离子液体催化生物质选择性转化

刘思洁, 陆燕玲, 黄家荣, 高梦翘, 龙金星, 李雪辉*

华南理工大学化学与化工学院, 广东省绿色化学产品技术重点实验室, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: cexhli@scut.edu.cn

收稿日期: 2021-04-15; 接受日期: 2021-07-06; 网络版发表日期: 2021-10-08

国家自然科学基金(编号: 22005106, 21736003)、广东省科技计划项目(编号: 2020A0505100008)和制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(编号: 202009)资助项目

摘要 生物质是地球上重要的可再生资源, 也是化石资源的优秀替代品。然而, 由于生物质各组分的分子内和分子间存在复杂的连接键作用, 生物质通常难以溶解于水或常规溶剂, 这极大地限制了其高效利用。作为一种绿色溶剂和催化剂, 功能化离子液体对生物质具有优良的溶解性能与催化活性, 有望成为生物质高效利用的重要反应介质或催化剂。本文详细介绍了本课题组近年来利用离子液体催化生物质选择性转化制备小分子化学品方面所取得的研究进展, 并对该领域近期所取得的代表性研究成果进行了综述与评论; 同时, 对目前离子液体用于生物质转化所面临的挑战及可能的解决途径进行了展望。

关键词 离子液体, 生物质, 催化转化, 化学品

1 引言

生物质是地球上储量巨大且来源丰富的可再生碳中性资源, 随着化石资源的日渐消耗以及利用化石资源过程中可能带来的环境污染等问题, 将生物转化为高附加值化学品, 意义重大^[1~3]。因此, 近年来生物质的资源化利用受到广泛关注。生物质种类繁多, 其中最具代表性的是木材、草类、农林废弃物等木质纤维素。一般来说, 木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素三大成分构成^[4,5], 由于这三大组分的分子内和分子间存在复杂的连接键, 木质纤维素在常规溶剂体系中溶解度较低, 转化产物种类繁多, 特征产物选择性低^[6]。因此, 发展新型溶剂或催化剂体系, 用于木质纤维素的溶解与催化转化, 对于实现其资源化利用具

有重要的现实意义。

离子液体是一类在室温或近室温条件下呈现液态的低温熔融盐^[7]。作为一类绿色介质与催化剂, 离子液体在生物质的溶解和催化转化方面已表现出较传统溶剂或催化剂更优异的性能^[3]。2002年, Rogers等^[8]首次研究发现, 纤维素在咪唑类离子液体中的溶解度可达到10%。自此, 离子液体作为一类分子设计性强、循环使用性能优良的绿色溶剂或催化剂被广泛引入生物质处理过程中^[3,9,10]。如通过设计不同组成的离子液体来调控体系对生物质各组分的溶解度, 可实现生物质各组分的高效分离; 而通过赋予离子液体特定催化活性中心(官能团), 能达到高效催化生物质中某一特定组分选择性转化的目的。本文针对本课题组近年来在离子液体中生物质高效转化过程的研究工作进行了全面

引用格式: Liu S, Lu Y, Huang J, Gao M, Long J, Li X. Selective conversion of biomass catalyzed by ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1382–1390, doi: 10.1360/SSC-2021-0090

介绍,同时,兼对离子液体中生物质溶解、催化转化领域近期的研究进展进行评论与综述,并对本领域未来的发展方向进行了简要的展望.

2 纤维素在离子液体中的溶解与转化研究

纤维素是生物质中含量最丰富的组分,也是地球上含量最多的天然高分子,其具有来源多样、环境友好和天然可再生等优点^[6],在造纸、纺织和化工等领域均具有广泛的应用.但是,纤维素结构复杂、分子中存在的大量氢键等,导致纤维素难于溶解、提取和转化等.因此,发展新型纤维素溶解体系是学术界与工业界一直以来的研究重点^[6,11,12].

2.1 纤维素在离子液体中的溶解与转化

研究表明,由咪唑阳离子和具较强氢键形成能力的阴离子组成的离子液体,能降低细胞壁的三维空间结构强度,打破细胞壁中纤维素、木质素分子内和分子间的氢键,进而有利于纤维素的溶解和选择性转化^[13].例如,本课题组^[14]以咪唑磺酸基功能化离子液体为催化剂,实现了丁醇介质中纤维素的选择性转化制备乙酰丙酸丁酯,在优化条件下乙酰丙酸丁酯的收率最高可达31%.此外,基于杂多酸功能化离子液体可通过温控效应实现催化剂分离和回收的技术特点,设计并构建了系列杂多酸基离子液体催化体系,实现了甲醇介质中的纤维素定向转化,在以 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PyPS为1-(3-磺丙基)吡啶, 1-(3-sulfopropyl)pyridinium, 图1)为催化剂, 150℃, 反应5 h的条件下,乙酰丙酸甲酯的收率可达到71%^[15].

