

四氢糠醇-稀酸体系预处理杂交狼尾草的试验研究

邓杨臻^{1~4}, 谭雪松^{1~3}, 王 闻^{1~3}, 张 权^{1~4}, 张博文^{1~3}, 庄新姝^{1~3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 以杂交狼尾草为研究对象, 采用四氢糠醇-硫酸体系在常压较低温度下进行预处理研究, 优化该预处理体系得到最佳预处理条件为 0.1 mol/L 硫酸、反应温度 120 °C、反应时间 2 h、固液比为 1:12, 在此条件下残渣中纤维素、半纤维素的保留率分别为 86.17%、9.01%, 木质素脱除率为 98.16%; 对预处理残渣进行酶解, 72 h 时酶解率可达 99.01%, 比未处理原料的酶解率高 2.6 倍。通过使用扫描电镜、X 射线衍射、红外光谱、热重分析等方法对预处理后残渣及原料的组成及结构进行分析测试, 表明四氢糠醇-硫酸预处理能有效脱除木质素及半纤维素, 破坏平整的原料表面结构, 提高原料的酶解率。

关键词: 生物质; 有机溶剂; 酶解; 预处理; 杂交狼尾草

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引 言

木质纤维素的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素。半纤维素和木质素通过共价键联结形成网络结构, 将纤维素包埋在其中, 形成天然屏障, 使酶不易与纤维素接触。因此在利用木质纤维素中的纤维素组分构建糖平台过程中, 必须对原料进行预处理, 降低半纤维素和木质素含量, 这有利于纤维素酶对原料中纤维素的水解糖化^[1]。随着对有机溶剂预处理木质纤维素的不断研究, 有机溶剂法已成为增强木质纤维素酶解糖化性能, 极具前景的预处理方法之一^[2]。在有机溶剂预处理过程中, 常用的有机溶剂主要有: 醇类(甲醇、乙醇、乙二醇、丙三醇等)^[3]、有机酸(甲酸、乙酸等)^[4]、丙酮^[5]、 γ -戊内酯^[6]等。有些有机溶剂(如乙醇、乙酸等)可在预处理过程中副产物通过分离或转化得到, 且有机溶剂预处理得到的木质素化学变化小、分子量均一、活性基团保留较多, 易于被进一步改性加工成其他高附加值产品^[7]。

现有预处理过程往往采用低沸点有机溶剂, 存在高压运行、高挥发性及易燃等风险, 限制了其进一步运用, 因而高沸点有机溶剂预处理体系引起人们关注^[8]。四氢糠醇作为糠醛加氢的产物, 沸点较高且具有优异的木质素溶解性, 是一种潜在的预处理溶剂。本研究选择

杂交狼尾草为原料, 以四氢糠醇-硫酸作为溶剂体系, 研究反应温度、时间、酸浓度、固液比等参数对物料三大组分分离的影响, 并对残渣进行酶解及表征, 用以评价该预处理体系的效果, 以期实现较低反应温度下的高效预处理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

杂交狼尾草采自广东省广州市增城试验地。经粉碎后筛分(20~60 目), 烘干备用。化学组成按美国可再生能源实验室标准测定^[9], 其主要化学组成为: 纤维素 35.93%, 半纤维素 24.69%, 木质素 20.68%。所有使用的化学试剂均为分析纯。纤维素酶购于宁夏和氏璧生物技术有限公司, 其滤纸酶活为 191.7 FPU/g。

1.2 预处理方法

称取 2 g 烘干的杂交狼尾草放入厚壁耐压瓶中, 分别加入混有 0、0.025、0.050、0.075、0.100、0.150 mol/L 不同硫酸浓度的四氢糠醇溶液, 构成四氢糠醇-硫酸体系, 固液比为 1:10, 置于 100 °C 的油浴锅中反应 2 h。反应结束后, 将耐压瓶冷却至室温后抽滤反应浆液, 收集滤液和滤渣。用溶剂洗涤滤渣, 抽滤至滤液无色, 然后用去离子水洗涤至中性。滤渣干燥后定量, 收集滤液

