

# 生物质全组分分离及应用研究进展

刘泽荣, 李凌昊, 许细薇\*

(华南农业大学 工程学院, 广东 广州 510642)

**摘要:** 生物质作为自然界中最丰富的可再生资源之一, 具有可再生和环境友好等优势, 是化石燃料的理想替代品。随着全球对可持续能源和环境保护意识的不断提升, 生物质资源的开发和利用受到广泛关注。这些资源广泛存在于农业废弃物、林业副产品以及城市垃圾中, 种类繁多且化学成分复杂, 包括纤维素、半纤维素、木质素以及多种有机酸等。为了充分发挥生物质资源的高价值和多样化用途, 高效且可持续的分离技术显得尤为重要。这些技术不仅能够提取生物质中 useful 组分, 还能减少对环境的负面影响。概述了生物质的结构组成, 探讨创新的组分分离方法, 简要介绍了其主要组分的先进应用。特别是对全组分分离技术的全面综述, 包括有机溶剂法、低共熔溶剂法与离子液体法, 详细分析了它们的分离机制、提取效率和影响因素。为了满足全球对可持续可再生能源和环保材料日益增长的需求, 探索新的分离机制和技术显得尤为必要。这不仅涉及高成本效益的化学试剂的使用, 还包括绿色环保的生产过程。这些举措将进一步提升生物质资源的高附加值和多样化应用, 不仅推动生物质能源和材料产业的发展, 还为实现全球可持续发展目标做出贡献。

**关键词:** 生物质; 组分分离; 结构定向调控; 资源利用; 可再生能源

中图分类号: X505

文献标识码: A

## Advances in Whole-Component Separation and Applications of Biomass

LIU Zerong, LI Linghao, XU Xiwei\*

(College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** Biomass is one of Earth's most abundant renewable resources, characterized by its renewability and environmental sustainability. It serves as a viable alternative to diminishing fossil fuel resources. Globally, awareness of sustainable energy sources and the necessity for environmental preservation is increasing, leading to greater investigation and utilization of biomass resources. These resources are widely available, derived from agricultural residues, livestock manure, forestry by-products, and urban waste. The complexity of biomass's chemical composition reflects its diversity, including cellulose, hemicellulose, lignin, and various organic acids. Efficient and environmentally sustainable separation technologies are crucial for maximizing the value and diverse applications of biomass resources. These advanced technologies extract valuable components from biomass while simultaneously reducing environmental impact. This article explores the complex structural composition of biomass, reviews innovative component separation methods, and details applications of its main components. A particular emphasis is placed on complete component separation technologies, encompassing organic solvent extraction, deep eutectic solvents, and ionic liquids. Each method is

收稿日期: 2024-11-12

修回日期: 2024-12-25

接受日期: 2024-12-28

DOI: 10.20078/j.eep.20250108

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52076083)

第一作者: 刘泽荣(2002—), 男, 广东广州人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质高值化利用。E-mail: lzt152020@163.com

李凌昊(1998—), 男, 江西抚州人, 博士研究生, 主要研究方向为生物质炭材料。E-mail: 1311212146@qq.com

通讯作者: 许细薇(1986—), 女, 湖北武汉人, 教授, 主要研究方向为生物质热解产物利用。E-mail: 406452952@qq.com

evaluated based on its separation mechanisms, extraction efficiency, and influencing factors. The growing global demand for sustainable, renewable energy and environmentally friendly materials necessitates the discovery of novel separation mechanisms and technologies. Future research should focus on cost-effective chemical reagents and environmentally responsible production practices. Interdisciplinary collaboration can establish a cohesive industrial framework for addressing the complexities of biomass conversion and utilization. Such collaboration can significantly enhance the value and versatility of biomass resources, invigorating the biomass energy and materials sector with economically viable and environmentally considerate innovations. In summary, these initiatives are crucial for advancing biomass as a key contributor to global sustainability, aligning the biomass industry with broader global sustainable development goals, and ensuring our energy and material needs are met without harming the planet.

**Keywords:** Biomass; Component separation; Structural directional regulation; Resource utilization; Renewable energy

## 0 引言

在当今时代,能源短缺已成为全球性的重大挑战。根据2019年国际能源署(IEA)的报告,全球能源需求预计将以每年1.3%的速度增长,而对化石燃料的过度依赖和资源枯竭问题日益严重<sup>[1]</sup>。在此背景下,生物质资源作为可再生能源的一种形式,其重要性日益凸显。生物质资源是指来源于植物、动物、微生物以及有机垃圾等生物体的有机物质,这些资源广泛存在于自然界中。2017年联合国环境规划署(UNEP)的报告指出,相较于化石燃料,生物质能源的生命周期温室气体排放量可减少约80%<sup>[2]</sup>。根据世界生物质能协会(WBA)发布的《2023年全球生物能源统计报告》,2020年生物质资源占全球可再生热能产量的96%,并且是全球生物能源格局的重要部分。因此,开发利用生物质能源对我国实现碳达峰、碳中和目标,完成能源结构转型具有重大意义。

目前,生物质资源的组分分离与利用技术已取得显著进展。通过物理、化学或生物方法,可以将生物质转化为生物燃料、生物化学品和生物材料等高附加值产品。Fortune Business Insights预测2019年全球生物能源市场规模为3449亿美元,并预计到2032年达到9786.7亿美元,2020—2032年期间预测复合年增长率为8.34%<sup>[3]</sup>。木质纤维生物质作为一种被广泛研究、利用的可再生资源,其组成成分与石油相似,并具有丰富的产量和低廉的成本等特点,使得木质纤维生物质在清洁燃料、化工合成和生物基改性材料等领域表现出较大的潜力。

木质纤维生物质作为一种复杂的多聚物,若未得到组分分离而直接应用,不仅会提升后续应用的难度,还会导致资源的严重浪费。近年来,对木质纤维生物质的研究主要集中在开发高效、清洁和绿色的分离方法,以实现生物质资源的高值化利用。其中,基于全组分分离利用的环保型生物质精炼技术是加速实现碳中和的重要途径。本文介绍了生物质中3种主要组分的结构,并着重分析了3种基于全组分分离策略下的新型分离方法,可以促进生物质资源的高效利用,减少资源浪费,同时提高后续产物应用的可行性,为生物质的高值化利用提供一定的参考(图1)。

## 1 生物质的组分构成

生物质为由多种化合物组成的复杂材料,其主要组分包括纤维素、半纤维素和木质素,其结构如图2所示。纤维素是由葡萄糖单元通过 $\beta$ -1,4-糖苷键连接而成的长链多糖分子链,分子链的不同排列方式表现为结晶和非结晶区域,结晶与非结晶区域的交错结合形成了纤维素的高分子结构;半纤维素是一类由各种不同的单糖构成的杂多糖,其含量和结构在不同类型的植物中有所不同。以双子叶草本植物为例,其细胞壁中半纤维素的主要成分是木聚糖,它的主链由 $\beta$ -1,4糖苷键连接,支链则是 $\alpha$ -1,2和 $\alpha$ -1,3键<sup>[4]</sup>。木质素是一种无定型的高分子芳香类聚合物,其基本结构单元包括紫丁香基(S)、愈创木基(G)和对羟基苯基(H),它们主要通过醚键( $\beta$ -O-4、 $\alpha$ -O-4、 $\gamma$ -O-4)和碳碳单键( $\beta$ - $\beta$ 、 $\beta$ -5、5-5)连接。半纤维素自身结构松散,通过氢键与纤维束表面

