

PAM 预处理玉米秸秆中半纤维素水解动力学分析

吕 谦 谭玉凤 张 慧 林 昊 肖卫华

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 过氧乙酸复合马来酸 (Peracetic acid and maleic acid, PAM) 能有效将玉米秸秆中木质素和半纤维素脱除分离得到纤维素, 同时将半纤维素降解为木糖, 然而 PAM 预处理中半纤维素的降解机制尚不清楚。以单独过氧乙酸 (Peracetic acid, PA) 预处理为对照, 考察了 90 ~ 120℃ PAM 预处理玉米秸秆中半纤维素的水解动力学, 采用双相水解动力学模型拟合分析了玉米秸秆中半纤维素的水解反应动力学参数。结果表明, 半纤维素的水解由快速水解和慢速水解两个阶段构成, 慢速水解部分的比例随着反应温度的升高而下降。与 PA 预处理对比发现 PAM 预处理可以将木聚糖快速反应和慢速反应的活化能分别降低至 71.4 kJ/mol 和 79.1 kJ/mol, 并且显著提高木聚糖的水解反应速率。研究结果证实了该模型可以有效模拟木聚糖的水解过程, 揭示了 PAM 预处理促进半纤维素水解作用的动力学机制。

关键词: 玉米秸秆; 半纤维素; 水解动力学; 过氧乙酸复合马来酸

中图分类号: S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2023)06-0394-07

OSID:



Kinetic Analysis of Hemicellulose Hydrolysis in Corn Stover Based on PAM Pretreatment

LÜ Qian TAN Yufeng ZHANG Hui LIN Hao XIAO Weihua

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Previous work has shown that peracetic acid and maleic acid (PAM) pretreatment can achieve cellulose enrichment from corn stover by dissolving lignin and hemicellulose, while the degradation products of hemicellulose in the pretreatment liquor of PAM pretreatment were mainly dominated by xylose. However, the degradation of hemicellulose in corn stover during PAM pretreatment was still uncertain. The kinetic features of hemicellulose hydrolysis associated with PAM pretreatment of corn stover was investigated. Time profiles of xylan hydrolysis in the range of 90 ~ 120℃ were analyzed by using biphasic model with PA pretreatment as a control. The results indicated that xylan was composed of two different fragments (one for the fast hydrolysis portion and one for a slowly hydrolyzed portion of xylan). Slow-to-hydrolyze fraction of hemicellulose was decreased with the increase of temperature. Compared with PA pretreatment, PAM pretreatment could not only significantly reduce the activation energy of fast-to-hydrolyze xylan and slow-to-hydrolyze xylan to 71.4 kJ/mol and 79.1 kJ/mol, but also enhance the hydrolysis reaction rate of xylan. The validity of the proposed kinetic model was verified by the experimental data. The obtained information revealed the kinetic mechanism of PAM pretreatment to promote the hydrolysis of hemicellulose, which provided a theoretical basis for efficient hydrolysis and product utilization of the hemicellulose in lignocellulosic biomass.

Key words: corn stover; hemicellulose; hydrolysis kinetics; peracetic acid and maleic acid

收稿日期: 2022-09-08 修回日期: 2022-09-30

基金项目: 省部共建现代农业装备与技术协同创新中心资助项目 (XTCX2004) 和省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室 (青岛大学) 开放项目 (KF2020202)

作者简介: 吕谦 (1994—), 女, 博士生, 主要从事生物质资源转化利用研究, E-mail: lvqian19940518@163.com

通信作者: 肖卫华 (1977—), 女, 副教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源转化利用研究, E-mail: xiaoweihua@cau.edu.cn

0 引言

玉米秸秆是量大面广的重要生物质资源,蕴藏着可持续生产清洁生物燃料和高价值化学品的巨大潜力,释放这种潜力需要开发高效、可持续和具有经济效益的技术路线^[1-4]。秸秆植物细胞壁中木质素、纤维素和半纤维素互相交联形成结构稳定、难降解的网状结构,是生物质转化为生物燃料和增值产品的主要障碍^[5-7]。开发一种快速、简单的木质纤维素组分分离技术对玉米秸秆高价值利用至关重要^[8-10]。