为解决纤维素转化体系中反应器效率低的技术问题,通过构筑系列用于催化微晶纤维素原位溶解-转化的复合离子液体新体系^[16,17],即通过将具有酸性的离子液体 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 与对纤维素具有较好溶解作用的咪唑类离子液体1-丁基3-甲基咪唑氯鎓盐 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 进行复合(图1),可以将纤维素溶解且原位选择性地转化为呋喃类平台化学品(图2)^[16].研究发现,较传统反应介质体系,复合离子液体中纤维素的解聚温度明显降低,且溶于离子液体中的纤维素可被酸性离子液体原位催化转化.同时,纤维素的转化温度受离子液体催化剂的酸性和纤维素在复合离子液体中溶解度的影响明显;酸性越强,溶解度越大,纤维素

图1 离子液体 $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 以及 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 的结构式

Figure 1 Structures of $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ and $[\text{Bmim}]\text{Cl}$.

图2 离子液体催化纤维素转化制备平台化学品^[16]

Figure 2 Catalytic conversion of cellulose to platform chemicals in the presence of ionic liquids^[16].

的转化温度越低.对该过程的动力学研究结果显示,在此复合离子液体-纤维素的原位溶解-催化转化体系中,离子液体溶剂对纤维素的溶解为其决速步骤^[17].相较于其他离子液体体系而言,复合离子液体体系能在温和的条件下实现纤维素的原位溶解-转化过程的耦合,获得100%的纤维素转化率以及收率为46 wt%的2-糠醛缩乙二醇.

除酸性离子液体外, 其他酸和离子液体构成的复合体系在催化纤维素转化方面的研究也得到了世界各国研究者的重视. 与常规的溶解体系有别, 酸和离子液体所构成的复合体系中, 纤维素溶解后的结晶度或分子量有明显下降^[7], 且溶解后的纤维素更易在催化剂的作用下发生转化. 常用的酸主要包括无机酸(如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HCl)、Lewis酸(如金属氯化物), 以及固体酸等. 例如, Li等^[18]开发了以矿物酸 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 为催化剂, $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 为溶剂的纤维素水解体系. 在该体系中纤维素能完全溶解于 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 中形成均相溶液, 促进 H^+ 与纤维素分子中的糖苷键的有效接触, 进而提高催化纤维素水解的效率. 此外, 离子液体解离出的 Cl^- 及能形成芳香大键结构的 $[\text{Bmim}]^+$ 也能起到降低糖苷键键能的作用, 在以结晶度为220的微晶纤维素为原料时, 还原糖收率高达73%. Kamimura等^[19]利用 LiCl Lewis酸与疏水性离子液体 $[\text{TPMA}][\text{NTf}_2]$ 以及 HCl 复合, 构建了用于催化纤维素水解的离子液体体系, 该体系能在 100°C 的条件下实现纤维素的有效水解, 并获得51%的葡萄糖. 在该体系中, HCl 能催化纤维素的水解反应并促进纤维素在离子液体中的溶解, 进而形成均相纤维素溶液; 而疏水性离子液体的使用, 可简化反应的后续分离过程, 获得不含离子液体的葡萄糖产物. Dong等^[20]开发了一种固体酸与 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 相结合的纤维素溶解体系. 研究发现, 加入硫酸基离子交换树脂和含磷钨酸根的固体酸, 可显著增强 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 中纤维素的溶解度, 研究者认为, 这一现象可归因于固体酸中游离质子和 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 中的氯离子对纤维素羟基的协同作用. 同时, 体系中共溶剂二甲基甲酰胺(DMF)的存在也可以促进纤维素在固体酸/ $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 中的溶解. 与单一的 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 溶解体系相比, 在更为温和的处理条件下, 用于纤维素溶解的固体酸/ $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 复合体系可获得更高的纤维素转化效率, 且更易于回收溶剂.