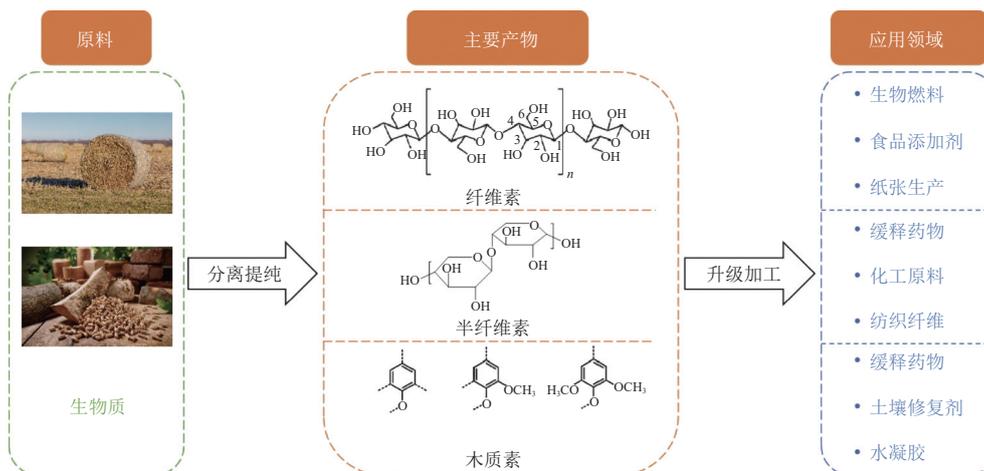


图1 生物质组分分离制备高附加值产品

Fig. 1 Separation of biomass components to produce high value-added products

结合,形成一种无定形的覆盖层。它与木质素之间不仅通过化学键相连,还通过物理氢键相互作用。这种由半纤维素和木质素共同构成的复合体,称为半纤维素-木质素复合体(LCC),它在纤维间充当“胶合剂”的角色,填充于纤维素与微晶纤维素的空隙中,为生物质中的纤维提供了良好的保护层,这使得纤维结构不易受损,但同时也增加了生物质各组分的彻底分离和综合利用的难度<sup>[5]</sup>。除此以外,生物质中还含有淀粉、糖类、蛋白质、油脂、灰分等,约占生物质组分的10%(质量分数),其含量根据不同的生物质种类而存在差异<sup>[6-8]</sup>。

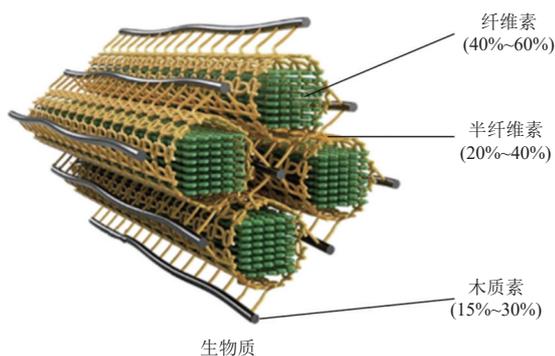


图2 生物质的木质纤维素成分<sup>[9]</sup>

Fig. 2 Lignocellulosic components of biomass<sup>[9]</sup>

作为生物质消耗的主要承担者,造纸产业可以为废弃生物质的高值化利用提供大量原料。然而在传统的化学制浆法中,分离出的半纤维素和木质素往往作为废弃物被直接燃烧,造成了资源的严重浪费。此外,传统的分离方法(如酸/碱处理法等)在实现生物质组分分离的同时,通常伴随着组分结构被破坏和对环境造成污染等问题。因

此,探索高效、清洁和绿色的分离方法是解决这些问题的关键所在。当前,已经开发了多种生物质的组分分离方法,大致可分为物理法、化学法与生物法。其中,化学法因其高效的分离效果与优异的产物选择性而广受关注。本文主要从化学法的角度进行展开,重点介绍近年来有机溶剂法、低共熔溶剂法与离子液体法在国内外的最新研究进展。

## 2 生物质的预处理工艺

### 2.1 有机溶剂(Organic Solvent, OS)法

#### 2.1.1 概念与机理

有机溶剂在生物质预处理中的应用最早起源于制浆工艺中的木质素脱除过程,生物质原料在经过有机溶剂处理后可以得到较多的木质素与部分糖类物质,而有机溶剂在预处理后可通过蒸馏等方式进行回收以便于再次重复利用。用于有机溶剂预处理的溶剂种类较多,如乙醇<sup>[10-12]</sup>、丙酮<sup>[12]</sup>、有机酸(如:乙酸、柠檬酸)<sup>[11]</sup>、乙二醇<sup>[13]</sup>等。近年来还对一些新型有机溶剂进行了研究,如 $\gamma$ -戊内酯<sup>[14-15]</sup>、甲基异丁基酮(MIBK)<sup>[16]</sup>、四氢呋喃(THF)<sup>[17]</sup>和2-甲基四氢呋喃<sup>[18]</sup>等。有机溶剂和碱相似,能够去除木质纤维素中大量的木质素。碱主要是通过破坏木质素和半纤维素之间的化学键或氢键以裂解碳水化合物和木质素,同时还能通过水解破坏木质素中的C—C键<sup>[19]</sup>。有机溶剂在预处理过程中可以与木质素产生强氢键(O—H $\cdots$ O或O—H $\cdots$ H),促进木质素中醚键以及一些木质素-碳水化合物键的断裂,从而提高木质素的溶解<sup>[20]</sup>。

### 2.1.2 研究进展

乙醇-水双相溶剂体系仍然是有机溶剂预处理的最常见方法之一,通常还会添加催化剂以增强溶剂的反应效果。ZHANG等<sup>[21]</sup>使用不同的路易斯酸催化剂改性乙醇/水溶液(EWS)对轻木进行预处理,结果表明,处理后获得的木质素具有分子小而均匀以及官能团丰富的优点。同时,由于充分去除了半纤维素和木质素,预处理残留物中纤维素的酶消化率显著升高。

有机溶剂与其他试剂耦合预处理生物质也是一种常用的组分分离策略。QI等<sup>[22]</sup>将有机溶剂和稀酸相结合,在干燥生物质:溶剂的比例为1:10(g/mL)下,分别用乙酸、甲酸和水作为第一阶段的溶剂,在90~120℃下保持180 min。随后加入丙酮与水,真空过滤后烘干固体残渣得到粗纤维素,液体减压蒸馏干燥后回收粗木质素。结果表明,在不同反应温度下,粗纤维素与粗木质素的最高产率分别达到76.02%和48.89%。

有机溶剂的回收对于降低成本提高效益具有重要的意义,主要体现为化学品的添加量维持在较低限度。LÊ等<sup>[23]</sup>在180℃的反应温度下,使用 $\gamma$ -戊内酯(GVL)/水分级处理蓝桉木屑150 min,液固比从2 L/kg到10 L/kg不等,通过离心收集沉淀得到的木质素。GVL的回收采用了几种分离方法,如减压蒸馏和液体CO<sub>2</sub>提取等。加水沉淀木质素与减压蒸馏的结合可以使GVL的回收率达到90%,并形成一种黏性残留物,即木质素和GVL的混合物。ALONSO等<sup>[14]</sup>在一项研究中也使用了GVL,该溶剂对木质纤维素生物质的分离具有较高的适用性。通过添加酸作为催化剂,GVL、水和酸的混合物可以溶解半纤维素和部分木质素,从而得到高纯度的纤维素残留物,纤维素可以进一步加工,用于纺织纤维生产。此外,木质素的溶解度随着水性混合物中GVL浓度的增加而增加,而如果继续往混合物中加入水,则可以通过沉淀得到木质素,通过离心冷冻干燥后即可将木质素分离。液体部分则可以通过旋蒸以去除水分回收GVL,这为木质素和GVL的分离回收开辟了一个新的方向<sup>[24]</sup>。上述案例中选用GVL的一个重要原因来源于其本身的绿色生产工艺,GVL由乙酰丙酸产生<sup>[25]</sup>,乙酰丙酸是己糖的降解产物。因此,将部分可用纤维素水解成葡萄糖,其产物羟甲基糠醛脱水并生成甲酸和乙酰丙酸,如此便可实现可持续的闭环生物精炼。

