



引用格式:陈茹茹,王雪,吕兴梅,等. 离子液体在生物质转化中的应用与研究进展[J]. 轻工学报,2019,34(3):1-20.

中图分类号:TQ032;TS102 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.03.001

文章编号:2096-1553(2019)03-0001-20

# 离子液体在生物质转化中的应用与研究进展

## Application and progress of ionic liquid in biomass conversion

陈茹茹<sup>1</sup>,王雪<sup>1</sup>,吕兴梅<sup>1,2</sup>,辛加余<sup>1,2</sup>,李益<sup>1</sup>,张锁江<sup>1,2</sup>  
CHEN Ruru<sup>1</sup>,WANG Xue<sup>1</sup>,LYU Xingmei<sup>1,2</sup>,XIN Jiayu<sup>1,2</sup>,LI Yi<sup>1</sup>,  
ZHANG Suojiang<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程重点实验室/离子液体清洁过程北京市重点实验室,北京 100190;
2. 中国科学院大学 化工学院,北京 100049
1. *Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering/Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*
2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

### 关键词:

离子液体;生物质;木质纤维素;葡萄糖;半纤维素;可再生资源

### Key words:

ionic liquid; biomass;  
lignocellulose; glucose;  
hemicellulose;  
renewable resource

**摘要:**综述了离子液体在纤维素及其衍生物、半纤维素及其衍生物和木质素及其模型化合物降解转化中的主要作用等方面的研究成果与最新进展.认为离子液体是生物质转化过程中常用的溶剂和催化剂.针对不同类型的生物质,离子液体/无机酸或离子液体/金属氯化物(Lewis酸)是目前研究生物质转化催化剂的主流体系.鉴于目前离子液体体系在生物质催化转化应用中存在成本较高、回收困难等问题,提出了未来的研究方向,主要包括:一是合成性能更好的新的离子液体来催化生物质转化;二是开发新的复合催化体系,有针对性地在离子液体中添加一种甚至多种有助生物质溶解或催化转化的添加剂或催化剂;三是开发成本低廉、性能优越、易于回收的离子液体催化体系.

收稿日期:2018-11-19;修回日期:2019-06-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21878314,21878292);国家重点研发计划资助项目(2018YFB1501600);中国科学院洁净能源先导科技专项资助项目(XDA21030500)

作者简介:陈茹茹(1993—),女,山西省晋城市人,中国科学院过程工程研究所硕士研究生,主要研究方向为生物质、离子液体.

通信作者:张锁江(1964—),男,河南省林州市人,中国科学院院士,中国科学院过程工程研究所研究员,主要研究方向为离子液体、绿色过程、系统集成等.

**Abstract:** The research results and recent developments of ionic liquids in the main role of the degradation and transformation in cellulose and its derivatives, hemicellulose and its derivatives, lignin and its model compounds were reviewed. Ionic liquids were considered to be solvents and catalysts commonly used in biomass conversion processes. For different types of biomass, ionic liquid/inorganic acid or ionic liquid/metal chloride (Lewis acid) was the mainstream system for postgraduate material conversion catalysts. The problems of the current ionic liquid system in the catalytic conversion of biomass were analyzed. The current ionic liquid system had the problems of high cost and difficult recovery in the application of biomass catalytic conversion. It proposed research directions for further research in the future. The main ones were: one was a new ionic liquid with better synthesis performance to catalyze the conversion of biomass; the second was to develop a new composite catalytic system, specifically a converted additive or catalyst was added into one or more kinds of biomass to dissolve or catalyze the ionic liquid; the third was to develop an ionic liquid catalytic system with low cost, superior performance and easy recovery.

## 0 引言

目前,大量化学品和燃料主要来自不可再生的化石能源,如煤、石油、天然气等,随着化学品和燃料的不断消耗,这些化石能源的储量不断减少,与此同时,人类对其需求却与日俱增.生物质,作为自然界唯一可再生有机碳源<sup>[1-2]</sup>,可以用来合成一系列高附加值的化学品和燃料<sup>[3-5]</sup>.生物质来源广泛,成本低廉,且种类多样,其中最具代表性的是木质纤维素生物质,主要包含纤维素、半纤维素、木质素等,3种主要成分的应用见图1<sup>[6]</sup>.

木质纤维素生物质向化学品和燃料的转化

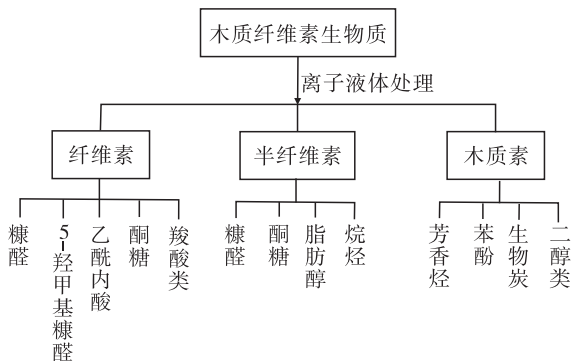


图1 木质纤维素生物质3种主要成分的应用<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Applications of the three major components from lignocellulosic biomass<sup>[6]</sup>

过程主要包括生物质的预处理及催化转化两个阶段、两大步骤.采用传统生产工艺时,在水或其他有机溶剂中,无论采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等无机强酸还是 NaOH 强碱作为催化剂,都具有设备成本高、污染严重、反应条件苛刻等缺点.离子液体作为一种新型绿色溶剂,蒸汽压低,不易挥发,稳定性强,且具有溶解能力较强和酸性可调节等优点,广泛应用于生物质催化转化方面<sup>[7-13]</sup>.基于此,本文拟对离子液体在纤维素及其衍生物、半纤维素及其衍生物和木质素催化转化中的作用等进行综述,以期为推动生物质催化转化为化学品和燃料的工业化应用提供理论基础.

## 1 离子液体在生物质原料预处理中的应用

由于木质纤维素生物质中的纤维素、半纤维素、木质素较难分离,生物质的利用率低下,因此,预处理是木质纤维素生物质转化的重要一步.鉴于木质素在纤维素和半纤维素周围易形成保护性的网状结构,使得纤维素不能充分溶解,因此很多预处理研究集中在去除木质素,让更多的纤维素裸露出来,降低结晶度,提高纤维素的利用率<sup>[14-19]</sup>.传统生物质预处理的方式主要包括物理预处理法<sup>[20-22]</sup>、化学预处理

法<sup>[23-25]</sup>、物理化学预处理法<sup>[26-28]</sup>。其中物理预处理的主要方法是研磨法、挤出法、微波辐射法;化学预处理主要使用酸、碱、有机溶剂,经过碱处理,大部分半纤维素和木质素可被溶解;在酸处理中,纤维素和半纤维素常常被水解为糖和其他化学品<sup>[23]</sup>。物理化学预处理法包括蒸汽爆破法、氨水爆破法、水热法等。

针对传统方法预处理生物质存在溶剂易挥发、回收难、设备易腐蚀等问题,新型绿色溶剂离子液体被引入生物质的预处理及催化转化中。离子液体具有可调节的酸性,其对生物质的预处理属于化学预处理。近年来,离子液体用于催化生物质材料水解的主要研究成果见表1。早在1934年,C. Graenacher等<sup>[29]</sup>就发现了在含氮碱条件下,纤维素可溶解于熔融N-乙基吡啶氯盐。然而这个发现并没有引起足够的重视。直到2002年,R. P. Swatloski等<sup>[30]</sup>报道[Bmim]Cl对纤维素的高溶解性,引起了业界广泛关

注,许多研究者用不同的离子液体处理生物质。例如,W. Y. Li等<sup>[17]</sup>发现,[Emim]OAc可以在高温下快速溶解甘蔗渣中的木质素,从而实现木质素与纤维素分离;Q. P. Liu等<sup>[31]</sup>合成了一系列离子液体,可选择性地从生物质中高效提取木质素;S. Q. Yang等<sup>[16]</sup>使用廉价的多羟基质子型离子液体从玉米秸秆中提取纤维素。在生物质预处理应用中,[C<sub>2</sub>mim]型离子液体对生物质,尤其是木质素的溶解能力更强<sup>[14,17-19,32-33]</sup>。除单一离子液体体系外,离子液体复合体系也被用于生物质的预处理,如离子液体的水溶液体系<sup>[34-35]</sup>、“离子液体+酸”体系<sup>[15,36]</sup>、“离子液体+固体酸”体系<sup>[37]</sup>等。开发新的催化体系往往优化了反应条件,使反应在较温和的条件下进行;2017年,J. M. Yang等<sup>[15]</sup>用[Bmim]Cl-AS溶剂体系从玉米秸秆中高效提取纤维素,纤维素收率高达74%,且再生纤维素纯度显著提升。

表1 离子液体催化生物质材料水解的部分研究成果

Table 1 Partial research results of ionic liquids catalyzed hydrolysis of biomass materials

文献	离子液体体系	生物质	反应条件	实验结果
[17]		甘蔗渣,南部黄松	175 ~ 195 °C, 5 ~ 15 min	木质素残留量仅为6% (富含纤维素原料甘蔗渣)和16.1% (富含纤维素原料松树)
[14]		黑小麦,小麦秸秆, 亚麻粗纤维	150 °C, 90 min	在黑小麦中可获得52.7%酸不溶性木质素
[32]	[Emim]OAc	MCC,玉米秸秆, 柳枝稷草	130 ~ 140 °C, 3 h	葡萄糖收率74.7%
[19]		南部黄松,红橡木	110 °C, 16 h	再生材料中木质素含量分别降低26.1% (黄松)和34.9% (橡木)
[33]		玉米秸秆	125 °C, 1 h	纤维素结晶率显著降低(达52%), 木质素提取率44%
[34]	[Emim]OAc + H <sub>2</sub> O	黑小麦	150 °C, 90 min	糖的收率达81.0%
[31]	Cholinium alkanooates	软木生物高聚物	90 °C, 24 h	每g离子液体木质素溶解度达140 ~ 220 mg
[38]	Switchable Ionic Liquid (SIL)	本土云杉	55 °C, 5 d	半纤维素含量降低38%
[35]	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> im]X + H <sub>2</sub> O	芒草竹,松树,柳树	120 °C, 22 h	90%葡萄糖,25%半纤维素
[15]	[Bmim]Cl - AS	玉米秸秆	100 °C, 1 h	再生纤维素含量达99.16%
[16]	[BHEM] - mesy	玉米秸秆	140 °C, 6 h	纤维素收率为90%
[18]	[C <sub>2</sub> mim]XS	甘蔗渣	170 ~ 190 °C, 30 ~ 120 min	木质素提取率为93%

