

## 综述文章

## 木质纤维素生物质的化学预处理、厌氧消化和生物甲烷化

Erick Auma Omondi<sup>1,\*</sup>, Arnold Aluda Kegode<sup>2</sup><sup>1</sup> Department of Civil and Construction Engineering, University of Nairobi, 10344-00100 Nairobi, Kenya<sup>2</sup> Department of Civil and Structural Engineering, Moi University, 3900-30100 Eldoret, Kenya

\* 通讯作者: Erick Auma Omondi, omorric@gmail.com

**摘要:** 由于当前气候变化的影响, 我们需要推广和使用可再生能源以避免化石燃料带来的日益严重的环境和健康问题。木质纤维素生物质 (lignocellulosic biomass, LCB) 来源丰富和原料特性多, 是一种前景广阔的可再生可持续能源。厌氧消化 (anaerobic digestion, AD) 涉及一个生化过程, 通过甲烷菌和硫酸盐还原菌等微生物的作用, 可将 LCB 通过水解和生物甲烷化过程转化为沼气。低浓度沼气在水解过程中会释放出各种还原糖, 这些还原糖对生产生物乙醇和沼气等生物燃料、有机酸、酚类和醛类至关重要。由此产生的沼气可以补充能源需求, 同时实现经济、环境和健康效益。通过适当的预处理, 破坏复杂的木质纤维素结构, 使纤维素和半纤维素脱离木质素的束缚, 从而进行酶糖化和发酵, 可以提高低浓生物质转化为生物能源的 AD 过程。确定 AD 的最佳预处理技术对于低浓度木质纤维素能源生产过程的成功至关重要。本研究评估了化学预处理在改善 LCB 消化以生产生物能源方面的应用, 该研究回顾了 LCB 特性、AD 过程以及各种化学预处理技术 (如酸、碱、有机溶剂、臭氧分解和离子液体) 的作用。这项研究的结果使人们了解了不同 LCB 化学预处理技术的作用方法和优点, 同时强调了采取不同策略的主要缺点。

**关键词:** 预处理; 木质纤维素生物质; 化学预处理; 厌氧消化

## 1. 前言

随着世界人口和经济程度的不断提高, 全球能源需求的日益增长, 这导致了重大的能源危机。煤炭、石油和天然气等化石燃料的过度使用是能源危机的主要诱因, 这些燃料约占能源需求总量的 80%<sup>[1]</sup>。对化石燃料的过度依赖导致了能源枯竭的挑战和严重的环境问题, 并产生了短期和长期的影响。这些巨大的威胁迫使人们寻找清洁可再生的替代能源, 以避免与化石燃料过度使用带来的危险。

生物质能源可以通过厌氧消化 (anaerobic digestion, AD) 产生的沼气, 其原料丰富、分布广泛且对环境的不利影响有限, 被认为是化石燃料能源的一种可能替代品<sup>[2]</sup>。木质纤维素生物质的 (lignocellulosic biomass, LCB) AD 包括一个可将生物质转化为沼气的生化过程, 产生的沼气可用作电力、热能或燃料等能源使用<sup>[3]</sup>。AD 技术和做法具有经济、环境和气候方面的多种益处, 已被社会和企业采用, 目前全球已有几家全规模的工厂在运行<sup>[4,5]</sup>。传统的企业使用糖和淀粉类作物等作为生物质可再生原料, 现代工厂则主要采用来自农作物残留和能源作物的低碳木质纤维素来生产生物质能源和其他生物基产品。LCB 的 AD 可以通过生物转化过程生产替代和补充燃料及化学品。AD 工艺提供了有吸引力的高效废物处理和转化为沼气的方法, 从而在减少污染的同时促进能源回收<sup>[3,6]</sup>。尽管 LCB 在沼气生产方面潜力巨大, 但其价值仍然被低估。

低碳生物质的主要成分包括 38%–50% wt 的纤维素、23%–32% 的半纤维素、10%–25% 的木质素和 2%–15% 的萃取物以及不同含量的无机盐<sup>[7]</sup>。这些成分之间的相互作用形成了一种高度抗性和顽固

性的生物质结构, 会对其能源价值化产生不利影响。纤维素在木质素-多糖基质中形成异质嵌入, 使其不易被酶水解, 从而加剧了这种复杂性<sup>[8,9]</sup>。LCB 的复杂结构在纤维素、半纤维素和木质素的形成中减少了表面积的可及性。木质素成分被认为是木质纤维素材料在自然或工业过程中降解的限速组分<sup>[10]</sup>。尽管 LCB 能源转化面临诸多挑战, 但考虑到其可用性、经济可行性以及良好的 C/N 比等有潜力的特性, 木质纤维素仍被认为是最有前途的可再生生物质燃料的生产原料。大多数低碳生物质具有良好的 C/N 比, 例如, 水葫芦的 C/N 比为 20:1<sup>[11]</sup>, 甜菜的 C/N 比为 11:1<sup>[12]</sup>, 甘蔗渣的 C/N 比为 28:1<sup>[13]</sup>。此外, 其他一些生物质的 C/N 比也很高, 如玉米芯为 120:1<sup>[14]</sup>, 甜高粱为 60:1<sup>[15]</sup>, 小麦秸秆为 55:1。高的生物质 C/N 比可能是影响生物甲烷化过程和整体沼气产量的主要限制因素。因此, 将低 C/N 比的生物质与高 C/N 比的 LCB 协同整合到 AD 系统中, 如通过共同消化, 是提高此类生物质沼气产量的理想选择<sup>[8]</sup>。

预处理是利用LCB优化其转化的关键干预步骤, 预处理可优化其转化并提高AD工艺的价值。传统上, 人们通常采用化学、生物、物理和物理化学预处理方法, 这些方法取得了不同程度的成功, 但也面临着不同的挑战<sup>[16]</sup>。生物质预处理的作用是去除物理和化学障碍, 使LCB在水解过程中无法被酶利用<sup>[10]</sup>。水解过程是将LCB转化为糖基能源的生化过程中的一个重要阶段。

化学预处理因其有效性和可增强复杂材料的生物降解而最受研究关注<sup>[17]</sup>。该技术包括使用酸、碱和离子液体等化学物质来改变生物质的物理和化学特性, 并溶解其纤维素、半纤维素和木质素<sup>[18]</sup>。最常用的化学预处理方法包括碱、酸、臭氧溶解和氧化预处理<sup>[19]</sup>。尽管已经研究了许多用于纤维素乙醇生产的化学预处理方法, 但只有其中一些方法被应用于厌氧消化工艺中的沼气生产<sup>[18]</sup>。

预处理技术的选择应基于其效率、经济性和生态友好性, 采用的预处理技术必须侧重于简化酶与生物质化学成分的接触, 从而促进生物质的解聚和生物降解。因此, 预处理是纤维素转化工艺的一个重要工具, 对改变生物质的纤维素结构至关重要, 使其更容易将碳水化合物聚合物转化为可发酵糖的酶所利用。图1介绍了低浓纤维素酯的类型及其预处理过程的作用。

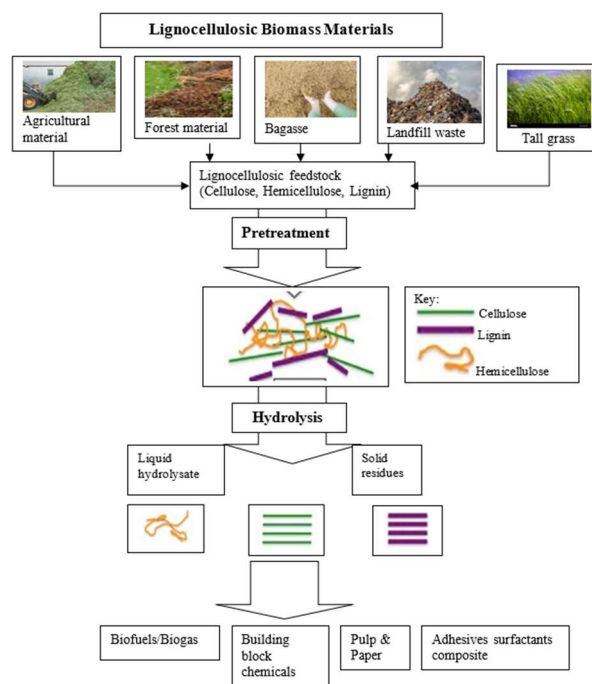


图 1. LCB 预处理工艺<sup>[20]</sup>。

Figure 1. LCB pretreatment process<sup>[20]</sup>.

## 2. 木质纤维素生物质的厌氧消化

LCB 主要以纤维素、半纤维素和木质素的组成形式存在, 具有通过 AD 工艺生产沼气 (生物甲烷) 和通过发酵生产液体燃料 (生物乙醇) 的巨大潜力<sup>[21]</sup>。以充分知情的方式开发低碳生物质可释放生物质潜力, 并作为一种可持续能源极大地满足能源需求。生物质可从多种来源获得, 包括农村农业废弃物、森林材料、从城市和污水废弃物中收集的城市低浓生物质, 以及纤维素和农业食品工业提供的工业低浓生物质<sup>[22]</sup>。LCB 的特性可能因关键成分而异, 具体取决于所考虑的母体来源 (表 1)。一些被认为具有巨大生物能源潜力的低浓生物质包括稻草、麦秆、农用工业废料和水生大型生物<sup>[23,24]</sup>。这些生物质的生物能源价值可通过 AD 工艺加以利用。使用适当的预处理工艺可大大提高利用 LCB 进行 AD 产生沼气的效率<sup>[21]</sup>。由于可能的预处理技术很多, 因此确定一种适用于木质纤维素材料的特定方法, 并设定最佳预处理条件以提高水解率, 仍然是一个值得关注的领域。生物能源生产中对木质纤维素材料预处理的大量研究都集中在生物乙醇生产和增值化学品方面, 而在生物甲烷化预处理方面所做的工作还很有限。

表 1. LCB 及其选定原料的生物甲烷潜力。

Table 1. LCB and their biomethane potential for select feedstock.