本课题组的前期研究表明^[11],过氧乙酸复合马来酸(PAM)可以在环境友好、温和的条件下溶解玉米秸秆中 87.77% 的木质素和 88.21% 的半纤维素,保留 86.83% 的纤维素,实现对纤维素的富集。该方法可以有效打破木质纤维生物质的顽固结构,使纤维素充分暴露,在后续酶解糖化过程中获得 90% 的葡萄糖得率。半纤维素作为玉米秸秆的主要组分之一,含量仅次于纤维素,也是一种以木糖为主的多糖^[12-13]。从生物合成的角度看,木糖可以转化为糠醛和木糖醇等高附加值的化学品,在生产化学品和燃料方面潜力巨大^[14]。在 PAM 预处理中,半纤维素主要的水解产物为木糖,其水解规律尚不清楚,制约了半纤维素中有效组分的生产与应用,限制了 PAM 预处理在生物炼制中的可持续性和经济可行性。为了提高半纤维素资源的利用效率,为 PAM 预处理的实际应用奠定基础,探讨半纤维素在 PAM 预处理过程中的水解机制十分必要。半纤维素大分子的不均一性使得其水解过程复杂、水解产物差异大,增加了了解水解反应机制的难度^[15]。而动力学模型则可以用来描述水解的动力学特性,对于研究水解反应机制有很大优势,因此可以通过建立动力学模型来研究半纤维素的水解反应规律^[16]。

半纤维素的水解反应通常被假设为拟均相一级不可逆的反应,使用水解动力学模型来研究其水解反应历程。关于半纤维素水解动力学模型的建立,最早用来描述半纤维素动力学的是 Saeman 模型^[17],该模型由两个连续的一级反应组成,半纤维素水解为木糖,随后木糖降解为降解产物。它是至今为止应用最广泛和最简单的半纤维素水解动力学模型^[15]。SCHWIDERSKI 等^[18]使用 Saeman 模型拟合木聚糖在不同酸催化下的水解过程,研究表明该模型可以很好地描述木聚糖的水解及其降解产物的生成过程。KOBAYASHI 等^[19]发现木聚糖的转化率达到 70% 以后,其水解反应速率显著下降,提出双

相模型阐释半纤维素由两种类型的木聚糖组成,一种是快速水解的木聚糖,另一种是慢速水解的木聚糖。该模型与 Saeman 模型均遵循一阶动力学。一些学者使用该模型对稀酸预处理中半纤维素水解成木糖进行了研究,结果表明通过该模型可以确定半纤维素水解成木糖的最佳反应条件,并且在低温条件下半纤维素的水解以双相反应为主^[20-21]。不同研究者使用动力学模型的假设也不尽相同,并且动力学模型的变化与试验条件相关,因此有必要对具体的原料和工艺进行专门的动力学研究^[22]。研究表明,PAM 预处理的反应温度低于 150℃,且半纤维素的主要降解产物为木糖^[11]。本文使用双相模型来研究 PAM 预处理玉米秸秆过程中半纤维素水解的反应历程以及动力学特性,研究不同预处理条件对玉米秸秆中半纤维素含量的影响,建立 PAM 预处理过程中半纤维素水解的反应动力学模型,基于半纤维素水解的动力学参数,计算 PAM 预处理中半纤维素水解的表现活化能。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米秸秆取自河北省怀安县,玉米秸秆风干后使用 RT-34 型粉碎机进行粉碎并过 40 目筛,粉碎的样品使用自封袋置于室温保存,玉米秸秆的主要组成为:纤维素 36.12%、半纤维素 21.89%、木质素 18.99%、灰分 1.72%。

1.2 预处理试验

取 2.0 g 玉米秸秆置于聚四氟反应罐中,加入一定量的反应溶液后放入微波反应器中,设定在指定温度下的预处理时间,每组试验重复两次。玉米秸秆水解动力学研究的试验条件如表 1 所示。

表 1 PAM 预处理玉米秸秆的试验条件
Tab. 1 Experimental parameters of PAM pretreatment on corn stover

预处理温度/℃	预处理条件	预处理时间/min
90	1.5% 过氧乙酸复合	3,6,10,20,30,40
100	3% 马来酸,	
110	液固比 20 mL/g,	
120	升温时间 3 min	
90	1.5% 过氧乙酸,	3,6,10,20,30,40
100	液固比 20 mL/g,	
110	升温时间 3 min	
120		

待预处理结束之后,将反应罐取出置于冰水中降温,反应混合物用布氏漏斗进行真空抽滤,过滤后的固体用去离子水洗涤至中性,洗涤后的固体放入

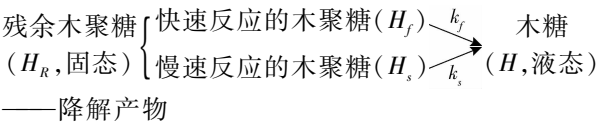
105℃干燥箱中干燥至质量恒定,用于后续木质纤维组分含量的测定。

1.3 分析方法

玉米秸秆以及不同预处理后的样品中木质纤维组分的测定是采用美国国家可再生能源实验室(NREL)的 NREL/TP-510-42618 标准方法^[23]。

1.4 动力学模型

半纤维素在低温下可以看作是拟均相反应,研究表明,在 PAM 预处理过程中,半纤维素主要的水解产物是木糖,木糖可以在预处理液体中稳定存在,没有进一步降解^[11]。以此为研究基础,故本试验采用双相动力学模型来分析木聚糖的水解,该模型考虑了木聚糖的水解包含快速反应和慢速反应两个阶段,即



$$\frac{dH_f}{dt} = -k_f H_f$$

(1)

$$\frac{dH_s}{dt} = -k_s H_s$$

(2)

$$-\frac{dH_r}{dt} = \frac{dH_s}{dt} + \frac{dH_f}{dt}$$

(3)

