

综述与专论

离子液体介质中纤维素资源转化研究进展

李昌志, 王爱琴, 张 涛

(中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 木质纤维素是地球上最丰富的可再生有机碳资源, 将其高效转化为化学品或燃料, 对缓解全球能源危机和解决环境污染问题具有重要意义。离子液体因对木质纤维素具有独特的溶解性能, 近年来作为新型溶剂在生物质转化中获得广泛应用。综述了离子液体用于木质纤维素预处理及化学转化的最新研究进展, 包括纤维素溶解、木质纤维素组分分离、纤维素水解制葡萄糖、六碳糖及纤维素催化转化制 5-羟甲基糠醛以及碳水化合物等其他转化途径等, 同时对基于离子液体平台的生物质转化技术存在的挑战、未来发展趋势及工业化前景进行了展望。

关键词: 离子液体; 纤维素; 生物质; 碳水化合物; 5-羟甲基糠醛; 预处理

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.01.021

中图分类号: TK 6; TQ 35; O 643

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 01-0182-16

Progress of conversion of cellulose resource in ionic liquids

LI Changzhi, WANG Aiqin, ZHANG Tao

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Lignocellulose is the most abundant renewable organic carbon resource in the world. Using lignocellulose as feedstock for the sustainable production of chemicals or fuels is of great significance to the alleviation of energy crisis and environmental impact. Owing to their excellent solubility for cellulose and other carbohydrates, ionic liquids are widely used as a kind of novel solvents in biomass conversion. This review summarizes the latest representative achievements in the use of ionic liquids for the pretreatment and conversion of lignocellulose, including cellulose dissolution, isolation of lignocellulose components, cellulose hydrolysis, production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates, and direct conversion of cellulose or raw biomass in ionic liquids. The challenges and future research trends of ionic liquids-mediated biomass conversion are suggested.

Key words: ionic liquids; cellulose; biomass; carbohydrates; 5-hydroxymethylfurfural; pretreatment

引 言

随着化石能源的枯竭和环境恶化, 符合可持续

发展要求的可再生资源利用引起人们广泛关注。木质纤维素是地球上最丰富、最廉价的生物质资源, 具有可再生、含硫量低、二氧化碳零净排放等特

2012-08-01 收到初稿, 2012-10-29 收到修改稿。

联系人: 张涛。第一作者: 李昌志 (1979—), 男, 博士。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21003121, 21176235);

国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB226102); 大连化学物理研究所博士启动基金项目 (S201107)。

Received date: 2012-08-01.

Corresponding author: Prof. ZHANG Tao, taozhang@dicp. ac. cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21003121, 21176235), the National Basic Research Program of China (2009CB226102) and the Doctor Start-up Foundation of DICP (S201107).

点。将其转化后替代石油基化学品在纺织、造纸、医药卫生、食品及涂料工业有广泛应用^[1],特别是可以通过生物或化学途径将其转变为大宗化学品和多种生物基燃料^[2-3],例如生物柴油、乙醇、丁醇等,被认为是替代化石能源、解决能源危机的一种可行方案。我国人口众多,资源贫乏,发展以木质纤维素为主的生物质资源转化技术,对国家能源安全和“非粮生物质能源战略”具有十分重要的现实意义。然而,纤维素是由葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键链接而成的高分子聚合物,由于其自身聚集态结构特点^[4](高结晶度、分子间和分子内强烈的氢键作用和范德华力),特别是在天然生物质中木质素等对纤维素的保护作用,致使试剂对纤维素的可及度低。因此,纤维素不溶于大多数溶剂,这成为纤维素转化利用中的最大局限之一。近年来发展了几类纤维素溶剂体系^[5],例如: N -甲基氧化吗啉(NMMO)/ H_2O 、多聚甲醛/二甲基亚砷、 $LiCl$ /极性溶剂体系($LiCl/DMAc$ 、 $LiCl/DMSO$ 、 $LiCl/DMF$)、胺基化合物(胍、水合胍、乙二胺)/盐体系等,除了NMMO/ H_2O 获得一定应用外,这些体系或多或少存在着溶解能力不强、不稳定、有一定毒性、不易回收、价格昂贵等缺点。因此,开发合适的纤维素溶剂,将有助于解决纤维素转化利用的难题。

离子液体的出现为纤维素溶解和均相转化提供了一种可行选择。离子液体具有许多不同于分子型溶剂的优良理化性质^[6-7],如几乎无蒸气压、具有完全的离子环境、可设计性强,特别是某些离子液体对纤维素及糖类化合物显示了独特的溶解性能。自从2002年,Rogers等^[8]报道离子液体溶解纤维素后,利用离子液体溶解、转化纤维素及碳水化合物已引起学术界和企业界的高度重视^[9],并取得了一些阶段性成果。本文在概要介绍纤维素在离子液体中溶解进展的基础上综述了木质纤维素溶解、组分分离和预处理技术,并重点介绍离子液体作为反应介质在纤维素资源催化转化中的最新研究进展,包括纤维素水解制葡萄糖、六碳糖脱水制5-羟甲基糠醛(HMF)、纤维素一步转化制HMF以及碳水化合物的转化过程。最后,对这一领域所面临的挑战和未来发展趋势进行了展望。

1 离子液体溶解纤维素及溶解机理

1.1 离子液体溶解纤维素

早在1934年,Graenacher^[10]首次发现了纤维

素可以在熔融的 N -乙基吡啶氯化物(熔点为 $118^\circ C$)中溶解。但是,由于当时人们对这种离子液体的结构及性质了解较少,它被视为没有实际用途的新鲜事物。在后来较长一段时间内出现过几次相关报道^[11-12],亦未受到人们重视。直到2002年,Rogers等^[8]报道了离子液体中溶解纤维素的研究成果。他们发现多种含卤素阴离子的离子液体对纤维素都有优异的溶解能力,其中尤以1-丁基-3-甲基咪唑氯 $[C_4mim]Cl$ (图1, **IL 1**)溶解效果最佳。而当 PF_6^- 、 BF_4^- 阴离子基团代替 Cl^- 时,所得到的离子液体不能溶解纤维素。利用离子液体溶解纤维素的特性,Rogers等巧妙结合溶解并重组纤维素或类似聚合体新技术,向纤维素离子液体溶液中添加功能剂,直接合成了数种空间结构、功能、流变能力可调的胶囊状的纤维素聚合新型材料,创建了以天然聚合体为原料合成新型材料的平台策略^[13]。这一平台策略具有条件温和、方法简单、不涉及化学键变化等特点,有望降低聚合物材料对石油基原料的依赖。该技术因遵循了绿色化学原则中的开发环境友好的溶剂和利用生物可再生资源为原料合成新型材料两个基本原则而荣获2005年美国绿色化学挑战奖学术奖^[13]。

随后,关于离子液体溶解纤维素的研究受到人们的广泛重视,一系列对纤维素溶解能力强的离子液体被开发出来(图1)^[14-18]。其中, $[C_4mim]Cl$ 是最初使用最广泛的离子液体。但是,该离子液体黏度大、熔点较高、溶解纤维素操作相对麻烦,特别是该离子液体吸水能力强,影响溶解效果。后来发现基于咪唑阳离子的甲酸盐、乙酸盐、烷基磷酸盐离子液体在低温溶解纤维素方面显示了独特优势。例如Fukaya等^[15]合成了阴离子为甲酸根的离子液体 $[Amim][HCO_2]$ (**IL 2**),不含卤素,黏度和熔点均较低,在 $60^\circ C$ 时即可溶解10%的纤维素,但该离子液体合成过程复杂,热稳定性差。为克服以上缺点,1-乙基-3-甲基咪唑烷基磷酸酯类离子液体 $[C_2mim][(MeO)(R)PO_2]$ (**IL 3**)^[14]被设计合成出来,阴离子包括磷酸氢甲酯($[(MeO)HPO_2]^-$)、甲基磷酸甲酯($[(MeO)MePO_2]^-$)和磷酸二甲酯($[(MeO)_2PO_2]^-$)等。这些离子液体由 N -乙基咪唑和相应的甲基酯通过一步反应制得,过程简单,产物黏度较低,热稳定性也有较大提高。更重要的是这些离子液体比 $[C_4mim]Cl$ 具有更低的熔点和黏度,在纤维素溶解和再生的加工操作中更具实