收稿日期: 2017-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(51476179; 51561145015; 21476233); 广东省基金重点(2015A030311022); 中国科学院青年创新促进会(2015289)

通信作者: 庄新姝(1970—), 女, 博士、研究员、博士生导师, 主要从事生物能源及相关炼制技术研究。zhuangxs@ms.giec.ac.cn

及洗涤液。根据以上方法,改变固液比、温度等预处理条件,进行工艺优化的研究。

1.3 残渣酶解

称取 2.5 g(干重)原料及预处理后残渣,按 5%底物浓度置于醋酸/醋酸钠缓冲液中(pH 值为 4.8),按照 40 FPU/g 底物的量加入纤维素酶,在 50 ℃,150 r/min 的摇床中酶解 72 h,间隔 24 h 取样一次。

1.4 分析方法及计算公式

1.4.1 分析方法

原料及预处理后所得固体残渣的化学组成按美国可再生能源实验室标准测定^[9];采用场发射扫描电镜(S4800, Hitachi)对原料、预处理渣进行表面形态观察;利用 X 射线衍射仪(PW3040/60, Philips, Holand)测量原料、预处理残渣中纤维素的结晶指数变化情况;利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, TENSOR27, Bruker)测量预处理前后残渣的结构和官能团的变化情况;采用同步热分析仪(STA409PC, NETZSCH),在 N₂气氛下(流量为 40 mL/min),将约 10 mg 的样品在坩埚中以 10 ℃/min 的升温速率升温至 600 ℃。对预处理前后样品进行热重分析。

采用高效液相色谱(HPLC, Waters 2498)测定预处理及酶解液中的木糖及葡萄糖含量,测定条件为:Shodex sugar SH-1011 色谱柱,柱温 50 ℃,以 0.005 mol/L H₂SO₄为流动相,流量 0.5 mL/min,RI 检测器。

1.4.2 计算公式

$$\text{酶解率} = \frac{\text{酶解液中的葡聚糖质量}}{\text{酶解底物中的葡聚糖质量}} \times 100\%$$

$$\text{木质素脱除率} = \frac{\text{原料木质素质量} - \text{残渣木质素质量}}{\text{原料木质素质量}} \times 100\%$$

$$\text{葡聚糖保留率} = \frac{\text{残渣葡聚糖质量}}{\text{原料葡聚糖质量}} \times 100\%$$

$$\text{木聚糖保留率} = \frac{\text{残渣木聚糖质量}}{\text{原料木聚糖质量}} \times 100\%$$

通过峰高计算纤维素的结晶度指数(CrI):

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

式中, I_{002} ——(002)晶面衍射强度($2\theta = 22.6^\circ$);
 I_{am} ——无定形区衍射强度($2\theta = 18^\circ$)^[10]。

2 结果与讨论

2.1 预处理工艺条件对组分分离的影响

以木质素脱除率、葡聚糖保留率及木聚糖保留率为评价指标,考察酸浓度(0~0.150 mol/L)、反应温度(80~

140 ℃)、固液比(1:8、1:10、1:12、1:15)及反应时间(0.5~4.0 h)对预处理效果的影响。

2.1.1 酸浓度

表 1 为不同酸浓度对各预处理指标(木质素脱除率、葡聚糖保留率及木聚糖保留率)的影响。在不同酸浓度预处理过程中超过 90%的葡聚糖保留在预处理残渣中,表明在 100 ℃下,纤维素在稀酸(小于 0.150 mol/L)条件下水解程度较低。这可能是因为纤维素晶体结构中氢键的断裂需在高温或浓酸条件下进行^[11];而对于半纤维素及木质素无定形组分,木聚糖的保留率随酸浓度的增大而减小(0 mol/L 时为 78.31%, 0.150 mol/L 时为 21.53%);木质素的脱除率随酸浓度的增大而增大(0 mol/L 时为 25.91%, 0.150 mol/L 时为 88.56%)。这可能是由于在酸性条件下无定形的半纤维素其糖苷键容易断裂而使半纤维素发生降解。木质素 α -醚键的断裂,导致木质素部分裂解,使木质素碎片溶于四氢糠醇^[12]。这也可以解释在未加酸的情况下,四氢糠醇预处理木质素的脱除率较低(25.91%)。硫酸在预处理过程中对半纤维素的水解及木质素的脱除起到催化作用。在酸浓度小于 0.025 mol/L 或大于 0.001 mol/L 时,木质素脱除率与半纤维素的水解率变化较小;酸浓度在 0.025~0.100 mol/L 之间,木质素与半纤维素发生较剧烈的脱除与水解。由表 1 可知,较佳酸浓度为 0.100 mol/L,此时木质素脱除率为 84.11%、葡聚糖保留率为 90.27%、木聚糖保留率为 23.79%。