对式(1)~(3)进行积分可得

$$H_R = \frac{H_r}{H_0} = H_x e^{-k_s t} + (1 - H_x) e^{-k_f t}$$

(4)

其中

$$H_x = \frac{H_0 - H_f}{H_0} = \frac{H_s}{H_0}$$

式中 H_x ——慢速反应的木聚糖与原料中木聚糖质量分数的比值

H_0 ——原料中木聚糖质量分数

H_r ——残余在固体原料中的木聚糖质量分数

H_f ——残余在固体原料中快速反应的木聚糖质量分数

H_s ——残余在固体物料中慢速反应的木聚糖质量分数

k_f, k_s ——快速反应和慢速反应的速率常数

H_R ——残余在固体原料中木聚糖质量分数与原料中木聚糖质量分数的比值

H ——木糖单体的质量分数

1.5 表观活化能

根据 Arrhenius 方程,一般化学反应速率和反应温度存在的关系为

$$k_i = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

(5)

对式(5)两边取对数可得

$$-\ln k_i = \frac{E_a}{RT} - \ln A_0$$

(6)

式中 k_i ——反应速率常数, min^{-1}

T ——开氏温度, K

A_0 ——指前因子

E_a ——表观活化能, kJ/mol

R ——理想气体常数, 取 $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/}(\text{mol} \cdot \text{K})$

2 结果与讨论

2.1 不同预处理条件下木聚糖含量变化

不同预处理温度下玉米秸秆中木聚糖含量随时间的变化如图 1 所示,在 PA(单独过氧乙酸)预处理中,当处理温度低于 110℃ 时,木聚糖含量随反应时间延长基本保持不变,温度升高至 120℃ 时,木聚糖含量随着处理温度的升高显著降低;在 120℃ 时,处理时间在 10 min 以内,木聚糖含量无明显变化,继续延长时间至 40 min 时,木聚糖含量快速下降,降低至 12%。相比之下, PAM 预处理中木聚糖的水解受温度的影响更显著,随着处理温度的升高, PAM 预处理水解木聚糖的效果显著增强,当处理温度为 120℃,处理时间为 40 min 时,木聚糖质量分数快速降低至 6%,这主要归因于高温加速了氢离子的电离,增强了酸水解的作用^[24]。由于玉米秸秆中半纤维素是一种无定形态、以木聚糖为主的不均匀聚合物,相较于纤维素,半纤维

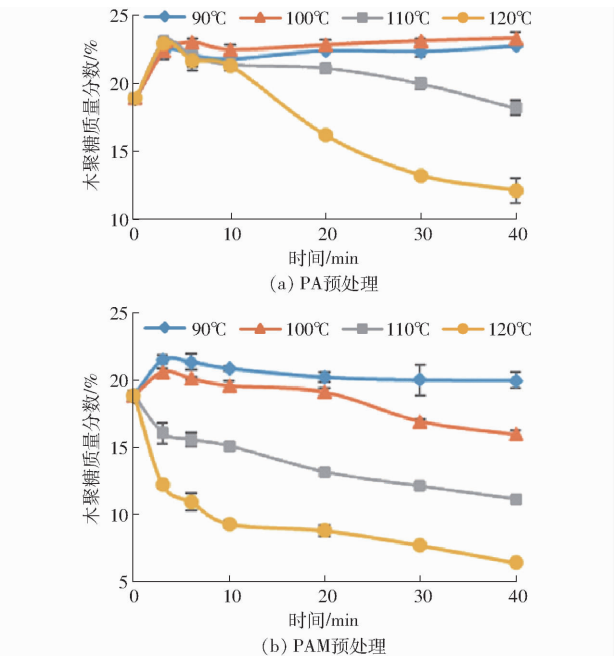


图 1 不同预处理温度下玉米秸秆中木聚糖含量随时间的变化规律

Fig. 1 Content of xylan on pretreated solid fractions at different temperatures

素的无定形态结构在酸性条件容易发生水解^[17], 所以 PAM 预处理在 120℃ 条件下可以水解 86% 的木聚糖。与 PA 预处理相比, PAM 预处理在温度为 120℃、处理时间为 10 min 的条件下, 即可将木聚糖质量分数降低至 9%, 可见 PAM 预处理对木聚糖的水解效果显著。