综上所述,离子液体预处理生物质主要通过选择性地溶解其中的纤维素、半纤维素或木质素,进而实现纤维素或木质素的分离再生。

## 2 离子液体在纤维素及其衍生物转化中的作用

纤维素是一种由D-葡萄糖为基本结构单元、单元之间由 $\beta$ -1,4-糖苷键相连而成的多糖,在木质纤维素中含量最高。以纤维素为原料可以生产多种高附加值的化学品和燃料,如醇<sup>[39]</sup>、酸<sup>[22,40]</sup>、5-羟甲基糠醛<sup>[41]</sup>等,而纤维素水解是其中必不可少的一步。由于离子液体具有极强的溶解能力和可调节的酸性,越来越多的业内人士将离子液体应用于纤维素水解。本节将阐述离子液体在纤维素及其衍生物转化中的作用方面的研究进展。

### 2.1 离子液体催化纤维素水解

基于前人的成果,在离子液体催化生物质转化领域,很多复合催化体系被开发用于提高产物收率和优化反应条件,最常见的复合催化体系为“酸+离子液体”。常用的酸主要包括HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等无机酸,金属氯化物等Lewis酸,固体酸三大类。C. Z. Li等<sup>[42]</sup>开发了以[C<sub>4</sub>mim]Cl为溶剂、无机酸为催化剂的二元复合催化体系“H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ [Bmim]Cl”,获得高达73%的还原糖收率。S. Behera等<sup>[28,43]</sup>在该体系中加入水,形成“酸+水+离子液体”体系, HCl的催化效果高于H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;水在该体系中

提高葡萄糖产率的原因基于“勒夏特列原理”:抑制了葡萄糖水解生成5-羟甲基糠醛,同时也阻止了它的聚合。然而,这并不是首次尝试应用离子液体水溶液体系促进纤维素生成还原糖。早在2010年, Y. L. Zhang等<sup>[27,44]</sup>采用“酸+水+离子液体”体系,获得了89%的葡萄糖收率;且研究发现,只有离子液体的阴离子为Cl<sup>-</sup>时,才能得到不错的葡萄糖收率,否则纤维素几乎不转化。与[Bmim]Cl相比, [Amim]Cl溶解纤维素的能力更强<sup>[22-23]</sup>,而水解能力却不如[Bmim]Cl。J. Zhu等<sup>[24]</sup>在“CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+ [Amim]Cl”体系中催化纤维素水解,在150℃的条件下,葡萄糖收率最高达49.8%;显然,与[Bmim]Cl和[Emim]Cl相比, [Amim]Cl水解纤维素的反应条件更苛刻且收率也低。

为了研究和提高离子液体水解转化纤维素的能力,科研人员采用“Lewis酸+离子液体”来催化纤维素水解。例如: Y. Su等<sup>[45]</sup>构建了“CuCl<sub>2</sub>+另一种氯化物+[Emim]Cl”双金属离子液体催化体系。在相同的反应条件下,其催化活性优于H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,且单一金属的催化活性无法与双金属媲美。机理研究表明,双金属在催化纤维素水解的过程中具有协同作用。A. Kamimura等<sup>[46]</sup>构建了“LiCl+HCl+[TMPA]NTf<sub>2</sub>”催化体系(见图2),其中, [TMPA]NTf<sub>2</sub>是一种疏水性离子液体,如不同时添加LiCl和HCl,或将LiCl换成其他氯化盐,纤维素则完全不水解。而在新型催化体系中,离子液体在其中的主要作

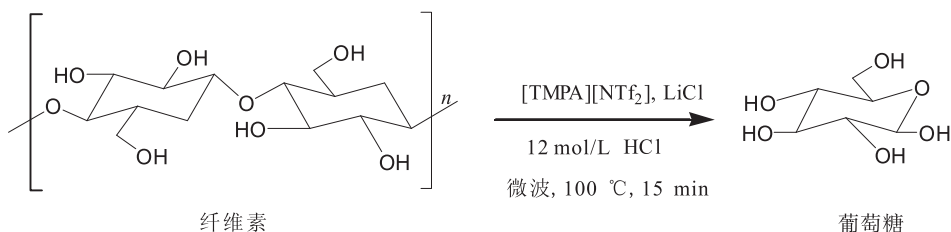


图2 疏水性离子液体“LiCl+HCl+[TMPA]NTf<sub>2</sub>”催化体系催化纤维素生成葡萄糖的反应过程<sup>[46]</sup>

Fig. 2 Reaction process of glucose from cellulose by hydrophobic ionic liquid catalytic system “LiCl+HCl+[TMPA]NTf<sub>2</sub>”<sup>[46]</sup>

用是水解还是催化,或是两者兼有,一直以来都是研究者关注的焦点<sup>[47-51]</sup>,但认识并未统一.

A. S. Amarasekara 等<sup>[52]</sup>在无外加酸的前提下,利用 Brønsted 酸型离子液体 [PrTsmim]Cl,在温和条件下催化纤维素,后发现,无论有水或无水,均得到 62% 的最大还原糖收率.之后,团队以该离子液体为基础,建立了“氯化锌 + 水 + [PrTsmim]Cl”的催化体系<sup>[53]</sup>,在 37 °C, 1 × 10<sup>5</sup> Pa 的温和条件下,还原糖收率达 78%.在该体系中,离子液体在发挥水解作用的同时,也兼具催化功能,K. Zhuo 等<sup>[54]</sup>也得出相似的结论.

除上述均相催化体系外,非均相体系也被广泛应用于纤维素水解<sup>[55-61]</sup>. R. Rinaldi 等<sup>[59]</sup>使用便宜又稳定的磺化苯乙烯-二乙烯基苯树脂为催化剂,在 [Bmim]Cl 中水解纤维素,得到纤维素低聚物,随着反应时间的延长,低聚物被进一步水解为还原糖. H. Cai 等<sup>[60]</sup>采用“分子筛 + [Bmim]Cl”催化体系来催化纤维素水解,

根据孔径大小,催化活性依次为 HY > Hβ > HZSM-5 > SAPO-34. 值得注意的是,由于纤维素不溶于水,“HY + H<sub>2</sub>O”体系对纤维素水解几乎无催化作用.从元素分析和红外表征发现, HY 分子筛与 [Bmim]Cl 发生离子交换释放出的 H<sup>+</sup> 是催化水解纤维素的关键. X. H. Qian 等<sup>[61]</sup>合成了一种新的聚苯乙烯磺酸型催化剂,它的特别之处在于毗邻一条聚乙烯基咪唑链,这条离子液体链具有固定纤维素的功能,同时可以提高固体酸侧链的催化活性.近期, S. Suzuki 等<sup>[58]</sup>以水为媒介,添加不同结构的 Brønsted 酸型离子液体,在微波辅助条件下催化纤维素水解.葡萄糖收率最高为 36%,咪唑阳离子碳链越长,疏水性能增强,有利于葡萄糖生成.以上各研究反应条件及结果均列于表 2.

## 2.2 离子液体溶解纤维素及纺丝过程

以离子液体为溶液,除纤维素的溶解外,再生纤维素的纺丝过程也被广泛研究.在 G. S. Jiang 等<sup>[62]</sup>的研究中,以 [Bmim]Cl 为溶剂,探

表 2 离子液体催化纤维素水解的部分研究成果

Table 2 Partial research results of hydrolysis of cellulose in ionic liquids

文献	离子液体体系	反应温度/°C	反应时间	实验结果
[55]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [Bmim]Cl	100	25 min	葡萄糖收率 32% (总收率 73%)
[44]	HCl + H <sub>2</sub> O + [Emim]Cl	105	12 h	葡萄糖收率 90%
[43]	HCl + H <sub>2</sub> O + [Emim]Cl	105	60 min	纤维二糖和葡萄糖选择性达 99.6%
[56]	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + [Amim]Cl	150	24 h	水解率 49.8% 葡萄糖选择性 74.1%
[45]	CuCl <sub>2</sub> + PdCl <sub>2</sub> + [Emim]Cl	80 ~ 120	0.5 ~ 1 h	纤维二糖和葡萄糖收率超过 60%
[46]	HCl + LiCl + [TMPA][NTf <sub>2</sub> ]	100	15 min	葡萄糖收率 51%
[52]	[C <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Hmim]Cl	70	1.5 h	葡萄糖收率 14% 糖的总收率 60%
[54]	2-phenyl-2-imidazoline + [Bmim]Cl	100	60 min	糖的收率 85.1%
[57]	[C <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Hmim]HSO <sub>4</sub> + [Bmim]Cl	80 ~ 120	1 h	糖的收率 85%
[58]	SO <sub>3</sub> H-functionalised BAILs	160	15 min	葡萄糖收率 36%
[53]	ZnCl <sub>2</sub> · 1.74H <sub>2</sub> O-1-(1-propylsulfonic)-3-[Mim]Cl	37	4 d	葡萄糖收率 19% 糖的总收率 78%
[59]	Solid acids + [Bmim]Cl	100	5 h	纤维素含量由 90% 降到 48%
[60]	Solid acids + H <sub>2</sub> O + [Bmim]Cl	130	0.5 ~ 5 h	葡萄糖收率 50%
[61]	Dual PSSA and PIL polymeric solid acid + [Emim]Cl	130	5 h	糖的收率 97%

究了纺丝速度对再生纤维素的韧性、结晶度等的影响. 结果表明, 随着纺丝速度的提高, 再生纤维素的韧性增加, 延伸率降低, 结晶度有所改善. L. J. K. Hauru 等<sup>[63]</sup> 研究了纤维素在 [DBNH]OAc 离子液体中的溶解及干喷湿纺过程, 探究了挤出速度、拉伸比、喷丝头长径比对纺丝的机械性能的影响, 并得到最佳纺丝工艺参数: 纤维素质量分数为 13%, 纺丝流量为 0.02 ~ 0.04 mL/min, 拉伸比为 7.5 ~ 12.5, 在 15 °C 下更有利于纺丝.