表 1 酸浓度对葡聚糖/木聚糖保留率和木质素脱除率的影响

Table 1 Effect of acid concentration on retention rate of glucan/xylan and lignin removal rate

酸浓度/ mol·L ⁻¹	保留率/%		木质素脱除率/ %
	葡聚糖	木聚糖	
0	101.59	78.31	25.91
0.250	99.53	77.19	28.63
0.500	90.05	63.78	43.20
0.750	90.70	31.60	72.45
0.100	90.27	23.79	84.11
0.150	93.23	21.53	88.56

注:反应温度 100 ℃,固液比 1:10,反应时间 2 h。

2.1.2 反应温度

为考察温度对预处理的影响,选取反应温度分别为 80、100、120、140 ℃,得到不同温度下木聚糖、葡聚糖保留率和木质素脱除率的变化情况。如表 2 所示,葡聚糖保留率随温度的升高而减小(80 ℃时为 92.16%, 140 ℃

时为 81.35%);当温度升至 120 ℃时,葡聚糖保留率为 86.32%,说明纤维素在 120 ℃时已开始有较明显的水解;木聚糖保留率随反应温度的升高而减小(80 ℃时为 59.69%,140 ℃时基本水解完全);木质素的脱除率随温度的升高增大后趋于稳定(80 ℃时为 35.53%,140 ℃时为 94.68%)。在温度为 80~120 ℃时,木质素脱除率与半纤维素的水解率变化明显,综合考虑木聚糖、葡聚糖保留率和木质素脱除率及能耗,选 120 ℃为较佳温度,此时木质素脱除率为 95.02%,葡聚糖的保留率 86.32%,木聚糖的保留率为 12.58%。

表2 反应温度对葡聚糖/木聚糖保留率和木质素脱除率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on retention rate of glucan/xylan and lignin removal rate

反应温度/℃	保留率/%		木质素脱除率/%
	葡聚糖	木聚糖	
80	92.16	59.69	35.53
100	90.27	23.79	84.11
120	86.32	12.58	95.02
140	81.35	0	94.68

注:0.1 mol/L 硫酸,固液比 1:10,反应时间 2 h。

2.1.3 固液比

不同固液比对预处理各指标的影响,如表 3 所示。随着固液比的减小,木质素的脱除率缓慢增大,由 94.3%增至 98.73%;木聚糖保留率由 14.39%减至 7.97%;葡聚糖保留率则先增大后减小,固液比为 1:12 时最大,为 86.17%。出现固液比对木聚糖/葡聚糖保留率和木质素脱除率各指标影响不大的原因可能是:开始有部分原料未能与溶剂充分接触,随着反应的进行,木质素及半纤维素的大量脱除并溶解在溶剂中,最终原料可与溶剂充分接触。综合考虑溶剂使用量与预处理效果,取固液比 1:12

表3 固液比对葡聚糖/木聚糖保留率和木质素脱除率的影响

Table 3 Effect of solid-liquid ratio on glucan/xylan retention and lignin removal

固液比(g:mL)	保留率/%		木质素脱除率/%
	葡聚糖	木聚糖	
1:8	84.84	14.38	94.30
1:10	86.32	12.58	95.02
1:12	86.17	9.01	98.16
1:15	85.30	7.97	98.73