2.2 反应动力学模型构建

2.2.1 木聚糖水解动力学模型建立

以玉米秸秆中残余木聚糖与原料中木聚糖质量分数的比值 H_R 来描述木聚糖在预处理过程中的水解程度。其中 H_R 为木聚糖在预处理过程中的保留率, 与木聚糖的水解率之和为 100%。不同温度下, H_R 的试验值及模型预测曲线如图 2、3 所示。由图 2 可知, 在 PA 预处理中, 随着处理温度的升高, 木聚糖水解程度不断增加, H_R 则不断降低; 在温度为 90℃ 时, 处理 40 min 后 H_R 为 0.88, 即仅可水解 12% 的木聚糖; 当处理温度升高至 120℃, 反应 40 min 时 71% 的木聚糖被水解。图 3 显示, PAM 预处理与 PA 预处理呈相似的趋势, 与 PA 预处理相比, PAM 水解木聚糖的能力明显高于 PA 预处理。PAM 预处理在处理温度为 120℃、处理时间为 10 min 的条件下, H_R 为 0.22, 即可水解 78% 的木聚糖, 是同样条件下 PA 预处理水解的木聚糖的 2.5 倍。从图 2、3 中可以看出, 随着处理时间的变化, 残余木聚糖的含量在较短的反应时间 (≤ 6 min) 内快速下降, 随着反应时间延长 (> 6 min), 残余木聚糖含量的下降趋于缓慢。根据反应速率的不同, 玉米秸秆中木聚糖的水解明显分为两个阶段, 即快速反应阶段和慢速反应阶段。

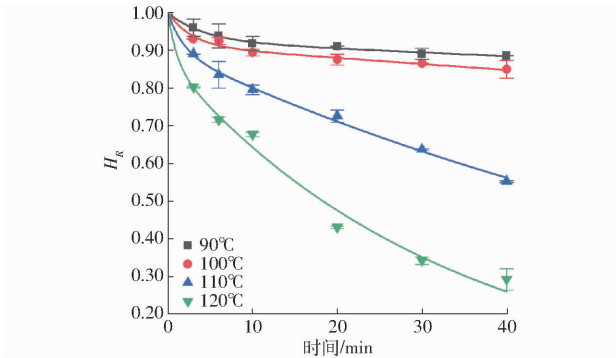


图 2 不同温度下 PA 预处理中残余木聚糖的 H_R 拟合曲线
Fig. 2 Experimental and fitted data profiles of xylan hydrolysis of PA pretreatment

2.2.2 水解动力学参数拟合

将 H_R 代入式(4)中, 用 Origin 2018 软件对双相动力学模型进行拟合, 得到的动力学参数列于表 2, 其中 R^2 是决定系数。该模型的预测结果与试验结果吻合良好, $R^2 \geq 0.98$, 证明了该模型可以有效模拟

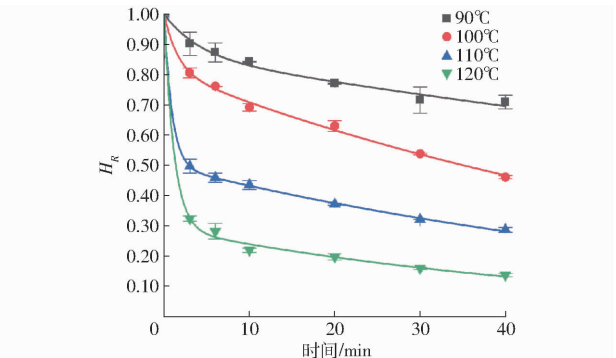


图 3 不同温度下 PAM 预处理中残余木聚糖 H_R 的拟合曲线
Fig. 3 Experimental and fitted data profiles of xylan hydrolysis of PAM pretreatment

木聚糖的水解过程, 证实了模型的有效性。结果显示, 在 PA 预处理和 PAM 预处理中慢速反应速率 k_s 和快速反应速率 k_f 均随着处理温度的升高不断升高, 同时, 同一温度下 k_f 比 k_s 高至少一个数量级, 说明慢速反应是木聚糖水解的限速步骤, 在两阶段水解过程中, 快速反应部分的木聚糖更容易发生水解。这是由于木聚糖结构的非均一性、木质纤维原料中半纤维素的空间分布以及木聚糖与其他组分结合而导致不同的反应速率^[25]。在 PAM 预处理中慢速反应速率 k_s 和快速反应速率 k_f 均显著高于 PA 预处理中 k_s 和 k_f , 证实马来酸的添加会加快木聚糖水解的反应速率, 促进木聚糖的水解。