### 2.3 离子液体催化纤维素和葡萄糖转化为5-羟甲基糠醛

5-羟甲基糠醛(5-HMF/HMF)是一种应用非常广泛的平台分子, 由生物质及其衍生物水解制得. 通过加氢、酯化、氧化脱氢等反应可以将其转化生成多种高附加值的化学品和燃料<sup>[64-67]</sup> (如图3所示). 因此利用离子液体催化纤维素和葡萄糖转化为5-HMF的过程受到业界广泛关注.

葡萄糖生成 HMF 的关键是葡萄糖异构化

为果糖<sup>[68-69]</sup>, 用于催化生物质转化为 HMF 的酸多为 Lewis 酸, 而 Lewis 酸对葡萄糖异构或中间体的形成具有重要作用, 这步反应的主流催化体系为“Lewis 酸 + 离子液体”. 例如: H. Zhao 等<sup>[68]</sup> 用不同的“金属氯化物 + 离子液体”体系催化葡萄糖脱水生成 HMF, 由“CrCl<sub>2</sub> + [Emim]Cl”组成的体系催化活性最好. <sup>1</sup>H NMR 分析显示, [Emim]Cl 和 CrCl<sub>2</sub> 产生的 CrCl<sub>3</sub><sup>-</sup> 与葡萄糖的羟基形成氢键导向了葡萄糖到果糖的异构, 进而容易生成 HMF, 其反应机理和机制如图4所示.

G. Yong 等<sup>[69]</sup> 以氮杂环卡宾 NHC 作为配体来修饰 CrCl<sub>2</sub> 或 CrCl<sub>3</sub> 在 [Bmim]Cl 中催化葡萄糖转化为 HMF, 由于配体 NHC 的保护作用, 避免了 Cr 中心与 [Bmim]Cl 在空间上形成拥挤的金属中心; 与 H. Zhao 等<sup>[68]</sup> 研究结果不同的是, 该体系中 CrCl<sub>3</sub> 显示出了与 CrCl<sub>2</sub> 相似的催化活性: 在“6NHC + CrCl<sub>2</sub>”与“6NHC/CrCl<sub>3</sub>”的体系中, HMF 的最大收率均为 96%. X. Yuan 等<sup>[48]</sup> 在微波辅助的条件下, 以“CrCl<sub>3</sub> + [C<sub>4</sub>mim]Cl”

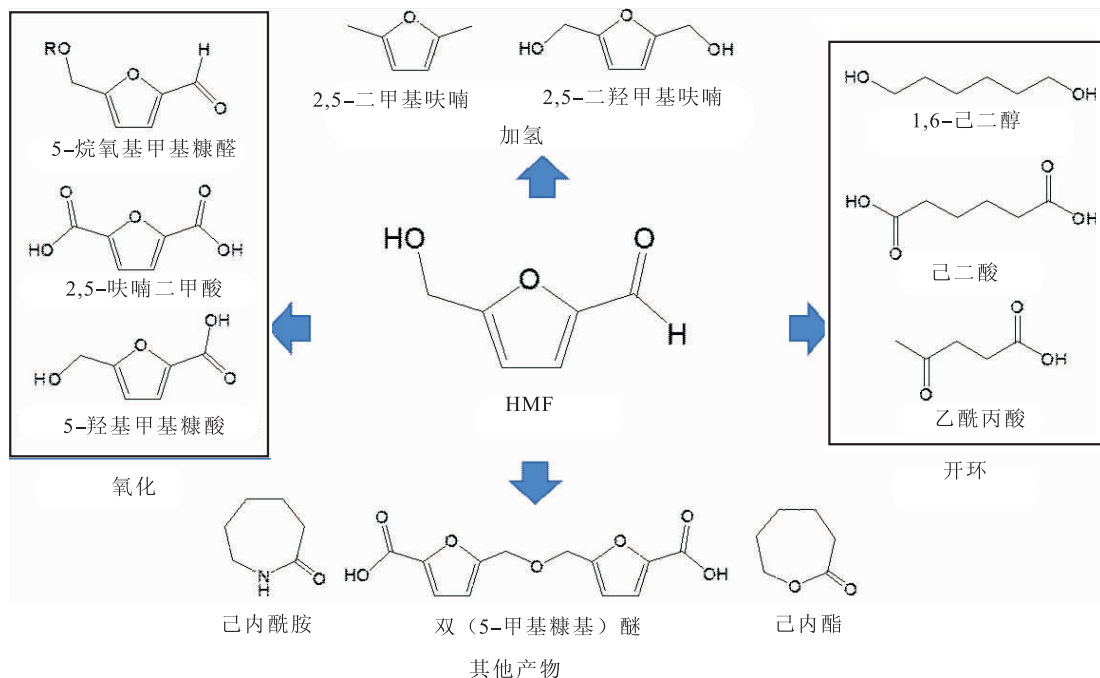
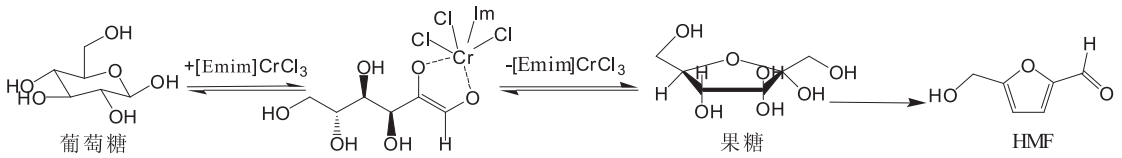


图3 由HMF转化而成的重要化学品和燃料<sup>[65]</sup>

Fig. 3 Important chemicals and biofuels derived from HMF<sup>[65]</sup>

图4  $[\text{Emim}]\text{Cl}/\text{CrCl}_2$  催化葡萄糖生成 HMF 的机理和机制<sup>[70]</sup>Fig. 4 Mechanism of production of HMF from glucose by  $[\text{Emim}]\text{Cl}/\text{CrCl}_2$ <sup>[70]</sup>

为催化剂催化水解纤维素和葡萄糖,若催化体系中的任一组分被替换均会导致 HMF 收率显著降低. 2009 年, S. Q. Hu 等<sup>[70]</sup> 使用便宜且低毒的 Lewis 酸  $\text{SnCl}_4$  催化水解葡萄糖.  $^1\text{H}$  NMR 分析表明, Sn 原子所形成的五元环螯合物与葡萄糖上相邻的两个氢键上氧原子的相互作用, 促进了烯醇中间体的形成.

T. Stahlberg 等<sup>[71]</sup> 用镧系元素在离子液体中催化葡萄糖生成 HMF, 其中  $\text{YbCl}_3$  和  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  的催化活性最好, 且在  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  中的催化活性优于  $[\text{Emim}]\text{Cl}$ . 次年, 该团队又开发了无金属催化体系<sup>[72]</sup>, 在离子液体中以硼酸作为催化助剂, 使葡萄糖转化为 HMF. L. Hu 等<sup>[73]</sup> 将铬盐和硼酸相结合, 置于不同的离子液体体系中催化葡萄糖生成 HMF, 在  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  中 HMF 收率最高. 同时, D. Liu 等<sup>[74]</sup> 在  $[\text{Emim}]\text{Cl}$  体系中添加不同的路易斯酸烷基铝和醇盐, 研究其对葡萄糖脱水生成 HMF 的影响, 发现, 在“ $\text{AlEt}_3 + [\text{Emim}]\text{Cl}$ ”体系中 HMF 收率高达 51%. 随后, J. He 等<sup>[75]</sup> 又以零价态的铬纳米粒子( $\text{Cr}^0 - \text{NPs}$ )为基础, 研究了其在离子液体体系中催化葡萄糖生成 HMF 的性能. 作为强 Lewis 酸,  $\text{Cr}^0 - \text{NPs}$  的催化机理与  $\text{CrCl}_x$  相似, 相同条件下,  $\text{Cr}^0 - \text{NPs}$  体系的催化活性优于  $\text{CrCl}_2$  体系. X. Zhou 等<sup>[76]</sup> 在微波辅助条件下, 考察了“ $\text{ScCl}_3 + [\text{Bmim}]\text{Cl}$ ”体系对快速 ( $< 10 \text{ min}$ ) 催化转化不同种类的糖合成 HMF 的性能, HMF 最大收率达到 94.7%. 除离子液体复合催化体系外, 单一离子液体也可催化生物质转化. 例如 L. Zhou 等<sup>[77]</sup> 探索并开发了双功能

离子液体  $\text{Cr}([\text{PSmim}]\text{HSO}_4)_3$  催化微晶纤维素转化为 HMF, 最大收率达 53%, 并且该催化体系的循环使用结果表明, HMF 平均收率稳定. 2015 年, S. Suzuki 等<sup>[58]</sup> 首次实现室温下将果糖转化为 HMF, 机理研究表明,  $[\text{HNMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  促进中间体的生成,  $\text{Cl}^-$  与氢键的形成密切相关. 近年来, 由于均相催化剂分离困难, 非均相催化剂催化纤维素合成 HMF 的研究成为重点. Y. Xuan 等<sup>[78]</sup> 开发了  $[\text{PSmim}]\text{HSO}_4 - \text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  两相体系, 并以  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  作为共催化剂, 催化微晶纤维素转化为 HMF. L. Hu 等<sup>[79]</sup> 采用“分子筛 +  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ ”非均相催化体系, 不同分子筛催化活性排序为  $\text{H}\beta > \text{HZSM} - 5 > \text{H} - \text{mordenite} > \text{HY}$ .