注:0.1 mol/L 硫酸,反应温度 120 ℃,反应时间 2 h。

为宜。此时木质素脱除率为 98.16%,葡聚糖保留率 86.17%,木聚糖保留率为 9.01%。

2.1.4 反应时间

各指标随反应时间的变化如表 4 所示。葡聚糖保留率随反应时间的延长无明显变化,木质素脱除率随反应时间的延长先增大后减小,在 2 h 达到最大,但在 0.5~2.0 h 之间时变化不大(从 91.07%增至 98.16%);木聚糖保留率随反应时间的延长而减小,反应时间在 0.5~2.0 h 之间时固体木聚糖的保留率变化从 23.60%减至 9.01%。因此脱木质素及半纤维素的水解,主要在预处理前期发生比较剧烈的变化,反应 2 h 后,脱木质素及半纤维素水解已基本稳定,不随时间的延长有明显变化,故最适反应时间取 2 h。

表4 反应时间对木聚糖/葡聚糖保留率和木质素脱除率的影响

Table 4 Effect of reaction time on retention rate of glucan/xylan and lignin removal rate

反应时间/h	保留率/%		木质素脱除率/%
	葡聚糖	木聚糖	
0.5	87.92	23.60	91.90
1.0	86.49	20.36	91.07
2.0	86.17	9.01	98.16
4.0	88.40	0	86.37

注:0.1 mol/L 硫酸,反应温度 120 ℃,固液比 1:12。

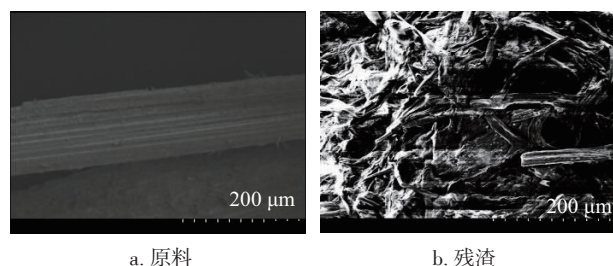
经预处理工艺条件优化得出最佳预处理条件为 0.1 mol/L 硫酸、反应温度 120 ℃、反应时间 2 h、固液比为 1:12。在此条件下残渣中纤维素保留率为 86.17%,半纤维素保留率为 9.01%,木质素脱除率为 98.16%。

2.2 原料及预处理渣的表征

本文对原料及最优预处理工况下的残渣(酸浓度 0.1 mol/L 硫酸,反应温度 120 ℃,固液比 1:12,反应时间 2 h)进行表征。通过借助分析表征技术对预处理前后原料进行表征,揭示其在预处理过程中表面形态、结晶度、化学结构等变化,有利于理解预处理机制,同时为后续酶解糖化提供指导。

2.2.1 SEM 分析

为获得原料预处理前后表面形态的变化情况,通过电镜扫描(SEM)表征如图 1 所示。可以明显看出预处理后残渣表面变得粗糙无序,已无完整的木质纤维结构。这些变化可增大残渣的比表面积,有利于残渣进一步酶解。表明在预处理过程中四氢糠醇-硫酸体系能有效脱除木质素及半纤维素、破坏木质纤维素结构。



a. 原料 b. 残渣
图1 原料及预处理后残渣残渣的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron micrographs of raw materials and pretreated residues

2.2.2 纤维素的结晶度分析

为获得预处理前后纤维素结晶度的变化情况,原料及预处理后残渣的X射线衍射(XRD)谱图和结晶指数 CrI 如图2所示。XRD结果表明预处理前后样品均为纤维素I,经四氢糠醇-硫酸预处理不改变纤维素的晶型^[10]。在图谱中 $2\theta=18.0^\circ$ 代表非结晶部分, $2\theta=22.5^\circ$ 代表结晶部分。由图2可知,预处理后残渣的结晶指数为56.15%,远大于原料结晶指数35.98%。造成固体残渣中的结晶指数增大主要有两方面的原因:一方面由于预处理过程中脱除了大量木质素及半纤维素、纤维素脱除率较低,导致固体残渣中纤维素含量增大;另一方面纤维素的非结晶区结构较松散,相对于结晶区更容易脱除,导致残渣的结晶指数提高。