Feedstock	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	C/N ratio	Biogas yield (mL CH <sub>4</sub> /g.VS)	Ref.
Rice straw	32–47	19–27	5–26	80	152–263	[25–27]
Wheat straw	35–45	20–30	10–15	50–60	250.5	[28–30]
Corn stover	~35	~20	~12	50–64	260.5	[31,32]
Soya bean straw	40	22	13	20–40	290.8	[33,34]
Switch grass	39	20	21	80	256.6 ± 8	[35,36]
Barley straw	37	35	16	54–80	-	[37,38]
Water hyacinth	25	33	10	20	251.3	[8,11,39]
Sugarcane bagasse	25–47	19–33	14–23	60	247.60	[40–42]
Poplar	45	21	24	103	81.1	[43,44]
Green beans	17	16	8	25–30	-	[45,46]
Pine	54	12	24	80	348	[47,48]
Soft wood stems	40	30	25–35	80–100	125	[49,50]
Sunflower	34–42	19–33	12–30	73	210–286.1	[51–53]
Tomato plant	39	29	12	39	128–307	[54,55]

加强 AD 工艺涉及到高效底物降解的设置, 以平衡关键参数为目标, 包括 pH 值、温度、养分 (C-N-P) 组成、底物总固体和挥发性固体、水力停留时间、原料装载率、有机物装载率以及 NH<sub>3</sub> 和糠醛等抑制剂的管理<sup>[56]</sup>。营养成分对最终的生物甲烷化潜力起着至关重要的作用<sup>[57]</sup>。例如, 合适的 LCB 底物的最佳 C/N 比值应在 20–30 之间。高 C/N 比会影响总氨态氮 (NH<sub>3</sub>-N) 和脂肪酸的产生, 也会对水解和甲烷化过程产生不利影响, 从而降低沼气产量和速率<sup>[58]</sup>。相反, 低 C/N 比与氨氮过多和 pH 值升高有关, 会导致反应器中营养成分失衡, 限制甲烷生成<sup>[59]</sup>。生物降解过程也与 pH 值有关, 而 pH 值的波动会影响微生物对底物的作用。例如, 甲烷菌的最佳 pH 值在 6.5 到 7.5 之间, 但酸性菌可适应的 pH 值范围很广, 在 3 到 12 之间<sup>[60]</sup>。众所周知, 酸性 pH 会形成挥发性脂肪酸, 导致更深的 pH 值下降并抑制生物甲烷化。

同样, 通过为微生物的繁殖和作用提供有利环境, 消化器中的工作温度对生物甲烷化的效率起着核心作用<sup>[6]</sup>。不同的微生物可以适应不同的温度范围, 因此, 温度范围可以是嗜冷 (15–25 °C)、

嗜中温 (35–40 °C) 或嗜热 (55–60 °C)。大多数性能最佳的设备都在嗜中温和嗜热温之间运行, 其中嗜中温最受欢迎, 因为达到必要温度所需的能量较低, 并且易于实现热稳定性<sup>[61,62]</sup>。不过, 为了实现高能量周转, 尽管其能源需求较高, 但高温温度可能是首选, 这可以换取快速、更高的沼气产量和低病原体浆液<sup>[57]</sup>。

### 3. 木质纤维素生物质预处理的作用

众所周知, LCB 具有难降解性, 这是一种通过其结晶纤维素结构、木质化程度、结构异质性和复杂的细胞壁组成来抵抗化学和生物降解的过程<sup>[9]</sup>。这种复杂性限制了生物质潜能转化和能量释放的实现。因此, 预处理在克服限制低浓生物质彻底生物降解以提高生物能源生产的挑战方面发挥着重要作用<sup>[63]</sup>。预处理过程会破坏难降解结构, 导致木质素键断裂, 使半纤维素降解, 并降低纤维素的结晶度和聚合度<sup>[64]</sup>。为了提高纤维素的反应活性, 增加可发酵糖的产量, 人们开发了许多预处理策略<sup>[65]</sup>。总之, 预处理策略旨在: 生产高度易消化的固体, 以提高酶水解过程中的糖产量; 限制糖类 (如戊糖和其他衍生形式的半纤维素) 的降解; 最大限度地减少抑制剂的形成; 以及最大限度地回收木质素, 以便将其转化为其他有价值的副产品<sup>[66,67]</sup>。预处理还力求降低反应器的运行成本, 通过降低反应器的尺寸, 以提高效率并最大限度地减少热量和电力需求<sup>[66]</sup>。

### 4. 木质纤维素生物质的化学预处理

采用酸、碱和有机溶剂对低聚木糖进行化学预处理, 可以降解结构更为复杂的基质。这种技术被认为是提高碳水化合物生物利用率的最有前途的方法之一, 因为其还能通过降低聚合度和纤维素结晶度来去除木质素<sup>[68]</sup>。化学预处理的高效性和经济性使其在提高复杂有机生物质的生物降解方面具有吸引力<sup>[69]</sup>。尽管有时化学预处理的成本被认为过高, 但Jönsson等<sup>[70]</sup>证实, 催化剂的成本取决于预处理的用量和购买价格, 例如石灰比氢氧化钠便宜, 同时还取决于回收和再利用的成本。

下文将讨论主要的化学预处理技术及其对各种低浓溴苯复杂成分的增值作用。

#### 4.1. 酸性预处理

这涉及应用稀酸或浓酸通过半纤维素的水解过程来改善纤维素碳水化合物部分的降解。用特定的酸进行 LCB 预处理可以改善酶水解, 在其刚性基质的辅助崩解后增强可发酵糖的释放<sup>[63,65]</sup>。 $H_2SO_4$  和  $HCl$  等稀酸已成功用于处理 LCB, 如柳枝稷<sup>[71]</sup>、杨树<sup>[72]</sup>和玉米秸秆<sup>[73]</sup>。 $H_2SO_4$  等稀酸对生物质的作用导致半纤维素水解为木糖和其他糖, 进一步将木糖分解为糠醛。稀酸对生物质的作用涉及以溶解的糖和葡萄糖的形式有效去除和回收半纤维素, 以最终实现半纤维素水解<sup>[74]</sup>。这提高了残留固体中纤维素的消化率。虽然  $H_2SO_4$  是生物质预处理中最广泛使用的酸, 但其他研究也使用了硝酸、磷酸和盐酸<sup>[75]</sup>。该方法在使用低浓度酸的同时, 还采用了热作用干预, 如采用 130 到 200 °C 温度区间运行的高压釜<sup>[76]</sup>。高温在稀酸预处理中有助于促进纤维素水解, 最佳的酸浓度范围为 0.2%–2.5% v/v, 因为高浓度的酸会产生毒性、腐蚀性和危险性, 造成高昂的维护成本, 并可能在反应器中产生抑制条件<sup>[65]</sup>。此外, 使用浓酸需要采取后处理回收策略, 这会进一步影响工艺的经济可行性。

#### 4.2. 碱性预处理

碱预处理是指在生物质中加入碱, 从而增加内表面膨胀, 降低纤维素的聚合度和结晶度<sup>[64,77]</sup>。碱作用进一步导致木质素和其他聚合物之间的联系被破坏, 同时确保木质素分解并释放可生物降解的生物质含量<sup>[78]</sup>。该技术效率很高, 尤其是在木质素脱除过程中。生物质中木质素含量的增加则会

降低该方法的效果<sup>[79]</sup>，因此，碱预处理对低木质素含量的生物质效果更好，这种技术的预处理效果取决于生物质中的木质素含量<sup>[80]</sup>。

为了使碱对生物质的作用达到最佳效果，准确的碱负载、剂量和反应温度是需要考虑和观察的关键参数<sup>[65]</sup>。根据 Hernández-Beltrán 等的研究<sup>[81]</sup>，在低温和常压下使用低浓度的碱才能达到碱预处理的性能，以防止产生呋喃和羟甲基呋喃（hydroxymethylfurfurals, HMF）等有毒化合物。高浓度碱与多糖的降解和分解有关<sup>[65]</sup>，预处理中碱的选择是基于试剂成本、性能和操作能力判断<sup>[82]</sup>。在各种碱溶液中，NaOH、KOH、CaO 和 CaOH 因其优缺点在预处理试验中得到了广泛应用<sup>[83]</sup>。

采用NaOH和KOH进行碱处理能更有效地提高生物质的生物降解性，其中NaOH已被广泛用于纸浆和造纸工业<sup>[77]</sup>。碱预处理可以实现木质素-碳水化合物键的皂化和断裂的作用<sup>[64]</sup>。事实证明，NaOH预处理可有效提高厌氧消化的消化率和甲烷产量。对AD消解的稻草进行NaOH处理后，可以使稻草的化学需氧量（chemical oxygen demand, COD）从2311 mg/L提高到10,488 mg/L，纤维素的结晶度指数也提高<sup>[18]</sup>。然而，NaOH的使用面临着钠在处理过程中作为污水排放的挑战，使其基质难以回收，限制了其商业应用<sup>[77]</sup>。

NaOH作为预处理剂的应用源于其在温和条件下催化并有效降解木质素-碳水化合物中木质素和半纤维素之间的键的能力<sup>[65]</sup>。这种作用涉及木质纤维素结构中的醚键和酯键裂解，以及木质素分子中的酯键和碳碳键的进一步裂解。在一项确定预处理大芦苇过程中NaOH最佳加载率的研究中，Jiang等<sup>[84]</sup>在0.5%–2% w/v浓度之间监测了甲烷产量，他们发现在使用2% w/v NaOH进行预处理后，NaOH的添加导致甲烷产量从217 mL/g VS显著增加到355 mL/g VS。同样，Kang等<sup>[85]</sup>在对2%、4%、6%和8% w/v NaOH进行测试后发现，2% w/v NaOH处理后的生物甲烷化效果最佳；在Pavlostathis和Gossett<sup>[86]</sup>的另一项研究，他们对小麦秸秆进行碱预处理后，沼气生产实验的甲烷产量达到了100%。在其他研究中，Fox等<sup>[87]</sup>和He等<sup>[88]</sup>证实，用4%–10%的NaOH预处理水稻秸秆可使沼气产量提高58%，而4%的NaOH与热预处理的联合作用可使产量提高至112%。