2.2 纤维素衍生物在离子液体中的转化

葡萄糖是纤维素中最基本的结构单元, 其通过分子间 β -1,4-糖苷键链接形成多糖大分子^[21]. 通过研究葡萄糖在离子液体中的转化行为, 是阐释纤维素在离子液体中的溶解与转化过程的常见手段与方法^[22,23]. 本课题组^[24~26]设计了系列具碱性的四丁基铵脯氨酸离子液体($[\text{N}_{4,4,4,4}]\text{Pro}$)、由胆碱阳离子和天然氨基酸

阴离子(如 $[\text{Ch}]\text{Pro}$)组成的具不同酸碱性的离子液体催化体系(离子液体结构式如图3所示), 并考察了上述离子液体催化葡萄糖异构生成果糖的性能. 研究结果表明, 在 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 的反应温度下, 反应30 min, 果糖的选择性均达到70%以上^[24,25]. 针对碱性离子液体体系的机理研究表明, 离子液体的碱性强度与其催化葡萄糖异构化的性能成正比, 且阳离子对反应的影响要较阴离子大^[24]. 此外, 因为具有两亲性的离子液体能在反应过程中通过催化剂的自表面活性形成乳液微反应器结构, 促进催化剂活性中心与葡萄糖的接触, 同时抑制葡萄糖与水分子的接触, 减少副反应的发生, 提高催化剂的选择性. 因此, 结构中同时包含亲水与疏水基团的离子液体, 会具有更高的催化活性^[24].

Han等^[27]利用含苯磺酸根阴离子的离子液体为溶剂, 考察了葡萄糖在 CrCl_3 催化作用下脱水生成5-羟甲基糠醛(HMF)的反应过程. 在最优条件下, HMF的生成率达83%, 且该催化体系对果糖、菊芋粉以及纤维二糖脱水制备HMF的反应同样具有较好的性能. 此后, Han课题组^[28]继续考察了菊芋粉在可再生的氯化胆碱/草酸或柠檬酸构成的双相离子液体体系中转化制备HMF的反应活性. 研究表明, 上述双相离子液体体系可实现菊芋粉向HMF的高效转化, 且反应结束后可通过除去富含产物HMF的有机酸相而实现相分离, 从而实现离子液体的循环利用. 此外, 关于离子液体催化葡萄糖转化制备乙酰丙酸、乳酸等平台化学品的研究也有大量报道^[29~31]. 例如, Amin等^[29,30]利用酸性功能化离子液体 $[\text{SMIM}][\text{FeCl}_4]$, 考察了葡萄糖在 $110\sim 170^\circ\text{C}$ 的条件下转化乙酰丙酸和乳酸的过程及其动力学行为. 基于该过程的拟均相一级反应特征, 提出了四步反应动力学模型, 并通过该模型计算得到葡萄糖转化为乙酰丙酸以及乙酰丙酸转化为乳酸的活化能分别为37和 30 kJ mol^{-1} .

3 木质素在离子液体中的溶解及转化研究

木质素是生物质的的重要组成部分, 相较于结构相对简单的纤维素和半纤维素, 木质素的结构更复杂, 其转化过程条件更苛刻. 因此, 木质素往往被当成生物质炼制过程的废弃物而遗弃, 或直接用于燃烧发热, 这对生物质的利用以及环境保护均造成不利影响^[32~34]. 因此, 实现生物质全组分的高效利用, 木质素

图 3 离子液体 $[N_{4,4,4,4}]Pro$ 和 $[Ch]Pro$ 的结构式

Figure 3 Structures of $[N_{4,4,4,4}]Pro$ and $[Ch]Pro$.

的高效转化所扮演的角色越来越重要. 近年来, 关于从生物质中分离木质素以及催化木质素高效转化的研究也得到各界的广泛关注^[35-38].

3.1 离子液体中木质素的分离

凭借其对生物聚合物的良好溶解性, 离子液体已被广泛应用于木质纤维素的预处理及组分分离. 在生物质预处理方面, 离子液体主要通过选择性溶解其中的纤维素、半纤维素或木质素, 进而实现生物质组分的分离与再生^[9,39]. 本课题组^[39]前期开发了一种利用酸性离子液体体系分离蔗渣生物质中木质素的方法, 该体系通过溶解蔗渣中的木质素, 保留纤维素和半纤维素, 从而达到有效分离木质素的目的. 通过利用傅里叶红外(FT-IR)、核磁共振氢谱(1H NMR)、核磁共振碳谱(^{13}C NMR)、热重分析(TG)、元素分析、紫外可见光谱(UV-vis)、扫描电子显微镜(SEM)和凝胶色谱(GPC)等表征手段, 对分离得到的木质素的结构、理化性质和分子量分布等进行表征, 发现酸功能化离子液体是蔗渣脱木质素的良好催化剂, 且随着离子液体酸强度的增大, 反应温度的升高, 木质素分离率逐渐升高. 由于木质素分子中的化学键会发生部分断裂, 因此, 所获得的木质素的分子量会逐渐减小.