## 2.4 离子液体催化纤维素和葡萄糖转化为乙酰丙酸

乙酰丙酸 LV (levulinic acid), 又名左旋糖酸或果糖酸, 其独特的结构(一个羰基, 一个羧基和  $\alpha$  氢) 决定其可进行卤化、酯化、加氢、氧化脱氢、缩合、成盐等化学反应. 乙酰丙酸作为一种平台分子, 可以进一步转化为  $\gamma$  - 戊内酯 (GVL)、丁烯、5 - 壬酮、2 - 甲基 - 四氢呋喃 (MTHF) 等<sup>[80-81]</sup> (如图 5 所示). 将纤维素转化为乙酰丙酸需要酸催化, 通常包含 3 个步骤(如图 6 所示): 1) 纤维素水解生成葡萄糖; 2) 葡萄糖转化为 HMF; 3) HMF 脱水变成乙酰丙酸.

由生物质及其衍生物生成乙酰丙酸需要酸催化, 传统催化方法为稀酸催化. 有研究表明, 离子液体体系中阴离子的种类对催化转化纤维素合成乙酰丙酸有着至关重要的作用. 例如: 离

子液体的阳离子为  $[C_3SO_3Hmim]$  或磺酸基取代的咪唑阳离子时, 它的催化活性取决于阴离子的种类, 而当阴离子为  $HSO_4^-$  时, 离子液体的催化活性最好<sup>[84-85]</sup>. 同年, Y. Shen 等<sup>[82]</sup> 以  $[BSmim]$  阳离子基离子液体为基础, 考察阴离子对催化纤维素生成乙酰丙酸性能的影响, 发现: 催化活性最高的配位阴离子为  $CF_3SO_3^-$ .

N. A. S. Ramli 等<sup>[83]</sup> 考察了  $[Bmim]FeCl_4$ ,  $[Smim]Cl$ ,  $[Smim]FeCl_4$  对催化葡萄糖转化为乙酰丙酸性能的影响, 其中  $[Smim]FeCl_4$  的催化活性最高. 机理研究表明,  $[Smim]FeCl_4$  的加入有效地降低了反应的活化能, 从而促进了葡萄糖的转化. Z. Sun 等<sup>[84]</sup> 以杂多酸离子液体  $[C_4H_6N_2(CH_2)_3SO_3H]_3-nH_3PW_{12}O_{40}$  催化纤

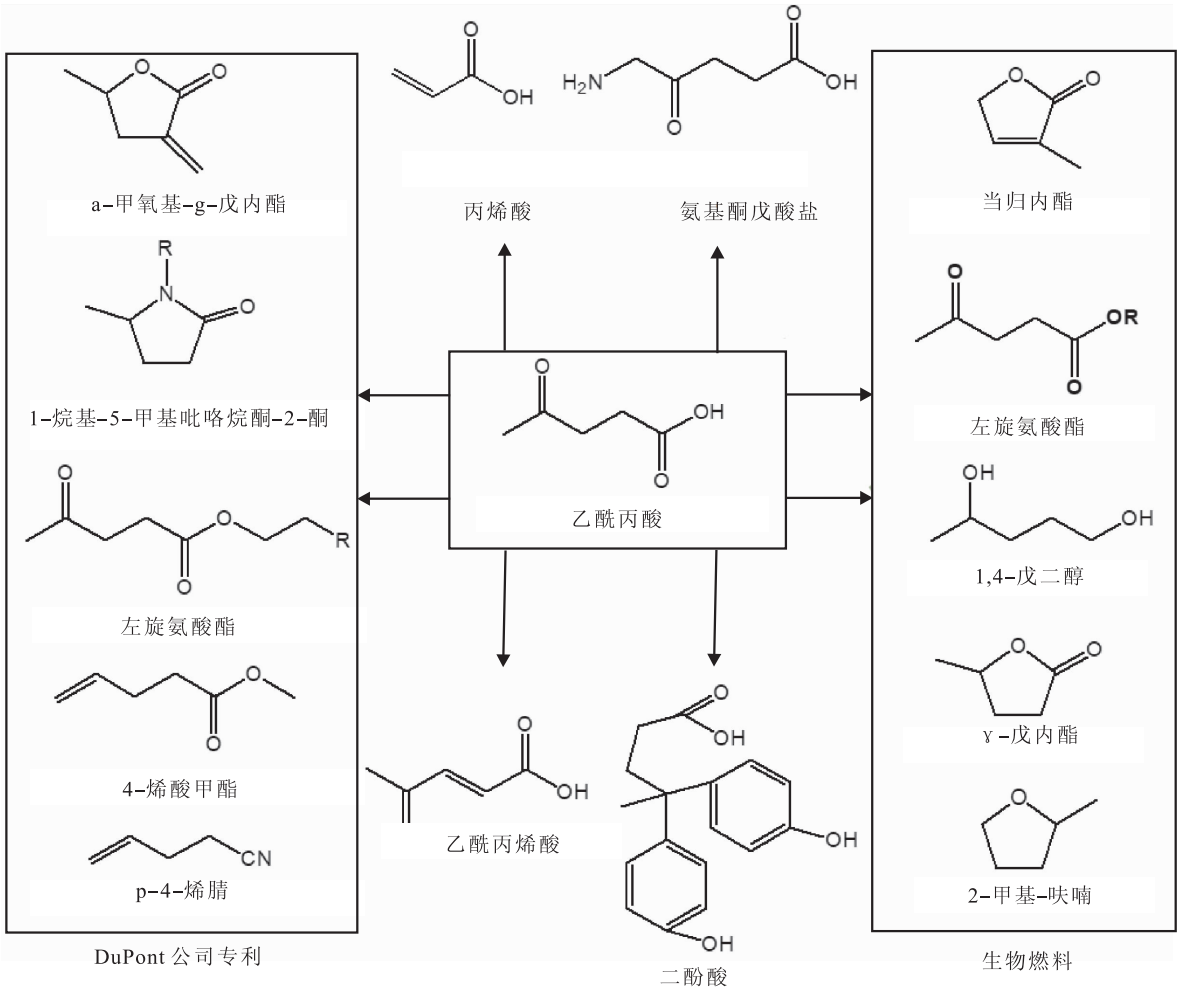


图5 由乙酰丙酸转化成重要的化学品和燃料<sup>[80]</sup>

Fig. 5 Important chemicals and biofuels from the conversion of LA<sup>[80]</sup>

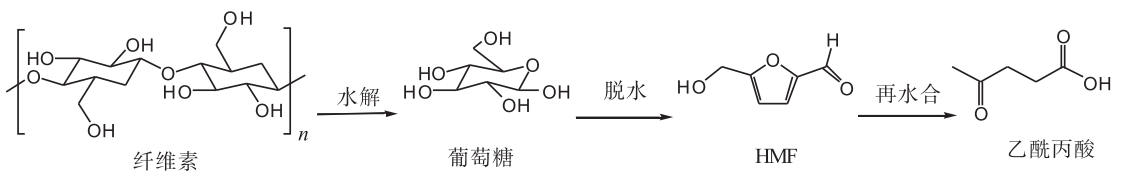


图6 纤维素转化为乙酰丙酸的步骤

Fig. 6 Steps of levulinic acid from cellulose



纤维素直接转化为乙酰丙酸,在“水 + 甲基异丁酮”双相体系中,乙酰丙酸收率最高达 63.1%。

综上所述,纤维素及其衍生物转化为高附加值的化学品需要酸催化,在离子液体体系中,“酸 + 离子液体”二元复合体系为应用最广泛的催化体系。Brønsted 酸、Lewis 酸或固体酸均能有效催化纤维素水解,但均相体系的催化效果均好于非均相体系。此外,“水/金属氯化物 + 酸 + 离子液体”等三元复合体系也被开发,以优化反应条件或提高产物的选择性和收率。而在纤维素水解中,离子液体可同时作为溶剂和催化剂。目前研究存在的主要问题是,离子液体作为催化剂和溶剂其选择性仍然相对较差,故开发多功能的离子液体,对同时实现纤维素及其衍生物转化具有重大意义。

### 3 离子液体在半纤维素及其衍生物转化中的作用

不同于纤维素,半纤维素由不同种类的杂多糖(木糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖等)聚合而成,通常木糖是其中含量最丰富的单体。半纤维素的聚合度远低于纤维素,因此其分子量更低;此外,由于半纤维素的单体是随机聚合的,且存在侧链,所以半纤维素主要是非晶态的。与纤维素相似的是,半纤维素也能通过一系列催化转化生成高附加值的化学品和燃料<sup>[85-86]</sup>,然而,目前对半纤维素转化成化学品和燃料的研究较少。本节将对离子液体催化半纤维素及其衍生物转化为高附加值产品的研究进展进行阐述。

#### 3.1 离子液体催化半纤维素水解为单糖

与纤维素相似,半纤维素水解是半纤维素转化不可或缺的一步。K. R. Enslow 等<sup>[87]</sup>研究了在  $\text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Emim}]\text{Cl}$  体系中木聚糖的水解,当温度为 80 °C 时,木糖收率高达 90%。机理研究表明,在离子液体中半纤维素水解的初始速率大于纤维素;木聚糖和木糖降解的活化能低