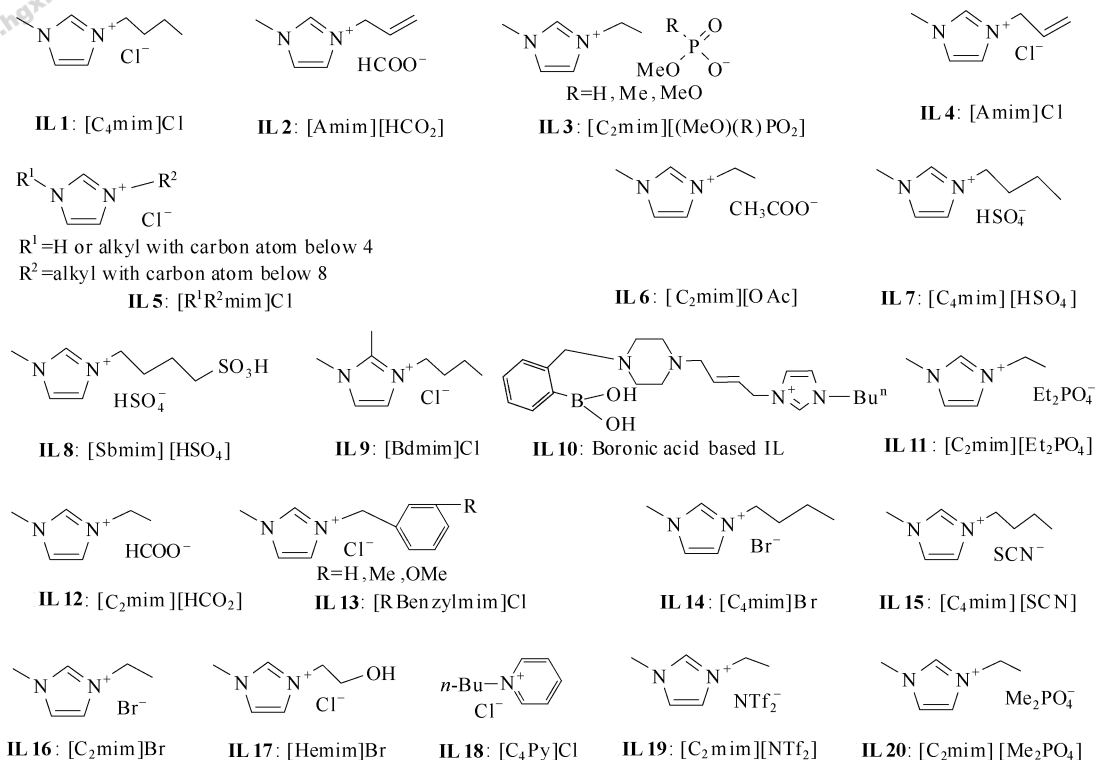


图 1 溶解纤维素的典型离子液体结构

Fig. 1 Typical structure of ionic liquids that can dissolve cellulose

际意义。此外,张军等^[19]发现,1-烯丙基-3-甲基咪唑氯 [Amim] Cl (IL 4) 也是纤维素的优良溶剂。由于 [Amim] Cl 侧链为 3 个碳原子的取代基, [Amim]⁺ 的体积要小于 [C₄mim]⁺, 加上极性双键的存在, 导致阳离子的缺电子程度增加, 这些因素更有利于 [Amim] Cl 的阳离子进攻纤维素羟基上的氧原子, 使得该离子液体可在短时间内快速溶解纤维素, 表现出比 [C₄mim] Cl 更强的溶解能力。Laus 等^[20]采用凝胶渗透色谱法比较了各种离子液体中纤维素再生前后的分子质量分布情况, 发现 [Amim] Cl 是真正无降解的纤维素溶剂。

可见, 离子液体结构与溶解性能密切相关。迄今为止, 纤维素的离子液体溶剂通常为咪唑型离子液体, 因为该类离子液体一般具有较好的热稳定性, 且对纤维素降解程度较轻。离子液体阴离子多为卤素、乙酸根、甲酸根、烷基磷酸根等。此外, 胆碱类离子液体与季铵盐的氯化物组合也被用于溶解纤维素, Zhang 等^[17]最近使用该溶剂实现了纤维素的快速溶解和去结晶化。与咪唑型离子液体相比, 该类溶剂价格低廉, 溶解速度更快, 可于

110℃ 在 5~10 min 内溶解 2%~6% (质量分数) 的微晶纤维素, 且易于回收再用, 显示了一定的应用前景。

在烷基咪唑氯化物离子液体 [R¹R²mim] Cl (图 1, IL 5) 中, 随着烷基链长的增加, 离子液体对纤维素的溶解能力总体呈下降趋势, 这可能是由于烷基链长的增加导致离子液体中氯离子浓度的降低所致^[8]。其次, 阳离子烷基链的奇偶效应可影响溶解度, 其中烷基链长为偶数的离子液体对纤维素溶解能力更强^[16]。

用微波加热的方式代替普通加热, 可以显著提高纤维素在离子液体中的溶解度^[8]。例如普通加热至 100℃, [C₄mim] Cl 只能溶解 10% 的纤维素 (DP≈1000); 而在相同条件下用微波加热, 纤维素的溶解度达到 25%^[8]。这是因为离子液体完全由阴阳离子组成, 对微波具有良好的吸收性能, 是适合微波加热的介质; 此外, 微波加热属于立体加热, 速度快, 而传统加热属于传导加热, 传热速度慢^[21]。微量水的存在会导致溶解能力的下降, 离子液体合成原料的杂质如叔胺、卤代烷烃、甲基咪唑等的存在严重影响了离子液体的理化性质, 从而

导致溶解纤维素能力的下降, 有的杂质甚至会起催化作用而导致纤维素降解或衍生化^[22]。

1.2 离子液体溶解纤维素机理

纤维素在离子液体中的溶解机理近年来逐渐被认识清楚。Rogers 等^[23-24]用 NMR 共振弛豫方法研究了纤维素在离子液体中的溶解机制。在不同浓度纤维二糖/ $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 溶液中, 随着纤维二糖浓度的增加,^{35/37}Cl 的松弛速率谱宽逐渐变宽; 若将纤维二糖换成纤维二糖八乙酸酯, 由于羟基被取代,^{35/37}Cl 则不会发生谱带变宽的现象, 从而证实了氯离子和纤维素上羟基存在相互作用。高分辨¹³C谱^[23]则证实纤维素在离子液体中以无序状存在, 表明纤维素分子间氢键网络已被打断, 纤维素已充分溶解。综合前人研究结果, 多数人认为离子液体对纤维素优异的溶解性能归因于阴离子较强的形成氢键能力^[8, 25]。通常, 阴离子作为氢键受体的能力越强, 离子液体溶解纤维素能力也越强^[14]。这些具有形成氢键能力的阴离子, 如 Cl^- 、 OAc^- 、 HCOO^- 、烷基磷酸根等可以和纤维素大分子链中羟基上的氢形成氢键, 从而破坏了纤维素中大分子链间存在的大量氢键, 最终导致纤维素溶解; 而 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{NTf}_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 型阴离子因与纤维素羟基形成氢键能力弱, 不利于纤维素溶解^[26-27]。同时, 具有富电子 π 系统的咪唑阳离子可与纤维素羟基的氧原子通过非键或 π 电子相互作用, 阻止了纤维素分子间的相互作用, 也促进了纤维素分子的充分溶解。

以二烷基咪唑型离子液体 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{mim}]\text{X}$ 为例, 大部分报道均认为纤维素在离子液体中的溶解机理可描述如下 (图 2): 离子液体中的咪唑阳离子是一个电子接受体中心, 而阴离子 X^- 作为电子给予体中心, 两个中心分别与纤维素羟基的氧原子和氢原子相互作用, 引起羟基的氧原子和氢原子分离, 使纤维素中分子链间的氢键打开, 从而实现纤维素的溶解。除了实验证明外, 以上机理还通过分子动力学模拟和理论计算^[28-32]获得了一些证据。

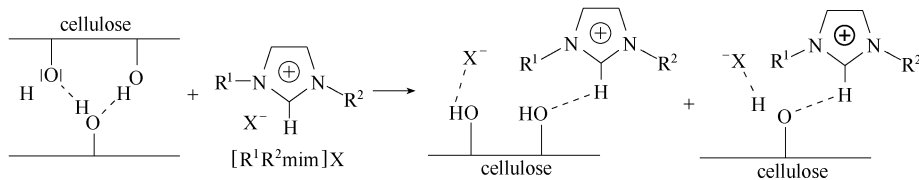


图 2 离子液体 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{mim}]\text{X}$ 溶解纤维素的可能机理

Fig. 2 Possible dissolving mechanism of cellulose in ionic liquids $[\text{R}^1\text{R}^2\text{mim}]\text{X}$

对于纤维素的溶解行为, 也存在着不同的观点。Lindman 等^[33]认为, 通常而言, 具有较强形成氢键能力的分子应该是溶于水的, 例如乙醇、甘油、葡萄糖等。纤维素不能被水溶解的现象表明其在一种溶剂中的溶解能力应该是分子间多种相互作用的综合体现, 包括溶剂与溶剂之间、溶剂与葡萄糖单元之间以及葡萄糖单元内部的氢键作用、范德华力、疏水作用等, 而不是单纯的氢键作用。例如右旋葡聚糖与纤维素具有相似的氢键作用, 然而, 它在水中是可溶的。纤维素不溶于水的重要原因之一可能归结于这种两性分子的疏水作用。因此, 离子液体溶解纤维素的机理尚未形成统一论。

纤维素在离子液体中溶解后可通过反溶剂使其再生出来。例如在纤维素的 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 溶液中加入 1% 的水即可使纤维素再生并沉淀析出, 析出的原因是水与纤维素羟基之间存在竞争性氢键作用, 削弱甚至打断了 Cl^- 与纤维素羟基质子之间的氢键, 从而阻碍了离子液体对纤维素的溶解 (图 3)。热重分析表明^[17], 再生纤维素的热分解温度较原生纤维素有所降低, 反映了纤维素在离子液体中溶解后, 其热稳定性有所降低。XRD 表征结果^[17, 34]显示, 无论是以去离子水、甲醇、乙醇还是丙酮再生的纤维素, 都是无定形结构, 而纤维素原始样品则显示了高度结晶态结构。离子液体溶解时间及反溶剂的选择对再生纤维素的结构没有明显影响。以上结果表明, 离子液体溶解过程中纤维素高度结晶的结构被破坏了, 更有利于其化学转化。需要指出的是, 随着离子液体种类、纯度的变化, 纤维素在溶解过程中可能会发生降解现象^[33]。

1.3 基于离子液体的木质纤维素预处理及组分分离技术

木质纤维素主要由木质素、纤维素和半纤维素组成, 实现木质纤维素的有效分离和全组分利用是世界范围内一直在关注且具有挑战性的课题。研究发现, 除纤维素外, 生物质中的成分如木质素^[35]、半纤维素、淀粉、甲壳素^[36-37]、蚕丝蛋白^[38]等在离

