

木质纤维素生物质精炼

秦梦华 编著



科学出版社

木质纤维素生物质精炼

秦梦华 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

以木质纤维素为原料的制浆造纸工业向生物质精炼工业的转型是必然的发展趋势。本书介绍了利用木质纤维素中的主要成分生产生物燃料、生物化学品和生物材料的理论与技术。首先介绍了木质纤维素生物质精炼的研究现状及面临的挑战与机遇；在分析全球尤其是我国木质纤维素资源现状的基础上，介绍了破解木质纤维素生物质顽抗性的各种预处理技术；重点介绍了利用碳水化合物生产生物燃料的原理与工艺技术，以及利用木质纤维素各组分生产各种化学品和生物材料的原理与技术；最后介绍了现行的制浆造纸工业与生物质精炼结合的模式。

本书内容丰富、新颖，是一本较为系统和深入介绍木质纤维素生物质精炼的教学与科研用书，可供制浆造纸和生物质精炼等相关专业和行业的本科生、研究生、教师、科研人员及管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

木质纤维素生物质精炼/秦梦华编著. —北京: 科学出版社, 2018.7

ISBN 978-7-03-057298-1

I. ①木… II. ①秦… III. ①木纤维-纤维素-生物降解 IV. ①TQ352.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 086172 号

责任编辑: 陈 婕 李丽娇 / 责任校对: 何艳萍

责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 铭轩堂

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

艺堂印刷 (天津) 有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年7月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018年7月第一次印刷 印张: 34 1/2

字数: 680 000

定价: 235.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

化石资源的枯竭、全球气候的变化和人口的增长，使人们不可避免地寻找化石资源的替代品以获得人类赖以生存和发展的原材料、能源和化学品。生物质泛指所有可再生或可循环的（原始林除外）有机物质，包括专门的能源作物和树木、农产品和饲料作物秸秆、水生植物、木材和木材废料、动物粪便和其他废弃物。其中，木质生物质是地球上最为丰富的有机资源。植物通过太阳能合成化学品，储存在生物质中的化学能可转化成能源和化学品供人类使用。然而如何更加有效地利用生物质资源，提高生物质资源的利用效率，以获得高值化的生物材料、生物化学品和生物燃料是科技工作者亟待研究的课题。

生物质精炼又称为生物炼制，是针对“石油精炼”提出的，它以生物质为原料，经过一系列的精炼过程来获取能源、材料和化学品。生物质精炼技术包含三个基本要素：生物质原料、转化技术和产品。根据生物质精炼三个要素的不同，生物质精炼技术有不同类型。

本书以木质纤维素为原料，主要介绍基于木质纤维素生物化学转化平台，利用其主要组分，如纤维素、半纤维素和木素等生产生物燃料、生物化学品和生物材料的理论和技术。本书分五篇，共 17 章。第一篇为绪论，介绍生物质精炼的概念、分类、基本原理、木质纤维素生物质精炼的研究现状及面临的挑战与机遇；介绍全球尤其是我国木质纤维素生物质资源的现状及其可利用性。第二篇从木质纤维素原料的物理结构和化学组成角度介绍木质纤维素对酶解的顽抗性；重点介绍木素对木质纤维素酶解顽抗性的影响。第三篇详细介绍破解木质纤维素酶解顽抗性的各种预处理技术，包括化学法、物理法和物理化学法预处理技术；最后介绍预处理过程中抑制剂产生的机理及其脱毒工艺技术。第四篇在介绍纤维素固体组分水解糖化的基础上，重点介绍利用碳水化合物生产生物燃料，如乙醇和氢气的原理与工艺技术。第五篇详细介绍利用半纤维素、木素和抽出物生产各种化学品的原理与技术，利用纤维素和木素生产各种生物材料的原理与技术，以及现行的制浆造纸工业与生物质精炼的结合模式。

与本书内容相关的研究得到了多项国家自然科学基金项目和山东省自主创新及成果转化专项（成果转化）的资助；在本书的编著过程中，参考和引用了大量国内外同行的有关资料，在文中已进行了引用标注；苑再武教授、傅英娟教授、王兆江教授、徐清华教授、刘娜教授、李宗全教授、邵志勇副教授及部分研究生