Sun等^[40]分别研究了离子液体 $[C_2mim]OAc$ 中硬木和软木的溶解性能, 同时, 利用不同比例的丙酮/水溶液以及硫酸对溶解后的木材溶液进行再生, 可获得质量分数为原生木材31%的纯再生木质素, 实现木质素与碳水化合物(纤维素和半纤维素)的高效分离. Anugwom等^[41]利用单乙醇胺和强有机碱构筑了碱性可调的离子液体体系, 在酸性 CO_2 或 SO_2 气体存在的条件下, 考察了上述离子液体用于桦树木中生物质各组分的分离与纯化过程. 结果表明, 在 SO_2 气体存在的条件下, 桦木中木质素的提取率达80%. Prado等^[42]以三乙

基硫酸氢铵盐为溶剂, 在 $120^\circ C$ 的条件下对杨柳木预处理22 h, 实现了杨柳木中的木质素及纤维素成分的分离, 获得富含木质素成分的黑液以及主要成分为纤维素的纸浆. Liu等^[43]利用碱性离子液体实现了木质素的有效溶解, 其研究表明, 离子液体的碱性对木质素的溶解有很大影响, 即随着离子液体碱性的增加, 桉木分子间的结构更容易被破坏, 从而降低其热稳定性和结晶度.

3.2 木质素在离子液体中的转化

众所周知, 木质素是一种由甲氧基丙苯结构组成的三维非晶聚合物, 木质素大分子结构中含有三种主要的结构单元, 即对羟基苯基结构(H)、愈创木基结构(G)以及紫丁香基结构(S), 因此, 由木质素出发的转化过程, 可获得系列芳香化学品及其衍生物^[44-46]. 离子液体不仅是一类优质的绿色溶剂, 也是良好的催化剂, 其在木质素转化制备芳香族化学品的过程中, 也扮演了重要的角色. 基于前期对酸性离子液体催化纤维素转化的系列研究, 本课题组^[47]以 $[C_4H_8SO_3Hmim]HSO_4$ 离子液体为酸性催化剂, 考察了其催化蔗渣木质素的液化过程. 研究表明, 在 $250^\circ C$ 条件下, 反应15 min, 木质素的液化率即达到65%, 在优化条件下, 包括苯酚、4-乙基苯酚、愈创木酚在内的单酚收率可达14%. 此外, 通过对木质素原料、残渣以及液化产物等的分析与表征发现, 在该离子液体催化木质素液化的反应过程中, 焦炭率很低且产物具有较高的选择性, 亦即木质素中的三大结构单元在该体系中的液化活性顺序为 $H>G>S$.

从木质素的结构来看, 木质素分子中具有大量的醚键、羟基等亲水性基团, 同时也含有大量的具疏水性的芳香基、烷基等疏水性基团. 因此, 木质素是一种天然的表面活性剂^[33,48]. 鉴于此, 本课题组^[49]构建了系列基于木质素自表面活性的乳液反应体系, 如以丁磺酸基咪唑离子液体为催化剂, 实现了木质素分子中的特征化学键的选择性断裂(图4). 在所构建的乳液体系中, 丁磺酸基烷基咪唑类离子液体不仅能作为催化剂, 促进木质素的转化, 提高产物的选择性, 而且其所含的亲水(磺酸基)、亲油(烷基)基团, 还能作为助表面活性剂而起到稳定乳液、利于木质素更好分散的作用. 在所构建的乳液反应器中, 随着木质素的转化, 体系的表面活性逐渐降低, 乳液反应器自发破乳, 从而实

图4 乳液体系中离子液体催化木质素转化^[49] (网络版彩图)

Figure 4 Catalytic conversion of lignin in emulsion system using ionic liquid^[49] (color online).

现了亲油性的产物与亲水性的离子液体催化剂的自分离, 进而解决了常规离子液体催化剂体系中催化剂回收步骤复杂的问题且不需要进行破乳的过程。

出于对定向催化木质素转化制备芳香族化学品以及离子液体催化剂回收困难的考虑, 本课题组^[50,51]还开发了系列高效且可重复使用的离子液体催化剂, 用于选择性催化木质素定向转化(图5)。例如, 金属基离子液体催化剂能选择性裁剪草本木质素中的H结构单元, 生成的对羟基肉桂酸甲酯, 是一类用途非常广泛的重要精细化学品。以[Bmim][FeCl₄]为催化剂, 在160℃反应5 h, 可获得11%的挥发性芳香类产物, 其中包括可通过简单的层析柱分离获得的高纯度对羟基肉桂酸甲酯(分离收率为71 mg g⁻¹)^[50]。木质素结构单元定量分析结果表明, 蔗渣木质素中86 wt%的H结构单元可被定向转化^[50], 进而采用量子化学深入探究了金属基离子液体[Bmim][FeCl₄]定向裁剪H单元的反应机理^[52]。以可温控分离的磷钨酸铜基离子液体([BSmim]-CuPW₁₂O₄₀)为催化剂, 则可实现木质素分子的选择性转化与氧化苯环开环等多反应过程的原位耦合, 获得大宗化学品马来酸二乙酯生物质基制备路线。优化的反应条件下(160℃, 5 h)马来酸二乙酯收率为40%, 选择性为73%^[51]。催化剂表征结果表明, 杂多酸离子液体中的Cu²⁺在反应过程中被还原成Cu⁺, 能形成五配位的Cu⁺是其催化苯环氧化开环活性中心, 其通过在空轨道上形成端位过氧基团, 促进了木质素芳香环(苯丙烷C9基团)的选择性氧化断裂。同时, 对该反应途径的深入研究发现, 在此杂多酸铜基功能化离子液体体系中, 木