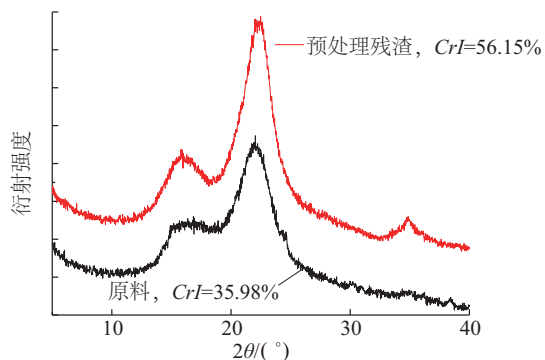


图2 原料及预处理后残渣X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of raw materials and pretreated residues

2.2.3 傅里叶变换红外光谱分析

为了解预处理前后原料各组分官能团的变化情况,用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)在 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行检测,通过多个红外光谱的特征基团频率监测原料中木质素和碳水化合物发生的化学变化。如图3所示,原料中 3419 cm^{-1} 处的宽带是由缔合的醇、酚类的羟基伸缩振动造成的,预处理后残渣在此处吸收峰有所增强,表明纤维素分子内氢键在预处理后重新排

列; 1737 cm^{-1} 处的峰来自半纤维素和木质素的羰基伸缩,预处理后残渣的信号变弱,表明预处理过程中半纤维素中发生了乙酰基的脱除。预处理后残渣在 1510 cm^{-1} (芳香环的吸收带)、 833 cm^{-1} (紫丁香基平面振动)和 1319 cm^{-1} (紫丁香基吸收)的特征峰减弱,表明预处理过程中木质素的脱除^[13]。同时预处理后残渣在 1161 cm^{-1} 处(与C—O反对称相关)和 1058 cm^{-1} (纤维素和半纤维素中的C—O拉伸)显著增强,在 896 cm^{-1} (纤维素和半纤维素的 β -1,4糖苷键)处的峰变强,表明预处理后残渣中纤维素含量的相对增加。这些结果表明,预处理确实去除了大部分木质素和半纤维素,同时保留了原料中绝大部分的纤维素。

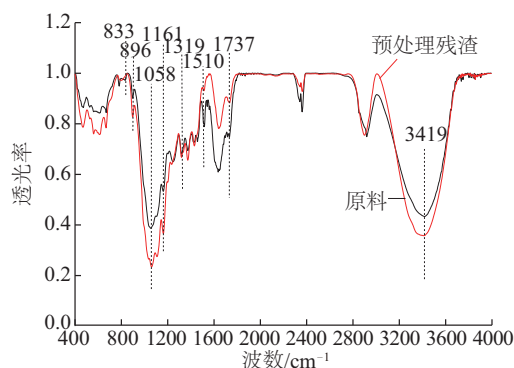
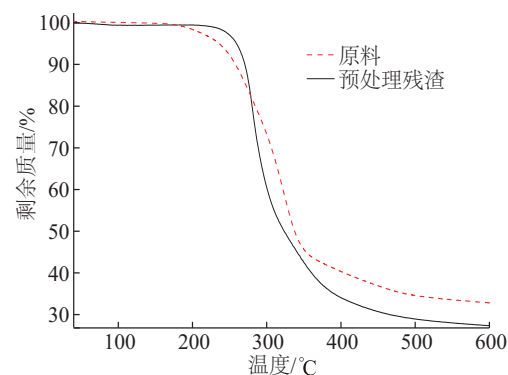


图3 原料和预处理后残渣的傅里叶红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of raw materials and pretreated residues

2.2.4 热重分析

为得到预处理对原料热稳定性的影响,采用热重分析法对其进行测定。原料与预处理残渣的热重(TG)及热重微分(DTG)见图4。生物质组分热解特性的差别主要与其结构和组成有关^[14]。与原料相比,残渣DTG中失重速率峰减少,表明残渣组成较为均一。原料起始降解温度为 164°C ,预处理残渣起始降解温度升高到 208°C ,这可能是残渣中易降解组分半纤维素和木质素