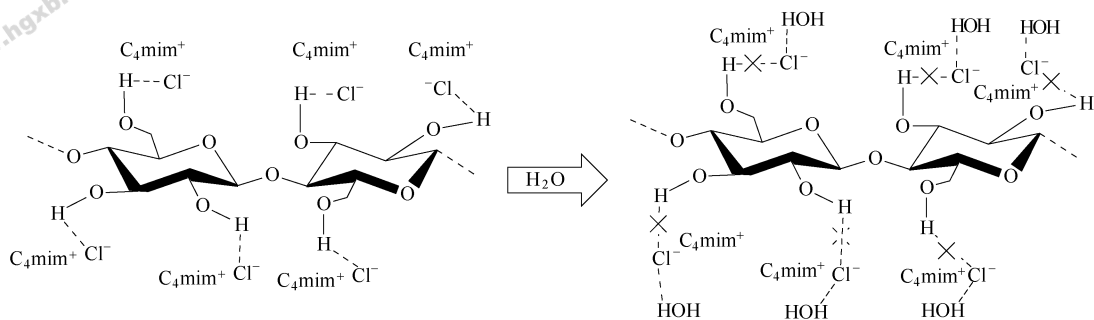
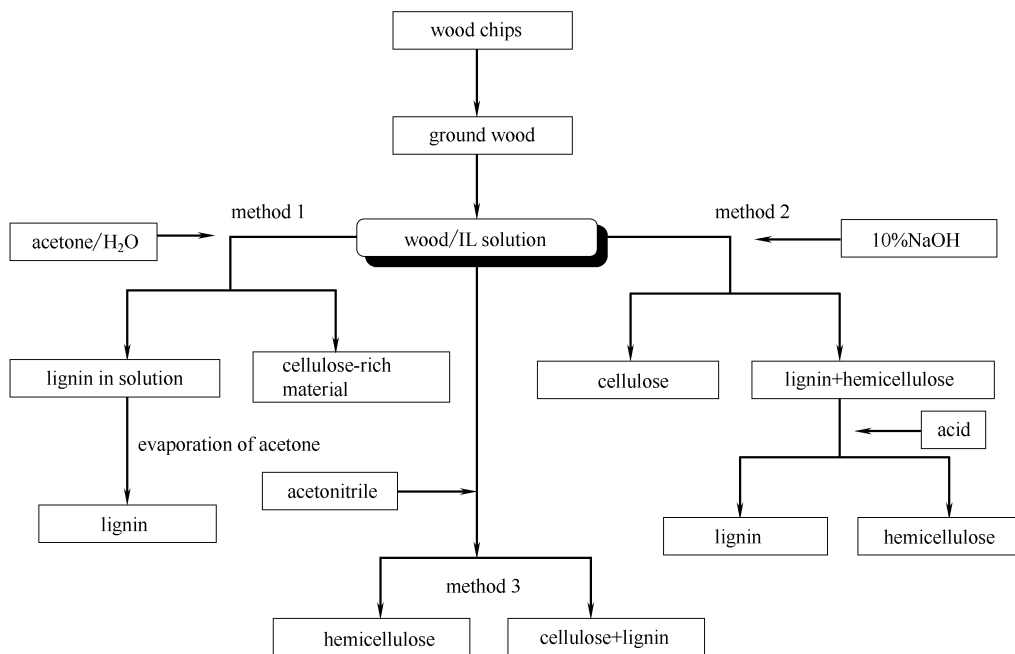
图 3 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中纤维素与水的竞争性氢键作用Fig. 3 Competitive H-bonds of cellulose and water in $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 

图 4 利用离子液体平台溶解、分离木质纤维素主要成分的典型流程

Fig. 4 Flowchart for processes of dissolution and regeneration of wood in IL

子液体中也可溶解。利用纤维素、半纤维素和木质素在离子液体中的溶解度差异^[39], 研究者探索了基于离子液体平台溶解^[40-47]、分离木质纤维素^[40, 42, 48-52]和预处理木材原料等过程^[53-56], 并取得了一些阶段性的研究成果。

多数硬木和软木在离子液体如 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ (图 1, IL 6)、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中都可完全溶解^[43, 47], 若通过微波或超声辅助, 溶解速度可显著加快。木质纤维素样品的种类和含水量会影响其在离子液体中的溶解度, 通常含水分越多, 木质纤维素在离子液体中的溶解度越小, 因为水的存在降低了离子液体对生物质氢键的破坏能力。离子液体的性质及不同的溶解条件也会显著影响溶解性能。Xie 等^[56]将水加入木材/离子液体的溶液后, 被溶解的木材能

够以无定形混合物的形式从离子液体中再生出来, 其基本成分和原料的成分相同。值得一提的是, 基于离子液体技术分离出的纤维素都是非晶态的, 其酶解或酸解速率均比未经过处理的纤维素快^[57-64]。此外, 相对于其他预处理方法, 离子液体预处理技术温度较低, 节约能耗。

到目前为止, 利用离子液体溶解、分离木质纤维素的典型过程有 3 种, 如图 4 所示。第一种方法^[43]为木头研磨成木粉干燥后, 溶解于离子液体, 除去不溶物后, 通过加入丙酮/水混合溶剂使包括半纤维素在内的纤维素部分沉淀出来, 剩余的溶液通过蒸发丙酮使木质素析出, 最后剩余物为离子液体/水溶液。采用蒸馏方法除水可达到回收离子液体的目的, 但能耗较高。因此, 一些更经济的回收

离子液体的方法，如添加磷酸盐的液液双相萃取技术^[27]，可用于回收离子液体。

第二种方法^[65]（图4）：用离子液体溶解木质纤维素后，加入15%~25%的NaOH水溶液，使体系形成两相。其中离子液体相基本不含生物质成分，可在不经过后处理或简单后处理（离子交换、反渗透、盐析等）的情况下重新使用；而碱液相中包含溶解的木质素和半纤维素以及纤维素沉淀。两相分离后，通过简单过滤或离心可分离纤维素，木质素则通过调节pH至酸性使其沉淀出来，半纤维素保留在酸化溶液中，利用超滤或反渗透技术实现与溶剂的分离。

第三种方法（图4）：由Argyropoulos^[66]提出，主要用于分离半纤维素。将生物质原料溶解于离子液体后，加入乙腈或四氢呋喃可将富含半纤维素的部分沉淀出来。剩余纤维素和木质素在溶液中可借鉴前两种方法中的步骤实现分离。

2 离子液体中纤维素水解

在众多纤维素转化制备化学品或燃料的路线图中，将其水解为可利用的葡萄糖往往是重要的一步。然而，如前文所述，由于纤维素自身聚集态结构特点^[4]以及在天然生物质中，木质素、半纤维素及组分等对纤维素的保护作用，致使试剂对纤维素的可及度低，纤维素的水解往往需要非常苛刻的条件或在浓酸中进行，副反应多，效率不高。

离子液体溶解纤维素现象为纤维素水解等均相转化过程开辟了一条新途径。受Rogers等研究结果的启发，作者首次尝试无机酸在离子液体中催化纤维素水解。结果表明，以离子液体为溶剂，以硫酸、盐酸、硝酸等无机酸，马来酸等有机酸以及酸性离子液体（图1，**IL 7**、**IL 8**）为催化剂可高效水解纤维素原料。在100℃于[C₄mim]Cl中以10%（质量分数）硫酸催化纤维素水解，反应9h，葡萄糖和总还原糖产率分别可达到43%和77%^[67]，若增加催化剂量，反应速度可显著加快。这种反应体系具有反应条件温和、酸耗少、反应速度快及环境友好等特点。

进一步研究结果证明，多种酸在不同离子液体中的组合可以高效水解天然木质纤维原料，获取可溶性还原糖^[68]。在操作过程中只需要使用催化量的无机酸或有机酸（通常2%~7%，质量分数）即克服了生物质大分子对化学转化的天然抗性，摒

弃了稀酸水解和酶水解所必需的原料预处理过程。与传统溶剂中酸催化纤维素水解反应相比，离子液体中纤维素氢键网络已被打断，β-糖苷键完全暴露，易受H⁺的进攻，因此，在离子液体中进行的催化反应兼具稀酸水解催化剂用量少和浓酸水解速度快的优势，反应条件温和、反应进度容易跟踪和控制、糖产率高。

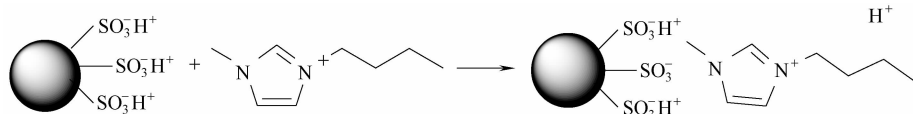
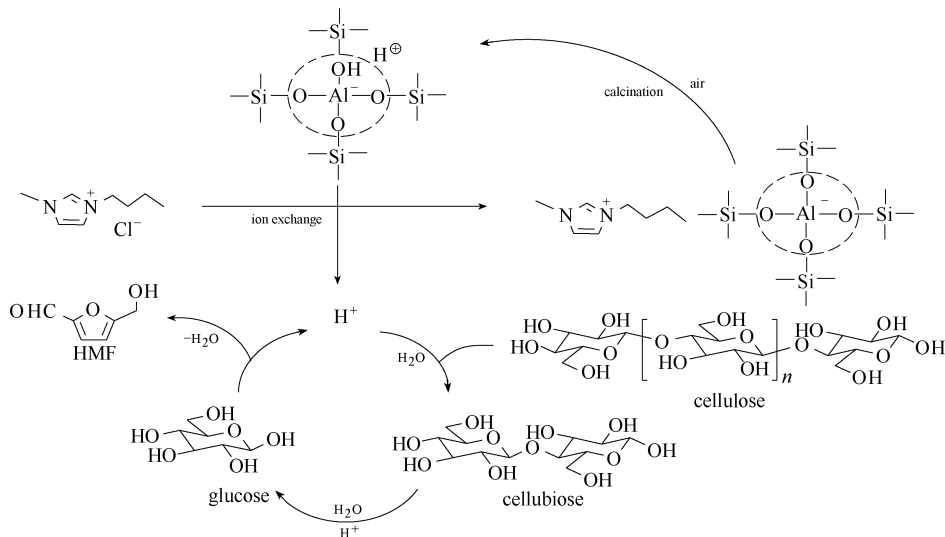
在温和的离子液体水解体系中，木质纤维素中的木质素部分仍然以固体残渣形式存在，因此反应结束后，通过过滤或离心，可方便将木质素与糖分离^[69]。