于纤维素和葡萄糖。2015 年, B. M. Matsagar 等<sup>[88]</sup>考察了 Brønsted 酸性离子液体种类对催化硬木半纤维素水解的影响,结果表明:  $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hmim}][\text{HSO}_4]$  的催化活性最佳,且离子液体的催化活性优于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和分子筛。机理研究表明,烷基咪唑基团与硫酸氢根离子同时与半纤维素上氢氧根离子产生离子偶极作用,从而促进半纤维素的催化转化。

#### 3.2 离子液体催化半纤维素和木糖转化为糠醛

糠醛作为平台分子,是一种重要的工业化学品,可以转化成不同的化学品(见图 7),例如 2-甲基呋喃、2-甲基四氢呋喃等,还可以通过加氢和酸碱催化反应精炼成燃料<sup>[89]</sup>,它主要来自于木质纤维素中木聚糖的水解和脱水反应。

由半纤维素或木糖转化为糠醛离不开酸的催化,“酸 + 离子液体”复合催化体系仍为主流催化体系。2009 年, C. Sievers 等<sup>[90]</sup>尝试在  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  体系中用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  催化木糖转化为糠醛,当温度为 120 °C 时,由于固体降解物的生成,糠醛最高收率仅为 13%。Z. Zhang 等<sup>[91]</sup>考察了  $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$  体系中助剂  $\text{MnCl}_2$  对 PEG-OSO<sub>3</sub>H(聚乙二醇-磺酸)催化木糖转化为糠醛的影响,发现:  $\text{MnCl}_2$  的加入促进了木糖异构为木酮糖,同时在 PEG-OSO<sub>3</sub>H 的催化作用下,对木糖降解为糠醛有促进作用,糠醛的收率可达 73%。L. Zhang 等<sup>[92]</sup>在微波辅助条件下,研究了在离子液体  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  体系中,不同种类的无机酸及金属氯化物对催化木聚糖转化为糠醛性能的影响,发现:加入  $\text{AlCl}_3$  后催化活性最高,糠醛收率最高达 84.8%。机理研究表明,  $\text{AlCl}_3$  与  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  形成  $[\text{AlCl}_n]^{(n-3)-}$  复合物,与糖苷键的氧原子结合进而削弱糖苷键,促进木聚糖水解为木糖,木糖异构为烯醇式结构,最终降解为糠醛。类似的研究中,在三价金属氯盐存在的条件下,木聚糖和木糖在可再生的氯化

胆碱和草酸所组成的低共熔溶剂中转化成糠醛<sup>[93]</sup> (见图 8); 所考察的三价金属氯化物中,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  催化活性最佳. 机理研究表明, 不同金属氯化物的催化活性差异与金属离子的电离势有关; 在该催化体系中, 氯化胆碱/草酸同时作为催化媒介及 Brønsted 酸为催化剂, 金属氯化物促进了木糖的烯醇化反应.

此外, 在离子液体体系中, 固体酸的引入既

能促进木糖转化为呋喃类衍生物等精细化学品, 如糠醛; 又便于产物分离. L. Zhang 等<sup>[94]</sup> 在  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  体系中, 考察了固体酸  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , Amberlyst-15 和 NKC-9 在木糖、木聚糖生成糠醛过程中的催化性能, 发现  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  的催化活性最高. 可喜的是, 绿色无污染的生物质衍生物同样也能在离子液体体系中起催化剂的作用. C. Wu 等<sup>[95]</sup> 在  $[\text{Bmim}]\text{Cl}$  体系中, 考察了生

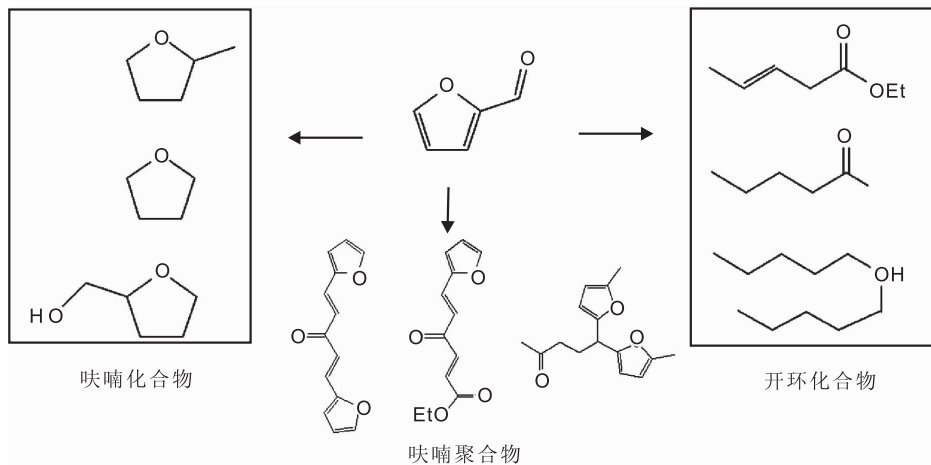


图 7 平台化合物糠醛制生物燃料<sup>[89]</sup>

Fig. 7 Biofuels derived from Furfural platform chemicals<sup>[89]</sup>

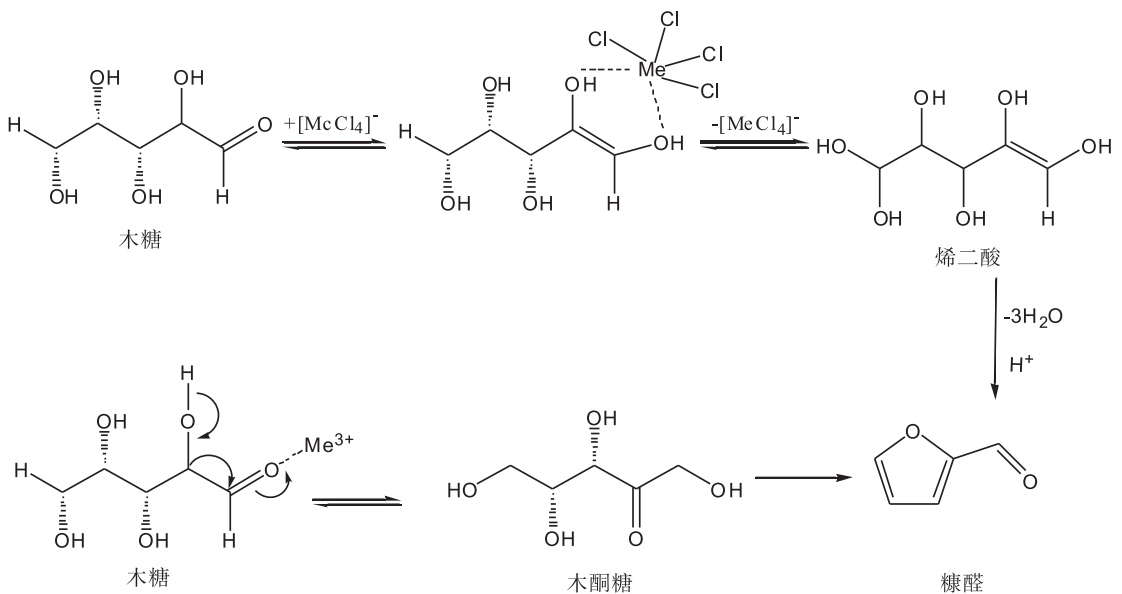


图 8 由金属氯化物和氯化胆碱酸催化木糖生成糠醛机理的推测<sup>[93]</sup>

Fig. 8 Guesses of putative mechanism for the conversion of xylose into furfural catalyzed by both metal chloride and ChCl-oxalic acid<sup>[93]</sup>

物质衍生物-木质素磺酸 LS 对木糖转化为糠醛的影响,发现在 100 °C 条件下,反应 1.5 h,糠醛的收率为 21%。相对于无机酸催化剂,生物质衍生物催化木糖的性能较低,但从原料、溶剂到催化剂的无害化使用预示着由木糖到糠醛实现全程绿色转化的可能性。

相比于上述体系,单一离子液体体系更具优势。S. Peleteiro 等<sup>[96]</sup>以酸性离子液体[Bmim]HSO<sub>4</sub>作为催化剂和溶剂来催化木糖转化为糠醛,木糖转化率达到 95%,糠醛收率达到 36.7%,在体系中添加萃取剂甲苯、二氧环己烷或甲基异丁酮,糠醛收率大幅度增加。此外,Brønsted 酸性离子液体[C<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hmim]HSO<sub>4</sub>也可以被用来催化生物质原料“一锅法”转化为糠醛。在水/甲苯双溶剂体系中,催化甘蔗转化为五碳糖,收率为 88%;转化为糠醛,收率高达 73%<sup>[97]</sup>。

综上所述,半纤维素及其衍生物转化为高附加值产品离不开酸的催化作用,而 Lewis 酸能促进木糖的异构,进而促进其脱水生成糠醛。因此,运用 Lewis 酸来催化半纤维素及其衍生物转化更为有利。

## 4 离子液体在木质素及其模型化合物转化中的作用

木质素,作为自然界唯一可再生且储量丰富的芳香族资源,是化学品和燃料产品的重要来源之一<sup>[3,98]</sup>。然而,由于木质素化学结构的复杂性(高度复杂交联的无定型三维树脂),许多研究者采用降解木质素模型化合物的方法来探究其反应机理和最佳反应条件。木质素基本结构的单元主要包括芥子醇、松柏醇、对香豆醇,这 3 种单体的结构见图 9。这 3 种单体都有苯丙单元,区别在于甲氧基的数量不同。单体之间以醚键或碳碳键连接,在木质素中, $\beta$ -O-4 键是主要的连接形式,占比 45% 到 60%。因此,对木