表 2 不同预处理条件下木聚糖水解动力学参数的拟合结果

Tab. 2 Fitted kinetic constants during hydrolysis under different pretreatment conditions					
预处理方式	温度/℃	k_s	k_f	H_x	R^2
PA	90	0.001 1	0.136 1	0.93	0.99
	100	0.001 8	0.361 1	0.91	0.98
	110	0.011 8	0.558 7	0.90	0.99
	120	0.030 3	0.961 2	0.87	0.98
PAM	90	0.004 4	0.240 5	0.86	0.98
	100	0.013 8	0.628 2	0.81	0.99
	110	0.014 3	1.090 6	0.50	0.99
	120	0.039 6	1.471 4	0.29	0.99

在 PAM 预处理和 PA 预处理中 H_x 均随着处理温度的升高不断下降, 当处理温度从 90℃ 升高至 120℃ 时, 在 PAM 预处理中, H_x 从 0.86 降低至 0.29, 在 PA 预处理中, H_x 从 0.93 降低至 0.87。 H_x 是由不同反应条件下确定的值的平均值所确定^[26], 在 PAM 预处理中, 不同预处理温度的条件下 H_x 平均值为 0.62, 在 PA 预处理中, H_x 平均值为 0.90。可见在 PAM 预处理和 PA 预处理中均是以慢速反应部分木聚糖为主, 表明慢速反应阶段决定木聚糖的水解进程。另外, PAM 预处理中的 H_x 明显低于

PA 预处理中的 H_x , 与之对应, 在 PAM 预处理中快速反应木聚糖的比例则显著高于 PA 预处理中快速反应木聚糖的比例。这可能是由于 PAM 预处理中添加了马来酸, 而马来酸作为一种二元羧酸, 其结构具有一定的特异性^[27]。过氧乙酸可以有效溶解植物细胞中层的木质素, 还可以有效地断裂木质素与半纤维素的连接键^[28], 使得碳水化合物暴露在酸性介质中; 在 PAM 预处理中, 额外添加了马来酸, 引入了大量的 H^+ , 强化了糖苷键的水解反应^[21], 同时, 两个马来酸分子很容易形成类似于糖苷酶的活性位点, 进而会遵循糖苷酶催化断裂糖苷键的原理使得木聚糖中糖苷键断裂^[29-30]; 并且马来酸是一种二元羧酸, 在水溶液中 H^+ 不会完全电离, 未解离的 H^+ 与糖环上的羟基互相作用, 使得木聚糖变得更易水解^[31], 因此 PAM 预处理水解木聚糖的效率明显高于 PA 预处理。

PAM 预处理和 PA 预处理的 H_x 均高于稀酸预处理、水热预处理以及乙酸预处理^[22, 26, 32], 可能是 PAM 预处理和 PA 预处理中处理温度较低 ($<150^{\circ}\text{C}$), 影响了 H^+ 的电离, 进而影响了木聚糖的水解, 导致 PAM 预处理和 PA 预处理的 H_x 偏高。研究表明, 快速反应和慢速反应木聚糖的比例并不是木聚糖内部的属性, 该比例只是适用于动力学模型的一个概念参数^[32], 它受很多因素的影响, 如原料、预处理条件、水解产物的扩散, 这也可以解释 PAM 预处理和 PA 预处理中 H_x 比文献中的报道偏高。玉米秸秆中木聚糖的双相水解行为主要受以下因素影响: 首先, 半纤维素的空间分布决定了与催化剂的可及度, 部分被镶嵌在纤维素和木质素链中的木聚糖较难与催化剂接触; 其次, 一部分木聚糖与木质素以共价键的方式连接形成木质素-碳水化合物 (LCC) 嵌入或附着在木质素上, 导致其反应缓慢; 此外, 乙酰基和糖醛酸与木糖比例的变化会导致木聚糖结构的变化, 引起水解速率的差异^[33-34]。

2.2.3 表观活化能分析

图 4 显示了 PA 预处理和 PAM 预处理中木聚糖水解的速率常数和 $1/T$ 的 Arrhenius 曲线, 斜率为反应活化能, 并将本研究的反应活化能与其它文献中木聚糖水解活化能结果列于表 3。在本研究中, 木聚糖的慢速水解反应需要更多的能量, 因为其活化能高于木聚糖快速水解反应的活化能, 与表 3 中文献结果一致。通过对比得知, 不同原料和预处理条件导致木聚糖水解所需要的活化能不同^[35], PAM 预处理中木聚糖快速水解和慢速水解的活化能均较低, 可能是预处理条件的差异所