### 2.1.3 机遇与挑战

目前,有机溶剂法在生物质预处理方面已取得显著的成效,在提高生物质转化效率和产品纯度方面具有明显优势。有机溶剂法能够通过溶解和去除部分木质素和半纤维素,从而增加纤维素的可及性,有利于后续各组分的增值化应用。然而有机溶剂自身具有的特性,如醇类的易燃、回收成本较高;有机酸类的腐蚀性、不稳定性与安全问题;有机物的环境污染问题等,这些问题对其大规模产业化应用带来了一定的挑战。

## 2.2 低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DES)法

### 2.2.1 概念与机理

低共熔溶剂是由氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA)通过氢键、范德华力或静电作用相互组合形成的一类深共晶熔融盐。低共熔溶剂的化学组成可以用通式Cat<sup>+</sup>X<sup>-</sup><sub>z</sub>Y来描述,其中Cat<sup>+</sup>可以是铵根、磷酸根或硫酸根等阳离子;X<sup>-</sup>是Lewis碱,可以与Brønsted酸或Lewis酸相互作用,z是与选定的阴离子发生相互作用的Y分子的数量<sup>[26]</sup>。低共熔溶剂的独特组成方式意味着其具有一系列的优异理化性质,如合成简便、低挥发性、高热稳定性、低毒性等。在室温条件下,低共熔溶剂一般呈液态状,即使是固态,通过适当地加热也可以将化合物混合成液态,其制备方法相对容易,同时这也是其名字的由来:当2种(或多种)化合物以一定的比例混合,最终达到共晶点时,其凝固点将远低于纯组分的相应凝固点。

在预处理过程中,低共熔溶剂中的氢键受体(如季铵盐)和氢键供体(如酰胺、羧酸和多元醇等化合物)与生物质中的木质素形成氢键,破坏半纤维素-木质素复合体(LCC)中的氢键与醚键,以此选择性地溶解木质素<sup>[27-28]</sup>,而对纤维素的溶解性相对较差。这种选择性溶解作用有助于去除木质素,同时在固体残渣中保留更多的纤维素,为后续的酶解或化学转化提供可及度更高的纤维素资源。同时,被溶解的粗木质素可以通过往混合液中加水(破坏其氢键)再生,通过离心、冷冻干燥等方式获得纯度较高的木质素<sup>[29]</sup>,同时低共熔溶剂可以通过蒸馏去除水分而获得再生,并用于生物质的重复脱木质素,其主要分离步骤如图3所示。然而在此过程中,木质素的结构可能会因为低共熔溶剂的种类、配比或不同的反应温度而发生一定的改变(图4)。



图3 低共熔溶剂法分离木质纤维生物物质组分

Fig. 3 Separation of lignocellulosic biomass components by deep eutectic solvents

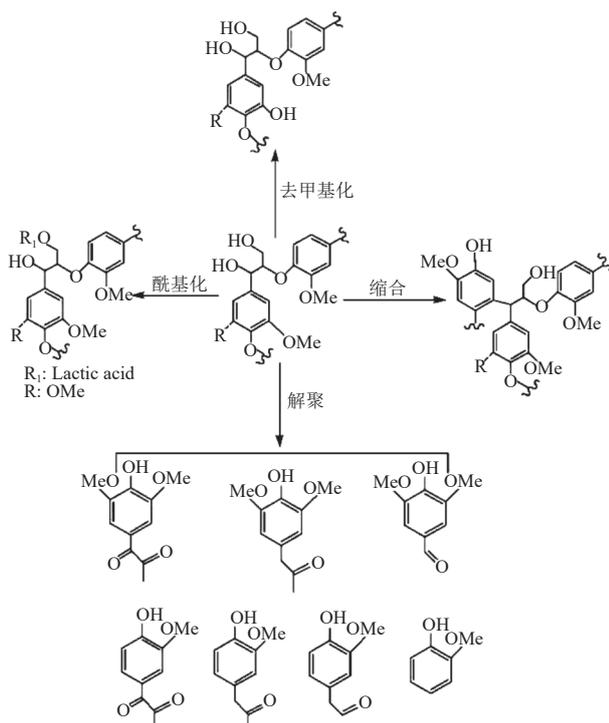


图4 DES预处理中木质素的结构变化机理示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of the mechanism of structural change in lignin during DES pretreatment<sup>[30]</sup>

### 2.2.2 研究进展

KUMAR等<sup>[31]</sup>研究了用酸性低共熔溶剂(ChCl/LA(氯化胆碱/乳酸)与Bet/LA(甜菜碱/乳酸), 1:2、1:5、1:9)预处理稻草的情况, 定量分析表明, 在生物质负荷为5%时使用ChCl/LA(1:5)进行预处理, 木质素的提取效果最佳, 木质素提取率为 $60\% \pm 5\%$ , 纯度 $>90\%$ 。同时, 纤维素的结晶度从46.1%降低到44.3%。残留的生物质还可用于酶促糖化, 其糖化效率达到 $36.0\% \pm 3.2\%$ 。KUMAR等<sup>[32]</sup>的研究表明, 用三元低共熔溶剂ChCl/LA/H<sub>2</sub>O(生物质负荷为10%和25%)可以从稻草中提取木质素, 通过酶水解固体残渣中纤维素, 葡萄糖产量可分别达到 $(38.60 \pm 1.22)$ g/L和

$(90.00 \pm 2.30)$ g/L, 乙醇产量最高为36.7 g/L。经过DES处理后, 生物质中木质素的提取率约为72%~75%。木质素的提取效果与低共熔溶剂氢键的强度有关<sup>[33-34]</sup>, 通过改变氢键供/受体的摩尔比调节低共熔溶剂氢键的强度<sup>[35]</sup>。以二元低共熔溶剂为例, ZHANG等<sup>[36]</sup>研究不同ChCl/LA比对玉米芯预处理效果影响时, 发现随着LA占比的增大, 木质素的脱除率也在增加, 当ChCl/LA为1:15时, 木质素的去除率最高(93.1%)。此外, 研究发现再生后的低共熔溶剂重复提取木质素三次后, 效率无明显下降。YU等<sup>[37]</sup>的研究表明, 不同成分低共熔溶剂的化学结构对木质素的提取能力有较大影响。通过改变羧酸与季铵盐的摩尔比可以发现, 当烯丙基三甲基氯化铵/乳酸比为1:2时, 对杨木和松木中木质素的提取率分别达到70%和82%。研究其机理可推断, 低共熔溶剂中HBD的—OH和—COOH在木质素溶解和提取过程中为裂解醚键和部分碳碳单键提供了活性质子, 从而增强了氢键的强度以裂解木质素中的各种化学键。

低共熔溶剂体系的氢键强度也会影响木质素的去除率。TENG等<sup>[38]</sup>合成并表征了2种类型的低共熔溶剂(二元和三元), 研究表明, 与二元相比, 三元低共熔溶剂的木质素去除率和半纤维素保留率更高, 同时也在后续的酶产糖效率上表现更佳。XING等<sup>[39]</sup>除了以ChCl/甲酸/乙酸(1/1/1)合成新型三元低共熔溶剂并用于水稻秸秆的预处理, 还根据酸性多配位理论探究了低共熔溶剂体系在生物质组分分离过程中的反应机理, 设计出新的三元体系来提高低共熔溶剂对木质素的溶解度。和低共熔溶剂二元体系相比, 三元体系的设计制备性更强、灵活度更高, 便于调节其酸/碱度、含水率、黏度等理化性质, 这些因素对木质素的溶解度具有较大的影响<sup>[40-41]</sup>。