在图表绘制和文献查找方面给予了热忱帮助，在此一并表示衷心的感谢。

本书涉及的内容较为广泛，限于作者的水平，书中难免有不足之处，敬请读者批评指正。

作者

2018年1月

目 录

前言

第一篇 绪 论

第 1 章 概论	3
1.1 生物质精炼的概念与分类	4
1.1.1 概念及其基本要素	4
1.1.2 生物质精炼的分类	4
1.1.3 本书所探讨的生物质精炼的范畴	10
1.2 木质纤维素生物质精炼的基本原理与研究现状	10
1.2.1 基本原理	10
1.2.2 木质纤维素生物质精炼的研究现状	12
1.3 木质纤维素生物质精炼的挑战与机遇	23
1.3.1 木质纤维素生物质原料	23
1.3.2 转化工艺	24
1.3.3 产品	24
参考文献	25
第 2 章 木质纤维素生物质资源	44
2.1 生物质分类	45
2.1.1 能源作物	45
2.1.2 农业剩余物	46
2.1.3 森林剩余物	47
2.1.4 工业和城市废弃物	47
2.2 世界木质纤维素生物质资源	47
2.2.1 立木蓄积和生物量	48
2.2.2 碳储量	49
2.2.3 木材的砍除	50
2.2.4 经济林和多用途林的面积变化	50
2.3 我国木质纤维素生物质资源	50

2.3.1 农业剩余物	51
2.3.2 森林剩余物	53
2.3.3 退化土地的草类生物质	58
2.3.4 城市固体废弃物	59
参考文献	60

第二篇 木质纤维素的酶解顽抗性

第3章 影响木质纤维素酶解顽抗性的因素	67
3.1 木质生物质的顽抗性	67
3.2 生物质化学组成对酶解顽抗性的影响	69
3.2.1 木素	69
3.2.2 半纤维素	69
3.2.3 乙酰基	71
3.2.4 细胞壁蛋白质	71
3.3 生物质物理特性对酶解顽抗性的影响	72
3.3.1 可及表面积、颗粒尺寸和孔隙体积	72
3.3.2 纤维素结晶度	73
3.3.3 纤维素聚合度	74
3.4 化学组成和物理结构的交互影响	76
参考文献	77
第4章 木素对木质纤维素酶解顽抗性的影响	86
4.1 木素在木质纤维素中的含量、化学结构及分布	86
4.1.1 木素的类型及其含量	86
4.1.2 木素结构单元之间的化学连接	88
4.1.3 木素的功能基	88
4.2 纤维素酶的特性	88
4.3 木素-纤维素酶之间的作用	90
4.3.1 疏水作用	91
4.3.2 静电作用	92
4.3.3 氢键作用	94
4.4 木素对纤维素的立体或物理阻隔	95
4.5 木质纤维素酶解中非生产性吸附的阻止策略	96
参考文献	96

第三篇 木质纤维素的预处理技术

第5章 化学预处理	105
5.1 碱预处理	105
5.1.1 碱预处理技术的概述	105
5.1.2 氢氧化钠和碳酸钠预处理	106
5.1.3 氨预处理	110
5.1.4 氨水预处理	110
5.1.5 无水液氨预处理	111
5.1.6 氨解	111
5.1.7 石灰预处理	112
5.2 酸预处理	112
5.2.1 酸预处理的反应	112
5.2.2 稀酸预处理	114
5.2.3 浓酸预处理	115
5.3 室温离子液体	117
5.3.1 离子液体溶解纤维素及其机理	118
5.3.2 离子液体中纤维素的水解	121
5.4 氧化脱木素	124
5.4.1 过氧化氢	124
5.4.2 臭氧	124
5.4.3 湿氧化	124
5.5 有机溶剂预处理	125
5.5.1 反应机理	126
5.5.2 有机溶剂分离工艺	131
5.6 热水预处理	141
5.6.1 热水预处理的主要反应	141
5.6.2 热水抽提动力学	144
5.6.3 相对时间：反应时间和温度的混合影响	148
5.6.4 操作条件的影响	149
参考文献	155
第6章 物理预处理	175
6.1 传统机械预处理的类型	175
6.2 机械磨浆	177