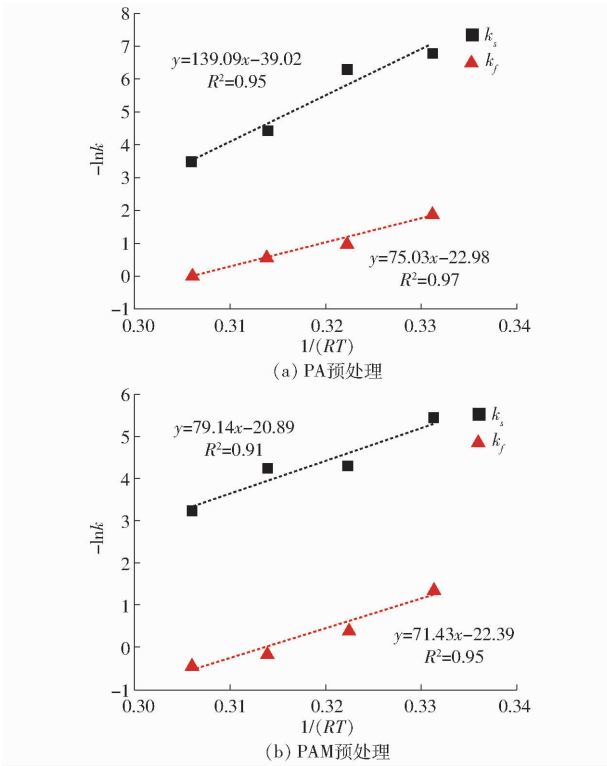


图 4 不同预处理中速率常数与温度的拟合曲线
Fig. 4 Arrhenius plots of rate constants and temperature for different pretreatment of corn stover

表 3 不同预处理下木聚糖水解活化能的比较

Tab.3 Comparison of activation energies for xylan hydrolysis in different pretreatments

原料	预处理 方法	快速水解 活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	慢速水解 活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	数据 来源
楠竹	水热	83.3	138.8	文献[22]
玉米秸秆	稀硫酸	105.6	112.5	文献[32]
红桦木	稀硫酸	127.2	135.7	文献[34]
甘蔗渣	稀硫酸	60.3	61.1	文献[20]
红橡木	水热	136.0		文献[27]
	乙酸	116.0		
玉米秸秆	稀酸	129.8	167.6	文献[26]
玉米秸秆	马来酸	83.3		文献[21]
玉米秸秆	单独 PA	75.0	139.1	本研究
玉米秸秆	PAM	71.4	79.1	本研究

导致。PAM 预处理中木聚糖水解的活化能不仅低于单独的马来酸预处理^[21], 也低于单独的 PA 预处理, 可见 PAM 预处理对玉米秸秆中木聚糖的水解具有一定的优势, 能降低木聚糖水解反应的能垒。因此, PAM 预处理中过氧乙酸复合马来酸有共同增强木聚糖水解的作用。这可能是过氧乙酸脱木质素的作用, 打开了植物细胞壁中触及碳水化合物的通道, 而马来酸双羧酸结构的特异性则可以加速木聚糖的水解, 使得因脱木质素而暴露的木聚糖更易水解。

3 结束语

以 PA 预处理为对照,通过动力学模拟分析,研究了 PAM 预处理玉米秸秆过程中半纤维素的水解规律。结果表明,玉米秸秆中半纤维素的水解在 90 ~ 120℃ 下符合双相动力学模型,由快速反应和慢速反应两个阶段构成,并且慢速反应部分的比例随着处理温度的升高而下降。使用 Arrhenius 方程得到了不同预处理中木聚糖水解的活化能,在 PA 预

处理中木聚糖快速水解和慢速水解的活化能分别为 75 kJ/mol 和 139.1 kJ/mol,在 PAM 预处理中木聚糖快速水解和慢速水解的活化能分别为 71.4 kJ/mol 和 79.1 kJ/mol。PAM 预处理可以显著降低木聚糖水解反应的活化能并提高木聚糖水解反应速率,表明马来酸的添加可以有效促进木聚糖的水解。该动力学模型与试验数据显示出良好的一致性,验证了该模型可以有效模拟 PAM 预处理玉米秸秆中半纤维素的水解过程。

参 考 文 献

[1] 马欢,刘伟伟,刘萍,等.微波预处理对水稻秸秆糖化率与成分和结构的影响[J].农业机械学报,2014,45(10):180-186.
MA Huan, LIU Weiwei, LIU Ping, et al. Effects of microwave pretreatment on enzymatic saccharification and lignocellulosic structure of rice straw[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(10): 180-186. (in Chinese)

[2] LYND L R, BECKHAM G T, GUSS A M, et al. Toward low-cost biological and hybrid biological/catalytic conversion of cellulosic biomass to fuels[J]. Energy Environ. Sci., 2022, 15(3): 938-990.