图5 离子液体催化木质素转化制备芳香族化学品及其衍生物^[49-51] (网络版彩图)

Figure 5 Conversion of lignin to aromatic chemicals and their derivatives catalyzed by ionic liquid^[49-51] (color online).

质素中的苯环被氧化, 形成醌类中间体, 该中间体进一步氧化开环后生成马来酸, 后者在酸中心的作用下, 与反应溶剂(乙醇)发生酯化反应, 生成最终产物马来酸二乙酯。该反应过程历程, 近期也被进一步确认^[53]。与催化木质素转化的其他金属基离子液体而言, 杂多酸铜基功能化离子液体能在温和条件下(160℃, 5 h)实现真实木质素选择性转化, 获得收率为40%、选择性为73%的马来酸二乙酯, 且该催化剂能通过调节体系温度实现温控分离, 从离子液体催化剂回收的角度和过程来看, 这对于该过程的产业化发展, 具有较好的积极意义^[51]。此外, Liu等^[54]以酸性质子型离子液体[BSO₃Hmim][OTf]为介质, 详细研究了系列木质素模型化合物的电催化解聚机理。结果表明, 工作电极氧化木质素模型化合物形成的自由基中间体使得C-O键在酸性条件下自发断裂, 当醚键在对位时底物转化率最高可达98%, 相应醇产率可达93%, 苯醌产率可达

8%; 而醚键在邻位时底物转化率可达26%, 苯乙醇的产率可达100%.

4 生物质全组分在离子液体中的溶解及转化

离子液体在原生生物质组分的分离及转化过程中的应用也得到了广泛关注. 例如, 离子液体能够破坏不同的多糖链以及生物质各组分之间的氢键, 降低木质纤维素的结构致密性, 从而使得其更易催化转化^[55,56]. 本课题组^[57]以磷钨酸盐离子液体为催化剂, 研究了温和条件下催化浮萍水解制备还原糖的过程. 在反应时间3 h, 反应温度140℃, 催化剂用量为0.4 mmol的条件下, 浮萍水解后总还原糖收率可达到80%. 本课题组^[58]也报道了利用酸性咪唑类离子液体催化蔗渣水相液化制备高附加值化学品的过程. 蔗渣在SO₃H-基改性的离子液体催化剂作用下, 液化率达到96%, 且其中近51%的蔗渣都转化为低沸点的化学品. 同时发现, 低沸点产物的平均相对分子量和离子液体催化剂的酸强度负相关. 我们进一步采用FT-IR, SEM等表征手段对亚临界水中酸性功能化离子液体催化蔗渣液化残余物的主要成分及其表面形貌进行系统的分析, 并对其与酸性离子液体催化剂的酸强度、反应温度、反应时间等工艺条件之间的关联规律进行了详细探讨^[59]. 研究发现, 蔗渣液化后的残渣主要是由木质素难降解或部分降解的芳香类化合物组成; 酸性越强, 反应温度越高, 蔗渣的液化程度越高, 结构破坏得越彻底, 液化残渣表面越粗糙. 为解决小分子化学品难以与催化剂分离的不足以及减少生物质转化过程中易产生胡敏素等副产物, 还构建了异丁基酮/水双相体系, 以SO₃H-基离子液体为催化剂, 实现了蔗渣高效转化制备呋喃类和乙酰丙酸类生物质基化学品的过程^[60]. 在该体系中, 蔗渣转化率达86%, 且其中71%为水溶性小分子化学品, 木质素的提取率则达76%. 此外, 为进一步提高反应器效率, 我们还考察了由酸性离子液体和离子液体溶剂构成的复合离子液体体系中甘蔗渣、稻秆、稻壳、玉米秸秆、玉米芯等典型农林废弃物的溶解与转化性能. 在该复合液体对体系中, 木质纤维素先在[Bmim]Cl的作用下进行溶解, 然后在酸性离子液体催化剂的作用下被转化生成小分子化学品. 该过程中, 纤维素和半纤维素具有较高的溶解性并较木质素更易降解,

因此其基本被完全转化. 而木质素则受制于其有限的溶解度, 主要以固体残渣的形式保留.