在一项测试LCB与石灰（CaO）或Ca(OH)<sub>2</sub>效果的研究中，Zheng等<sup>[18]</sup>发现稻草的沼气产量显著提高，他们在25 °C的条件下使用9.8%的Ca(OH)<sub>2</sub>（g/g TS）处理了稻草6天后观察到稻草的木质素、纤维素和半纤维素具有最高的甲烷产量为225 mL/g VS，比对照实验高了74%。对甜菜、甜菜叶、玉米、青贮和秸秆等各种木质纤维素材料进行CaO预处理，观察到秸秆、玉米以及甜菜和甜菜叶混合物的甲烷产量提高了，但其他原料，例如青贮<sup>[89]</sup>的甲烷产量降低了。

KOH 预处理效果的比较研究发现，它与 NaOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 的预处理的效果非常接近。例如，一项涉及用 NaOH、KOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 预处理 OFMSW 的比较研究表明，KOH 预处理比 NaOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 产生的沼气多了 13%<sup>[90]</sup>。该研究建议未来需要进一步探究使用 KOH 进行生物质预处理，即使 KOH 的性能与其他碱一样，该领域的研究仍然是不充分的<sup>[91]</sup>。

### 4.3. 有机溶剂法

有机溶剂预处理是一种利用有机溶剂或其水溶液从木质纤维素原料中提取木质素的方法<sup>[92]</sup>。该工艺中使用一些有机溶剂包括沸点较低的溶剂，如乙醇和甲醇，以及沸点较高的溶剂，如甲酸、乙酸、苯酚、甘油和丙酮<sup>[93]</sup>。在传统制浆、牛皮纸和亚硫酸盐工艺面临空气和水的挑战后，这种技术得到了广泛应用<sup>[94]</sup>。有机溶剂工艺包括将 LCB 加入有机溶剂和水的组合中，固液比在 1:4 到 1:10 w/w 之间，溶剂浓度为 35%–70% w/w<sup>[93]</sup>，可以选择通过引入催化剂来加快反应速度<sup>[95]</sup>。即使不使用催化剂，在 100–250 °C 的温度范围内，也可以使用不同的有机溶剂或水性溶剂进行有机溶剂预处理

[92]。与其它预处理技术相比，有机溶剂预处理可高效地从低浓缩木质素中生成乙醇、木质素和其它生物质[63,95]。采用有机溶剂法还有其他好处，包括易于通过蒸馏和循环预处理回收有机溶剂[96]，分离作为固体材料的木质素和作为糖浆的碳水化合物[97]，它们都是可能的化学原料。

有机溶剂法被认为是 LCB 生物精炼中更可行的方法，其重点是利用所有的生物质成分[96]。然而，该技术也存在一些缺点，包括回收过程中能源消耗带来的高成本[95]，有机溶剂挥发后所需的极端条件[98]，以及在水洗之前需要在有机溶剂中清洗预处理过的固体，以避免溶解木质素的再次沉淀[99]，这导致了繁琐的清洗安排。在有机溶剂中清洗固体后，预处理过的固体会进行酶糖化和发酵，以生产生物乙醇等高附加值生化产品[66]，采用蒸馏工艺从废液中回收溶剂[92]。为控制工艺成本，所用有机溶剂应该回收利用[96]。该工艺的最终产品包括干木质素、含水半纤维素和相对纯净的纤维素部分[92]，图 2 展示了有机溶剂工艺的概要。

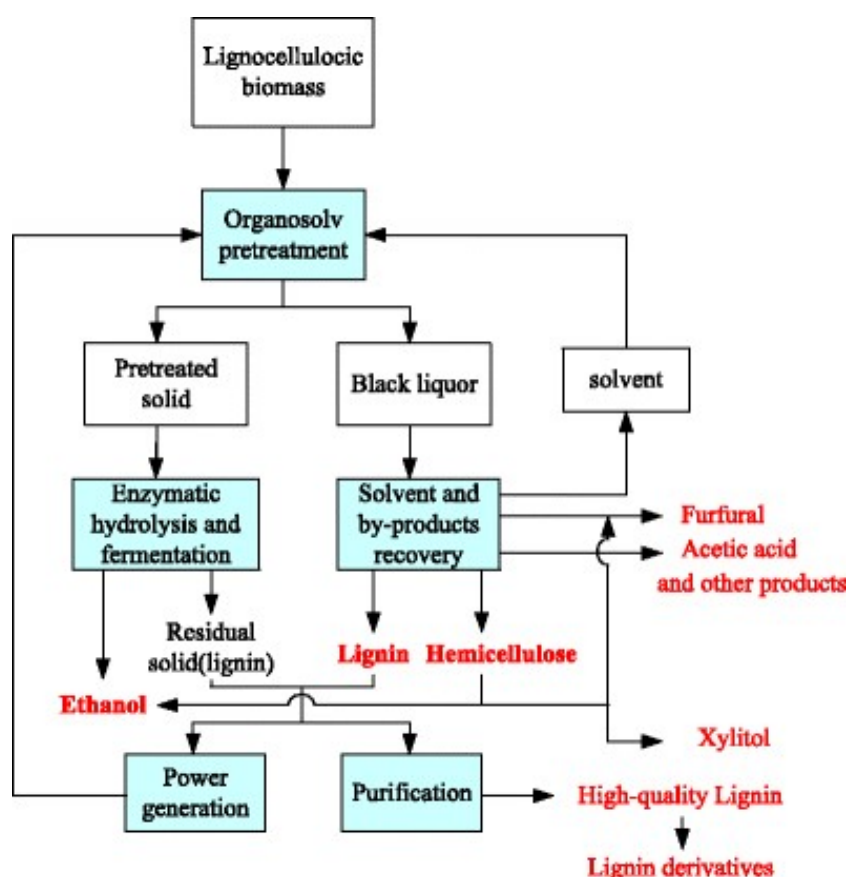


图 2. LCB 的有机溶剂预处理步骤示意图[92]。  
Figure 2. Schematic organosolv pretreatment steps for LCB[92].

Mardawati 等[100]研究了有机溶剂预处理对空油棕果串生物乙醇原料脱木质素的影响。该研究使用乙醇作为有机溶剂，结果表明生物质的木质纤维素基质受到显著破坏，并且预处理材料的水解性显著增加。研究进一步发现在 65% v/v 的乙醇处理下，木质素最大降解率为 27.68%，反应时间为 65 min。Viola 等[101]的另一项研究了使用 2-甲基四氢呋喃和正丁醇对麦秆和桉树残留物进行有机溶剂预处理的优化。研究表明，在相同的工艺条件范围内，丁醇生物质分馏比 2M-THF 具有显著优势，游离葡萄糖的回收率达到丁醇理论值的 98%，而 2M-THF 为 67%。表 2 总结了各种原料的有机溶剂预处理工艺。

表 2. 有机溶胶预处理对不同原料的性能。  
Table 2. Performance of organosolv pretreatment on different feedstock materials.

Raw material	Solvent	Catalyst	Pretreatment condition		Pretreatment impact/results	Ref.
			Temp (°C)	Duration (min)		
Oat husk	Aqueous ethanol	Oxalic acid	210	90	10.27% protein increase	[102]
Rice straw	75% aqueous ethanol	1% M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180	30	46.2% glucose yield	[103]
Rice straw	Aqueous ethanol	Formic & acetic acids	60–100	10–50	73.17% delignification, 46.62% hemicellulose solubilized, & 74.09% cellulose release	[104]
Sugarcane bagasse	50% acetone	0.17 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125	120	98.1% delignification & 74.5% cellulose digestibility	[105]
Wheat straw	50% acetone	None	205	60	79% delignification, 82% hemicellulose hydrolysis, 93% cellulose recovery & 71% glucose yield	[106]
Corn stover	30% ethanol	1% Hydrogen peroxide	150	2880	69.7% glucose conversion	[107]
Barley straw	Acetone	0.1–0.35 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140–180	40	75.4% glucose conversion & 66.7% xylose recovery	[108]

#### 4.4. 臭氧分解

臭氧分解作为一种预处理方法，涉及到臭氧与 LCB 中的木质素发生反应，即脱木质素，从而使酶水解释放出的糖分用于能源生产<sup>[109,110]</sup>。根据 Kassim 等的研究<sup>[111]</sup>，该工艺对 LCB 中的半纤维素和纤维素成分影响极小。臭氧会攻击木质素中的双键和电供体中心，从而释放出分子量较低的可溶性化合物，如甲酸和乙酸等有机酸，从而改变材料的 pH 值，使其更偏酸性<sup>[112]</sup>。根据 de Cassia Pereira 等的研究<sup>[113]</sup>，这样可以增加酶对多糖的接触和糖的释放，从而提高酶水解产量。

Onu 和 Mbohwa<sup>[114]</sup>认为，由于存在 C=C 键，臭氧在水中的溶解度及其在共轭双键化合物周围的不稳定性使其能够有效氧化 LCB 中的木质素。此外，Traviani 等<sup>[109]</sup>认为，由于抑制性化合物的形成较少、可生成弱羧酸、对糖聚合物的影响最小、可选择性降解木质素、可在环境压力和温度下操作并随后生成臭氧，因此该工艺前景广阔。在此过程中会产生醋酸、甲酸和草酸等抑制剂<sup>[115]</sup>，水洗可有效去除这些抑制剂。Mulakhudair 等在<sup>[116]</sup>上进一步强调，该工艺产生的溶液中没有降解副产物，这些副产物会干扰下游加工，如酶水解，尤其是假单胞菌的水解和酵母菌的发酵。不过，由于需要大量的臭氧<sup>[117]</sup>，因此较高工艺成本是这种方法的缺点。