质素降解的研究主要集中在  $\beta$ -O-4 键的断裂方面。本节将针对木质素及其模型化合物不同的转化降解过程,阐述离子液体在其转化中的作用方面的研究进展。

### 4.1 离子液体催化木质素及其模型化合物降解

木质素及其模型化合物的降解离不开离子液体和酸的催化。J. B. Binder 等<sup>[99]</sup>在“有机酸/无机酸+[Emim]OTf”体系中催化模型化合物丁香油酚转化为愈创木酚,但收率仅为 11.6%。S. Jia 等<sup>[100]</sup>使用不同的“金属氯化物+离子液体”共同催化木质素模型化合物 GG(愈创木基甘油基- $\beta$ -愈创木基醚)和 VG(藜芦基甘油基- $\beta$ -愈创木基醚),其中 FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 对催化  $\beta$ -O-4 键断裂的活性较高。相较于 GG,非酚类模型化合物 VG 更难降解,针对此差异,作者提出假设:酚类木质素与金属氯化物在反应中可能形成 HCl,进而提高了体系的酸性。在早期文献<sup>[101]</sup>中,所使用的 B 酸性离子液体[Hmim]Cl 同时作为催化剂和溶剂催化 GG 和 VG 降解,两种底物反应的主产物均为愈创木酚。随着研究深入,发现,离子液体催化  $\beta$ -O-4 键断裂的活性并未随着离子液体的 Hammett 酸度呈现规律性变化<sup>[102]</sup>,即阴离子与醇官能团通过产生氢键作用影响反应效率和路径。酸性离子液体[Hmim]Cl 还可作为溶剂和催化剂,通过水解烷基与芳香基之间的醚键来实现橡木木质素的降解<sup>[103]</sup>。B. Zhang 等<sup>[104]</sup>利用微波辅助快速催化转化木质素模型化合物和水溶性木质素,在离子液体[Bmim]NTf<sub>2</sub>中,用甲基三氧化铯做催化剂,酚的产率高达 69%;微波辅助条件下解聚桦树水溶性木质素,2 min 内主产物产率为 34.2%。近期,M. Thierry 等<sup>[98]</sup>将酸性离子液体[Hmim]Br 作为有效的溶剂催化木质素模型化合物分解及脱甲基,产物为多羟基的酚寡聚物。

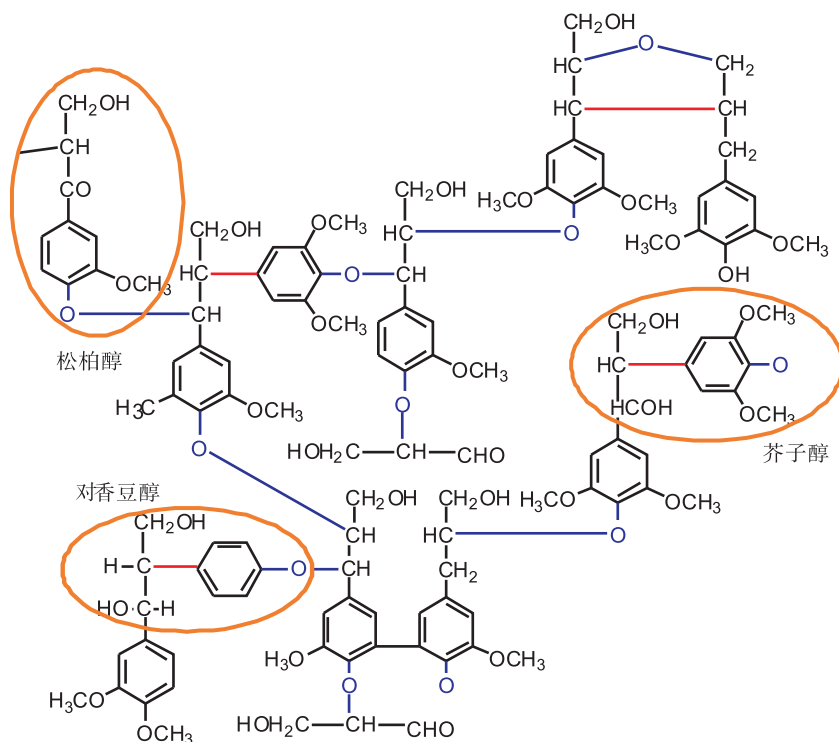


图9 木质素化学结构模型

Fig. 9 The model of chemical structures of lignin

#### 4.2 离子液体催化木质素及其模型化合物加氢

由于木质素化学结构的复杂性,一步分解反应后的产物往往是复杂的混合物,难以将其中的组分分离开来,但若将加氢过程并入转化过程中(降解后接加氢反应),则容易得到简单的产物组分<sup>[112]</sup>.木质素及其下游产物的还原方法包括加氢过程、氢解、加氢脱氧等.

加氢反应需要金属催化,用贵金属或过渡金属催化,加氢效果较好,因而催化体系为“金属+酸催化”.例如:M. Scott等<sup>[106]</sup>将纳米钨粒子分散在Brønsted酸型离子液体中,催化二聚模型化合物降解,通过原位加氢的方式稳定中间产物,这种不稳定的中间产物在钨的催化作用下原位转化为更稳定的单体产物.2016年,L. Chen等<sup>[107]</sup>开发了贵金属分散于离子液体中的伪均相体系,用来催化二聚模型化合物的解聚及单体木质素模型化合物的加氢脱氧,其中,

Pt/[Bmim]PF<sub>6</sub>催化活性最好(C—O键断裂及单体模型化合物加氢脱氧),在相对温和的反应条件下,反应物转化率接近100%,选择性高达97%.因为贵金属的催化活性随金属粒子的粒径呈规律性变化,所以作者推测,贵金属的催化活性与粒径大小相关.然而,这个催化体系对真实木质素的催化活性却很低(转化率低于5%),因为真实木质素结构复杂,与模型化合物相比,C—O键更难以接近.同年,F. Liu等<sup>[108]</sup>开发出胆碱衍生离子液体和Pd/C双功能催化体系,将硫酸盐木质素催化转化为单体酚;为了研究反应机理,将模型化合物GG作为底物应用于该反应体系中,结果表明:酸和Pd/C对于木质素裂解均发挥了重要作用.N. Yan等<sup>[109]</sup>将金属粒子和离子液体双功能催化体系应用于催化木质素衍生物酚类化合物一步加氢脱氧生成相对应的烷烃,催化过程由两步连续反应组成:第一步在金属催化剂作用下催化加

氢,第二步在酸作用下催化脱水.值得注意的是,在 $[\text{Bmim}]\text{NTf}_2$ 离子液体中,Ru和Rh同时催化对乙基苯酚时,乙基环己烷的产率高达98%.在离子液体中,双金属纳米粒子协同催化体系被用于选择性催化氢解模型化合物的 $\beta$ -O-4和 $\alpha$ -O-4键,其中Pd-Ni纳米粒子在 $[\text{Bmim}]\text{OTf}$ 中催化活性最好,苯酚产率高达98%<sup>[110]</sup>.

综上所述,由于真实木质素结构复杂,难以降解,因而对于木质素的研究主要集中在模型化合物上,离子液体在木质素的降解研究中具有不可替代的作用.为简化产物,在木质素的降解反应中往往同时引入加氢反应,而加氢反应使用贵金属或过渡金属作为催化剂效果更好.目前研究的主要难题是:以离子液体为溶剂、催化剂,如何有效地实现真实木质素的降解转化等.

## 5 离子液体在其他生物质材料中的研究及应用

### 5.1 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖及纺丝过程

甲壳素是由N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 $\beta$ -1,4-糖苷键连接而成的天然多糖,是自然界中仅次于纤维素的第二大天然有机化合物,多存在于虾蟹壳及真菌等动植物体内.2010年,Y. Qin等<sup>[111]</sup>首次以离子液体 $[\text{Emim}]\text{OAc}$ 为溶剂,在虾壳中,通过溶解,以及干纺-湿纺法再生过程,得到了高纯度、高分子量的甲壳素.P. S. Barber等<sup>[112]</sup>利用静电纺丝方法,将 $[\text{Emim}]\text{OAc}$ /虾壳溶液从针头挤出,通过凝固浴,得到甲壳素纤维.产品的强度主要受IL和虾壳溶液相对浓度的影响.L. Li等<sup>[113]</sup>以 $[\text{Gly}]\text{Cl}$ 为溶剂制备壳聚糖纤维,表面光滑,力学性能好,且离子液体可回收.B. M. Ma等<sup>[114]</sup>通过将 $[\text{Gly}]\text{Cl}$ 与 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 混合用于干纺-湿纺法进一步提高了壳聚糖的断裂强度,

高达4.63 cN/dtex.

### 5.2 离子液体溶解角蛋白及纺丝过程

角蛋白是广泛存在于生物体中的一类具有结缔组织及保护功能的纤维状蛋白质,在毛发和羽毛中含量较高,具有生物相容性、可降解性及亲水性等优异的性能.H. B. Xie等<sup>[115]</sup>以 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 为溶剂在130℃,10h条件下溶解羊毛角蛋白,溶解度为11%,并混合角蛋白和纤维素,制备了混合纺丝液用于制备共混丝(膜).S. S. Zheng等<sup>[116]</sup>研究了离子液体结构对羊毛角蛋白溶解及对再生产品性质的影响.其中,以 $[\text{Emim}]\text{DMP}$ 为溶剂,角蛋白的溶解时间缩短,再生角蛋白热稳定性明显提高.目前以上研究的主要问题是溶解角蛋白时间长,溶解度低,且对于角蛋白溶解方面功能化离子液体的设计欠缺,纯角蛋白成丝的强度不高,需要添加其他共混物.