近年来, 国内外其他研究团队在离子液体介质中生物质全组分处理方面也做了大量工作^[61~63]. Ekerdt等^[61]利用甲基咪唑氯酸盐离子液体在温和条件下对黄松木屑进行预处理及酶解糖化. 该木材样品在110~150℃的温度下经离子液体处理5 h后, 可分别获得富含纤维素部分、木质素和水溶性产物等三部分. 利用纤维素酶对所得富含纤维素的部分进行糖化处理, 在130℃条件下, 可获得远高于通过其他预处理手段所得纤维素的酶解糖收率, 表明离子液体预处理使木材有助于纤维素的酶水解. Li等^[62]以柳枝稷为研究对象, 比较了稀酸水解和离子液体溶解两种生物质预处理技术的脱木质素效率、糖化效率和糖产量. 研究发现, 离子液体预处理后的柳枝稷具有较低的纤维素结晶度、较高的比表面积和较低的木质素含量. 相较于稀酸水解, 离子液体预处理能够显著提高柳枝稷纤维素成分的酶水解速率(速率提高了16.7倍), 并且在24 h内获得了96%的葡聚糖收率.

5 总结与展望

生物质是最具潜力的化石资源替代品. 催化生物质向化学品、燃料等的定向转化是实现可持续发展的重要途径之一. 离子液体已在生物质预处理和催化转化方面展现出传统介质和催化剂不具备的优势. 本课题组近年来在离子液体催化生物质转化制备高附加值化学品方面开展了系列探索性研究工作. 例如, 设计系列酸性离子液体用于催化纤维素转化, 构建系列金属基离子液体用于催化木质素定向转化, 获得了系列纤维素及木质素的解聚产物, 为发展生物质基小分子化学品的新过程提供新的思路.

但目前而言, 该领域的研究仍处于初级阶段, 要实现离子液体催化生物质转化的工业化应用, 在今后的工作中, 主要有以下三个方面的问题需要解决: (1) 离子液体催化生物质转化体系中, 目标产物的选择性低以及产物分离困难的问题; (2) 能针对全方位、多尺度的离子液体催化生物质转化以及能实现生物质全组分的高效转化与利用体系的构建问题; (3) 生物质在离子液体体系中溶解、转化等过程作用机理的阐释问题及深化对离子液体催化生物质转化过程中的微观结构

演变过程的认识问题. 为解决以上问题, 应进一步认识生物质中各成分的相互作用关系及其内在连接键的模式, 从而有选择性地设计能定向打破其特征化学键且不仅局限于离子液体的催化剂体系; 其次, 设计系列反应过程的强化与耦合模式(如集生物质溶解、反应及产物萃取分离于一体的双相反应体系, 基于界面强

化与分离效应的乳液微反应器等), 实现生物质全组分的高效转化与利用是未来研究的重要方向; 最后, 借助计算机模拟技术, 构建合理的催化生物质转化模型, 并对生物质转化的动力学及热力学过程进行建模与分析, 也是实现离子液体预处理生物质从实验室走向工业化的必经之路.