Patil 等<sup>[118]</sup>进行了一项关于臭氧分解与热预处理相结合对稻草水解能源生产的影响的研究。作者通过计算能量平衡估算了潜在的扩大规模的可行性，并使用这种 LCB 预处理方法获得了 0.5763 kWh/kg 稻草的净正增益。图 3 显示了将去离子水中的水稻秸秆送入 O<sub>2</sub> 分解炉，然后在生物甲烷化室中进行热处理以产生甲烷的过程。

在其他研究中，当使用臭氧分解作为预处理方法时，甘蔗渣的可发酵碳水化合物释放量增加<sup>[112]</sup>。在这项研究中，在最佳实验条件下，生蔗渣的葡萄糖和木糖产量分别从 6.64%和 2.05%提高到 41.79%和 52.44%。Onu 和 Mbohwa<sup>[114]</sup>进一步指出，臭氧分解在纸浆和造纸业中得到了有效应用。

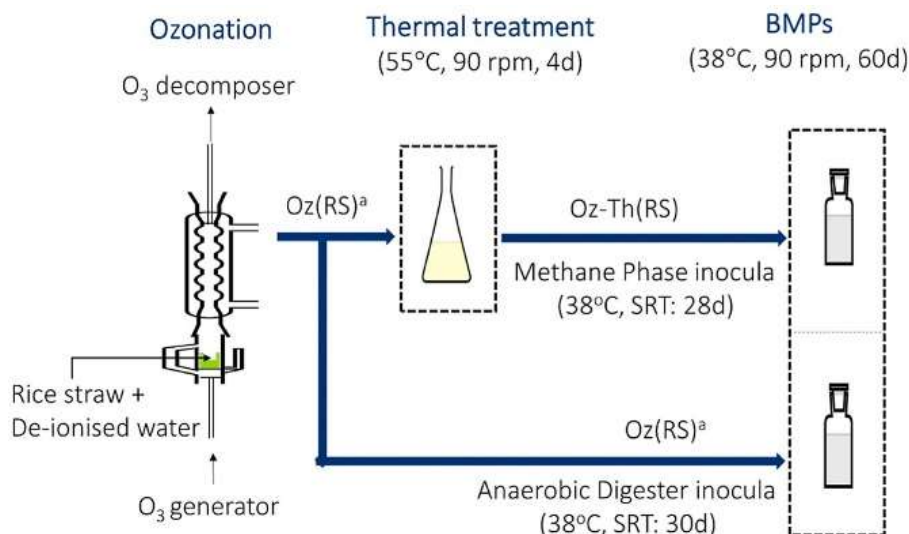


图 3. 用于能源生产的臭氧分解和热预处理<sup>[118]</sup>。  
 Figure 3. Ozonolysis and thermal pretreatment for energy production<sup>[118]</sup>.

### 4.5. 离子液体

用于 LCB 预处理的离子液体是含有成对离子的溶剂，由于其高热稳定性和可忽略的蒸气压而表现出环境兼容性，在使用过程中可以抑制有毒或爆炸性气体的释放<sup>[119]</sup>。离子液体已应用于 LCB 的预处理，通过生物质的溶解、生物质的分馏以及预处理生物质的酶糖化<sup>[120]</sup>以用于生物燃料生产。根据 Moyer 等的研究<sup>[121]</sup>，离子液体往往能活化 LCB，减少生物质的再粘性，对生物质结构成分的影响降至最低，从而实现后续的酶促能量转化。图 4 展示了利用离子液体预处理 LCB 以生产能源的情况。举例来说，收获的 LCB 经过粉碎和过滤过程，产生粉碎的生物质，再用离子液体处理，使生物质木质化，溶解纤维素成分，生产生物燃料、生物化学品和生物聚合物。

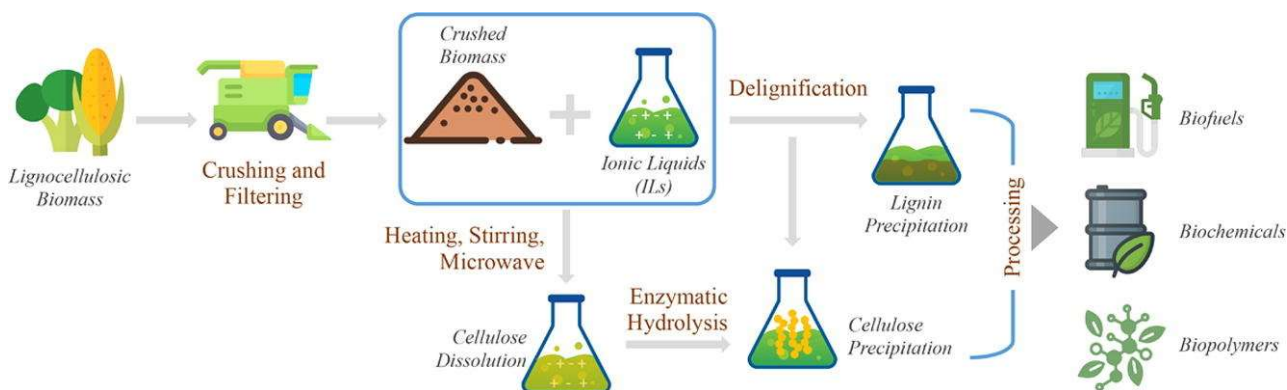


图 4. 利用离子液体预处理木质纤维素生物质以生产能源<sup>[122]</sup>。  
 Figure 4. Pretreatment of LCB using ionic fluids for energy production<sup>[122]</sup>.

离子液体之所以具有优势，主要是因为它们能够显著降低纤维素结晶度和半纤维素中乙酰基的裂解，从而改变生物质的整体特性<sup>[121]</sup>。这就增加了水解酶进行能量转换的机会。预处理后易于使用、回收和再利用也是这种 LCB 预处理方法的优势<sup>[123]</sup>。

事实证明，用于 LCB 预处理的离子液体成本高昂，阻碍了这种方法的探索<sup>[124]</sup>。不过，Socha 等<sup>[125]</sup>举例说明了一种用于生物炼油厂的闭环工艺，该工艺可降低与使用离子液体预处理 LCB 相关的高昂成本。如图 5 所示，作者认为 LCB 初始预处理产生的木质素和半纤维素衍生化合物可重新合成离



子液体。从图中可以看出, LCB 原料经过离子液体预处理后, 开始酶促糖化, 促进燃料和化学品的发酵。该过程需要解聚木质素和半纤维素并将其转化为离子液体, 通过该过程循环使用。

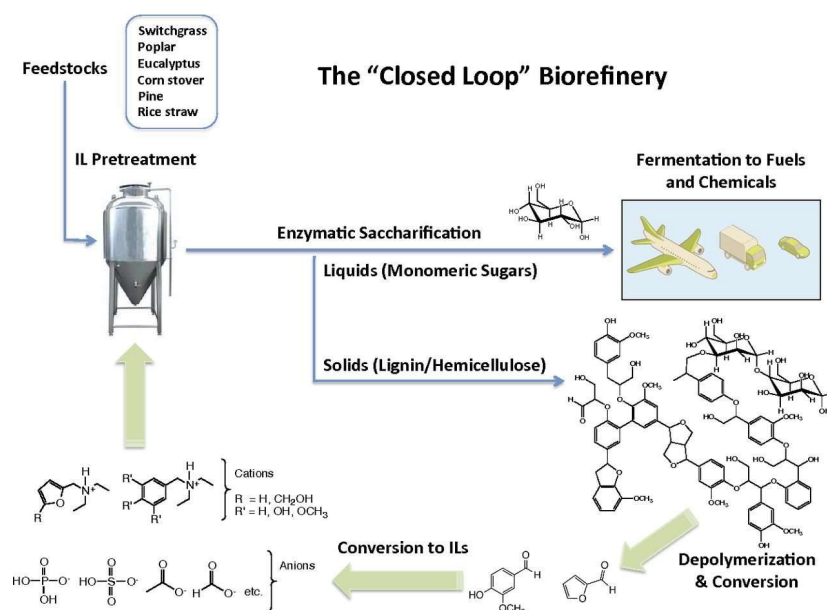


图 5. 使用从 LCB 中提取的离子液体的闭环生物精炼厂<sup>[125]</sup>。  
Figure 5. Closed-loop bio-refinery using Ionic fluids derived from LCB<sup>[125]</sup>.

Brandt 等<sup>[126]</sup>对松树 (*Pinus sylvestris*)、柳树 (*Salix viminalis*) 和磨碎的 LCB (*Miscanthus giganteus*) 进行了预处理。作者发现, 在离子液体预处理和酶水解的联合作用下, 原始生物质中分别有高达 90%和 25%的葡萄糖和半纤维素被释放出来, 离子液体液中含有大部分木质素和半纤维素。Sriariyanun 等<sup>[127]</sup>在使用耐离子液体纤维素酶进行酶法糖化之前, 用醋酸氯林对稻草进行了预处理。研究证明, 离子液体预处理与耐离子液体纤维素的结合使用有利于提高可用于能源转换的糖产量。

#### 4.6. 深共晶溶剂

LCB 预处理中使用的深共晶溶剂 (Deep eutectic solvents, DESs) 是由氢键供体 (Hydrogen Bond Donors, HBDs) 和氢键受体 (Hydrogen Bond Acceptors, HBA) 结合制备的低成本共晶混合物<sup>[128]</sup>。当它们具有共晶或接近共晶的成分时, 其性质为液态, 由酸碱质子理论的混合摩尔比形成<sup>[129]</sup>。它们具有与离子液体相似的物理和化学性质<sup>[130]</sup>, 可对 LCB 进行预处理, 以实现能源转化。

根据 Scelsi 等的研究<sup>[131]</sup>, DES 本身的离子性质使其能够打破复杂的分子 H 键, 从而稳定了半纤维素-木质素复合物, 随后可以更容易地打破 LCB 中存在的共价键。作者进一步指出, 这样就可以在非温和的条件下重组成分, 而不会产生抑制纤维素解聚以实现能量转换的抑制剂。图 6 展示了使用 DESs 进行能量转换的低浓生物质预处理过程。采用 DES 可切断半纤维素与木质素之间的共价键, 从而释放出富含纤维素的底物供酶糖化, 进一步释放出乙醇、丁醇、S-HMF 和乙酰丙酸等生物燃料产品。