动力学研究表明^[67]，离子液体中水解催化反应是一个一级的串联反应过程，即纤维素首先水解为纤维二糖、葡萄糖等可溶性还原糖，它们又会进一步降解为羟甲基糠醛、乙酰丙酸、甲酸等小分子。纤维素水解为还原糖的速率常数（0.073 min⁻¹）比糖分解反应速率常数（0.007 min⁻¹）大一个数量级，因此纤维素水解为糖的速度远远大于糖降解为小分子的速度。此外，研究者还发现，在低酸量条件下，硬木（如桉木）比软木（如松木、杉木）更难水解^[70]。

在纤维素化学水解过程中，往往伴随有HMF及腐黑物的生成。Dee等^[71]深入研究了纤维素水解过程中HMF和腐黑物生成的原因，发现由于水比葡萄糖C₂上的羟基更易质子化，离子液体中适量水的存在可减少葡萄糖进一步聚合、脱水等副反应，抑制HMF和腐黑物的生成。因此，在水解过程中逐渐添加水可使葡萄糖产率显著提高至接近90%（105℃，43%水含量，[C₂mim]Cl，盐酸为催化剂）^[72]。

考虑到液体酸存在难以回收的缺点，固体酸在离子液体中催化纤维素水解受到关注。Schuth等^[73]以离子交换树脂Amberlyst 15DRY为催化剂，在离子液体中将纤维素选择性水解为低聚糖。其优点在于反应完毕后通过加水的方法可使多聚糖析出，从而将产物与离子液体分离。进一步研究表明，离子液体与离子交换树脂之间发生质子交换是纤维素水解发生的关键因素^[74-75]（图5）。正因为如此，该催化剂在使用后会失活，需要通过在强酸液中浸泡才能恢复其活性。

以上研究中，Amberlyst 15DRY催化纤维素水解获得葡萄糖产率不到10%。为提高产率，同时为了阐明固体酸、离子液体及纤维素之间的相互

图 5 离子交换树脂与离子液体反应^[74]Fig. 5 Ion-exchange process involving ionic liquid and acidic resin^[74]图 6 离子液体中分子筛催化纤维素水解及催化剂循环使用示意^[76]Fig. 6 Proposed zeolite-promoted hydrolysis reaction pathway and recycle of zeolite^[76]

作用机制,最近,本文作者等^[76]发展了分子筛在离子液体中催化纤维素水解的方法。当分子筛的酸量为葡萄糖单元 11.1% (摩尔分数) 时, 130℃ 反应 2 h 获得葡萄糖产率为 50%, 3 种主要水解产物 (葡萄糖、HMF、纤维二糖) 总产率最高可达 97.2%。研究表明,分子筛孔结构、酸量及体系中水含量及水加入的时间都是影响水解效率的重要因素。XRD、物理吸附、FT-IR、氨-TPD 及元素分析表征证明分子筛在离子液体中骨架非常稳定,但离子液体进入分子筛孔道内后,会导致孔径、孔体积及比表面的降低及晶胞参数增大。FT-IR 证明分子筛 B 酸位原位产生的质子是催化纤维素水解的关键活性物种,而 L 酸在水解过程中作用不明显。反应结束后简单过滤可实现催化剂与产物分离。通过在空气中简单煅烧,分子筛可回收再用,活性未见下降。根据水解数据和催化剂表征结果,推测了分子筛催化纤维素水解的机理 (图 6)。

酶水解是较温和的纤维素水解方法,然而在离子液体中,虽然部分纤维素酶可保持结构稳定,但大多数酶往往容易失活^[77-78],而且酶活性随离子液体黏度及离子强度的增加而快速降低^[79]。因此,离子液体中酶水解纤维素成功的例子^[80]并不多。

研究者通常用离子液体溶解纤维素后,通过加反溶剂的方法将纤维素沉淀出来后,再用于酶水解反应,一方面可破坏纤维素高度结晶的结构,另一方面可除去离子液体、木质素及抑制酶活性的杂质。经过离子液体预处理,酶对纤维素显示了更高的水解活性^[81-84]。发展离子液体中的酶水解技术,一方面可寻找对离子液体耐受性强的纤维素酶,另一方面也可在离子液体设计上下功夫,设计出对酶相对友好的离子液体^[26]。

3 离子液体中碳水化合物转化制 5-羟甲基糠醛

5-羟甲基糠醛 (HMF) 可从天然的碳水化合物 (包括果糖、葡萄糖、纤维素、半乳糖、甘露糖、山梨糖、蔗糖和淀粉) 转化得到,具体地说, HMF 是六碳糖脱水的产物。因其具有活泼的羟基和醛基结构, HMF 是一种多用途的化学中间体,可用于合成多种石油基替代品^[85],因此, HMF 被认为是连接天然生物质碳水化合物资源与石油工业之间的桥梁化合物^[86]。

图 7 是由己糖出发合成 HMF 的反应。该反应看似简单,但研究发现是个极其复杂的过程,传统

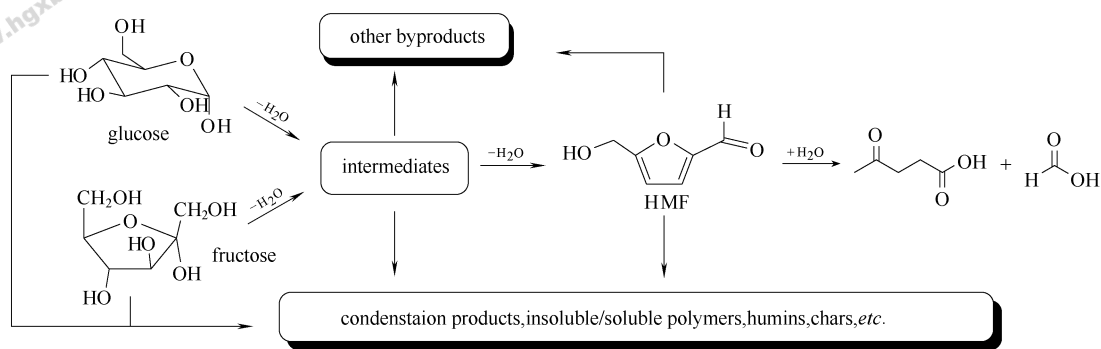


图 7 六碳糖脱水制备 HMF 反应过程及可能发生的副反应

Fig. 7 Reaction chemistry from hexose to HMF and related side reactions

水相或双相体系^[86-87]中六碳糖脱水制备 HMF 包括了一系列副反应^[88-89], 严重影响了 HMF 收率。特别是葡萄糖(己醛糖), 结构稳定, 烯醇化程度低, 实现选择性转化难度更大。

近年来, 离子液体中催化生物质转化制备 HMF 取得一系列进展。在离子液体催化体系中, 不但果糖(己酮糖)可高选择性生成 HMF, 而且葡萄糖甚至天然生物质直接制备 HMF 也取得突破。传统有机溶剂或水相中使用过的催化剂如无机酸、有机酸、盐、固体酸等, 在离子液体中都显示了更高的催化活性及 HMF 选择性^[90-101]。

Han 等^[91]采用廉价可再生的柠檬酸与胆碱氯为原料制备了胆碱类离子液体, 并用于果糖催化转化, 在离子液体/乙酸乙酯双相体系中, 底物转化率及 HMF 选择性都超过 90%, HMF 最高产率为 91.4%, 离子液体可循环使用。本文作者等^[102]使用 9% (摩尔分数) 的盐酸在离子液体 [C₄mim]Cl 中 80℃ 催化果糖脱水, HMF 产率最高达 97%。当果糖在离子液体中浓度提高为 67% 时, HMF 产率仍可达 51%。值得一提的是, 若辅以微波辐射^[103], 无须外加催化剂, 将 0.5 g 果糖与 1.0 g 离子液体直接混合可在 1.5 min 内接近定量生成 HMF, 增加底物量至 12 g (质量分数为 92%), 2 min 内获得 HMF 产率为 57%。在转化过程中, 离子液体中少量水 (<15.4%, 质量分数) 的存在对 HMF 产率没有显著影响, 但可使反应速度减缓^[102]。高浓度果糖的转化展示了以生物质为原料低成本制备 HMF 的应用潜力。

为探索 [C₄mim] Cl 体系高效转化的原因, [Bdmim] Cl (图 1, **II 9**) 被用于果糖脱水反应^[90], 结果发现, 120℃ 油浴加热 50 min, 果糖在

[Bdmim] Cl 中并未转化为 HMF, 而在相同条件下, [C₄mim] Cl 中 HMF 产率为 63%。由于 [C₄mim]Cl 与 [Bdmim]Cl 在结构上的区别为咪唑环 C2 位置上分别是 H 和 CH₃, 显然, [C₄mim]Cl 离子液体 C2 上氢的酸性^[90, 104]在果糖脱水反应中起了关键作用。此外, 当离子液体阴离子为形成氢键能力弱的 BF₄⁻、PF₆⁻ 时, 反应活性明显弱于阴离子为 Cl⁻ 的离子液体^[93]。可见, 离子液体的组成结构对果糖脱水反应有显著影响。如前所述, 在微波反应体系中, 离子液体溶剂属介电性高的物质, 能强烈吸收微波能量, 并快速传递给反应底物, 这种立体式的能量传导效应远胜于非离子溶剂^[105]。而在油浴中进行的脱水反应属于外部传导加热, 在向底物传输能量时速度缓慢、效率不高, 而且反应物局部过热也可导致底物、反应中间体以及产物之间复杂的副反应发生。因此, 微波辐射能促进糖类在离子液体中选择性转化。