a. TG曲线

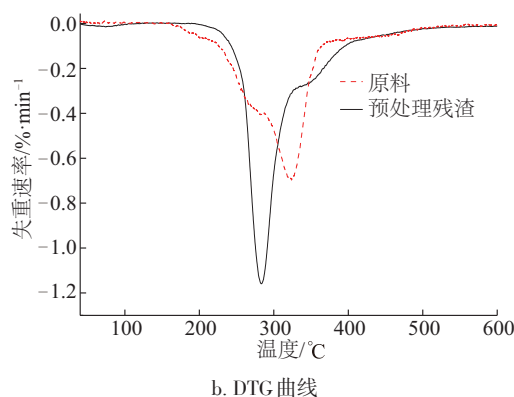


图4 原料及预处理残渣的TG及DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of raw materials and pretreated residues

含量减少所致^[15]。原料最大失重速率为0.7%/℃,而预处理残渣最大失重速率为1.17%/℃,表明残渣中热解速率快的纤维素组分含量更高。同时,由于残渣中纤维素含量比原料中高,残渣的热重剩余质量会比原料少^[15]。热重结果表明,预处理后残渣组分较为均一,主要为纤维素。

2.3 纤维素的酶解

预处理后残渣的酶解率是评价预处理效果的重要指标。通过图5对比未处理的原料与经预处理后残渣的酶解率,发现预处理对纤维素酶解转化为葡萄糖的能力有重大影响。经酶解72 h后,原料的酶解率为37.80%,表明未预处理的原料纤维素转化率较低;而经预处理后残渣的纤维素转化率显著提高,到24 h酶解率可达83.91%,48 h酶解率已超过90%,72 h后酶解基本已完全(酶解率99.01%)。由上述表征分析推测可知,原料中半纤维素和木质素将纤维素包埋在其中形成的天然屏障,使酶不易与纤维素接触,经预处理后脱除

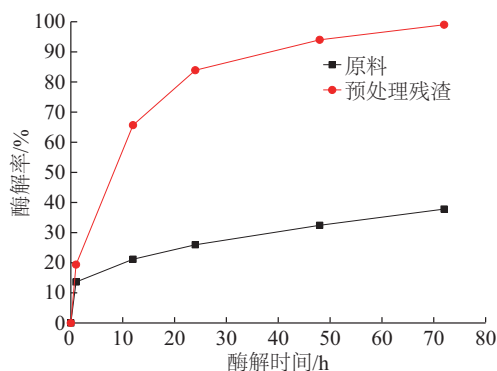


图5 原料与预处理后残渣酶解率

Fig. 5 Enzymatic digestibility of raw materials and pretreated residues

了大量木质素及半纤维素使纤维素暴露出来,增大了与酶的接触面积,从而提高了酶解效率。这与已有报道结论一致^[12]。

3 结论

四氢糠醇-硫酸体系对杂交狼尾草能实现在较低温度下的高效预处理,该溶剂体系能有效脱除木质素、半纤维素,保留绝大部分的纤维素。经预处理工艺条件优化得出最佳预处理条件为0.1 mol/L硫酸、反应温度120℃、反应时间2 h、固液比为1:12。对原料及预处理后残渣进行酶解,预处理后残渣48 h酶解率已超过90.00%,72 h时酶解率可达到99.01%,比相同条件下原料酶解率提高了2.6倍。

通过对原料及预处理后残渣进行SEM、XRD、FT-IR、TGA等表征分析表明该溶剂预处理过程可有效脱除木质素及半纤维素组分,破坏木质纤维素复杂的顽抗性结构,使平整的物料表面变得粗糙无序,更多的纤维素裸露出来,从而有利于底物的酶解糖化。

[参考文献]