[3] LIAO Y H, KOELEWIJN S F, VAN DEN BOSSCHE G, et al. A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production[J]. Science, 2020, 367(6484): 1385-1390.

[4] SUN Z H, BOTTARI G, AFANASENKO A, et al. Complete lignocellulose conversion with integrated catalyst recycling yielding valuable aromatics and fuels[J]. Nat. Catal., 2018, 1(1): 82-92.

[5] MANKAR A R, PANDEY A, MODAK A, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass: a review on recent advances[J]. Bioresour. Technol., 2021, 334: 125235.

[6] MOSIER N, WYMAN C, DALE B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresour. Technol., 2005, 96(6): 673-686.

[7] CHEN X, HE D, HOU T, et al. Structure-property-degradability relationships of varisized lignocellulosic biomass induced by ball milling on enzymatic hydrolysis and alcoholysis[J]. Biotechnol Biofuels Bioprod, 2022, 15(1): 1-14.

[8] WANG G, QI S, XIA Y, et al. Mild one-pot lignocellulose fractionation based on acid-catalyzed biphasic water/phenol system to enhance components' processability[J]. ACS Sustain. Chem. Eng., 2020, 8(7): 2772-2782.

[9] JIN C, YANG M, SHUANG E, et al. Corn stover valorization by one-step formic acid fractionation and formylation for 5-hydroxymethylfurfural and high guaiacyl lignin production[J]. Bioresour. Technol., 2020, 299(3): 122586.

[10] 王忠江,邹舰洋,曹振,等.尿素预处理玉米秸秆降解木质素动力学研究[J].农业机械学报,2020,51(11):321-328.
WANG Zhongjiang, ZOU Jianyang, CAO Zhen, et al. Delignification kinetics of corn stover with urea pretreatment[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(11): 321-328. (in Chinese)

[11] LYU Q, CHEN X, ZHANG Y, et al. One-pot fractionation of corn stover with peracetic acid and maleic acid[J]. Bioresour. Technol., 2021, 320(159): 124306.

[12] SAHA B C. Hemicellulose bioconversion[J]. J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2003, 30(5): 279-291.

[13] 李骏宝,陆敏生,张海燕,等.玉米秸秆 AFEX 预处理纤维素酶解特性研究[J].农业机械学报,2021,52(1):294-302.
LI Junbao, LU Minsheng, ZHANG Haiyan, et al. Enzymatic hydrolysis characteristics of cellulose in AFEX pretreated corn stover[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(1): 294-302. (in Chinese)

[14] SONG Y, LEE Y G, CHO E J, et al. Production of xylose, xylulose, xylitol, and bioethanol from waste bamboo using hydrogen peroxide-acetic acid pretreatment[J]. Fuel, 2020, 278:118247.

[15] 金强,张红漫,严立石,等.生物质半纤维素稀酸水解反应[J].化学进展,2010,22(4):654-662.
JIN Qiang, ZHANG Hongman, YAN Lishi, et al. Dilute acid hydrolysis reaction of biomass hemicellulose[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(4): 654-662. (in Chinese)

[16] 李丹,文彪,曹春昱.植物原料中半纤维素预水解反应动力学及其机理研究进展[J].中国造纸,2019,38(2):61-66.
LI Dan, WEN Biao, CAO Chunyu. Research progress on hemicellulose pre-hydrolysis kinetics and mechanism of plant materials[J]. China Pulp & Paper, 2019, 38(2): 61-66. (in Chinese)

[17] NEGAHDAR L, DELIDOVICH I, PALKOVITS R. Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts: insights into the kinetics and reaction mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184: 285-298.

[18] SCHWIDERSKI M, KRUSE A, GRANDL R, et al. Comparison of the influence of a Lewis acid AlCl₃ and a Brønsted acid HCl

on the organosolv pulping of beech wood[J]. Green Chemistry, 2014, 16(3): 1569 – 1578.

[19] KOBAYASHI T, SAKAI Y. Hydrolysis rate of pentosan of hardwood in dilute sulfuric acid[J]. Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1956, 20(1): 1 – 7.

[20] TIZAZU B Z, MOHOLKAR V S. Kinetic and thermodynamic analysis of dilute acid hydrolysis of sugarcane bagasse[J]. Bioresour. Technol., 2018, 250(1): 197 – 203.