### 2.2.3 机遇与挑战

与有机溶剂相比, 低共熔溶剂具有更好的生物降解性。作为一种绿色溶剂, 低共熔溶剂借助其独特氢键作用机制, 在半纤维素与木质素的选择性提取上显示出良好的效果, 同时还能较好地保留残渣中的纤维素完整结构。然而, 该方法也存在一定的挑战, 如降低低共熔溶剂回收循环利用所需的能耗、明确大分子低共熔溶剂的合成机理和方法以及确定低共熔溶剂组分配比调控以获取高纯度木质素等, 这些问题仍需作进一步的研究。

## 2.3 离子液体(Ionic Liquids, ILs)法

### 2.3.1 概念与机理

离子液体是一类由不对称的无机阴离子和有机阳离子组成的盐<sup>[42-44]</sup>。较大的有机阳离子(其正极部分受到空间位阻或屏蔽的影响)和较小的无机阴离子的组合导致其在许多环境下呈液态状。离子液体通常分为2类,即质子离子液体和非质子离子液体<sup>[45]</sup>,它们具有难挥发、不易燃、较好的电化学特性与高热稳定性<sup>[46]</sup>。同时,其黏度、混溶性、极性、氢键碱度和熔点等理化特性可以通过改变阴阳离子的组合而改变<sup>[47]</sup>,这为预处理工艺的优化调配提供了较大的方便,常用的离子液体(阴/阳离子)结构式如图5所示。此外,ILs具有很强的氢键配位性,这使得其可溶解整个生物质或选择性地溶解可能无法溶于常规溶剂的组分。ILs主要作用于木质纤维生物质中的 $\beta$ -O-4键,在生物质预处理过程中, $\beta$ -O-4键被裂解,随后形成离子偶极键,导致木质素结构分

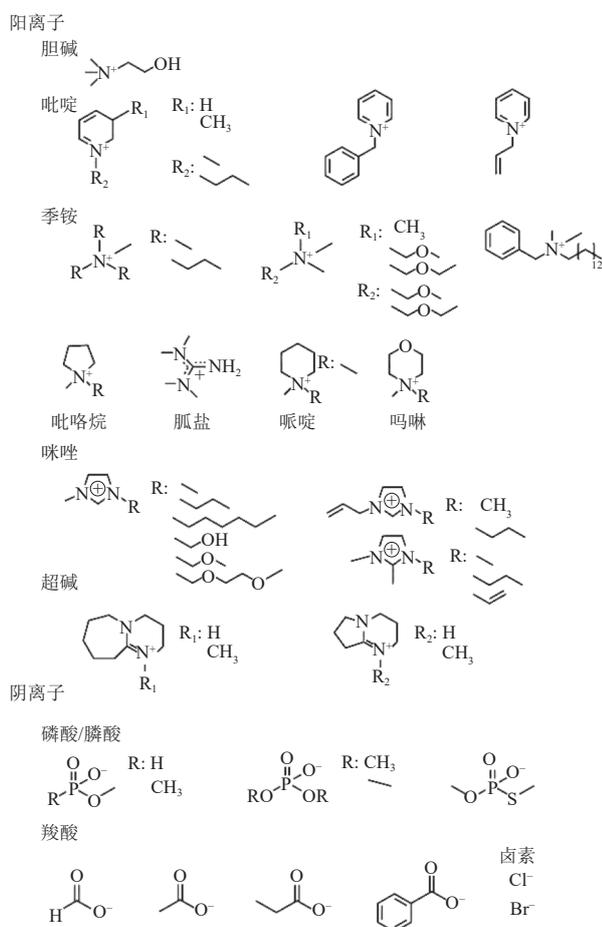


图5 常用离子液体的阴阳离子结构式<sup>[49]</sup>

Fig. 5 Structures of common anions and cations in ionic liquids<sup>[49]</sup>

解<sup>[48]</sup>,木质素单元间键的分裂会降低结晶度并增加孔隙率,提高各组分的可及度。

### 2.3.2 研究进展

ALAYOUBI等<sup>[50]</sup>在45℃下使用1-乙基-3-甲基咪唑乙酸铵[Emim][OAc]预处理棉花、云杉和橡木锯屑,然后将残渣进行酶水解和乙醇发酵。预处理后的葡萄糖产量分别为棉花70%,橡木锯屑60%,云杉锯屑50%,而乙醇产量在所有条件下均在50%左右。同时,ILs在回收使用7次后,预处理效果未出现明显下降。AUXENFANS等<sup>[51]</sup>在关于云杉木质纤维素和纤维素底物同时预处理和酶促糖化的研究中,使用1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐[C2mim][OAc]和1-乙基-3-甲基咪唑甲基膦酸盐[C2mim][MeO(H)PO<sub>2</sub>]在糖化步骤中可获得体积分数高达30%的葡萄糖产量。然而,ILs体积分数超过10%后,葡萄糖的产量缓慢下降,当达到50%或更高浓度时酶促反应停止。从木质纤维素材料中提取天然木质素用于生产燃料和化学品是当前生物精炼相关研究的重点。DASH等<sup>[52]</sup>使用1-乙基-3-甲基咪唑([EMIM])作为阳离子,使用3种不同的阴离子[Ac]、[MeSO<sub>3</sub>]和[HSO<sub>4</sub>]合成质子离子液体预处理芒草。结果显示,[EMIM][Ac]在改变纤维素结构和结晶度方面具有显著的效果;[EMIM][HSO<sub>4</sub>]则可有效去除木质素和部分溶解半纤维素。此外,研究发现使用水-丙酮混合物(体积比为1:1)作为反溶剂再生生物质后可以增加其酶解产葡萄糖的产率。LI等<sup>[53]</sup>结合使用离子液体([Bmim]Cl和[Bmim]OAc)和碱溶液(0.5%、2.0%和4.0% NaOH)对桉树进行连续预处理,结果表明,[Bmim]OAc预处理可以提高碱溶性半纤维素组分的产率和分子量,且对其结构影响较小。随着碱浓度的增加,半纤维素更容易释放,具有线性更强的结构和更高的分子量。此外,与对照组相比,用ILs预处理制备得到的半纤维素具有相对较高的热稳定性。

### 2.3.3 机遇与挑战

尽管ILs在生物质预处理中具有较多优势,但较高的成本仍然阻碍了其广泛应用。因此,ILs的回收和再利用是任何基于ILs的生物质预处理工艺实现商业化生产的基本要求。在许多研究中,使用ILs作为纯溶剂需要彻底去除水分,因此,它们对极性分子的高溶解能力(即均质化生物质的优势)将可能变成劣势,因为许多极性化合物(如水、无机盐、酸、单糖及其分解产物)易积累于

ILs 进而影响其性能。研究人员根据这个问题提出了多种解决方案<sup>[54]</sup>, 其中, 蒸馏是迄今为止最常见的方法, 因为它消除了 ILs 中重构被溶解的生物质的反溶剂。然而, 达到所需的蒸馏温度需要大量的能量。此外, 部分难以去除的污染物仍然存在于回收得到的 ILs 中<sup>[55]</sup>。另一种技术<sup>[56]</sup> 则采用了双极膜电渗析(BMED)和超滤, 在芒草粉离子溶解预处理后提取 [TEA][HSO<sub>4</sub>], 二者的回收率最高分别可达 93.7% 和 96.4%。回收特定的 [TEA][HSO<sub>4</sub>] 需要的能量最少, 约为 6.2 kW/(kW·h)。可以看出, ILs 的回收是一个耗时的过程, 涉及多个复杂的步骤, 上述提到的各项研究仅限于实验室规模, ILs 回收技术的工业化规模应用仍需进一步探究。除此之外, ILs 对微生物(酶或发酵菌种)的毒性或抑制作用可能会对生物质的后续糖解、发酵等工序产生一定的负面影响<sup>[50]</sup>。