- [1] QIN L, LI W C, ZHU J Q, et al. Ethylenediamine pretreatment changes cellulose allomorph and lignin structure of lignocellulose at ambient pressure[J]. *Biotechnology for biofuels*, 2015, 8: 174-188.
- [2] LI S, LUTERBACHER J. Organic solvent effects in biomass conversion reactions[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(2): 133-155.
- [3] SUN F B, WANG L, HONG J P, et al. The impact of glycerol organosolv pretreatment on the chemistry and enzymatic hydrolyzability of wheat straw[J]. *Bioresource technology*, 2015, 187: 354-361.
- [4] ZHAO X B, LIU D H. Fractionating pretreatment of sugarcane bagasse by aqueous formic acid with direct recycle of spent liquor to increase cellulose digestibility-the formiline process[J]. *Bioresource technology*, 2012, 117: 25-32.
- [5] HUIJGEN W J J, REITH J H, DEN UIL H. Pretreatment and fractionation of wheat straw by an acetone-based organosolv process[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2010, 49(20): 10132-10140.
- [6] LUTERBACHER J S, RAND J M, ALONSO D M, et al. Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived gamma-valerolactone[J]. *Science*, 2014, 343(6168): 277-280.

- [7] TANG C L, SHAN J Q, CHEN Y J, et al. Organic amine catalytic organosolv pretreatment of corn stover for enzymatic saccharification and high- quality lignin [J]. *Bioresource technology*, 2017, 232: 222-228.
- [8] REZAYATI- CHARANI P, MOHAMMADI-ROVSHANDEH J, HASHEMI S J, et al. Influence of dimethyl formamide pulping of bagasse on pulp properties [J]. *Bioresource technology*, 2006, 97(18): 2435-2442.
- [9] NREL/TP- 510- 42618, Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[S].
- [10] FRENCH A D, SANTIAGO CINTRÓN M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the segal crystallinity index[J]. *Cellulose*, 2013, 20(1): 583-588.
- [11] LI S, QUESTELL-SANTIAGO Y M, LUTERBACHER J S. A mild biomass pretreatment using γ -valerolactone for concentrated sugar production [J]. *Green chemistry*, 2016, 18(4): 937-943.
- [12] ZHAO X B, ZHANG L H, LIU D H. Biomass recalcitrance. Part II: fundamentals of different pretreatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose [J]. *Biofuels bioproducts & biorefining*, 2012, 6(5): 561-579.
- [13] MEDINA M C, PULS J, SAAKE B, et al. Effect of glycerol pretreatment on component recovery and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse [J]. *Cellulose chemistry and technology*, 2011, 45(7-8): 487-494.
- [14] WEI L G, LI K L, MA Y C, et al. Dissolving lignocellulosic biomass in a 1- butyl- 3- methylimidazolium chloride-water mixture [J]. *Industrial crops and products*, 2012, 37(1): 227-234.
- [15] 吴逸民, 赵增立, 李海滨, 等. 生物质主要组分低温热解研究 [J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(4): 427-432.
- WU Y M, ZHAO Z L, LI H B, et al. Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass [J]. *Journal of fuel chemistry and technology*, 2009, 37(4): 427-432.

RESEARCH ON PRETREATMENT OF HYBRID PENNISETUM WITH TETRAHYDROFURFURYL ALCOHOL/DILUTE ACID SYSTEM

Deng Yangzhen^{1,4}, Tan Xuesong^{1,3}, Wang Wen^{1,3}, Zhang Quan^{1,4}, Zhang Bowen^{1,3}, Zhuang Xinshu^{1,3}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: The hybrid *Pennisetum* is pretreated by tetrahydrofurfuryl alcohol(THFA)/H₂SO₄ system at atmospheric pressure and mild temperature. The optimum pretreatment conditions are obtained to be 0.100 mol/L sulfuric acid, 120 °C the reaction temperature, 1: 12 solid- liquid ratio, 2 h reaction time. Under these conditions the cellulose retention rate, the hemicellulose retention rate and the lignin removal rate is 86.17%, 9.01% and 98.16% , respectively. The enzymatic digestibility of substrates reaches 99.01% after 72 h enzymatic hydrolysis, which is 2.6 times higher than that of untreated raw material. The composition and structure of the raw material and the pretreated residues are analyzed by SEM, XRD, FT-IR and TGA. The results consistently indicate that the pretreatment by THFA/H₂SO₄ can effectively remove lignin and hemicellulose, and destroy the smooth surface structure of raw materials so as to enhance the enzymatic hydrolysis rate of lignocellulose.

Keywords: biomass; organic solvents; enzymatic hydrolysis; pretreatment; hybrid pennisetum