[21] LU Y, MOSIER N S. Kinetic modeling analysis of maleic acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in corn stover[J]. Biotechnol. Bioeng., 2008, 101(6): 1170 – 1181.

[22] 谭丽红, 马乐凡, 刘定军, 等. 楠竹水预水解半纤维素溶出动力学研究[J]. 中国造纸, 2012, 27(3): 4.
TAN Lihong, MA Lefan, LIU Dingjun, et al. Kinetic model of hemicellulose dissolution during water prehydrolysis of *Phyllostachys heterocyclava*[J]. China Pulp & Paper, 2012, 27(3): 4. (in Chinese)

[23] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Lab:NREL/TP – 510 – 42618[S]. Anal. Proced, 2008.

[24] YAN Y, ZHANG C, LIN Q, et al. Microwave-assisted oxalic acid pretreatment for the enhancing of enzyme hydrolysis in the production of xylose and arabinose from bagasse[J]. Molecules, 2018, 23(4): 862.

[25] JACOBSEN S E, WYMAN C E. Cellulose and hemicellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes[J]. Appl. Biochem. Biotechnol., 2000, 53:81 – 96.

[26] ESTEGLALIAN A, HASHIMOTO A G, FENSKE J J, et al. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass[J]. Bioresour. Technol., 1997, 59(2 – 3): 129 – 136.

[27] CONNER A H, LORENZ L F. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. Part III. Water and dilute acetic acid prehydrolysis of southern red oak[J]. Wood Fiber Sci., 1986(2), 248 – 263.

[28] TAN H, YANG R, SUN W, et al. Peroxide-acetic acid pretreatment to remove bagasse lignin prior to enzymatic hydrolysis[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(4): 1473 – 1479.

[29] 王琼, 庄新姝, 余强, 等. 超低浓度马来酸催化水解纤维素的机理研究[J]. 可再生能源, 2011, 29(2): 49 – 54.
WANG Qiong, ZHUANG Xinzhu, YU Qiang, et al. Research on mechanism of cellulose hydrolysis catalyzed by extremely low maleic acid[J]. Renewable Energy Resources, 2011, 29(2): 49 – 54. (in Chinese)

[30] MOSIER N S, SARIKAYA A, LADISCH C M, et al. Characterization of dicarboxylic acids for cellulose hydrolysis[J]. Biotechnol. Prog., 2001, 17(3): 474 – 480.

[31] LU Y, MOSIER N S. Biomimetic catalysis for hemicellulose hydrolysis in corn stover[J]. Biotechnol. Prog., 2007, 23(1): 116 – 123.

[32] SHI S, GUAN W, KANG L, et al. Reaction kinetic model of dilute acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis of corn stover under high-solid conditions[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56(39): 10990 – 10997.

[33] SCHMORAK J. The chemistry of cellulose and wood[M]. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translation, 1966.

[34] MALONEY M T, CHAPMAN T W, BAKER A J. Dilute acid hydrolysis of paper birch: kinetics studies of xylan and acetyl-group hydrolysis[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1985, 27(3): 355 – 361.

[35] YUAN Q, LIU S, MA M G, et al. The kinetics studies on hydrolysis of hemicellulose[J]. Front. Chem., 2021, 9: 781291.

(上接第 286 页)

[29] BHAT G, DANELLJAN M, GOOL L V, et al. Learning discriminative model prediction for tracking[C] // IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2019: 6182 – 6191.

[30] DANELLJAN M, BHAT G, KHAN F S, et al. Atom: accurate tracking by overlap maximization[C] // IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2019: 4660 – 4669.

[31] JIANG B, LUO R, MAO J, et al. Acquisition of localization confidence for accurate object detection[C] // Proceedings of the European Conference on Computer Vision (ECCV), 2018: 784 – 799.

[32] 尹宽, 李均利, 胡凯, 等. 融入时序和速度信息的自适应更新目标跟踪[J]. 中国图象图形学报, 2021, 26(4): 883 – 897.
YIN Kuan, LI Junli, HU Kai, et al. Adaptive update object tracking algorithm incorporating timing and speed information[J]. Journal of Image and Graphics, 2021, 26(4): 883 – 897. (in Chinese)

[33] HE K, FAN H, WU Y, et al. Momentum contrast for unsupervised visual representation learning[C] // Proceedings of the European Conference on Computer Vision (ECCV), 2020: 9729 – 9738.

[34] CHEN X, FAN H, GIRSHICK R, et al. Improved baselines with momentum contrastive learning[J]. arXiv preprint, arXiv: 2003.04297, 2020.

[35] RUSSAKOVSKY O, DENG J, SU H, et al. Imagenet large scale visual recognition challenge[J]. International Journal of Computer Vision, 2015, 115(3): 211 – 252.