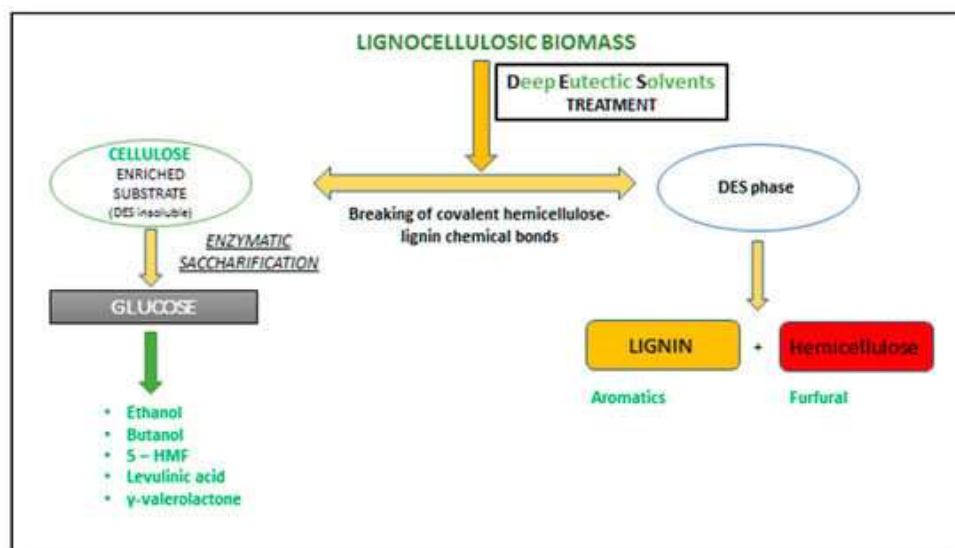


图 6. 使用 DESs 预处理 LCB 以实现能源转化<sup>[131]</sup>。

Figure 6. Pretreatment of LCB with DESs for energy conversion<sup>[131]</sup>.

根据 Mbous 等<sup>[132]</sup>和 Bajpai<sup>[133]</sup>的研究, DESs 被认为是离子液体的绿色替代品, 易于合成, 成本较低, 是一种预处理 LCB 以实现能源价值化的方法。DESs 还可以有效地回收和再利用<sup>[134]</sup>, 并且仍然具有高效的脱木素能力。作者指出电渗析、冷冻干燥、膜分离和旋转蒸发等方法可用于 DESs 回收, 这使得该方法能以相对较低的成本有效地用于大规模工业能源生产。此外, DESs 中的分子内氢键还能增强 LCB 中氢键的断裂, 从而促进生物物质的高溶解度和有利的能量转化率<sup>[135]</sup>。相反的是, Wang 和 Lee<sup>[136]</sup>认为 DESs 的高粘性阻碍了反应过程中的热量和质量传递, 从而降低了后续能量转化的预处理性能。另外, 有学者认为 DESs 的存在会抑制特定的酶, 从而导致整个生物催化反应的改变<sup>[137]</sup>。

Kumar 等<sup>[138]</sup>利用 DESs 在酶水解之前对稻壳进行了预处理。他们合成了一种 DES, 并对稻壳进行了“传导加热预处理”和“微波加热预处理”。然后, 他们通过过滤分离生物质和 DES, 再对未加工稻壳和预处理稻壳进行酶水解比较。研究发现, 与未加工的稻壳相比, 经过预处理的稻壳可获得多达 100 倍的葡萄糖。Fang 等<sup>[139]</sup>探讨了如何在使用 DESs 进行预处理之前降低木质纤维素枣椰树残渣的再粘性, 以实现能源转化。该研究采用了水热预处理与 DES 预处理相结合的方法。作者发现枣椰渣的酶消化率提高了 1.7 倍, 同时木聚糖和木质素的去除率分别提高了 25% 和 22%, 而不是纤维素结晶度的改变。

## 5. 讨论

LCB 的晶体结构是其阻碍化学和生物降解过程的主要原因。优化 LCB 生物降解并释放其能源潜力需要去除木质素, 从而减少聚合和纤维素结晶。采用化学预处理可以实现以上目的, 从而提高生物降解和生物甲烷化效率。化学预处理方法(例如使用稀酸)在 LCB 预处理中有望取得良好的效果; 同时, 它的作用可以通过热作用来增强, 以提高效率。此外, 酸预处理需要以最佳浓度应用才能获得最佳性能。高酸浓度通常具有系统毒性、腐蚀和产生适得其反的抑制条件的特征。同样, 确定碱预处理的适当剂量和浓度对提高生物甲烷化的过程效率具有影响, 因为高浓度会导致多糖的降解和分解。碱预处理还取决于温度和大气压力, 因为低温和大气压力可以阻止有毒物质的形成并提高生物甲烷化效率。确定适当的化学预处理方法需要了解生物质木质素含量。例如, 碱预处理适用

于低木质素生物质，但对于高木质素生物质效果较差。因此，应根据生物质表征和性质测定来确定有效的 LCB 预处理方法。

为了克服传统的酸碱预处理方法所带来的挑战，有机溶剂法可以高效地从低氯苯中生成乙醇、木质素和其他生化物质。此外，该方法还具有易于通过蒸馏和循环预处理回收使用过的有机溶剂的优点。该方法在充分利用生物质成分方面更具吸引力。该方法的缺点是能源需求大，溶剂易挥发，解决这一问题是确保其可持续性和成功的关键。

离子液体可有效活化低密度纤维素，降低其再钙化性，同时将对生物质结构成分的影响降至最低。离子液体的使用能够通过乙酰基裂解降低纤维素的结晶性和半纤维素的转化率，从而提高水解酶的性能，实现高效生物降解。[Emim]Cl、[Bmim]Cl 和 [Emim]Ac 等离子液体已被广泛报道用于木质纤维素的预处理，但该技术面临着预处理温度高、处理时间长的缺点。采用离子液体预处理技术相对简单，而且还具有回收和重复使用预处理化学品的额外优势。因此，尽管离子液体的成本过高，但其性能前景广阔。

深共晶溶剂提供了一种替代预处理方法，它与离子液体同样环保，但成本要求合理。考虑到能源投入和生物转化效率，这种方法非常适合工业应用。然而，该技术面临着效率低下的挑战，因为其粘性阻碍了反应过程中的传热和传质。深共晶溶剂预处理的性能不佳还可归因于对特定转化酶的抑制，从而改变生物催化反应。这些使得工艺效率变得复杂，需要采用水热预处理等辅助方法来提高酶消化率。

其他不断发展的方法，如不涉及酶水解的臭氧分解法，已经取得了良好的效果，并提高了如葡萄糖和木糖的产量等优异的性能和效率。然而，由于需要大量臭氧，这项技术的成本过高。

## 6. 结论

可持续AD和LCB生物甲烷化的概念可以通过开发高效、环保的生物质预处理技术来实现。对不同预处理工艺的评估表明，理想的工艺必须克服LCB的顽固性质，提高纤维素结晶度，并确保糖以及其他工业相关生物产品的最大回收率。在本文中，我们回顾了基于化学方法的选择性预处理方法的最新进展。LCB化学预处理的有效性取决于生物质的特性、预处理最佳操作条件、化学剂量和浓度、预防和管理抑制剂以及设置和维护的投资成本。尽管每种方法都有明显的缺点，但仍可以通过物理、热和物化方法等补充技术来实现所需的性能。优化LCB在生物能源转换中的性能是释放绿色能源潜力以获得可持续效益的关键。

## 资金

本研究未得到任何机构的资助。

## 利益冲突

作者声明，没有已知的可能影响本文的相互竞争的经济利益或个人关系。

## 参考文献

1. Surendra KC, Khanal SK, Shrestha P, Lamsal B. Current status of renewable energy in Nepal: Opportunities and challenges. *Renew Sustain Energy Reviews* 2011; 15(8): 4107–4117. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.022
2. Blasi A, Verardi A, Lopresto CG, et al. Lignocellulosic agricultural waste valorization to obtain valuable products: An overview. *Recycling* 2023; 8(4): 61. doi: 10.3390/recycling8040061