### 3 全组分利用

#### 3.1 纤维素

纤维素除被降解产生单糖或多糖物质后为发酵生产提供原料之外, 其自身还可以直接或经改性后作为平台化合物以制备各种材料(图 6)。

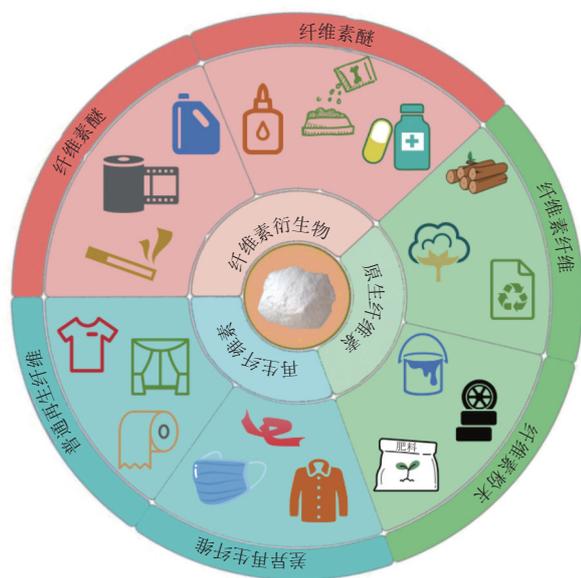


图 6 不同种类纤维素的应用领域

Fig. 6 Applications of cellulose and its derivatives

通过可扩展的球磨技术在微/纳米水平上对天然纤维素进行合理的结构重构(微调纤维素和水之间的表面相互作用与操作时间), 将其转化为具有高可见光反射率与高红外发射率的“绿色”纤维素光学超材料, 可以用作房屋辐射冷却涂料以实

现高效的白天辐射冷却, 减少能源消耗<sup>[57]</sup>。通过在带负电的天然纤维素纤维上自组装碳纳米粒子, 形成具有双快速锂和电子传输路径的纳米纤维网络, 与磷酸铁锂集成后制备出坚固的、具有良好导电性和缩短离子传输路径的高负载电极<sup>[58]</sup>。将天然纤维素与丙烯酸(AA)原位聚合制备坚固、透明和离子导电的水凝胶, 用于柔性可穿戴传感器, 其柔韧性/拉伸性均较为可观<sup>[59]</sup>, 这种具有可生物降解/相容性、透明性以及无毒和成本低等优点的复合水凝胶, 也可以应用在药物载体或色谱载体等领域。作为生物质中最丰富的成分, 纤维素以其独特的结构和特性, 通过不断改性和创新, 纤维素基材料有望在纺织、医药、卫生用品、农业和医疗等多个领域实现可持续发展。

#### 3.2 半纤维素

由于半纤维素具有原料来源广泛、成本低、可再生、生物降解和易于化学改性等优点, 可以作为起始材料以进一步制备多种先进材料, 在医药、食品、化工等领域具有广泛的应用前景(图 7)。LONG 等<sup>[60]</sup> 通过工程化木聚糖半纤维素(XH)、丙烯酸、聚乙二醇二丙烯酸酯和 FeO 合成了一种 pH/磁性双响应水凝胶, 该水凝胶表现出卓越的药物控释特性, 可以作为靶向药物的输送载体。LI 等<sup>[61]</sup> 分别从脱蜡和脱木素毛竹中提取了 2 种新型半纤维素基乳化剂, 通过比较发现, 脱蜡毛竹提取的乳化剂在乳化豆油后, 所得乳液具有较小的液滴和较高的乳液稳定性, 该乳化剂可用于生产稳定的水包油食品乳液。SHARMA 等<sup>[62]</sup> 将源自稻草的半纤维素氧化为二醛半纤维素, 然后使用壳聚糖通过席夫碱反应进行交联, 制备出一种多孔的 3D 荧光气凝胶, 在砷离子、环丙沙星的选择性检测和吸附等领域具有较大的应用前景。此外, 作为生物质中第二丰富的组分, 半纤维素的水

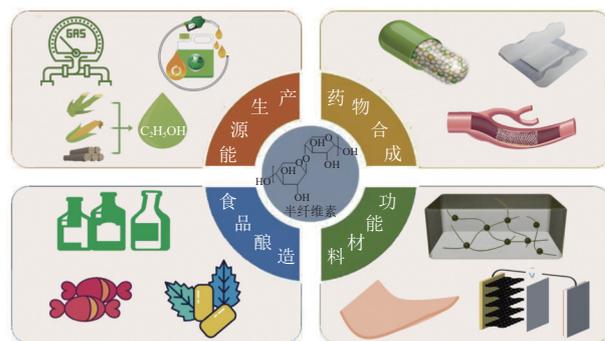


图 7 半纤维素的多领域应用

Fig. 7 Multi-field applications of hemicellulose

解产物如木糖和糠醛,可用于功能性糖、糠醛及其衍生物等重要平台化合物的生产。半纤维素还可应用于能源生产、药物合成等领域。

### 3.3 木质素

木质素是自然界中含量丰富的天然高分子化合物,也是生物质组分分离过程中产生的一种利用率较低的芳香聚合物。在预处理阶段分离纯化后得到的木质素,经解聚、化学改性后(图 8),可应用在化工合成、生物燃料、材料科学等领域。SHOREY 等<sup>[63]</sup>先通过硅烷基化对牛皮纸木质素进行不同程度的修饰,然后通过溶剂浇铸技术将其掺入天然橡胶中,得到的改性木质素基复合材料的拉伸强度与疏水性均有明显提高。LI 等<sup>[64]</sup>制备了一种负载于 SiO<sub>2</sub> 的双金属催化剂,可提高

木质素催化加氢热解过程中的加氢脱氧反应活性,提升可持续航空生物燃料的制备效率。GHORAI 等<sup>[65]</sup>在碱性条件下使用缩水甘油三甲基氯化铵与木质素合成了一种改性离子聚合物,可用于在室温和大气压下直接从空气或浓 CO<sub>2</sub> 源中捕获 CO<sub>2</sub>。其工作原理为改性离子聚合物的季铵离子官能团上的 OH 在捕获 CO<sub>2</sub> 后发生化学转变,形成饱和碳酸氢盐。捕获的 CO<sub>2</sub> 可以在离子聚合物中以受控方式释放并用于环状碳酸酯的合成,实现了捕获碳的生产应用。此外,木质素还具有优良的生物相容性、生物降解性等优点,这使其成为生物组织工程材料制备的优先候选者<sup>[66]</sup>。木质素的多领域全方位应用,在提升生物质资源利用率的同时,也减少了对传统化石能源的需求。