降低反应温度对工业生产过程具有重要意义。Lai 等^[106]在 [C₄mim] Cl 中以盐酸催化果糖脱水, 将反应温度降至 23℃, 反应 24 h 获得 HMF 产率为 72%。反应结束后, HMF 可用四氢呋喃萃取出来, 重新添加果糖用于下一次反应, 循环 6 次 HMF 产率稳定在 81%~85%。DFT 计算表明, 离子液体参与的反应是放热反应, 整个反应过程的能垒差为 -13.3 kcal·mol⁻¹, 因此, 在常温下该反应能够发生。Qi 等^[95]开发了 [C₄mim] Cl/有机 (DMSO、丙酮、乙醇、甲醇、乙酸乙酯等) 混合溶剂中, 酸性离子交换树脂室温下催化果糖转化制 HMF, 产率为 78%~82%。直接使用 WCl₆/[C₄mim] Cl 组合亦能在较低温度 (50℃) 下使果糖高选择性转化, 但催化剂本质被认为是氯化物水

解后生成的盐酸^[107]。

相对于果糖而言,葡萄糖在自然界中更廉价丰富。但由于其结构稳定难以高选择性转化。2007年,Zhang等^[108]在该领域取得突破,他们在离子液体中采用 CrCl_2 为催化剂能够有效地将葡萄糖转化成HMF,产率最高达68%,为己醛糖脱水制备HMF的研究提供了一种新思路。在此基础上,本文作者等^[109]将三价铬盐 CrCl_3 用于催化纤维素直接转化,结果发现,微波辅助下,纤维素转化为HMF产率可达60%。在转化过程中, CrCl_3 不仅催化葡萄糖脱水反应,对纤维素水解反应也起了重要作用。对比 CrCl_2 与 CrCl_3 的活性发现两者没有明显差异,推测中间价态的 Cr^{2+} 在反应条件下易氧化为 Cr^{3+} ,因此,反应本质都是三价铬的催化。Zhang等^[110]在 $\text{CrCl}_2/\text{Zeolite}/[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 体系中于油浴加热至120℃催化纤维素转化,获得HMF产率为47.5%,其中分子筛促进了纤维素水解, CrCl_2 促进了葡萄糖脱水反应。Raines等^[111]在 $\text{DMA}/\text{LiCl}-[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ 体系中拓展反应底物至天然生物质玉米秸秆,获得HMF产率达48%,木质素或蛋白的存在不影响反应性能。菊粉是由果糖/葡萄糖按3:1构成的生物质资源,在胆碱氯/草酸或胆碱氯/柠檬酸体系中,Han等^[112]在较低反应温度下催化菊粉转化获得HMF产率为64%。因为胆碱氯及有机酸可由可再生原料制备,因此,该体系是由真正的可再生资源制备HMF的方法。Zhao等^[113]最近在离子液体中以木质素磺酸催化菊粉及果糖脱水,亦获得优异结果。

杂多酸在离子液体中对葡萄糖脱水反应也显示了突出的活性。Bell等^[114]报道在乙腈/离子液体混合溶剂中,12-钼磷酸(12-MPA)催化葡萄糖脱水获得接近定量的HMF产率。其中杂多酸能稳定1,2-烯二醇中间体(HMF的前体)而避免2,3-烯二醇中间体(呋喃甲醇基酮的前体)的生成(图8),而乙腈的存在可抑制腐黑物的生成。以上两个原因是葡萄糖能高产率转化为HMF的关键。

关于六碳糖脱水生成HMF的机理,目前存在不同的说法。对于质子酸催化反应,主要有两种途径(图9):一种是链式的异构反应机理,即六碳糖通过连续1,2-消除、1,4-消除反应脱去三分子水生成HMF[图9(a)];另一种是环式反应机理,即呋喃果糖分步脱水生成HMF[图9(b)],两种机理都有证据存在。在无机酸催化下或纯离子液体环境中,本文作者等^[102-103]使用原位NMR技术跟踪产物形成过程,发现在整个转化过程中,果糖环式特征峰强度逐渐减弱,HMF特征峰逐渐增强,而链式果糖的特征峰基本检测不到,因此推测离子液体中果糖主要是经过环式中间体机理完成的。该推测也获得其他研究者的证实^[71,115]。

最近,Ananikov等^[116]采用高分辨NMR技术发现,果糖溶于离子液体后可观察到5种异构体, α -呋喃果糖、 β -呋喃果糖、 α -吡喃果糖、 β -吡喃果糖及链式酮基果糖,其比例为14:24:1:55:6,环式结构与链式结构比例为94:6。其中环式结构以前述环式反应路径脱水生成HMF,而少量链式

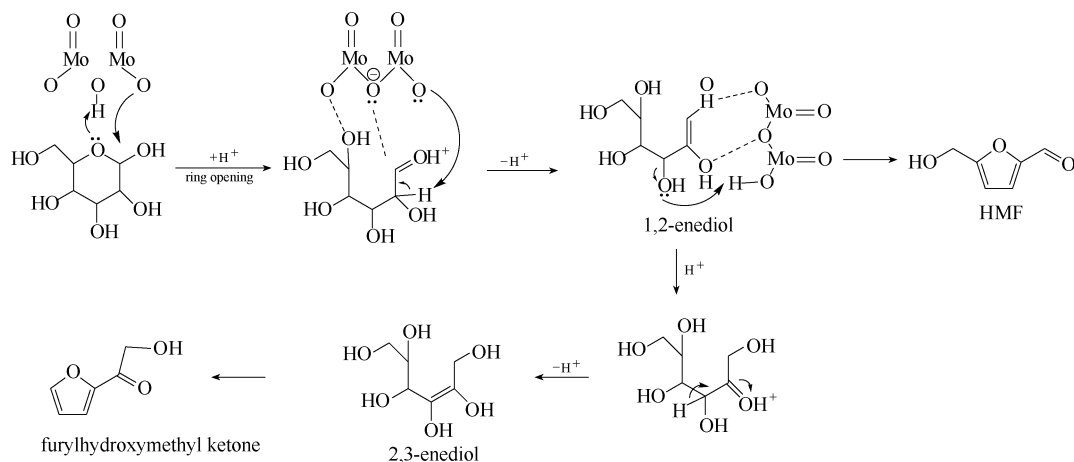


图8 12-钼磷酸催化葡萄糖脱水制HMF反应机理及液体酸催化葡萄糖转化为呋喃甲醇基酮的反应机理^[114]

Fig. 8 Proposed reaction mechanism for dehydration of glucose catalyzed by 12-MPA and side reaction pathway for dehydration of glucose to furalhydroxymethylketone (FHMK) in liquid acids