3. Kamperidou V, Terzopoulou P. Anaerobic digestion of lignocellulosic waste materials. *Sustainability* 2021; 13(22): 12810. doi: 10.3390/su132212810
4. Karki R, Chuenchart W, Surendra KC, et al. Anaerobic co-digestion: Current status and perspectives. *Bioresource Technology* 2021; 330: 125001. doi: 10.1016/j.biortech.2021.125001
5. Kusch-Brandt S, Heaven S, Banks CJ. Unlocking the full potential: New frontiers in anaerobic digestion (AD) processes. *Processes* 2023; 11(6): 1669. doi: 10.3390/pr11061669
6. Harirchi S, Wainaina S, Sar T, et al. Microbiological insights into anaerobic digestion for biogas, hydrogen or volatile fatty acids (VFAs): A review. *Bioengineered* 2022; 13(3): 6521–6557. doi: 10.1080/21655979.2022.2035986
7. Paul S, Dutta A. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *Resources, Conservation and Recycling* 2018; 130: 164–174.
8. Omondi EA, Ndiba PK, Njuru PG. Characterization of water hyacinth (*E. crassipes*) from Lake Victoria and ruminal slaughterhouse waste as co-substrates in biogas production. *SN Applied Sciences* 2019; 1: 848. doi: 10.1007/s42452-019-0871-z
9. Zoghlami A, Paës G. Lignocellulosic biomass: Understanding recalcitrance and predicting hydrolysis. *Frontiers in Chemistry* 2019; 7. doi: 10.3389/fchem.2019.00874
10. Zhang W, Diao C, Wang L. Degradation of lignin in different lignocellulosic biomass by steam explosion combined with microbial consortium treatment. *Biotechnol Biofuels* 2023; 16: 55. doi: 10.1186/s13068-023-02306-2
11. Su W, Sun Q, Xia M, et al. The resource utilization of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* [Mart.] solms) and its challenges. *Resources* 2018; 7(3): 46. doi: 10.3390/resources7030046
12. Whitmore AP, Groot JJR. The decomposition of sugar beet residues: Mineralization versus immobilization in contrasting soil types. *Plant and Soil* 1997; 192: 237–247. doi: 10.1023/A: 1004288828793
13. Hagos A, Jembere K, Feyisa T. Effects of soil and water conservation measures and soil depths on selected soil physico-chemical properties at asera watershed, Northern Ethiopia. *Journal of Agricultural Science and Food Research* 2023; 14(2): 144. doi: 10.35248/2593-9173.23.14.144
14. Osunde MO, Olayinka A, Fashina CD, Torimiro N. Effect of carbon-nitrogen ratios of lignocellulosic substrates on the yield of mushroom (*pleurotus pulmonarius*). *Open Access Library Journal* 2019; 6(10): 1–8. doi: 10.4236/oalib.1105777
15. Matsakas L, Bonturi N, Miranda EA, et al. High concentrations of dried sorghum stalks as a biomass feedstock for single cell oil production by *Rhodospiridium toruloides*. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2015; 8: 6. doi: 10.1186/s13068-014-0190-y
16. Carlini M, Castellucci S, Mennuni A. Water hyacinth biomass: Chemical and thermal pre-treatment for energetic utilization in anaerobic digestion process. *Energy Procedia* 2018; 148: 431–438. doi: 10.1016/j.egypro.2018.08.106
17. Zhou S, Zhang Y, Dong Y. Pretreatment for biogas production by anaerobic fermentation of mixed corn stover and cow dung. *Energy* 2012; 46(1): 644–648. doi:10.1016/j.energy.2012.07.017
18. Zheng Y, Zhao Jia, Xu F, Li Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science* 2014; 42: 35–53. doi: 10.1016/j.peccs.2014.01.001
19. Deepanraj B, Sivasubramanian V, Jayaraj S. Enhancement of biogas production by pretreatment: A review. In: Proceedings of the IVth International Conference on Advances in Energy Research. December 2013; Mumbai, India.
20. Den W, Sharma VK, Lee M, et al. Lignocellulosic biomass transformations via greener oxidative pretreatment processes: Access to energy and value-added chemicals. *Frontiers in Chemistry* 2018; 6: 141. doi: 10.3389/fchem.2018.001
21. Koupaie EH, Dahadha S, Bazyar Lakeh AA, et al. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production—A review. *Journal of Environmental Management* 2019; 233: 774–784. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.106
22. Eswari AP, Ravi YK, Kavitha S, Banu JR. Recent insight into anaerobic digestion of lignocellulosic biomass for cost effective bioenergy generation. *e-Prime—Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy* 2023; 3: 100199. doi: 10.1016/j.prime.2023.100119
23. Pandit S, Savla N, Sonawane JM, et al. Agricultural waste and wastewater as feedstock for bioelectricity generation using microbial fuel cells: Recent advances. *Fermentation* 2021; 7(3): 169. doi: 10.3390/fermentation7030169
24. Devi A, Bajar S, Kour H, et al. Lignocellulosic biomass valorization for bioethanol production: A circular bioeconomy approach. *BioEnergy Research* 2022; 15: 1820–1841. doi: 10.1007/s12155-022-10401-9
25. Sari FP, Budiyo B. Enhanced biogas production from rice straw with various pretreatment: A review. *Waste Technology* 2014; 2(1): 17–25. doi: 10.14710/2.1.17-25

26. Lo CC, Chang YW, Chen YL, et al. Lignin recovery from rice straw biorefinery solid waste by soda process with ethylene glycol as co-solvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2021; 126: 50–57. doi: 10.1016/j.jtice.2021.07.030
27. Gou G, Wei W, Jiang M, et al. *Environmentally Friendly Method for the Separation of Cellulose from Steam-Exploded Rice Straw and Its High-Value Applications*. InTech; 2018. doi: 10.5772/intechopen.79014
28. Tufail T, Saeed F, Afzaal M, et al. Wheat straw: A natural remedy against different maladies. *Food Science & Nutr* 2021; 9(4): 2335–2344. doi: 10.1002/fsn3.2030
29. Chen HZ, Liu ZH. Multilevel composition fractionation process for high-value utilization of wheat straw cellulose. *Biotechnology for Biofuels* 2014; 7: 137. doi: 10.1186/s13068-014-0137-3
30. Silanikove N, Brosh A. Lignocellulose degradation and subsequent metabolism of lignin fermentation products by the desert black Bedouin goat fed on wheat straw as a single-component diet. *British Journal of Nutrition* 1989; 62(2): 509–520. doi: 10.1079/bjn19890049
31. García-Negrón V, Toht MJ. Corn stover pretreatment with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution from absorption of recovered CO<sub>2</sub>. *Fermentation* 2022; 8(11): 600. doi: 10.3390/fermentation8110600
32. Woźniak M, Ratajczak I, Wojcieszak D, et al. Chemical and structural characterization of maize stover fractions in aspect of its possible applications. *Materials (Basel, Switzerland)* 2021; 14(6): 1527. doi: 10.3390/ma14061527
33. Kim S. Evaluation of alkali-pretreated soybean straw for lignocellulosic bioethanol production. *International Journal of Polymer Science* 2018; 2018: 5241748. doi: 10.1155/2018/5241748
34. Nishida VS, Woiciechowski AL, Valladares-Diestra KK, et al. Second generation bioethanol production from soybean hulls pretreated with imidazole as a new solvent. *Fermentation* 2023; 9(2): 93. doi: 10.3390/fermentation9020093
35. Doczekalska B, Bartkowiak M, Waliszewska B, et al. Characterization of chemically activated carbons prepared from miscanthus and switchgrass biomass. *Materials* 2020; 13(7): 1654. doi: 10.3390/ma13071654
36. Liu W, Wang K, Hao H, et al. Predicting potential climate change impacts of bioenergy from perennial grasses in 2050. *Resources, Conservation and Recycling* 2023; 190: 106818. doi: 10.1016/j.resconrec.2022.106818
37. Loomis G, Dari B, Rogers CW, Sihi D. Evaluation of residue management practices on barley residue decomposition. *PLoS One* 2020; 15(5): e0232896. doi: 10.1371/journal.pone.0232896
38. Yang C, Li J, Zhang G, et al. Barley straw combined with urea and controlled-release nitrogen fertilizer improves lint yield and nitrogen utilization of field-seeded cotton. *Agronomy* 2022; 12(5): 1208. doi: 10.3390/agronomy12051208
39. Chaiwarit T, Chanabodeechalermrung B, Kantrong N, et al. Fabrication and evaluation of water hyacinth cellulose-composited hydrogel containing quercetin for topical antibacterial applications. *Gels* 2022; 8(12): 767. doi: 10.3390/gels8120767
40. Mahmud MA, Anannya FR. Sugarcane bagasse—A source of cellulosic fiber for diverse applications. *Heliyon* 2021; 7(8): e07771. doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07771
41. Rezende CA, de Lima MA, Maziero P, et al. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2011; 4: 54. doi: 10.1186/1754-6834-4-54
42. Zhou Z, Cheng Y, Zhang W, et al. Characterization of lignins from sugarcane bagasse pretreated with green liquor combined with ethanol and hydrogen peroxide. *BioResources* 2016; 11(2): 3191–3203.
43. Rego Filipe, Soares Dias AP, Casquilho M, et al. Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. *Biomass and Bioenergy* 2019; 122: 375–380. doi: 10.1016/j.biombioe.2019.01.037
44. Biswal AK, Hengge NN, Black IM, et al. Composition and yield of non-cellulosic and cellulosic sugars in soluble and particulate fractions during consolidated bioprocessing of poplar biomass by *Clostridium thermocellum*. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2022; 15: 23. doi: 10.1186/s13068-022-02119-9
45. Stolle-Smits T, Beekhuizen JG, Kok MTC, et al. Changes in cell wall polysaccharides of green bean pods during development. *Plant Physiology* 1999; 121(2): 363–372. doi: 10.1104/pp.121.2.363
46. Elfalleh W, Guo L, He S, et al. Characteristics of cell wall structure of green beans during controlled freezing point storage. *International Journal of Food Properties* 2015; 18(8): 1756–1772. doi: 10.1080/10942912.2014.933437
47. Valentín L, Kluczek-Turpeinen B, Willför S, et al. Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: Potential substrate for bioremediation. *Bioresource Technology* 2010; 101(7): 2203–2209. doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.052
48. Szadkowska D, Auriga R, Lesiak A, et al. Influence of pine and alder woodchips storage method on the chemical composition and sugar yield in liquid biofuel production. *Polymers* 2022; 14(17): 3495. doi: 10.3390/polym14173495
49. Tarasov D, Leitch M, Fatehi P. Lignin–carbohydrate complexes: Properties, applications, analyses, and methods of extraction: A review. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2018; 11: 269. doi: 10.1186/s13068-018-1262-1