6.2.1	制浆造纸工业中的机械磨浆	177
6.2.2	机械磨浆在生物质精炼中的应用	180
6.3	挤压预处理	184
6.3.1	挤压预处理工艺	185
6.3.2	单螺旋挤压机和双螺旋挤压机	184
6.3.3	挤压过程中的预处理作用	187
6.3.4	挤压处理的经济分析	190
6.4	高能辐射处理	192
6.4.1	γ 射线辐射	192
6.4.2	微波处理	193
6.5.3	电子束辐射	194
6.4.4	超声波	195
6.5	影响机械尺寸降低过程的性能和能耗	196
6.5.1	生物质的结构与性能	196
6.5.2	最终产品的颗粒特性需求及设备	199
6.5.3	化学、物化与机械联合预处理	201
6.5.4	机械尺寸降低的能量效率	205
	参考文献	207
第7章	物理化学预处理	218
7.1	蒸汽爆破	218
7.1.1	蒸汽爆破处理的作用过程与机理	218
7.1.2	蒸汽爆破预处理的关键影响因素	220
7.1.3	蒸汽爆破工艺	222
7.2	二氧化碳爆破	224
7.2.1	超临界二氧化碳预处理机理	224
7.2.2	超临界二氧化碳预处理影响因素	225
7.2.3	超临界二氧化碳工艺	228
7.3	烘焙	228
	参考文献	229
第8章	预处理过程中酶解抑制剂的产生与控制	234
8.1	预处理过程中所产生的抑制剂	234
8.1.1	低分子量有机酸和呋喃	236
8.1.2	酚类化合物	238
8.2	抑制剂作用机理	241

8.2.1 脂肪酸	241
8.2.2 糠醛和 HMF	242
8.2.3 酚类化合物	243
8.2.4 无机化合物	243
8.2.5 其他抑制剂	244
8.2.6 协同作用	244
8.3 消除或减轻抑制作用的策略	244
8.3.1 物理方法	245
8.3.2 化学方法	247
8.3.3 生物处理	249
8.3.4 发酵条件改善	251
8.3.5 提高酵母对抑制剂的适应性	253
8.3.6 改善抑制剂耐受性的酵母重组	254
8.3.7 提高酵母抑制剂耐受性的进化工程	256
参考文献	257

第四篇 木质纤维素生物能源

第9章 木质纤维素的水解糖化	273
9.1 纤维素酶解机理	273
9.2 影响纤维素酶解活性的因素	274
9.2.1 温度	274
9.2.2 pH	274
9.2.3 底物浓度	275
9.2.4 抑制剂及激活剂	275
9.3 提高木质纤维素酶解糖化效率的途径	275
9.3.1 产酶菌株优化及酶的生产	275
9.3.2 酶技术	277
9.3.3 酶解助剂	280
9.3.4 反应器的改进	282
9.3.5 外场辅助作用	285
9.3.6 酶的回收	285
参考文献	286

第 10 章 利用碳水化合物生产乙醇	292
10.1 水解和发酵工艺的模式	292
10.1.1 独立的酶解和发酵	292
10.1.2 同步糖化发酵	293
10.1.3 同步糖化共发酵	294
10.1.4 一体化生物加工过程	294
10.2 戊糖发酵生产乙醇	296
10.2.1 戊糖发酵生产乙醇的机理	296
10.2.2 自然界中能利用戊糖的微生物	296
10.2.3 木糖降解基因工程菌的构建	297
10.3 己糖发酵生产乙醇	300
10.3.1 利用己糖的微生物	300
10.3.2 己糖发酵生产乙醇的途径	300
10.3.3 混合糖发酵中基因技术的应用	300
10.4 乳酸发酵	301
10.5 琥珀酸发酵	302
参考文献	304
第 11 章 碳水化合物制氢	308
11.1 化学催化制氢	309
11.2 生物催化制氢	310
11.2.1 发酵产氢微生物	310
11.2.2 微生物发酵产氢代谢途径	312
11.2.3 氢酶	313
11.2.4 木质纤维素产氢的生物过程及工艺	315
11.2.5 木质纤维素生物转化氢气技术前景	317
11.3 生物转化合成途径	317
参考文献	320