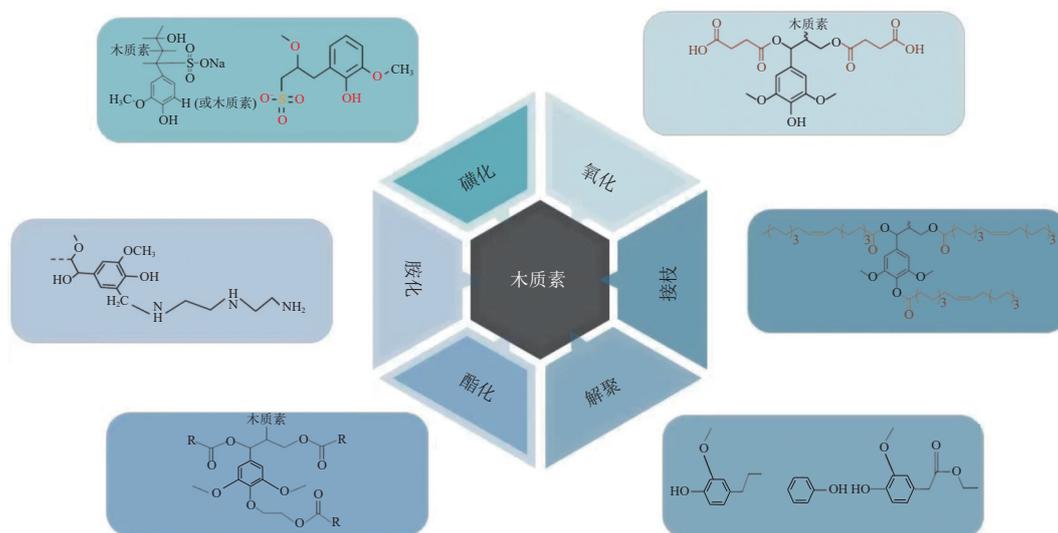


图 8 木质素的多种化学修饰途径

Fig. 8 Various chemical modification pathways of lignin

## 4 生物质精炼厂的经济性分析

作为第二代生物质原料,木质纤维素生物质主要来自大麦秸秆、椰子壳、玉米秸秆、空果串、大米、甘蔗渣、稻草、高粱秸秆、小麦和木材。它主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,可以在生物精炼厂中通过木质纤维素分馏而转化为各种产品<sup>[67]</sup>。以 LI 等<sup>[68]</sup>的研究为例,使用 100 g 甘蔗渣作为初始原料,最终得到纤维素智能指示膜、木糖基生物塑料、木质素单体与木质素基防晒霜 4 种产品(图 9)。根据 LI 等<sup>[68]</sup>制备工艺的质量平衡图进行成本效益分析,所有原料、试剂与产品的价格参考来自上海麦克林生化科技股份有限公司与

浙江淘宝网络有限公司(表 1)。

利用 747.6 g 的乙醛酸一水合物与 692.44 g 的氯化胆碱制备 DES。在预处理甘蔗渣将其主要组分分离后,获得纤维素智能指示膜 10.5 张、木糖基生物塑料 18.40 g、木质素单体 2.05 g 和木质素基防晒霜 101.20 g, DES 的回收率约为 80%。计算可得,原料、试剂和能耗的花费约为 572.25 美元,产品的价格约为 651.98 美元,利润为 76.73 美元,收益率为 13.41%(利润与成本的比值)。从表 1 中可以看出,化学试剂的大量使用是制约其经济可行性的主要原因,主要集中在各组分的产物利用上。如何在制备高价值平台化合物或其他产物应用的同时,尽可能减少化学试剂的使用,是

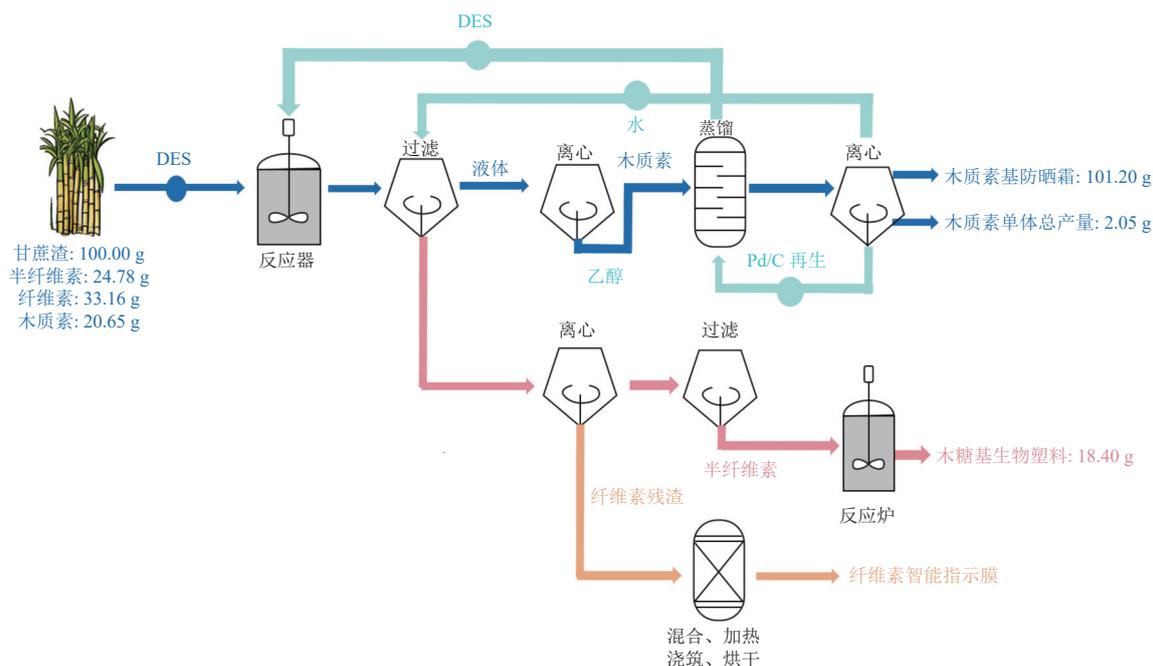


图 9 LI 等研究中的工业流程图<sup>[68]</sup>

Fig. 9 Industrial flow diagram in the study of LI et al.<sup>[68]</sup>

表 1 LI 等研究中的原料、试剂与产物价格统计表<sup>[68]</sup>

Table 1 Price statistics of raw materials, reagents and products in the study by LI et al.<sup>[68]</sup>

名称	市场价格	用量/产量	花费/价值/USD
甘蔗渣	0.020 0 USD/kg	0.100 00 kg	0.002 0
氯化胆碱	0.068 0 USD/g	692.440 00 g	47.085 9
乙醛酸一水合物	0.028 0 USD/g	747.600 00 g	20.932 8
纤维素酶(10 000 u/g)	0.128 9 USD/g	0.500 00 g	0.064 45
姜黄素(纯度>98%)	0.174 4 USD/g	0.100 00 g	0.017 44
过氧化氢(30%)	5 714.29 USD/m <sup>3</sup>	0.000 04 m <sup>3</sup>	0.228 6
丙酮	7 428.57 USD/m <sup>3</sup>	0.000 02 m <sup>3</sup>	0.148 6
去离子水	0.500 0 USD/m <sup>3</sup>	0.001 00 m <sup>3</sup>	0.000 5
乙醇	7 504.000 0 USD/m <sup>3</sup>	0.000 25 m <sup>3</sup>	1.876 0
甲醇	2 826.320 0 USD/m <sup>3</sup>	0.000 035 m <sup>3</sup>	0.098 921 2
电能	0.120 0 USD/(kW·h)	6.000 00 kW·h	0.720 0
钯碳	41.600 0 USD/g	0.040 00 g	1.664 0
1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐	0.470 0 USD/g	420.000 00 g	197.400 0
丁基乙烯基醚	0.151 9 USD/mL	1 500.000 00 mL	227.850 0
N,N-二甲基甲酰胺	0.055 84 USD/mL	2 025.000 00 mL	113.100 0
面霜(美国强生)	0.161 0 USD/g	96.140 00 g	15.478 5
总成本			572.252 8
木质素单体	206.570 0 USD/g	2.050 00 g	423.468 5
木质素基防晒霜	1.161 9 USD/g	101.200 00 g	117.584 8
木糖基生物塑料	0.003 857 USD/g	18.400 00 g	0.070 0
纤维素智能指示膜	2 771.428 5 USD/m <sup>2</sup>	0.040 00 m <sup>2</sup>	110.857 1
总产出			651.980 4