50. Lourenço A, Pereira H. *Compositional Variability of Lignin in Biomass*. InTech; 2018. doi: 10.5772/intechopen.71208
51. De’Nobili MD, Bernhardt DC, Basanta MF, Rojas AM. Sunflower (*Helianthus annuus* L.) seed hull waste: composition, antioxidant activity, and filler performance in pectin-based film composites. *Frontiers in Nutrition* 2021; 8: 777214. doi: 10.3389/fnut.2021.777214
52. Zhurka M, Spyridonidis A, Vasiliadou IA, Stamatelatu K. Biogas production from sunflower head and stalk residues: Effect of alkaline pretreatment. *Molecules* 2020; 25(1): 164. doi: 10.3390/molecules25010164
53. Papadopoulou AN, Kyzas GZ, Mitropoulos AC. Lignocellulosic composites from acetylated sunflower stalks. *Applied Sciences* 2019; 9(4): 646. doi: 10.3390/app9040646
54. Covino C, Sorrentino A, Di Pierro P, et al. Lignocellulosic fibres from enzyme-treated tomato plants: characterisation and application in paperboard manufacturing. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020; 161: 787–796. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.077
55. Kehili M, Schmidt LM, Reynolds W, et al. Biorefinery cascade processing for creating added value on tomato industrial by-products from Tunisia. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2016; 9: 261. doi: 10.1186/s13068-016-0676-x
56. Kamperidou V, Terzopoulou P. Anaerobic digestion of lignocellulosic waste materials. *Sustainability* 2021; 13(22): 12810. doi: 10.3390/su132212810
57. Sarker S, Lamb JJ, Hjelme DR, Lien KM. A review of the role of critical parameters in the design and operation of biogas production plants. *Applied Sciences* 2019; 9(9): 1915. doi: 10.3390/app9091915
58. Oduor WW, Wandera SM, Murunga SI, Raude JM. Enhancement of anaerobic digestion by co-digesting food waste and water hyacinth in improving treatment of organic waste and bio-methane recovery. *Heliyon* 2022; 8(9): e10580. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10580
59. Kwietniewska E, Tys J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014; 34: 491–500. doi: 10.1016/j.rser.2014.03.041
60. Liu C, Yuan X, Zeng G, et al. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology* 2008; 99(4): 882–888. doi: 10.1016/j.biortech.2007.01.013
61. Gumisiriza R, Hawumba JF, Okure M, Hensel O. Biomass waste-to-energy valorisation technologies: a review case for banana processing in Uganda. *Biotechnology for Biofuels* 2017; 10: 11. doi: 10.1186/s13068-016-0689-5
62. Steiniger B, Hupfau S, Insam H, Schaum C. Exploring anaerobic digestion from mesophilic to thermophilic temperatures—Operational and microbial aspects. *Fermentation* 2023; 9(9): 798. doi: 10.3390/fermentation9090798
63. Sharma S, Tsai ML, Sharma V, et al. Environment friendly pretreatment approaches for the bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value-added products. *Environments* 2023; 10(1): 6. doi: 10.3390/environments10010006
64. Baruah J, Nath BK, Sharma R, et al. Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research* 2018; 6: 141. doi: 10.3389/fenrg.2018.00141
65. Shukla A, Kumar D, Girdhar M, et al. Strategies of pretreatment of feedstocks for optimized bioethanol production: distinct and integrated approaches. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2023; 16(1): 44. doi: 10.1186/s13068-023-02295-2
66. Maurya DP, Singla A, Negi S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. *3 Biotech* 2015; 5(5):597–609. doi: 10.1007/s13205-015-0279-4
67. Kucharska K, Rybarczyk P, Hołowacz I, et al. Pretreatment of lignocellulosic materials as substrates for fermentation processes. *Molecules* 2018; 23(11): 2937. doi: 10.3390/molecules23112937
68. Jędrzejczyk M, Soszka E, Czapnik M, et al. Physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass. In: *Second and Third Generation of Feedstocks: The Evolution of Biofuels*. Elsevier; 2019. pp. 143–196. doi: 10.1016/B978-0-12-815162-4.00006-9
69. Abraham A, Mathew AK, Park H, et al. Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 2020; 301: 122725. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122725.
70. Jönsson LJ, Aliksson B, Nilvebrant NO. Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2013; 6: 16. doi: 10.1186/1754-6834-6-16
71. Digman MF, Shinnors KJ, Casler MD, et al. Optimizing on-farm pretreatment of perennial grasses for fuel ethanol production. *Bioresour Technol* 2010; 101(14): 5305–5314. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.014
72. Wyman C, Huber G. Biomass and America’s energy future discussed. *Chemistry & Industry* 2009; 283(5): 17.
73. Xu Y, Liu K, Yang Y, et al. Hemicellulose-based hydrogels for advanced applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 2023; 10: 1110004. doi: 10.3389/fbioe.2022.1110004

74. Oriez V, Peydecastaing J, Pontalier PY. Lignocellulosic biomass fractionation by mineral acids and resulting extract purification processes: conditions, yields, and purities. *Molecules (Basel, Switzerland)* 2019; 24(23): 4273. doi: 10.3390/molecules24234273
75. Kumar P, Barrett DM, Delwiche MJ, Stroeve P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009; 48(8): 3719–3729. doi: 10.1021/ie801542g
76. Banoth C, Sunkar B, Tondamanati PR, Bhukya B. Improved physicochemical pretreatment and enzymatic hydrolysis of rice straw for bioethanol production by yeast fermentation. *3 Biotech* 2017; 7(5): 334. doi: 10.1007/s13205-017-0980-6
77. Amin FR, Khalid H, Zhang H, et al. Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *AMB Express* 2017; 7: 72. doi: 10.1186/s13568-017-0375-4
78. Badii M, Asim N, Jahim JM, Sopian K. Comparison of chemical pretreatment methods for cellulosic biomass. *APCBEE Procedia* 2014; 9: 170–174. doi: 10.1016/j.apcbee.2014.01.030
79. Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour Technol* 2002; 83: 1–11. doi: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7
80. Mudhoo A. *Biogas Production: Pretreatment Methods in Anaerobic Digestion*. Scrivener Publishing; 2012.
81. Hernández-Beltrán JU, Hernández-De Lira IO, Cruz-Santos MM, et al. Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: Current state, challenges, and opportunities. *Applied Sciences* 2019; 9(18): 3721. doi: 10.3390/app9183721
82. Zheng B, Yu S, Chen Z, Huo YX. A consolidated review of commercial-scale high-value products from lignocellulosic biomass. *Frontiers in Microbiology* 2022; 13: 933882. doi: 10.3389/fmicb.2022.933882
83. Donkor KO, Gottumukkala LD, Lin R, et al. A perspective on the combination of alkali pre-treatment with bioaugmentation to improve biogas production from lignocellulose biomass. *Bioresour Technol* 2022; 351: 126950. doi: 10.1016/j.biortech.2022.126950
84. Jiang D, Ge X, Zhang T, et al. Effect of alkaline pretreatment on photo-fermentative hydrogen production from giant reed: Comparison of NaOH and Ca(OH)<sub>2</sub>. *Bioresour Technol* 2020; 304. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123001
85. Kang X, Sun Y, Li L, et al. Improving methane production from anaerobic digestion of Pennisetum Hybrid by alkaline pretreatment. *Bioresour Technol* 2018; 255: 205–212. doi: 10.1016/j.biortech.2017.12.001
86. Pavlostathis SG, Gossett JM. A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge. *Biotechnology and Bioengineering* 1986; 28(10): 1519–1530. doi: 10.1002/bit.260281010
87. Fox MH, Noike T, Ohki T. Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste. *Water Science & Technology* 2003; 48(4): 77–84. doi: 10.2166/wst.2003.0226
88. He Y, Pang Y, Liu Y, et al. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. *Energy Fuels* 2008; 22(4): 2775–2781. doi: 10.1021/ef8000967
89. Wang LQ. *Different Pretreatments to Enhance Biogas Production* [Master's thesis]. Halmstad University; 2011.
90. Alqaralleh RM. *Effect of Alkaline Pretreatment on anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste* [Master's thesis]. University of Ottawa; 2012.
91. Yang D, Zheng Y, Zhang R. Alkali pretreatment of rice straw for increasing the biodegradability. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 2009; 095685. doi: 10.13031/2013.26933
92. Zhao X, Cheng K, Liu D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2009; 82(5): 815–827. doi: 10.1007/s00253-009-1883-1
93. Sharma S, Tsai ML, Sharma V, et al. Environment friendly pretreatment approaches for the bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value-added products. *Environments* 2023; 10(1): 6. doi: 10.3390/environments10010006
94. Martin-Sampedro R, Revilla E, Villar JC, Eugenio ME. Enhancement of enzymatic saccharification of Eucalyptus globulus: Steam explosion versus steam treatment. *Bioresour Technol* 2014; 167: 186–191. doi: 10.1016/j.biortech.2014.06.027
95. Vaidya AA, Murton KD, Smith DA, Dedual G. A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2022; 12: 5427–5442. doi: 10.1007/s13399-022-02373-9
96. Thoresen PP, Matsakas L, Rova U, Christakopoulos P. Recent advances in organosolv fractionation: Towards biomass fractionation technology of the future. *Bioresour Technol* 2020; 306: 123189. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123189.
97. Kuznetsov B, Malyar Y, Kuznetsova SA, et al. Isolation, study, and application of organosolv lignins (Review). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2016; 9: 454–482. doi: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-454-482
98. Tan J, Li Y, Tan X, et al. Advances in pretreatment of straw biomass for sugar production. *Frontiers in Chemistry* 2021; 9: 696030. doi: 10.3389/fchem.2021.696030