第五篇 木质纤维素生物化学品、生物材料及其实践

第 12 章 半纤维素化学品	329
12.1 酶催化制备半纤维素化学品	329
12.1.1 酶解	330
12.1.2 乙醇	334

12.1.3 琥珀酸	334
12.1.4 木糖醇	334
12.1.5 丁二醇	338
12.1.6 其他化合物	341
12.2 通过化学转化制备半纤维素化学品	342
12.2.1 糠醛	342
12.2.2 5-HMF	345
12.2.3 乙酰丙酸	347
12.2.4 木糖醇	349
参考文献	350
第 13 章 木素化学品	367
13.1 木素的分离	368
13.1.1 硫酸盐木素	369
13.1.2 亚硫酸盐木素	369
13.1.3 烧碱木素	370
13.1.4 有机溶剂木素	370
13.1.5 快速热解木素	373
13.1.6 稀酸水解木素	374
13.1.7 水热分离木素	374
13.1.8 双相分离木素	375
13.2 木素的解聚	376
13.2.1 分离木素的热解	377
13.2.2 催化加氢热解	378
13.2.3 亚临界和超临界水处理	380
13.2.4 超临界溶剂处理	380
13.3 气化	381
13.3.1 传统气化	381
13.3.2 木素所形成的热解气	383
13.3.3 超临界水气化	383
13.4 木素的最终利用	384
13.4.1 燃料	385
13.4.2 芳香族化学品	386
参考文献	388

第 14 章 抽出物化学品	398
14.1 化学组成及其特性	398
14.1.1 萜烯和类萜	398
14.1.2 脂肪酸	401
14.1.3 酚类化合物	401
14.1.4 生物碱	403
14.2 木质纤维素中抽出物成分的分离	403
14.3 抽出物组分的应用	404
14.3.1 松节油	404
14.3.2 松香	406
14.3.3 甾醇类化合物	409
14.3.4 脂肪酸	410
14.3.5 酚类物质	410
14.3.6 生物碱	412
参考文献	412
第 15 章 纤维素材料	419
15.1 纤维素的结构	419
15.1.1 纤维素的链结构	419
15.1.2 纤维素聚集态结构	420
15.1.3 氢键网络结构	421
15.2 纤维素的物理性质	421
15.2.1 纤维素的溶胀	421
15.2.2 纤维素的溶解	422
15.3 纤维素的改性反应	425
15.3.1 酯类纤维素	425
15.3.2 磺化纤维素	425
15.3.3 醚类纤维素	426
15.3.4 醚酯类纤维素	426
15.3.5 交联纤维素衍生物	427
15.3.6 接枝共聚纤维素衍生物	427
15.4 纤维素材料	427
15.4.1 再生纤维素纤维	427
15.4.2 再生纤维素膜	429
15.4.3 纤维素气凝胶	435

15.4.4 纳米纤维素	439
参考文献	451
第 16 章 木素材料	472
16.1 木素的多级结构	472
16.1.1 木素结构单元	473
16.1.2 木素结构单元之间的连接键	473
16.1.3 木素的官能团	475
16.1.4 木素分子量	476
16.1.5 木素大分子与立体化学	476
16.2 木素的物理性质	478
16.2.1 表观物理性质	478
16.2.2 溶解性	479
16.2.3 热学性质	479
16.2.4 分子形状及超分子特征	479
16.2.5 缔合特性	481
16.3 木素的化学改性	481
16.3.1 衍生化	481
16.3.2 接枝改性	484
16.4 木素的聚合改性	485
16.4.1 交联反应	485
16.4.2 缩合反应	486
16.5 几种主要的木素材料	486
16.5.1 合成树脂材料	486
16.5.2 吸附剂	488
16.5.3 表面活性剂	490
16.5.4 碳纤维	491
16.5.5 纳米材料	497
16.5.6 水凝胶	501
参考文献	503
第 17 章 制浆造纸工业与生物质精炼的结合模式	519
17.1 近中性预抽提/制浆模式	519
17.2 亚硫酸盐溶解浆生物质精炼模式	521
17.2.1 亚硫酸铵工艺	521
17.2.2 亚硫酸镁工艺	522

17.2.3 SPORL 工艺	523
17.3 预水解/溶解浆模式	525
17.3.1 基于预水解的硫酸盐法生产溶解浆工艺	526
17.3.2 水解强度等工艺条件对水解和制浆的影响	528
17.4 溶剂制浆生物质精炼模式	529
17.5 制浆废液精炼技术	530
17.5.1 黑液气化	530
17.5.2 废液中木素的精炼	532
17.5.3 粗塔罗油的精制	532
参考文献	533

第一篇 绪 论