参考文献

- 1 Zhu C, Zhang H, Xiao R, Chen Y, Liu D, Du F, Ying H, Ouyang P. *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 454–478 (in Chinese) [朱晨杰, 张会岩, 肖睿, 陈勇, 柳东, 杜风光, 应汉杰, 欧阳平凯. 中国科学: 化学, 2015, 45: 454–478]
- 2 Liu WJ, Li WW, Jiang H, Yu HQ. *Chem Rev*, 2017, 117: 6367–6398
- 3 Zhang Z, Song J, Han B. *Chem Rev*, 2016, 117: 6834–6880
- 4 Vanholme R, Demedts B, Morreel K, Ralph J, Boerjan W. *Plant Physiol*, 2010, 153: 895–905
- 5 Upton BM, Kasko AM. *Chem Rev*, 2015, 116: 2275–2306
- 6 Song J, Fan H, Ma J, Han B. *Green Chem*, 2013, 15: 2619–2635
- 7 Pinkert A, Marsh KN, Pang S, Staiger MP. *Chem Rev*, 2009, 109: 6712–6728
- 8 Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975
- 9 Brandt A, Ray MJ, To TQ, Leak DJ, Murphy RJ, Welton T. *Green Chem*, 2011, 13: 2489–2499
- 10 Amarasekara AS. *Chem Rev*, 2016, 116: 6133–6183
- 11 Chen RR, Wang X, Lyu XM, Xin JY, Li Y, Zhang SJ. *J Light Ind*, 2019, 34: 1–10 (in Chinese) [陈茹茹, 王雪, 吕兴梅, 辛加余, 李益, 张锁江. 轻工学报, 2019, 34: 1–10]
- 12 Zhao JZ, Zhou GH, Liu XM. *CIESC J*, 2021, 72: 247–258 (in Chinese) [赵金政, 周国辉, 刘晓敏. 化工学报, 2021, 72: 247–258]
- 13 Zhang CW, Xia SQ, Ma PS. *Bioresource Tech*, 2016, 219: 1–5
- 14 Ma H, Long JX, Wang FR, Wang LF, Li XH. *Acta Phys Chim Sin*, 2015, 31: 973–979 [马浩, 龙金星, 王芙蓉, 王乐夫, 李雪辉. 物理化学学报, 2015, 31: 973–979]
- 15 Song C, Liu S, Peng X, Long J, Lou W, Li X. *ChemSusChem*, 2016, 9: 3307–3316
- 16 Long J, Guo B, Li X, Jiang Y, Wang F, Tsang SC, Wang L, Yu KMK. *Green Chem*, 2011, 13: 2334–2341
- 17 Long J, Zhang Y, Wang L, Li X. *Sci China Chem*, 2016, 59: 557–563
- 18 Li C, Zhao Z. *Adv Synth Catal*, 2007, 349: 1847–1850
- 19 Kamimura A, Okagawa T, Oyama N, Otsuka T, Yoshimoto M. *Green Chem*, 2012, 14: 2816–2820
- 20 Meng Y, Pang Z, Dong C. *Carbohydr Polym*, 2017, 163: 317–323
- 21 Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3358–3393
- 22 Hu S, Zhang Z, Song J, Zhou Y, Han B. *Green Chem*, 2009, 11: 1746–1749
- 23 Yin Y, Ma CH, Li W, Luo S, Liu YS, Wu XY, Wu ZW, Liu SX. *Ind Crops Prod*, 2021, 160: 113091
- 24 Zhang X, Li H, Li X, Liu Y, Li X, Guan J, Long J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 13247–13256
- 25 Li X, Zhang X, Li H, Long J. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 13731–13735
- 26 Zhang X, Xu ZX, Li XH, Guan JY, Long JX. *Chem Ind Eng Prog*, 2017, 36: 4575–4585 (in Chinese) [张雄, 徐志祥, 李雪辉, 关建郁, 龙金星. 化工进展, 2017, 36: 4575–4585]
- 27 Wu L, Song J, Zhang B, Zhou B, Zhou H, Fan H, Yang Y, Han B. *Green Chem*, 2014, 16: 3935–3941
- 28 Hu S, Zhang Z, Zhou Y, Song J, Fan H, Han B. *Green Chem*, 2009, 11: 873–877
- 29 Ramli NAS, Amin NAS. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, 407: 113–121
- 30 Ramli NAS, Amin NAS. *Chem Eng J*, 2018, 335: 221–230
- 31 Fu J, Xu XX, Lu X, Lu X. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 11044–11051
- 32 Kong J, Luo Z, Li B, Wu L, He M, Zhao C. *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 510–525 (in Chinese) [孔劼琛, 骆治成, 李博龙, 吴浏璧, 何鸣元, 赵晨. 中国

科学: 化学, 2015, 45: 510–525]