## 6 结语与展望

生物质是未来化石资源的重要替代品,其能否实现向化学品和燃料的低廉、高效、绿色的转化是技术突破的关键.本文通过对国内外业界关于离子液体在纤维素及其衍生物、半纤维素及其衍生物和木质素及其模型化合物转化中的作用等的研究成果与进展进行综述,认为离子液体具有较强的溶解能力和可调节的酸性,是生物质转化过程中常用的溶剂和催化剂.针对不同类型的生物质,离子液体/无机酸或离子液体/金属氯化物(Lewis酸)是目前研究生物质转化催化剂的主流体系,与非离子液体体系相比,离子液体体系更具优势,更重要的是,无论是作为离子液体的阴离子还是与金属成盐作为Lewis酸, $\text{Cl}^-$ 都对催化生物质水解转化具有重要作用.尽管离子液体的优越性能使其在包括生物质转化在内的诸多领域得到广泛应用,但它的成本较高,回收困难,导致离子液体体系

催化成本较高。

未来的研究方向主要包括:其一,合成性能更好的新的离子液体来催化生物质转化;其二,开发新的复合催化体系,有针对性地在离子液体中添加一种甚至多种有助生物质溶解或催化转化的添加剂或催化剂;其三,开发成本低廉、性能优越、易于回收的离子液体催化体系。成本低廉、性能优越、易于回收的离子液体催化体系的研究与开发,将有利于推动生物质催化转化为化学品和燃料的工业化应用。

### 参考文献:

- [1] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chem Rev*, 2006, 106(9):4044.
- [2] GALLEZOT P. Conversion of biomass to selected chemical products [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(4):1538.
- [3] TUCK C O, PEREZ E, HORVATH I T, et al. Valorization of biomass: deriving more value from waste [J]. *Science*, 2012, 337(6095):695.
- [4] ALONSO D M, WETTSTEIN S G, DUMESIC J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(24):8075.
- [5] CHATTERJEE C, PONG F, SEN A. Chemical conversion pathways for carbohydrates [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1):40.
- [6] SUN N, RODRIGUEZ H, RAHMAN M, et al. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47(5):1405.
- [7] ROGERS R D, SEDDON K R. Ionic liquids-solvents of the future? [J]. *Science*, 2003, 302(5646):792.
- [8] MATON C, DE VOS N, STEVENS C V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(13):5963.
- [9] XIAO J, CHEN G, LI N. Ionic liquid solutions as a green tool for the extraction and isolation of natural products [J]. *Molecules*, 2018, 23(7):1765.
- [10] PODGORSEK A, JACQUEMIN J, PADUA A A, et al. Mixing enthalpy for binary mixtures containing ionic liquids [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(10):6075.
- [11] HAPIOT P, LAGROST C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids [J]. *Chem Rev*, 2008, 108(7):2238.
- [12] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis 2 [J]. *Chem Rev*, 2011, 111(5):3508.
- [13] ZHANG S, SUN J, ZHANG X, et al. Ionic liquid-based green processes for energy production [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(22):7838.
- [14] FU D, MAZZA G, TAMAKI Y. Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(5):2915.
- [15] YANG J M, LU X M, LIU X M, et al. Rapid and productive extraction of high purity cellulose material via selective depolymerization of the lignin-carbohydrate complex at mild conditions [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(9):2234.
- [16] YANG S Q, LU X M, ZHANG Y Q, et al. Separation and characterization of cellulose I material from corn straw by low-cost polyhydric protic ionic liquids [J]. *Cellulose*, 2018, 25(6):3241.
- [17] LI W Y, SUN N, STONER B, et al. Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of

- lignin [ J ]. *Green Chemistry*, 2011, 13 ( 8 ): 2038.
- [ 18 ] TAN S S Y, MACFARLANE D R, UPFAL J, et al. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid [ J ]. *Green Chemistry*, 2009, 11 ( 3 ): 339.
- [ 19 ] SUN N, RAHMAN M, QIN Y, et al. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [ J ]. *Green Chemistry*, 2009, 11 ( 5 ): 646.
- [ 20 ] ZHENG J, REHMANN L. Extrusion pretreatment of lignocellulosic biomass: a review [ J ]. *Int J Mol Sci*, 2014, 15 ( 10 ): 18967.
- [ 21 ] KRATKY L, JIROUT T. Biomass size reduction machines for enhancing biogas production [ J ]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34 ( 3 ): 391.
- [ 22 ] JIN F, ZHOU Z, MORIYA T, et al. Controlling hydrothermal reaction pathways to improve acetic acid production from carbohydrate biomass [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 ( 6 ): 1893.
- [ 23 ] LEE J W, JEFFRIES T W. Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors [ J ]. *Bioresour Technol*, 2011, 102 ( 10 ): 5884.
- [ 24 ] ZHU J, WAN C, LI Y. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment [ J ]. *Bioresour Technol*, 2010, 101 ( 19 ): 7523.
- [ 25 ] ZHENG Y, ZHAO J, XU F Q, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production [ J ]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014, 42: 35.
- [ 26 ] BRUNI E, JENSEN A P, ANGELIDAKI I. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production [ J ]. *Bioresour Technol*, 2010, 101 ( 22 ): 8713.
- [ 27 ] ZHANG Y L, CHEN X H, GU Y, et al. A physicochemical method for increasing methane production from rice straw: extrusion combined with alkali pretreatment [ J ]. *Applied Energy*, 2015, 160: 39.
- [ 28 ] BEHERA S, ARORA R, NANDHAGOPAL N, et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass [ J ]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 91.
- [ 29 ] GRAENACHER C. Cellulose solution: 1943176 [ P ]. 1930 - 09 - 27 [ 2018 - 11 - 02 ].
- [ 30 ] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose [ correction of cellose ] with ionic liquids [ J ]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 ( 18 ): 4974.
- [ 31 ] LIU Q P, HOU X D, LI N, et al. Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass [ J ]. *Green Chemistry*, 2012, 14 ( 2 ): 304.
- [ 32 ] OUELLET M, DATTA S, DIBBLE D C, et al. Impact of ionic liquid pretreated plant biomass on *Saccharomyces cerevisiae* growth and biofuel production [ J ]. *Green Chemistry*, 2011, 13 ( 10 ): 2743.
- [ 33 ] WU H, MORA-PALE M, MIAO J, et al. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass at high loadings in room temperature ionic liquids [ J ]. *Biotechnol Bioeng*, 2011, 108 ( 12 ): 2865.
- [ 34 ] FU D, MAZZA G. Aqueous ionic liquid pretreatment of straw [ J ]. *Bioresour Technol*, 2011, 102 ( 13 ): 7008.
- [ 35 ] BRANDT A, RAY M J, TO T Q, et al. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures [ J ]. *Green Chemis-*

- try, 2011, 13(9):2489.
- [36] LI C Z, WANG Q, ZHAO Z K. Acid in ionic liquid: an efficient system for hydrolysis of lignocellulose [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(2): 177.
- [37] ZHANG Z, ZHAO Z K. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid [J]. *Carbohydr Res*, 2009, 344(15):2069.
- [38] ANUGWOM I, MAKI-ARVELA P, VIRTANEN P, et al. Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(3):2005.
- [39] LIANG G, HE L, CHENG H, et al. ZSM-5-supported multiply-twinned nickel particles: formation, surface properties, and high catalytic performance in hydrolytic hydrogenation of cellulose [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 325:79.
- [40] ALBERT J, WOLFEL R, BOSMANN A, et al. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7):7956.
- [41] NANDIWALE K Y, GALANDE N D, THAKUR P, et al. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural by cellulose hydrolysis over highly active bimodal micro/mesoporous H-ZSM-5 catalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7):1928.
- [42] LI C Z, ZHAO Z K B. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, 349(11/12):1847.
- [43] MORALES-DELAROSA S, CAMPOS-MARTIN J M, FIERRO J L G. High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 538.
- [44] BINDER J B, RAINES R T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2010, 107(10):4516.
- [45] SU Y, BROWN H M, LI G S, et al. Accelerated cellulose depolymerization catalyzed by paired metal chlorides in ionic liquid solvent [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 391(1/2): 436.
- [46] KAMIMURA A, OKAGAWA T, OYAMA N, et al. Combination use of hydrophobic ionic liquids and LiCl as a good reaction system for the chemical conversion of cellulose to glucose [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(10):2816.
- [47] RINALDI R, MEINE N, VOM STEIN J, et al. Which controls the depolymerization of cellulose in ionic liquids: the solid acid catalyst or cellulose? [J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3(2):266.
- [48] YUAN X, CHENG G. From cellulose fibrils to single chains: understanding cellulose dissolution in ionic liquids [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(47):31592.
- [49] DONG K, ZHANG S, WANG J. Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2016, 52(41):6744.
- [50] LONG J X, ZHANG Y Y, WANG L F, et al. Which is the determinant for cellulose degradation in cooperative ionic liquid pairs: dissolution or catalysis? [J]. *Science China-Chemistry*, 2016, 59(5):557.
- [51] DE OLIVEIRA H F N, FARES C, RINALDI R. Beyond a solvent: the roles of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in the acid-catalysis for cellulose depolymerisation [J]. *Chem Sci*, 2015, 6(9):5215.
- [52] AMARASEKARA A S, OWEREH O S. Hydrolysis and decomposition of cellulose in bronsted acidic ionic liquids under mild conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,