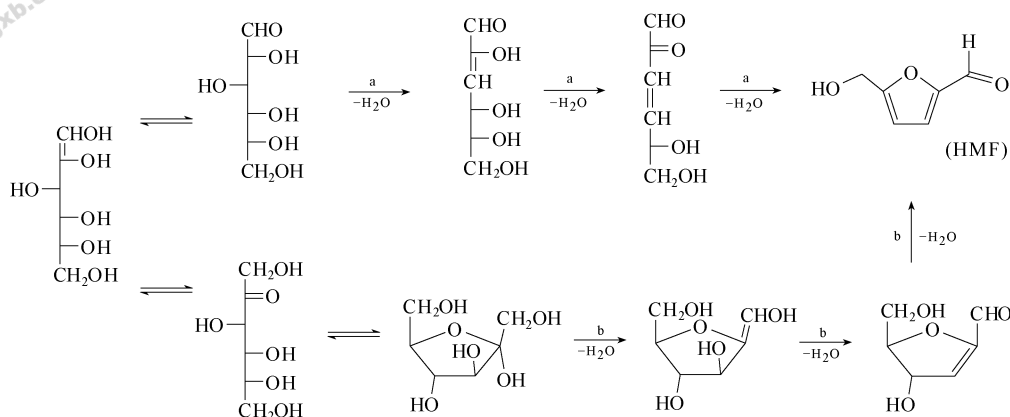


图 9 果糖脱水可能的反应机理

Fig. 9 Possible mechanisms for dehydration reaction of fructose

a—open-chain route; b—cyclic route

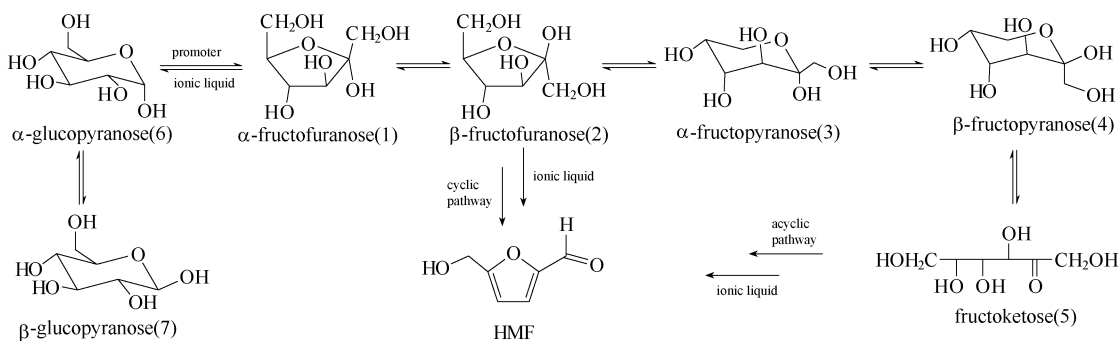
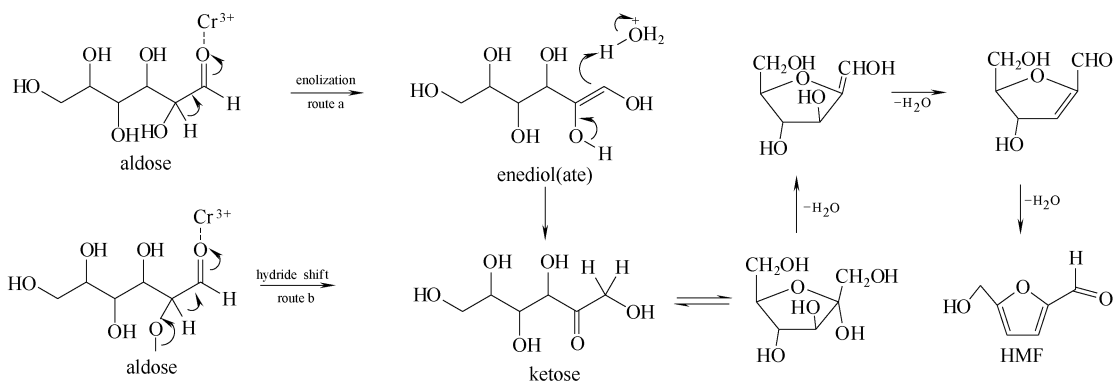
图 10 葡萄糖和果糖的结构互变及 HMF 的生成^[116]Fig. 10 Interconversion of carbohydrates and formation of 5-HMF^[116]

图 11 Cr(Ⅲ) 催化己醛糖脱水制备 HMF 的可能反应机理

Fig. 11 Putative mechanisms for chromium (Ⅲ)-catalyzed conversion of aldose into HMF (hydrogens replaced with deuteriums in isotopic labeling studies are depicted in boldface type)

结构果糖则以开环机理进行(图 10)。在离子液体中, B_2O_3 可促进葡萄糖异构为果糖, 然后脱水生成 HMF。

对于在铬盐催化下的反应机理, 也存在两种观点。在葡萄糖转化过程中, Zhang 等^[108] 认为铬盐

诱导的烯醇化物是葡萄糖异构化为果糖的关键中间体, 而葡萄糖异构化为果糖则是生成 HMF 的关键步骤(图 11, route a)。后来, Binder 等^[117] 通过同位素标记手段发现异构化过程是通过 1, 2-氢转移完成的(图 11, route b)。

4 离子液体中碳水化合物制备平台化合物

作为生物质转化的新型溶剂,离子液体在催化纤维素和单糖转化为小分子的反应中也开始获得应用。糖醇通常由单糖加氢获得。Ignatyev 等^[118]报道了 KOH 存在下, $(\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3)$ 于 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中催化纤维二糖加氢获得山梨醇及甘露醇,产率超过 70%。若额外添加负载贵金属催化剂,如 Ru/C、Pt/C,该催化体系可使纤维素转化为山梨醇的收率达 51% (图 12)。Zhu 等^[119]设计了一种硼酸功能化离子液体 (图 1, **IL 10**),可有效稳定金属纳米粒子,阻止其聚集长大。当使用传统 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 为反应介质时, Ru 纳米粒子催化纤维素加氢转化率仅为 15%,而在设计的硼酸功能化离子液体中,糖醇的产率可达 93%,催化剂循环使用 5 次未见活性降低。但大多数情况下,氢气在离子液体中溶解度低,对离子液体中的加氢反应带来挑战。对于离子液体中生物质加氢反应,未来研究方向可侧重于设计兼具溶解纤维素和氢气的离子液体。

乙酰丙酸和乙酰丙酸酯是重要的生物基平台化合物。传统固体酸催化剂如离子交换树脂、分子筛等催化果糖、葡萄糖、蔗糖转化为乙酰丙酸存在反应活性低、反应温度高、催化剂稳定性差等缺点。Saravanamurugan 等^[120]研究了磺酸功能化离子液体 (图 1, **IL 7**、**IL 8**) 在此反应中的催化活性,发现活性与其酸强度密切相关。以乙醇作为反应介

质及底物,以上 3 种糖转化为乙酰丙酸酯的产率分别为 68%、70% 和 74%,离子液体催化剂可重复使用。在离子液体中将纤维素水解为单糖后,在酸催化剂作用下原位加入戊醇或庚醇,可一锅法获得烷基葡萄糖苷/木糖苷表面活性剂,最高产率达 82%^[121] (图 13)。

5 结语与展望

作为一类新型的生物质转化介质平台,离子液体具有许多不同于分子型溶剂的理化性质,特别是其对纤维素和糖类优异的溶解能力,为木质纤维素资源的预处理和转化提供了全新的平台。近十年来,离子液体用于木质纤维素的溶解及转化受到学术界及工业界的极大关注,并在发展可持续生物能源技术方面初步展示了应用潜力。然而,作为刚刚兴起十几年的新研究领域,基于离子液体平台的木质纤维素转化技术还存在诸多问题和挑战,甚至在发展过程中一直与质疑相伴。需要指出的是,早在 2003 年, BASF 公司^[122]就实现了离子液体在工业过程中的应用。在 2008 年,已有众多离子液体在大规模工业应用中的实例^[123]。经过点火性能的测试,离子液体还被视为绿色高含能推进剂,在航天工业上展示了应用前景^[124-125]。最近,离子液体在生物质工业过程中的应用 (木材防腐、木材阻燃剂、生物质预处理和提纯) 也开始见诸报道^[39]。作为一种全新的生物质处理和转化介质,如果在以下方面能取得突破,基于离子液体平台的木质纤维素转化工业化过程将有望实现。

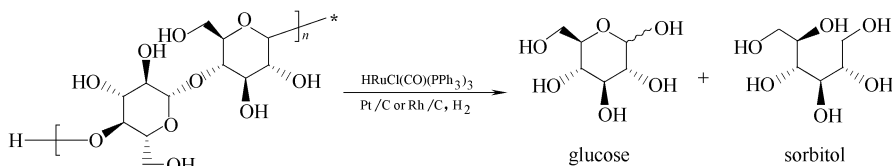


图 12 离子液体中贵金属催化纤维素加氢制备山梨醇^[118]

Fig. 12 Splitting of cellulose with formation of glucose and sorbitol^[118]

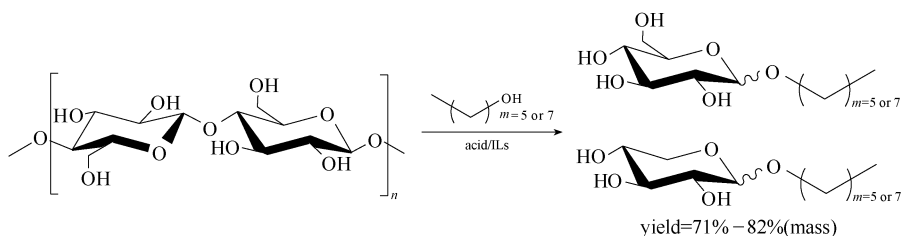


图 13 纤维素一锅法直接合成生物可降解的表面活性剂

Fig. 13 One pot catalytic conversion of cellulose into biodegradable surfactants

(1) 虽然离子液体溶解纤维素的机理基本阐述清楚, 但阴阳离子在碳水化合物转化中各自作用机制尚待研究, 以便为设计出更优异的生物质转化溶剂提供理论支持。

(2) 多数离子液体的黏度较高, 不利于传质, 给工业应用带来挑战。为降低离子液体黏度, 目前已经发展了一些方法, 例如设计低黏度离子液体、使用混合离子液体溶剂、添加混合溶剂等。

(3) 由于原料成本较高、加上纯化过程的费用, 目前离子液体价格相对昂贵, 通常为普通有机溶剂的 2~40 倍。要实现离子液体在生物质转化中的大规模应用, 可从两方面下功夫: 首先, 从可再生原料出发设计开发廉价离子液体, 例如已有科学家利用可再生原料设计合成功能化离子液体用于生物质催化转化, 其成本与普通有机溶剂相当^[26, 91]; 其次, 发展更高效的离子液体循环使用方法, 降低单次使用成本。随着离子液体设计合成技术的进步及新型离子液体的涌现, 其生产成本在未来必将大大降低, 离子液体高效使用和循环技术也将得以发展^[18]。

(4) 大多数离子液体毒性和对人类健康的影响尚不明确, 关于其毒性和环境评价数据还非常有限, 对这方面的研究还需大力加强。只有将离子液体结构与其毒性关联清楚, 才能设计出真正廉价、环境友好且适合生物质转化应用的离子液体, 从而发展出廉价、高效、绿色的碳水化合物催化转化制备化学品和燃料的过程。

(5) 将离子液体平台与先进的能源转化技术和分离技术结合, 进一步发展离子液体中碳水化合物高效转化技术, 并拓展用于生物质转化, 以便为木质纤维素的大规模工业应用奠定基础。