99. Chin DWK, Lim S, Pang YL, et al. Effects of organic solvents on the organosolv pretreatment of degraded empty fruit bunch for fractionation and lignin removal. *Sustainability* 2021; 13: 6757. doi: 10.3390/su13126757
100. Mardawati E, Badruzaman I, Kasuma CAW, et al. Effect of organosolv pretreatment on delignification for bioethanol feedstock from oil palm empty fruit bunch (OPEFB). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 2018; 209: 012009. doi: 10.1088/1755-1315/209/1/012009
101. Viola E, Zimbardi F, Morgana M, et al. Optimized organosolv pretreatment of biomass residues using 2-methyltetrahydrofuran and n-Butanol. *Processes* 2021; 9(11): 2051. doi: 10.3390/pr9112051
102. Sar T, Arifa VH, Hilmy MR, et al. Organosolv pretreatment of oat husk using oxalic acid as an alternative organic acid and its potential applications in biorefinery. *Biomass Conversion Biorefinery* 2022. doi: 10.1007/s13399-022-02408-1
103. Amiri H, Karimi K, Zilouei H. Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol, and ethanol production. *Bioresource Technology* 2014; 152: 450–456. doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.038
104. Tsegaye B, Balomajumder C, Roy P. Organosolv pretreatments of rice straw followed by microbial hydrolysis for efficient biofuel production. *Renewable Energy* 2020; 148(C): 923–934. doi: 10.1016/j.renene.2019.10.176
105. Li P, Yang C, Jiang Z, et al. Lignocellulose pretreatment by deep eutectic solvents and related technologies: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts* 2023; 8(1): 33–44. doi: 10.1016/j.jobab.2022.11.004
106. Huijgen WJJ, Reith JH, de Uil H. Pretreatment and fractionation of wheat straw by an acetone-based organosolv process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010; 49(20): 10132–10140. doi: 10.1021/ie101247w
107. Park YC, Kim JS, Kim TH. Pretreatment of corn stover using organosolv with hydrogen peroxide for effective enzymatic saccharification. *Energies* 2018; 11(5): 1301. doi: 10.3390/en11051301
108. Salapa I, Topakas E, Sidiras D. Simulation and optimization of barley straw organosolv pretreatment. *Industrial Crops and Products* 2018; 113: 80–88. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.01.018
109. Traviani R, Martín-Juárez J, Lorenzo-Hernando A, Bolado-Rodríguez S. Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology* 2016; 199: 2–12. doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.143
110. Sakthivel R, Harshini GV, Vardhan MS, et al. Biomass energy conversion through pyrolysis: A ray of hope for the current energy crisis. In: *Green Energy Systems*. Academic press; 2023. pp. 37–68. doi: 10.1016/B978-0-323-95108-1.00006-9
111. Kassim MA, Meng TK, Kamaludin R, et al. Bioprocessing of sustainable renewable biomass for bioethanol production. In: *Value-Chain of Biofuels*. Elsevier; 2022. pp. 195–234. doi: 10.1016/B978-0-12-824388-6.00004-X
112. Traviani R, Otero MDM, Coca M, et al. Sugarcane bagasse ozonolysis pretreatment: Effect on enzymatic digestibility and inhibitory compound formation. *Bioresource Technology* 2013; 133: 332–339. doi: 10.1016/j.biortech.2013.01.133
113. de Cassia Pereira J, Traviani R, Marques NP, et al. Saccharification of ozonated sugarcane bagasse using enzymes from *Myceliophthora thermophila* JCP 1-4 for sugars release and ethanol production. *Bioresource Technology* 2016; 204: 122–129. doi: 10.1016/j.biortech.2015.12.064
114. Onu P, Mbohwa C. Methodological approaches in agrowaste preparation and processes. In: *Agricultural Waste Diversity and Sustainability Issues: Sub-Saharan Africa as a Case Study*. Academic Press; 2021. pp. 37–54. doi: 10.1016/B978-0-323-85402-3.00009-7
115. Traviani R, Marangon-Jardim C, Colodette JL, et al. Ozonolysis. *Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies*. Elsevier; 2015. pp. 105–135. doi: 10.1016/B978-0-12-800080-9.00007-4
116. Mulakhudair AR, Hanotu J, Zimmerman W. Exploiting ozonolysis-microbe synergy for biomass processing: Application in lignocellulosic biomass pretreatment. *Biomass and Bioenergy* 2017; 105: 147–154. doi: 10.1016/j.biombioe.2017.06.018
117. Garver MP, Liu S. Development of thermochemical and biochemical technologies for biorefineries. In: *Bioenergy Research: Advances and Applications*. Elsevier; 2014. pp. 457–488. doi: 10.1016/B978-0-444-59561-4.00027-9
118. Patil R, Cimon C, Eskicioglu C, Goud V. Effect of ozonolysis and thermal pre-treatment on rice straw hydrolysis for the enhancement of biomethane production. *Renewable Energy* 2021; 179(C): 467–474. doi: 10.1016/j.renene.2021.07.048
119. Wang F, Li S, Sun Y, et al. Ionic liquids as efficient pretreatment solvents for lignocellulosic biomass. *RSC Advances* 2017; 7(76): 47990–47998. doi: 10.1039/C7RA08110C
120. Hou Q, Ju M, Li W, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquids and ionic liquid-based solvent systems. *Molecules* 2017; 22(3): 490. doi: 10.3390/molecules22030490
121. Moyer P, Kim K, Abdoulmoumine N, et al. Structural changes in lignocellulosic biomass during activation with ionic liquids comprising 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2018; 11: 265. doi: 10.1186/s13068-018-1263-0
122. Usmani Z, Sharma M, Gupta P, et al. Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource Technology* 2020; 304: 123003. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123003



123. Haykir NI, Zahari SMSNS, Harirchi S, et al. Applications of ionic liquids for the biochemical transformation of lignocellulosic biomass into biofuels and biochemicals: A critical review. *Biochemical Engineering Journal* 2023; 193: 108850. doi: 10.1016/j.bej.2023.108850
124. Amini E, Valls C, Roncero MB. Ionic liquid-assisted bioconversion of lignocellulosic biomass for the development of value-added product. *Journal of Cleaner Production* 2021; 326: 129275. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129275
125. Socha AM, Parthasarathi R, Shi J, et al. Efficient biomass pretreatment using ionic liquids derived from lignin and hemicellulose. *Proceedings of National Academy of Sciences* 2014; 111(35): E3587–E3595. doi: 10.1073/pnas.1405685111
126. Brandt A, Ray MJ, To TQ, et al. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid–water mixtures. *Green Chemistry* 2011; 13(9): 2489–2499. doi: 10.1039/C1GC15374A
127. Sriariyanun M, Kitiborwornkul N, Tantayotai P, et al. One-pot ionic liquid-mediated bioprocess for pretreatment and enzymatic hydrolysis of rice straw with ionic liquid-tolerance bacterial cellulase. *Bioengineering* 2022; 9(1): 17. doi: 10.3390/bioengineering9010017
128. Satlewal A, Agrawal R, Bhagia S, et al. Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities. *Biotechnology Advances* 2018; 36(8): 2032–2050. doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.08.009
129. Kalhor P, Ghandi K. Deep eutectic solvents for pretreatment, extraction, and catalysis of biomass and food waste. *Molecules* 2019; 24(22): 4012. doi: 10.3390/molecules24224012
130. Zhang C, Xia S, Ma P. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresource Technology* 2016; 219: 1–5. doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.026
131. Scelsi E, Angelini A, Pastore C. Deep eutectic solvents for the valorisation of lignocellulosic biomasses towards fine chemicals. *Biomass* 2021; 1(1): 29–59. doi: 10.3390/biomass1010003
132. Mbous YP, Hayyan M, Hayyan A, et al. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges. *Biotechnology Advances* 2017; 35(2): 105–134. doi: 10.1016/j.biotechadv.2016.11.006
133. Bajpai P. Processing of biomass by DESs. In: *Deep Eutectic Solvents for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass*. Springer; 2021. pp. 29–54. doi: 10.1007/978-981-16-4013-1\_4
134. Li W, Tan X, Miao C, et al. Mild organosolv pretreatment of sugarcane bagasse with acetone/phenoxyethanol/water for enhanced sugar production. *Green Chemistry* 2023; 25: 1169–1178. doi: 10.1039/D2GC04404H
135. Chen Y, Mu T. Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion. *Green Energy & Environment* 2019; 4(2): 95–115. doi: 10.1016/j.gee.2019.01.012
136. Wang W, Lee D. Lignocellulosic biomass pretreatment by deep eutectic solvents on lignin extraction and saccharification enhancement: A review. *Bioresource Technology* 2021; 339: 125587. doi: 10.1016/j.biortech.2021.125587
137. Arriaga S, Aizpuru A. Innovative non-aqueous phases and partitioning bioreactor configurations. *Advances in Chemical Engineering* 2019; 54: 299–348. doi: 10.1016/bs.ache.2018.12.004
138. Kumar N, Muley PD, Boldor D, et al. Pretreatment of waste biomass in deep eutectic solvents: Conductive heating versus microwave heating. *Industrial Crops and Products* 2019; 142: 111865. doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111865
139. Fang C, Thomsen MH, Frankær CG, et al. Reviving pretreatment effectiveness of deep eutectic solvents on lignocellulosic date palm residues by prior recalcitrance reduction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017; 56(12): 3167–3174. doi: 10.1021/acs.iecr.6b04733

---

**Review Article****Chemical pretreatment in lignocellulosic biomass, anaerobic digestion, and biomethanation****Erick Auma Omondi<sup>1,\*</sup>, Arnold Aluda Kegode<sup>2</sup>**<sup>1</sup> *Department of Civil and Construction Engineering, University of Nairobi, 10344-00100 Nairobi, Kenya*<sup>2</sup> *Department of Civil and Structural Engineering, Moi University, 3900-30100 Eldoret, Kenya***\* Corresponding author:** Erick Auma Omondi, omorric@gmail.com

---

**Abstract:** The current impacts of climate change necessitate the promotion and use of renewable energy sources to avert the growing environmental and health concerns emanating from fossil fuels. Lignocellulosic biomass (LCB) is a promising, renewable, and sustainable energy source based on its abundance and feedstock properties. Anaerobic digestion (AD) involves a biochemical process that can convert LCB to biogas through hydrolysis and biomethanation processes through the action of microorganisms such as methanogens and sulfate-reducing bacteria. The hydrolysis of LCB releases various reducing sugars, which are essential in the production of biofuels such as bioethanol and biogas, organic acids, phenols, and aldehydes. The resultant biogas can complement energy needs while achieving economic, environmental, and health benefits. Enhancement of the AD process for LCB to bioenergy can be realized through appropriate pretreatment capable of disrupting the complex lignocellulosic structure and freeing cellulose and hemicellulose from the binding lignin for enzymatic saccharification and fermentation. Determining the optimal pretreatment technique for AD is critical for the success of the LCB energy production process. This study evaluated the application of chemical pretreatment to the improvement of LCB digestion for bioenergy production. The study reviews the LCB characteristics, AD processes, and the role of various chemical pretreatment techniques such as acid, alkali, organosolv, ozonolysis, and ionic fluids. The findings of this study create an understanding of the action methods and benefits of different LCB chemical pretreatment techniques while highlighting the outstanding drawbacks that require divergent strategies.

**Keywords:** pretreatment; lignocellulosic biomass; chemical pretreatment; anaerobic digestion

---