- 2009, 48(22):10152.
- [53] AMARASEKARA A S, WIREDU B. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose at 37 °C, 1 atm [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(2): 426.
- [54] ZHUO K, DU Q, BAI G, et al. Hydrolysis of cellulose catalyzed by novel acidic ionic liquids [J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 115:49.
- [55] LI C, ZHAO Z K. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, 349(11/12):1847.
- [56] ZHANG F, FANG Z. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423 K with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -based solid catalyst [J]. *Bioresour Technol*, 2012, 124:440.
- [57] JIANG F, ZHU Q J, MA D, et al. Direct conversion and NMR observation of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural (HMF) catalyzed by the acidic ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 334(1/2):8.
- [58] SUZUKI S, TAKEOKA Y, RIKUKAWA M, et al. Brønsted acidic ionic liquids for cellulose hydrolysis in an aqueous medium: structural effects on acidity and glucose yield [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(26):14623.
- [59] RINALDI R, PALKOVITS R, SCHUTH F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47(42):8047.
- [60] CAI H, LI C, WANG A, et al. Zeolite-promoted hydrolysis of cellulose in ionic liquid, insight into the mutual behavior of zeolite, cellulose and ionic liquid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123/124:333.
- [61] QIAN X H, LEI J, WICKRAMASINGHE S R. Novel polymeric solid acid catalysts for cellulose hydrolysis [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(46): 24280.
- [62] JIANG G S, YUAN Y, WANG B C, et al. Analysis of regenerated cellulose fibers with ionic liquids as a solvent as spinning speed is increased [J]. *Cellulose*, 2012, 19(4):1075.
- [63] HAURU L K J, HUMMEL M, MICHUD A, et al. Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution [J]. *Cellulose*, 2014, 21(6):4471.
- [64] ROSATELLA A A, SIMEONOV S P, FRADE R F M, et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: biological properties, synthesis and synthetic applications [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(4):754.
- [65] VAN PUTTEN R J, VAN DER WAAL J C, DE JONG E, et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources [J]. *Chem Rev*, 2013, 113(3):1499.
- [66] CHEN J, LIU R, GUO Y, et al. Selective hydrogenation of biomass-based 5-hydroxymethylfurfural over catalyst of palladium immobilized on amine-functionalized metal-organic frameworks [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 5(2):722.
- [67] LI S, SU K M, LI Z H, et al. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by a molybdenum complex [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(7):2122.
- [68] ZHAO H, HOLLADAY J E, BROWN H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Science*, 2007, 316(5831):1597.
- [69] YONG G, ZHANG Y, YING J Y. Efficient catalytic system for the selective production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47(48):9345.
- [70] HU S Q, ZHANG Z F, SONG J L, et al. Efficient

- conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid  $\text{SnCl}_4$  in an ionic liquid [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11 (11): 1746.
- [71] STAHLBERG T, SORENSEN M G, RIISAGER A. Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12 (2): 321.
- [72] STAHLBERG T, RODRIGUEZ-RODRIGUEZ S, FRISTRUP P, et al. Metal-free dehydration of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids with boric acid as a promoter [J]. *Chemistry*, 2011, 17 (5): 1456.
- [73] HU L, SUN Y, LIN L, et al. Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using double catalysts in ionic liquid [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43 (5): 718.
- [74] LIU D, CHEN E Y X. Ubiquitous aluminum alkyls and alkoxides as effective catalysts for glucose to HMF conversion in ionic liquids [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 435/436: 78.
- [75] HE J, ZHANG Y, CHEN E Y. Chromium (0) nanoparticles as effective catalyst for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6 (1): 61.
- [76] ZHOU X, ZHANG Z, LIU B, et al. Microwave-assisted rapid conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by  $\text{ScCl}_3$  in ionic liquids [J]. *Carbohydr Res*, 2013, 375: 68.
- [77] ZHOU L, LIANG R, MA Z, et al. Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 129: 450.
- [78] XUAN Y, HE R, HAN B, et al. Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural using [PSMIM]  $\text{HSO}_4$  and  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cocatalyst in biphasic system [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2016, 9 (3): 401.
- [79] HU L, WU Z, XU J X, et al. Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 137.
- [80] YAN K, JARVIS C, GU J, et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: a platform for speciality chemicals and fuels [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 51: 986.
- [81] PILEIDIS F D, TITIRICI M M. Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9 (6): 562.
- [82] SHEN Y, SUN J K, YI Y X, et al. One-pot synthesis of levulinic acid from cellulose in ionic liquids [J]. *Bioresour Technol*, 2015, 192: 812.
- [83] RAMLI N A S, AMIN N A S. A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 407: 113.
- [84] SUN Z, CHENG M X, LI H C, et al. One-pot depolymerization of cellulose into glucose and levulinic acid by heteropolyacid ionic liquid catalysis [J]. *RSC Advances*, 2012, 2 (24): 9058.
- [85] DUTTA S, DE S, SAHA B, et al. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2 (10): 2025.
- [86] MAKI-ARVELA P, SALMI T, HOLMBOM B, et al. Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses: a review [J]. *Chem Rev*, 2011, 111 (9): 5638.
- [87] ENSLOW K R, BELL A T. The kinetics of

- Brønsted acid-catalyzed hydrolysis of hemicellulose dissolved in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *RSC Advances*, 2012, 2 (26): 10028.
- [88] MATSAGAR B M, DHEPE P L. Brønsted acidic ionic liquid-catalyzed conversion of hemicellulose into sugars [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(1): 531.
- [89] LANGE J P, VAN DER HEIDE E, VAN BUIJTENEN J, et al. Furfural: a promising platform for lignocellulosic biofuels [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(1): 150.
- [90] SIEVERS C, MUSIN I, MARZIALETTI T, et al. Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase [J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(7): 665.
- [91] ZHANG Z, DU B, QUAN Z J, et al. Dehydration of biomass to furfural catalyzed by reusable polymer bound sulfonic acid (PEG-OSO<sub>3</sub>H) in ionic liquid [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(3): 633.
- [92] ZHANG L, YU H, WANG P, et al. Conversion of xylan, d-xylose and lignocellulosic biomass into furfural using AlCl<sub>3</sub> as catalyst in ionic liquid [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 130: 110.
- [93] ZHANG L X, YU H, YU H B, et al. Conversion of xylose and xylan into furfural in biorenewable choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent with the addition of metal chloride [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(8): 1132.
- [94] ZHANG L, YU H, WANG P. Solid acids as catalysts for the conversion of D-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 136: 515.
- [95] WU C, CHEN W, ZHONG L, et al. Conversion of xylose into furfural using lignosulfonic acid as catalyst in ionic liquid [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(30): 7430.
- [96] PELETEIRO S, LOPES A M D, GARROTE G, et al. Simple and efficient furfural production from xylose in media containing 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(33): 8368.
- [97] MATSAGAR B M, HOSSAIN S A, ISLAM T, et al. Direct production of furfural in one-pot fashion from raw biomass using Brønsted acidic ionic liquids [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 13508.
- [98] THIERRY M, MAJIRA A, PÉGOT B, et al. Imidazolium-based ionic liquids as efficient reagents for the C—O bond cleavage of lignin [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(2): 439.
- [99] BINDER J B, GRAY M J, WHITE J F, et al. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2009, 33(9): 1122.
- [100] JIA S, COX B J, GUO X, et al. Hydrolytic cleavage of  $\beta$ -O-4 ether bonds of lignin model compounds in an ionic liquid with metal chlorides [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2): 849.
- [101] JIA S, COX B J, GUO X, et al. Cleaving the  $\beta$ -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-h-3-methylimidazolium chloride: an optional strategy for the degradation of lignin [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(9): 1078.
- [102] COX B J, JIA S Y, ZHANG Z C, et al. Catalytic degradation of lignin model compounds in acidic imidazolium based ionic liquids: hammett acidity and anion effects [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(4): 426.
- [103] COX B J, EKERDT J G. Depolymerization of oak wood lignin under mild conditions using the acidic ionic liquid 1-H-3-methylimidazoli-

- um chloride as both solvent and catalyst [J]. *Bioresour Technol*, 2012, 118:584.
- [104] ZHANG B, LI C Z, DAI T, et al. Microwave-assisted fast conversion of lignin model compounds and organosolv lignin over methyltrioxorhenium in ionic liquids [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(103):84967.
- [105] JONGERIUS A L, BRUIJNINCX P C A, WECKHUYSEN B M. Liquid-phase reforming and hydrodeoxygenation as a two-step route to aromatics from lignin [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(11):3049.
- [106] SCOTT M, DEUSS P J, DE VRIES J G, et al. New insights into the catalytic cleavage of the lignin  $\beta$ -O-4 linkage in multifunctional ionic liquid media [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(6):1882.
- [107] CHEN L, XIN J Y, NI L L, et al. Conversion of lignin model compounds under mild conditions in pseudo-homogeneous systems [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(8):2341.
- [108] LIU F, LIU Q Y, WANG A Q, et al. Direct catalytic hydrogenolysis of kraft lignin to phenols in choline-derived ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7):3850.
- [109] YAN N, YUAN Y, DYKEMAN R, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes by using nanoparticle catalysts combined with Bronsted acidic ionic liquids [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2010, 49(32):5549.
- [110] SUN K K, LU G P, ZHANG J W, et al. The selective hydrogenolysis of C—O bonds in lignin model compounds by Pd-Ni bimetallic nanoparticles in ionic liquids [J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(35):11884.
- [111] QIN Y, LU X, SUN N, et al. Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(6):968.
- [112] BARBER P S, GRIGGS C S, GURAU G, et al. Coagulation of chitin and cellulose from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic-liquid solutions using carbon dioxide [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52(47):12350.
- [113] LI L, YUAN B, LIU S W, et al. Preparation of high strength chitosan fibers by using ionic liquid as spinning solution [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(17):8585.
- [114] MA B M, ZHANG M, HE C J, et al. New binary ionic liquid system for the preparation of chitosan/cellulose composite fibers [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(1):347.
- [115] XIE H B, LI S H, ZHANG S B. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers [J]. *Green Chemistry*, 2005, 7(8):606.
- [116] ZHENG S S, NIE Y, ZHANG S J, et al. Highly efficient dissolution of wool keratin by dimethylphosphate ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11):2925.