References

- [1] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials [J]. *Science*, 2006, **311**: 484-489
- [2] Zhao Zongbao (赵宗保), Hua Yanyan (华艳艳), Liu Bo (刘波). How to secure triacylglycerol supply for Chinese biodiesel industry [J]. *China Biotechnology* (中国生物工程杂志), 2005, **25**: 1-6
- [3] van de Vyver S, Geboers J, Jacobs P A, *et al.* Recent advances in the catalytic conversion of cellulose [J]. *Chemcatchem*, 2011, **3**: 82-94
- [4] Himmel M E, Ding S Y, Johnson D K, *et al.* Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production [J]. *Science*, 2007, **315**: 804-808
- [5] Lü Ang (吕昂), Zhang Lina (张俐娜). Advance in solvents of cellulose [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2007, **10**: 937-944
- [6] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis (II) [J]. *Chem. Rev.*, 2011, **111**: 3508-3576
- [7] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis [J]. *Chem. Rev.*, 1999, **99**: 2071-2083
- [8] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 4974-4975
- [9] Zhu S D, Wu Y X, Chen Q M, *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review [J]. *Green Chem.*, 2006, **8**: 325-327
- [10] Graenacher C. Cellulose solution [P]: US, 1943176. 1934
- [11] Fischer S, Voigt W, Fischer K. The behaviour of cellulose in hydrated melts of the composition $\text{LiX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{I}^-$, NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_4^-) [J]. *Cellulose*, 1999, **6**: 213-219
- [12] Husemann E, Siefert E. Systematic of cellulose functionalization; Section 4. 4. 4 [J]. *Makromol. Chem.*, 1969, **128**: 288-291
- [13] United States Environmental Protection Agency. The presidential green chemistry challenge awards program, summary of 2005 award entries and recipients [EB/OL]. http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/docs/award_entries_and_recipients2005.pdf
- [14] Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, *et al.* Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions [J]. *Green Chem.*, 2008, **10**: 44-46
- [15] Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates [J]. *Biomacromolecules*, 2006, **7**: 3295-3297
- [16] Vitz J, Erdmenger T, Haensch C, *et al.* Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids [J]. *Green Chem.*, 2009, **11**: 417-424
- [17] Zhang Q, Benoit M, Vigier K, *et al.* Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization [J]. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**: 1043-1046
- [18] Wang H, Gurau G, Rogers R D. Ionic liquid processing of cellulose [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**: 1519-1537
- [19] Ren Qiang (任强), Wu Jin (武进), Zhang Jun (张军). Synthesis of 1-allyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquid and preliminary study of its dissolving cellulose [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2003, **3**: 448-451
- [20] Laus G, Bentivoglio G, Schottenberger H, *et al.* Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications [J]. *Lenzinger Berichte*, 2005, **84**: 71-85
- [21] de la Hoz A, Diaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**: 164-178
- [22] Liebert T, Heinze T. Interactions of ionic liquids with

- polysaccharides (V): Solvents and reaction media for the modification of cellulose [J]. *Bioresources*, 2008, **3**: 576-601
- [23] Moulthrop J S, Swatloski R P, Moyna G, *et al.* High-resolution ^{13}C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions [J]. *Chem. Commun.*, 2005: 1557-1559
- [24] Remsing R C, Swatloski R P, Rogers R D, *et al.* Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems [J]. *Chem. Commun.*, 2006: 1271-1273
- [25] Perez-Pimienta J A, Lopez-Ortega M G, Varanasi P, *et al.* Comparison of the impact of ionic liquid pretreatment on recalcitrance of agave bagasse and switchgrass [J]. *Bioresour. Technol.*, 2013, **127**: 18-24
- [26] Zhao H, Baker G A, Song Z Y, *et al.* Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates [J]. *Green Chem.*, 2008, **10**: 696-705
- [27] Gutowski K E, Broker G A, Willauer H D, *et al.* Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 6632-6633
- [28] Liu H B, Sale K L, Holmes B M, *et al.* Understanding the interactions of cellulose with ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**: 4293-4301
- [29] Janesko B G. Modeling interactions between lignocellulose and ionic liquids using DFT-D [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**: 11393-11401
- [30] Cho H M, Gross A S, Chu J W. Dissecting force interactions in cellulose deconstruction reveals the required solvent versatility for overcoming biomass recalcitrance [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**: 14033-14041
- [31] Gupta K M, Hu Z Q, Jiang J W. Mechanistic understanding of interactions between cellulose and ionic liquids: a molecular simulation study [J]. *Polymer*, 2011, **52**: 5904-5911
- [32] Ding Z D, Chi Z, Gu W X, *et al.* Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2012, **89**: 7-16
- [33] Lindman B, Karlström G, Stigsson L. On the mechanism of dissolution of cellulose [J]. *J. Mol. Liq.*, 2010, **156**: 76-81
- [34] Dadi A P, Varanasi S, Schall C A. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2006, **95**: 904-910
- [35] Pu Y Q, Jiang N, Ragauskas A J. Ionic liquid as a green solvent for lignin [J]. *J. Wood Chem. Technol.*, 2007, **27**: 23-33
- [36] Wu Y, Sasaki T, Irie S, *et al.* A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin [J]. *Polymer*, 2008, **49**: 2321-2327
- [37] Qin Y, Lu X M, 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 Chem.*, 2010, **12**: 968-971
- [38] Phillips D M, Drummy L F, Conrady D G, *et al.* Dissolution and regeneration of *Bombyx mori* silk fibroin using ionic liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 14350-14351
- [39] Han S Q, Li J L, Zhu S D, *et al.* Potential applications of ionic liquids in wood related industries [J]. *Bioresources*, 2009, **4**: 825-834
- [40] Haykir N I, Bahcegul E, Bicak N, *et al.* Pretreatment of cotton stalk with ionic liquids including 2-hydroxy ethyl ammonium formate to enhance biomass digestibility [J]. *Ind. Crop. Prod.*, 2013, **41**: 430-436
- [41] Turley A. Biotechnology dissolving wood with ionic liquids [J]. *Chem. Ind.-London*, 2009: 7
- [42] Fort D A, Remsing R C, Swatloski R P, *et al.* Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Green Chem.*, 2007, **9**: 63-69
- [43] 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 Chem.*, 2009, **11**: 646-655
- [44] 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 Chem.*, 2011, **13**: 2038-2047
- [45] Sun N, Jiang X Y, Maxim M L, *et al.* Use of polyoxometalate catalysts in ionic liquids to enhance the dissolution and delignification of woody biomass [J]. *Chemsuschem*, 2011, **4**: 65-73
- [46] Sun N, Li W Y, Stoner B, *et al.* Composite fibers spun directly from solutions of raw lignocellulosic biomass dissolved in ionic liquids [J]. *Green Chem.*, 2011, **13**: 1158-1161
- [47] 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.*, 2011, **47**: 1405-1421
- [48] Lan W, Liu C F, Sun R G. Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction [J]. *J. Agr. Food. Chem.*, 2011, **59**: 8691-8701
- [49] Cui Mei (崔美), Huang Renliang (黄仁亮), Su Rongxin (苏荣欣), *et al.* An overview on lignocellulose pretreatment and recalcitrant characteristics [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2012, **63**: 677-687
- [50] Li B, Asikkala J, Filpponen I, *et al.* Factors affecting wood dissolution and regeneration of ionic liquids [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**: 2477-2484
- [51] Fojutowski A, Noskowiak A, Kot M, *et al.* The assessment of mechanical properties of wood treated with ionic liquids [J]. *Drewno*, 2010, **53**: 21-37
- [52] Li X, Simonsen J, Li K C. Wood dissolution and the regeneration of its components using ionic liquids [J]. *Abstr. Am. Chem. Soc.*, 2004, **227**: U310-U311