提高生物精炼厂经济效益的重要途径。

## 5 结论与展望

随着全球对可持续再生能源和环境友好型材料需求的不断增长,生物质作为现今世界上储量最大的可再生资源,其组分分离技术的研究显得尤为重要。本文综述了近年来该领域的主要进展,包括各组分的组成特性、新型高效分离技术的开发、各组分的应用领域等。尽管取得了显著的成就,但在提高分离效率、降低成本和扩大应用范围等方面仍面临着许多挑战,主要包括:(1)单一分离技术与产物的局限性:不同组分分离技术对不同种类的生物质处理效果具有显著的差异,同时得到的产物也较为单一;可以通过多种分离方法联用在不同的反应阶段获得不同的产物,便于后续产物的纯化进而实现对生物质的分级精炼;(2)化学试剂的使用成本与环境友好性:有机溶剂对生物质分离效果较好,但其存在安全问题且容易污染环境;离子液体可设计性强,具有选择性溶解生物质组分等优点,但离子液体的制备和回收成本远高于有机溶剂;低共熔溶剂毒性低、合成简便、可生物降解,但其回收需要消耗的能源较高;鉴于此,开发新型化学试剂或调整其使用配方有助于降低使用成本,保护环境;(3)产业链的构建:当前对于生物质从原料分离到平台化合物的应用转化等研究大多处于实验室阶段,下游产品体系的规模化构建与上游的技术研发尚未建立起紧密的联系,制约了产业的经济化发展。

总而言之,未来的研究需要继续探索新的分离机制,开发更为环保和经济的分离技术,并加强全产业链的构建与跨学科领域的合作,以实现生物质资源的高效利用。

### 参考文献 (References):

- [1] 国际能源署(IEA). World Energy Outlook 2019[EB/OL]. [2019-09-18]. <https://www.iea.org/weo2019/>.
- [2] PROGRAMME U N E. The emissions gap report 2017: A UN environment synthesis report[M]. Geneva: United Nations Environment Programme, 2017.
- [3] Straits Research. Bioenergy market size, share & COVID-19 impact analysis, by product type (solid biomass, liquid biofuel, biogas, and others), by feedstock (agricultural waste, wood and woody biomass, solid waste and others), by application (power generation, heat generation, transportation, and others), and regional forecast, 2024-2032[R]. Maharashtra: Fortune Business Insights, 2024.
- [4] 陈思慧, 徐华, 黄非, 等. 草本植物半纤维素研究进展[J]. 草业科学, 2020, 37(3): 506-513.  
CHEN Sihui, XU Hua, HUANG Fei, et al. Progress in research of grass hemicellulose[J]. Pratacultural Science, 2020, 37(3): 506-513.
- [5] TERRETT O M, DUPREE P. Covalent interactions between lignin and hemicelluloses in plant secondary cell walls[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 56: 97-104.
- [6] RASHWAN A K, YOUNIS H A, ABDELSHAFY A M, et al. Plant starch extraction, modification, and green applications: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2024, 22(5): 2483-2530.
- [7] 张泽, 赵洪君, 孟洁, 等. 生物质的热解及生物油提质的研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(3): 161-171.  
ZHANG Ze, ZHAO Hongjun, MENG Jie, et al. Research progress of biomass pyrolysis and bio oil upgrading[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(3): 161-171.
- [8] VASSILEV S V, VASSILEVA C G, SONG Yuncai, et al. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion[J]. *Fuel*, 2017, 208: 377-409.
- [9] GE Shengbo, YEK P N Y, CHENG Y W, et al. Progress in microwave pyrolysis conversion of agricultural waste to value-added biofuels: A batch to continuous approach[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110148.
- [10] CHENG Jie, HU Shengchun, GENG Zengchao, et al. Effect of structural changes of lignin during the microwave-assisted alkaline/ethanol pretreatment on cotton stalk for an effective enzymatic hydrolysis[J]. *Energy*, 2022, 254: 124402.
- [11] DHARMALINGAM B, TANTAYOTAI P, PANAKKAL E J, et al. Organic acid pretreatments and optimization techniques for mixed vegetable waste biomass conversion into biofuel production[J]. *BioEnergy Research*, 2023, 16(3): 1667-1682.
- [12] TAN Xuesong, ZHANG Quan, WANG Wen, et al. Comparison study of organosolv pretreatment on hybrid pennisetum for enzymatic saccharification and lignin isolation[J]. *Fuel*, 2019, 249: 334-340.
- [13] CHIN D W K, LIM S, PANG Y L, et al. Two-staged acid hydrolysis on ethylene glycol pretreated degraded oil palm empty fruit bunch for sugar based substrate recovery[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121967.
- [14] ALONSO D M, HAKIM S H, ZHOU Shengfei, et al. Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: Maximizing feedstock utilization[J]. *Science Advances*, 2017, 3(5): e1603301.
- [15] ZHOU Tairan, WANG Jiabin, GUI Zheng, et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of corn stover by  $\gamma$ -valerolactone pretreatment and the characteristics of enzymatic

- residues[J]. *Process Biochemistry*, 2024, 146: 337-346.
- [16] ZHA Jingjian, FAN Bo, HE Jiarui, et al. Valorization of biomass to furfural by chestnut shell-based solid acid in methyl isobutyl ketone-water-sodium chloride system[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2022, 194(5): 2021-2035.
- [17] PATRI A S, MOSTOFIAN B, PU Yunqiao, et al. A multifunctional cosolvent pair reveals molecular principles of biomass deconstruction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(32): 12545-12557.
- [18] UZUNLU N, PONGRÁCZ P, KOLLÁR L, et al. Alkyl levulinates and 2-methyltetrahydrofuran: Possible biomass-based solvents in palladium-catalyzed aminocarbonylation[J]. *Molecules*, 2023, 28(1): 442.
- [19] QIAN M, LEI Hanwu, VILLOTA E, et al. Optimization of delignification from Douglas fir sawdust by alkaline pretreatment with sodium hydroxide and its effect on structural and chemical properties of lignin and pyrolysis products[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 8: 100339.
- [20] YAO Lan, YOO C G, PU Yunqiao, et al. Physicochemical changes of cellulose and their influences on *Populus trichocarpa* digestibility after different pretreatments[J]. *BioResources*, 2019, 14(4): 9658-9676.
- [21] ZHANG Chen, MA Chengye, XU Linghua, et al. The effects of mild Lewis acids-catalyzed ethanol pretreatment on the structural variations of lignin and cellulose conversion in balsa wood[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 1362-1370.
- [22] QI Liying, AI Xianbin, HU Yulin, et al. Organic acid-assisted organosolv fractionation of sawdust and using the fractionated lignin to prepare activated carbon pellets for high-temperature applications[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 183: 152-162.
- [23] LÊ H Q, POKKI J P, BORREGA M, et al. Chemical recovery of  $\gamma$ -valerolactone/water biorefinery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(44): 15147-15158.
- [24] YIN Xiaoyan, CAI Tingting, LIU Chao, et al. A mild biomass pretreatment process with efficiency and specificity in co-solvent of  $\gamma$ -valerolactone and aqueous p-toluenesulfonic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135408.
- [25] RAJ T, CHANDRASEKHAR K, BANU R, et al. Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone (GVL) and their applications for lignocellulosic deconstruction for sustainable green biorefineries[J]. *Fuel*, 2021, 303: 121333.
- [26] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [27] LIU Yongzhuang, CHEN Wenshuai, XIA Qinqin, 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.
- [28] XIA Qinqin, LIU Yongzhuang, MENG Juan, et al. Multiple hydrogen bond coordination in three-constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(12): 2711-2721.
- [29] NIE Kai, LIU Shaoyang, ZHAO Tao, et al. Efficient fractionation of biomass by acid deep eutectic solvent (DES) and rapid preparation of lignin nanoparticles[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(22): 28755-28765.
- [30] 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.
- [31] 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*, 2016, 23(10): 9265-9275.
- [32] KUMAR A K, SHARMA S, SHAH E, et al. Technical assessment of natural deep eutectic solvent (NADES) mediated biorefinery process: A case study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 260: 313-322.
- [33] ZHANG Yuling, REN Hongwei, MAAROF H, et al. The effect of water content on lignin solubilization in deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374: 121271.
- [34] SHEN Xiaojun, WEN Jialong, MEI Qingqing, et al. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(2): 275-283.
- [35] XU Huanfei, KONG Yi, PENG Jianjun, et al. Comprehensive analysis of important parameters of choline chloride-based deep eutectic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124209.
- [36] ZHANG Chengwu, XIA Shuqian, MA Peisheng. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 1-5.
- [37] YU Haitao, XUE Zhimin, SHI Ruifen, et al. Lignin dissolution and lignocellulose pretreatment by carboxylic acid based deep eutectic solvents[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 184: 115049.
- [38] TENG Zedong, WANG Liyan, HUANG Bingqian, et al. Synthesis of green deep eutectic solvents for pretreatment wheat straw: Enhance the solubility of typical lignocellulose[J]. *Sustainability*, 2022, 14(2): 657.
- [39] XING Wanru, XU Guochao, DONG Jinjun, et al. Novel dihydrogen-bonding deep eutectic solvents: Pretreatment of

