过控制预处理温度和时间，可在脱除半纤维素的同时较好地保留纤维素和木质素，其中竹粉以 170 ℃、3 h 预处理条件为最佳。



2) 实验条件下, 水热预处理脱半纤维素后的竹块经过相同的脱木质素处理都能形成竹浆, 竹料相对于未经处理的竹块原料质量损失率处于 39.72%~46.34% 间, 基本能实现半纤维素和木质素的脱除。

3) 未经预处理的竹粉原料水解氯代制备 CMF 产率仅 26.82%, 而经水热预处理的竹浆经水解氯代制备 CMF 产率处于 42.06%~52.75% 间, 说明预处理显著改善了纤维素的水解氯代性能。预处理条件对于 CMF 产率无明显影响, 综合水热预处理过程中半纤维素脱除以及木质素和纤维素保留情况, 以 160 °C、3 h 预处理条件为最佳。

### 参考文献:

- [1] SINAG A, GULBAY S, USKAN B, et al. Biomass decomposition in near critical water[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(3): 612-620.
- [2] ZAKRZEWSKA M E, BOGEL-UKASIK E, BOGEL-UKASIK R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural-a promising biomass-derived building block[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 42(2): 397-417.
- [3] 唐兴, 孙勇, 曾宪海, 等. 纤维素类生物质制备乙酰丙酸酯和  $\gamma$ -戊内酯的研究进展[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2021, 60(2): 263-276.
- [4] SAJID M, BAI Y, LIU D, et al. Conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural by co-catalysis of p-toluenesulfonic acid (ptsa) and chlorides: A comparison based on kinetic modeling[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(6): 3271-3286.
- [5] CAI C L, LIU Q Y, TAN J, et al. Conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural using inorganic acidic catalysts in the presence of pressurized water steam[J]. *Bioresources*, 2017, 12(1): 1201-1215.
- [6] MASCAL M. 5-(chloromethyl)furfural is the new hmf: Functionally equivalent but more practical in terms of its production from biomass[J]. *Chemsuschem*, 2015, 8(20): 3391-3395.
- [7] FENTON H J H, GOSTLING M. LXXXV.—Derivatives of methylfurfural[J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1901, 79(0): 807-816.
- [8] SZMANT H H, CHUNDURY D D. The preparation of 5-chloromethylfurfuraldehyde from high fructose corn syrup and other carbohydrates[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1981, 31(4): 205-212.
- [9] MASCAL M, NIKITIN E B. Direct, high-yield conversion of cellulose into biofuel[J]. *Angewandte Chemie-International Edition. in English*, 2008, 47(41): 7924-7926.
- [10] BREEDEN S W, CLARK J H, FARMER T J, et al. Microwave heating for rapid conversion of sugars and polysaccharides to 5-chloromethylfurfural[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(1): 72-75.
- [11] CHEN B L, LI Z, FENG Y C, et al. Green process for 5-(chloromethyl)furfural production from biomass in three-constituent deep eutectic solvent[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(3): 847-851.
- [12] WU F, YANG R, YANG F. Metal chlorides as effective catalysts for the one-pot conversion of lignocellulose into 5-chloromethylfurfural (5-CMF)[J]. *Bioresources*, 2015, 10(2): 3293-3301.
- [13] MOSIER N, WYMAN C, DALE B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6): 673-686.
- [14] HOWARD J, RACKEMANN D W, ZHANG Z, et al. Effect of pretreatment on the formation of 5-chloromethyl furfural derived from sugarcane bagasse[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(7): 5240-5248.
- [15] YU Q, ZHUANG X, YUAN Z, et al. Two-step liquid hot water pretreatment of eucalyptus grandis to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 4895-4899.
- [16] 张永超, 傅英娟, 秦梦华. 慈竹热水水解提取半纤维素及其对后续碱法制浆的影响[J]. *纸和造纸*, 2015, 34(01): 28-32.
- [17] 詹云妮, 黄晨, 郝昕, 等. 水热预处理竹材制备低聚木糖和单糖的研究[J]. *林产化学与工业*, 2021, 41(01): 77-84.
- [18] 彭在清, 林益明, 刘建斌, 等. 福建永春毛竹种群生物量和能量研究[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2002, 41(5): 579-583.
- [19] 诸力. 不同预处理工艺对竹子制备纤维素乙醇酶解效果的影响[D]. 浙江农林大学; 2012.
- [20] 何忠良, 何广钊. 低浓亚硫酸氢盐法蒸煮竹浆[J]. *造纸科学与技术*, 2001(2): 49-50, 57.
- [21] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[J]. *Laboratory analytical procedure*, 2008, 1617(1): 1-16.
- [22] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786-794.
- [23] JENSEN J, MORINELLI J, AGLAN A, et al. Kinetic characterization of biomass dilute sulfuric acid hydrolysis: Mixtures of hardwoods, softwood, and switchgrass[J]. *Aiche Journal*, 2008, 54(6): 1637-1645.
- [24] DING N, SONG X, JIANG Y, et al. Cooking with active oxygen and solid alkali facilitates lignin degradation in bamboo pretreatment[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(10): 2206-2214.
- [25] BATISTA G, SOUZA R B A, PRATTO B, et al. Effect of severity factor on the hydrothermal pretreatment of sugarcane straw[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275(321-327).
- [26] MA S, YANG X, GUO Z, et al. Co-production of additive manufacturing composites with solid residue from enzymatic hydrolysis of reed[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249(