- [53] Viell J, Marquardt W. Disintegration and dissolution kinetics of wood chips in ionic liquids [J]. *Holzforchung*, 2011, **65**: 519-525
- [54] Vo H T, Kim C S, Ahn B S, *et al.* Study on dissolution and regeneration of poplar wood in imidazolium-based ionic liquids [J]. *J. Wood Chem. Technol.*, 2011, **31**: 89-102
- [55] Cuissinat C, Navard P, Heinze T. Swelling and dissolution of cellulose (IV): Free floating cotton and wood fibres in ionic liquids [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2008, **72**: 590-596
- [56] Kilpelainen I, Xie H, King A, *et al.* Dissolution of wood in ionic liquids [J]. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, **55**: 9142-9148
- [57] Zhao H, Jones C I L, Baker G A, *et al.* Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis [J]. *J. Biotechnol.*, 2009, **139**: 47-54
- [58] Xiao W W, Yin W, Xia S Q, *et al.* The study of factors affecting the enzymatic hydrolysis of cellulose after ionic liquid pretreatment [J]. *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**: 2019-2023
- [59] Cheng G, Varanasi P, Li C L, *et al.* Transition of cellulose crystalline structure and surface morphology of biomass as a function of ionic liquid pretreatment and its relation to enzymatic hydrolysis [J]. *Biomacromolecules*, 2011, **12**: 933-941
- [60] Torr K M, Love K T, Çetinkol Ö, *et al.* The impact of ionic liquid pretreatment on the chemistry and enzymatic digestibility of *Pinus radiata* compression wood [J]. *Green Chem.*, 2012, **14**: 778-787
- [61] Ha S H, Ngoc L M, An G M, *et al.* Microwave-assisted pretreatment of cellulose in ionic liquid for accelerated enzymatic hydrolysis [J]. *Bioresource Technol.*, 2011, **102**: 1214-1219
- [62] Li Qiujin (李秋瑾), Yin Youli (殷友利), Su Rongxin (苏荣欣), *et al.* Enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose with an ionic liquid pretreatment step [J]. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2009, **67**: 88-92
- [63] Dadi A P, Schall C A, Varanasi S. Mitigation of cellulose recalcitrance to enzymatic hydrolysis by ionic liquid pretreatment [J]. *Appl. Biochem. Biotech.*, 2007, **137**: 407-421
- [64] Dadi A P, Varanasi S, Schall C A. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2006, **95**: 904-910
- [65] Edye L A, Doherty S O W. Fractionation of lignocellulosic materials [P]: WO, 2008/095252A095251. 2008
- [66] Argyropoulos D S. Use of lignocellulosics solvated in ionic liquids for production of biofuels [P]: US, 2008/0190013A0190011. 2008
- [67] Li C Z, Zhao Z K B. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid [J]. *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**: 1847-1850
- [68] Li C Z, Wang Q, Zhao Z K B. Acid in ionic liquid: an efficient system for hydrolysis of lignocellulose [J]. *Green Chem.*, 2008, **10**: 177-182
- [69] Sievers C, Valenzuela-Olarte M B, Marzalletti T, *et al.* Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**: 1277-1286
- [70] Li B, Filpponen I, Argyropoulos D S. Acidolysis of wood in ionic liquids [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**: 3126-3136
- [71] Dee S J, Bell A T A. Study of the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids and the factors influencing the dehydration of glucose and the formation of humins [J]. *Chemsuschem*, 2011, **4**: 1166-1173
- [72] Binder J B, Raines R T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass [J]. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010, **107**: 4516-4521
- [73] Rinaldi R, Palkovits R, Schuth F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**: 8047-8050
- [74] 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]. *Chemsuschem*, 2010, **3**: 266-276
- [75] Dwiattmoko A A, Choi J W, Suh D J, *et al.* Understanding the role of halogen-containing ionic liquids in the hydrolysis of cellobiose catalyzed by acid resins [J]. *Appl. Catal. A*, 2010, **387**: 209-214
- [76] Cai H L, Li C Z, Wang A Q, *et al.* Zeolite-promoted hydrolysis of cellulose in ionic liquid, insight into the mutual behavior of zeolite, cellulose and ionic liquid [J]. *Appl. Catal. B*, 2012, **123/124**: 333-338
- [77] Datta S, Holmes B, Park J I, *et al.* Ionic liquid tolerant hyperthermophilic cellulases for biomass pretreatment and hydrolysis [J]. *Green Chem.*, 2010, **12**: 338-345
- [78] Arai S, Nakashima K, Tanino T, *et al.* Production of biodiesel fuel from soybean oil catalyzed by fungus whole-cell biocatalysts in ionic liquids [J]. *Enzyme Microb. Tech.*, 2010, **46**: 51-55
- [79] Engel P, Mladenov R, Wulffhorst H, *et al.* Point by point analysis: how ionic liquid affects the enzymatic hydrolysis of native and modified cellulose [J]. *Green Chem.*, 2010, **12**: 1959-1966
- [80] Gorke J, Srien F, Kazlauskas R. Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis [J]. *Biotechnol. Bioproc. E*, 2010, **15**: 40-53
- [81] Lee S H, Doherty T V, Linhardt R J, *et al.* Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2009, **102**: 1368-1376
- [82] Liu L Y, Chen H Z. Enzymatic hydrolysis of cellulose materials treated with ionic liquid [BMIM] Cl [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2006, **51**: 2432-2436
- [83] Samayam I P, Hanson B L, Langan P, *et al.* Ionic-liquid induced changes in cellulose structure associated with enhanced biomass hydrolysis [J]. *Biomacromolecules*, 2011, **12**: 3091-3098
- [84] Xiros C, Vafiadi C, Topakas E, *et al.* Decrement of cellulose recalcitrance by treatment with ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) as a strategy to enhance enzymatic hydrolysis [J]. *J. Chem. Technol. Biot.*, 2012,

- 87: 629-634
- [85] 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 Chem.*, 2011, **13**: 754-793
- [86] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. *Nature*, 2007, **447**: 982-985
- [87] Roman-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, **312**: 1933-1937
- [88] VanDam H E, Kieboom A P G, VanBekkum H. The conversion of fructose and glucose in acidic media; formation of mydroxymethylfurfural [J]. *Starch/Stärke*, 1986, **38**: 95-101
- [89] Cottier L, Deseotes G, Nevret C. Pyrolise de sucres. Analyse des vapeurs de caramels industriels (Pyrolysis of sugars. Analysis of vapours of industrial caramels) [J]. *Industries Aliment. Agrieol.*, 1989, **106**: 567-570
- [90] Cao Q, Guo X C, Yao S X, *et al.* Conversion of hexose into 5-hydroxymethylfurfural in imidazolium ionic liquids with and without a catalyst [J]. *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**: 956-959
- [91] Hu S Q, Zhang Z F, Zhou Y X, Han B X, *et al.* Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials [J]. *Green Chem.*, 2008, **10**: 1280-1283
- [92] Jadhav A H, Kim H, Hwang I T. Efficient selective dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using dicationic room temperature ionic liquids as a catalyst [J]. *Catal. Commun.*, 2012, **21**: 96-103
- [93] Lansalot-Matras C, Moreau C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids [J]. *Catal. Commun.*, 2003, **4**: 517-520
- [94] Qi X H, Guo H X, Li L Y. Efficient conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by sulfated zirconia in ionic liquids [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**: 7985-7989
- [95] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, *et al.* Efficient catalytic conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids at room temperature [J]. *Chemsuschem*, 2009, **2**: 944-946
- [96] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, *et al.* Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids [J]. *Green Chem.*, 2009, **11**: 1327-1331
- [97] Shi C Y, Zhao Y L, Xin J Y, *et al.* Effects of cations and anions of ionic liquids on the production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Chem. Commun.*, 2012, **48**: 4103-4105
- [98] Tao F R, Song H L, Chou L J. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in acidic ionic liquids [J]. *Rsc. Adv.*, 2011, **1**: 672-676
- [99] Tian Yukui (田玉奎), Deng Jin (邓晋), Pan Tao (潘涛), *et al.* Dehydration of glucose and fructose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by Lewis acid in ionic liquids [J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2011, **32**: 997-1002
- [100] Tong X L, Li Y D. Efficient and selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by bronsted-acidic ionic liquids [J]. *Chemsuschem*, 2010, **3**: 350-355
- [101] Tong X L, Ma Y, Li Y D. An efficient catalytic dehydration of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural with protic ionic liquids [J]. *Carbohydr. Res.*, 2010, **345**: 1698-1701
- [102] Li C Z, Zhao Z K, Wang A Q, *et al.* Production of 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids under high fructose concentration conditions [J]. *Carbohydr. Res.*, 2010, **345**: 1846-1850
- [103] Li C Z, Zhao Z B K, Cai H L, *et al.* Microwave-promoted conversion of concentrated fructose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids in the absence of catalysts [J]. *Biomass Bioenerg.*, 2011, **35**: 2013-2017
- [104] Jafarpour L, Stevens E D, Nolan S P A. Sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis (2,6-diisopropylphenyl) imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2000, **606**: 49-54
- [105] de la Hoz A, Diaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**: 164-178
- [106] Lai L K, Zhang Y G. The effect of imidazolium ionic liquid on the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, and a room temperature catalytic system [J]. *Chemsuschem*, 2010, **3**: 1257-1259
- [107] Chan J Y G, Zhang Y G. Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by tungsten salts at low temperatures [J]. *Chemsuschem*, 2009, **2**: 731-734
- [108] Zhao H, Holladay J E, Brown H, Zhang Z C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Science*, 2007, **316**: 1597-1600
- [109] Li C Z, Zhang Z H, Zhao Z B K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**: 5403-5405
- [110] Tan M X, Zhao L, Zhang Y G. Production of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose in CrCl₂/Zeolite/BMIMCl system [J]. *Biomass Bioenerg.*, 2011, **35**: 1367-1370
- [111] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**: 1979-1985
- [112] Hu S Q, Zhang Z F, Zhou Y X, Han B X, *et al.* Direct conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in biorenewable ionic liquids [J]. *Green Chem.*, 2009, **11**: 873-877
- [113] Xie H B, Zhao Z K, Wang Q. Catalytic conversion of inulin and fructose into 5-hydroxymethylfurfural by lignosulfonic acid in ionic liquids [J]. *Chemsuschem*, 2012, **5**: 901-905
- [114] Chidambaram M, Bell A T A. Two-step approach for the

- catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids [J]. *Green Chem.*, 2010, **12**: 1253-1262
- [115] Nimlos M R, Qian X H, Davis M, *et al.* Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**: 11824-11838
- [116] Khokhlova E A, Kachala V V, Ananikov V P. The first molecular level monitoring of carbohydrate conversion to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids. B₂O₃—an efficient dual-function metal-free promoter for environmentally benign applications [J]. *Chemsuschem*, 2012, **5**: 783-789
- [117] Binder J B, Cefali A V, Blank J J, *et al.* Mechanistic insights on the conversion of sugars into 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**: 765-771
- [118] Ignatyev I A, van Doorslaer C, Mertens P G N, *et al.* Reductive splitting of cellulose in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Chemsuschem*, 2010, **3**: 91-96
- [119] Zhu Y H, Kong Z N, Stubbs L P, *et al.* Conversion of cellulose to hexitols catalyzed by ionic liquid-stabilized ruthenium nanoparticles and a reversible binding agent [J]. *Chemsuschem*, 2010, **3**: 67-70
- [120] Saravanamurugan S, van Buu O N, Riisager A. Conversion of mono- and disaccharides to ethyl levulinate and ethyl pyranoside with sulfonic acid-functionalized ionic liquids [J]. *Chemsuschem*, 2011, **4**: 723-726
- [121] Villandier N, Corma A. One pot catalytic conversion of cellulose into biodegradable surfactants [J]. *Chem. Commun.*, 2010, **46**: 4408-4410
- [122] Chemical & Engineering News. BASF'S SMART IONIC LIQUID, Process scavenges acid on a large scale without producing solids [EB/OL]. [2003-03-31]. <http://pubs.acs.org/cen/topstory/8113/8113notw7.html>
- [123] Plechkova N V, Seddon K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**: 123-150
- [124] Schneider S, Hawkins T, Ahmed Y, *et al.* Green bipropellants: hydrogen-rich ionic liquids that are hypergolic with hydrogen peroxide [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **123**: 6008-6010
- [125] Zhang Y, Shreeve J M. Dicyanoborate-based ionic liquids as hypergolic fluids [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**: 935-937