- rice straw for butanol fermentation featuring enzyme recycling and high solvent yield[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 712-720.
- [40] AMPHLETT J T M, CHOI S. The effect of increasing water content on transition metal speciation in deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332: 115845.
- [41] FAN Chen, SEBBAH T, LIU Yang, et al. Terpenoid-capric acid based natural deep eutectic solvent: Insight into the nature of low viscosity[J]. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 3: 100116.
- [42] KAUR G, KUMAR H, SINGLA M. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 351: 118556.
- [43] GOMES J M, SILVA S S, REIS R L. Biocompatible ionic liquids: Fundamental behaviours and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(15): 4317-4335.
- [44] COSTA S P F, AZEVEDO A M O, PINTO P C A G, et al. Environmental impact of ionic liquids: Recent advances in (eco) toxicology and (bio) degradability[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(11): 2321-2347.
- [45] KUNDU K, CHANDRA G K, UMAPATHY S, et al. Spectroscopic and computational insights into the ion-solvent interactions in hydrated aprotic and protic ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(37): 20791-20804.
- [46] DE JESUS S S, MACIEL FILHO R. Are ionic liquids eco-friendly?[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 157: 112039.
- [47] ZENG Qingying, MUKHERJEE A, MÜLLER P, et al. Exploring the role of ionic liquids to tune the polymorphic outcome of organic compounds[J]. *Chemical Science*, 2017, 9(6): 1510-1520.
- [48] ZHANG Yaqin, HUO Feng, WANG Yanlei, et al. Theoretical elucidation of  $\beta$ -O-4 bond cleavage of lignin model compound promoted by sulfonic acid-functionalized ionic liquid[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 78.
- [49] EL SEOUD O A, KOSTAG M, JEDVERT K, et al. Cellulose regeneration and chemical recycling: Closing the "cellulose gap" using environmentally benign solvents[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(4): 1900832.
- [50] ALAYOUBI R, MEHMOOD N, HUSSON E, et al. Low temperature ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass to enhance bioethanol yield[J]. *Renewable Energy*, 2020, 145: 1808-1816.
- [51] AUXENFANS T, HUSSON E, SARAZIN C. Simultaneous pretreatment and enzymatic saccharification of (ligno) celluloses in aqueous-ionic liquid media: A compromise[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, 117: 77-86.
- [52] DASH M, MOHANTY K. Effect of different ionic liquids and anti-solvents on dissolution and regeneration of Miscanthus towards bioethanol[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 124: 33-42.
- [53] LI Hanyin, CHEN Xue, LI Yijing, et al. The effect of ionic liquids pretreatment on the distribution and structure of alkali-soluble hemicelluloses from Eucalyptus[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 191: 364-369.
- [54] AMARASEKARA A S. Ionic liquids in biomass processing[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2019, 59(9): 789-802.
- [55] RADHAKRISHNAN R, PATRA P, DAS M, et al. Recent advancements in the ionic liquid mediated lignin valorization for the production of renewable materials and value-added chemicals[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 149: 111368.
- [56] LIANG Xiacong, WANG Junyu, BAO Haizhen, et al. Accurately-controlled recovery and regeneration of protic ionic liquid after Ionosolv pretreatment via bipolar membrane electrodialysis with ultrafiltration[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124255.
- [57] CAI Chenyang, WU Xiaodan, CHENG Fulin, et al. Cellulose metamaterials with hetero-profiled topology via structure rearrangement during ball milling for daytime radiative cooling[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(40): 2405903.
- [58] JIANG Zhenyu, HUANG Chuanqi, ZHANG Sijia, et al. Cellulose-based high-loading flexible electrode for lithium-ion battery with high volumetric energy density[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151189.
- [59] YANG Tiangang, LU Shaohao, ZHU Honglin, et al. Tough and elastic cellulose composite hydrogels/films for flexible wearable sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(30): 40018-40029.
- [60] LONG Jilan, ZHOU Guangliang, YU Xiaomeng, et al. Harnessing chemical functionality of xylan hemicellulose towards carbohydrate polymer-based pH/magnetic dual-responsive nanocomposite hydrogel for drug delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 343: 122461.
- [61] LI Yanfei, YUE Panpan, HAO Xiang, et al. Comparison of emulsifying capacity of two hemicelluloses from moso bamboo in soy oil-in-water emulsions[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(8): 4657-4663.
- [62] SHARMA K, KAUR M, TEWATIA P, et al. Ultra-sensitive detection and scavenging of arsenic ions and ciprofloxacin using 3D multipurpose hemicellulose based aerogel: Adsorption mechanism and RSM optimization[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 389: 129825.
- [63] SHOREY R, GUPTA A, MEKONNEN T H. Hydrophobic modification of lignin for rubber composites[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 174: 114189.
- [64] LI Tan, MENG Yang, YIN Linjia, et al. Synthesis of sustainable aviation biofuels via catalytic hydrolysis of lignin[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*,

- 2024, 353: 124092.
- [65] GHORAI A, CHUNG H. Ionic lignin polymers for controlled CO<sub>2</sub> capture, release, and conversion into high-value chemicals[J]. [Advanced Materials](#), 2024, 36( 38) : 2406610.
- [66] LIU Yuqi, WANG Xucai, WU Qiming, et al. Application of lignin and lignin-based composites in different tissue engineering fields[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2022, 222: 994-1006.
- [67] DE BHOWMICK G, SARMAH A K, SEN R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products[J]. [Bioresource Technology](#), 2018, 247: 1144-1154.
- [68] LI Wanyu, YE Jiamin, JIA Zhiwen, et al. The full utilization of bagasse *via* deep eutectic solvent pretreatment for low-condensed lignin and cellulose smart indicator film[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2024, 492: 151653.