- 33 Aro T, Fatehi P. *Chem Sus Chem*, 2017, 10: 1861–1877
- 34 Liu G, Wang Q, Zhang Y, He H, Jiang L. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 259–270 (in Chinese) [刘光勇, 王倩, 张雅琴, 何宏艳, 江莉龙. 中国科学: 化学, 2020, 50: 259–270]
- 35 Li C, Zhao X, Wang A, Huber GW, Zhang T. *Chem Rev*, 2015, 115: 11559–11624
- 36 Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough MT, Ralph J, Kennema M, Bruijninx PCA, Weckhuysen BM. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8164–8215
- 37 Sun Z, Fridrich B, de Santi A, Elangovan S, Barta K. *Chem Rev*, 2018, 118: 614–678
- 38 Zhang Y, He H, Liu Y, Wang Y, Huo F, Fan M, Adidharma H, Li X, Zhang S. *Green Chem*, 2019, 21: 9–35
- 39 Long J, Li X, Guo B, Wang L, Zhang N. *Catal Today*, 2013, 200: 99–105
- 40 Sun N, Rahman M, Qin Y, Maxim ML, Rodríguez H, Rogers RD. *Green Chem*, 2009, 11: 646–655
- 41 Anugwom I, Eta V, Virtanen P, Mäki-Arvela P, Hedenström M, Hummel M, Sixta H, Mikkola JP. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1170–1176
- 42 Prado R, Erdocia X, De Gregorio GF, Labidi J, Welton T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 5277–5288
- 43 Liu C, Li Y, Hou Y. *Wood Sci Technol*, 2019, 53: 177–189
- 44 Ma R, Xu Y, Zhang X. *ChemSusChem*, 2015, 8: 24–51
- 45 Galkin MV, Samec JSM. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1544–1558
- 46 Gillet S, Aguedo M, Petitjean L, Morais ARC, da Costa Lopes AM, Łukasik RM, Anastas PT. *Green Chem*, 2017, 19: 4200–4233
- 47 Long J, Lou W, Wang L, Yin B, Li X. *Chem Eng Sci*, 2015, 122: 24–33
- 48 Qiu X, Kong Q, Zhou M, Yang D. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 15857–15861
- 49 Cai Z, Li Y, He H, Zeng Q, Long J, Wang L, Li X. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 11501–11510
- 50 Li Z, Cai Z, Zeng Q, Zhang T, France LJ, Song C, Zhang Y, He H, Jiang L, Long J, Li X. *Green Chem*, 2018, 20: 3743–3752
- 51 Cai Z, Long J, Li Y, Ye L, Yin B, France LJ, Dong J, Zheng L, He H, Liu S, Tsang SCE, Li X. *Chem*, 2019, 5: 2365–2377
- 52 Zhang T, Zhang Y, Wang Y, Huo F, Li Z, Zeng Q, He H, Li X. *Front Chem*, 2019, 7: 446
- 53 Lin ZY, Zheng XL, Long JX, Liu SJ, Li XH. *CIESC J*, 2020, 71: 5541–5550 (in Chinese) [林泽英, 郑歆来, 龙金星, 刘思洁, 李雪辉. 化工学报, 2020, 71: 5541–5550]
- 54 Liu G, Wang Q, Yan D, Zhang Y, Wang C, Liang S, Jiang L, He H. *Green Chem*, 2021, 23: 1665–1677
- 55 Zhang Y, He H, Dong K, Fan M, Zhang S. *RSC Adv*, 2017, 7: 12670–12681
- 56 Zhang Y, Huo F, Wang Y, Xia Y, Tan X, Zhang S, He H. *Front Chem*, 2019, 7: 78
- 57 Zhang XF, Cai ZP, Ma H, Wang FR, Yu YH, Li XH. *CIESC J*, 2015, 66: 180–186 (in Chinese) [张霞飞, 蔡镇平, 马浩, 王芙蓉, 于英豪, 李雪辉. 化工学报, 2015, 66: 180–186]
- 58 Long J, Guo B, Teng J, Yu Y, Wang L, Li X. *Bioresource Tech*, 2011, 102: 10114–10123
- 59 Guo B, Long JX, Wang FR, Wang LE, Li XH. *CIESC J*, 2012, 63: 2426–2430 (in Chinese) [郭斌, 龙金星, 王芙蓉, 王乐夫, 李雪辉. 化工学报, 2012, 63: 2426–2430]
- 60 Teng J, Ma H, Wang F, Wang L, Li X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 2020–2026
- 61 Cox BJ, Ekerdt JG. *Bioresour Technol*, 2013, 134: 59–65
- 62 Li C, Knierim B, Manisseri C, Arora R, Scheller HV, Auer M, Vogel KP, Simmons BA, Singh S. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 4900–4906
- 63 Li S, Xu J, Kang Y, Zhu M, Xin J, Li Z, Lu X. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1001–1006 (in Chinese) [李珊, 徐俊丽, 康莹, 朱敏莉, 辛加余, 李增喜, 吕兴梅. 中国科学: 化学, 2019, 49: 1001–1006]

Selective conversion of biomass catalyzed by ionic liquids

Sijie Liu, Yanling Lu, Jiarong Huang, Mengqiao Gao, Jinxing Long, Xuehui Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Provincial Key Lab of Green Chemical Product Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

**Corresponding author (email: cexhli@scut.edu.cn)*

Abstract: Biomass is an important carbon-contained renewable resource on the earth and is regarded as an excellent alternative of fossil resources. However, applications of biomass are greatly limited, in particular, by its poor solubility in water and conventional organic solvents, due to the complex intermolecular and intramolecular linkages in biomass components. To overcome this problem, ionic liquid, as a kind of green solvents and catalysts, is favored in the dissolution and conversion of biomass, showing excellent performance. In this contribution, we reviewed the recent progress of our groups' representative research achievements in this field and discussed the future challenges and possible solutions for ionic liquids-induced efficiently catalytic biomass conversion.

Keywords: ionic liquid, biomass, catalytic conversion, chemicals

doi: [10.1360/SSC-2021-0090](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0090)