

离子液体预处理纤维素及木质纤维素的研究进展

张长波¹, 刘仲齐^{1*}, 杨 双^{1,2}, 居学海¹, 王 蕾³, 赵长海¹

(1.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2.天津师范大学生命科学学院, 天津 300387; 3.中国科学院生态环境研究中心环境纳米材料研究室, 北京 100085)

摘 要:稳定性好、溶解能力强的离子液体,能够快速瓦解木质纤维素网络结构,提高纤维素酶的可及度和酶解效率,可大幅度降低预处理成本。本文综述了常见离子液体的组成、离子液体对木质纤维素的溶解分离等预处理方法及其原理。

关键词:离子液体;生物质能源;木质纤维素;纤维素;预处理方法

中图分类号:X72

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2013)06-0020-05

Effect of Ionic Liquid Pretreatment on the Degradation Efficiency of Lignocellulosic Biomass: A Review

ZHANG Chang-bo¹, LIU Zhong-qi^{1*}, YANG Shuang^{1,2}, JU Xue-hai¹, WANG Lei³, ZHAO Chang-hai¹

(1. Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2. College of Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 3. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Ionic liquids with properties of the excellent dissolubility and good stability can quickly dissolve the network structure of lignocellulose, improve the accessibility and saccharification efficiency of cellulosic enzymes. In this paper, the composition of ionic liquids, the pretreatment methods of ionic liquids dissolving lignocellulose were all discussed.

Keywords: ionic liquid; biomass energy; lignocellulose; cellulose; pretreatment method

木质纤维素生物质主要包括各种木材(杨树、桉树、松树和柳树等)和农业秸秆资源(水稻秸秆、小麦秸秆、玉米秸秆和棉花秸秆等)^[1-2]类,由于其能通过酸解或酶解转化为可再生资源,使得木质纤维素生物质降解方法的研究成为生物质能领域的热点^[3-8]。

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。纤维素是D-葡萄糖以1,4糖苷键作用下形成的大分子多糖,发生水解反应可转变成葡萄糖。半纤维素主要包括聚木糖类、聚葡萄糖甘露糖类和聚葡萄糖甘露糖类。木质素是由4种醇单体(对香豆醇、松柏醇、5-羟基松柏醇、芥子醇)通过C-O键或C-C键连接而成的交联网状结构的复杂酚类物质。木质素包括由紫

丁香基丙烷结构单体聚合而成的紫丁香基木质素、由愈创木基丙烷结构单体聚合而成的愈创木基木质素和由对-羟基苯基丙烷结构单体聚合而成的对-羟基苯基木质素。常温下木质纤维素不溶于H₂O、C₂H₅OH、(C₂H₅)₂O、C₃H₆O和C₆H₆等溶剂,使一般微生物很难进入使其降解。

离子液体是一种在室温下熔融的盐,具有强极性、不挥发、难以氧化、良溶剂性、易合成和易回收等特点,可有效地避免使用传统有机溶剂造成环境污染等问题,被认为是在许多领域代替易挥发的有机溶剂的绿色溶剂。本文对常见离子液体的组成、离子液体对木质纤维素的溶解分离等预处理方法及其原理进行了分析。

1 离子液体的主要组成和结构

离子液体与常用的有机溶剂不同之处在于离子液体中没有电中性的分子存在,完全由阴离子和阳离子组成。常见组成离子液体的阴离子包括^[9]:Cl⁻、Br⁻、

收稿日期:2013-05-10

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助(2013-SZJJ-LZQ)

作者简介:张长波(1976—),男,山东夏津人,博士,助理研究员,主要从事生物质能源和农业环境化学研究。

E-mail:changbozhang@gmail.com

*通信作者:刘仲齐 E-mail:zqliu733@yahoo.com.cn

I^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 BF_6^- 、 CF_3COO^- 、 $C_3F_7COO^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $CB_{11}H_{12}^-$ 、 NO_3^- 、 $EtSO_4^-$ 、 $MeSO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 HSO_4^- 、 $C_8H_{17}SO_4^-$ 、 $CH_3(CH_2)_nCOO^-$, 组成离子液体常见的阳离子种类如图 1 所示。由于阴离子和阳离子体积差异较大且对称性比较低,因此在室温下或接近室温(低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$)时离子液体为熔融态的盐。

与水溶液中的阴、阳离子作用相比,离子液体中阴、阳离子因无法有序有效的相互吸引而明显降低了离子之间的静电势,导致其熔点低,但离子液体中整体上静电场仍占优势,阴阳离子之间存在较强的相互作用,使得离子液体与易挥发易燃的有机溶剂相比几乎无蒸汽压,稳定性好,使离子液体能代替常规有机溶剂溶解高分子物质,能广泛用于化工合成、电化学、分析化学等研究领域,被认为是最有发展前景的绿色溶剂。自 Grenacher^[10]于 1934 年首次发现在氮气环境中纤维素可溶解在熔融 N-乙基吡啶氯化物以来,又发现近 40 种离子液体在室温或者接近室温条件下能溶解纤维素,这些离子液体中阳离子包括 N,N-二烷基取代的咪唑离子、烷基季铵离子、烷基季磷离子或

者 N-烷基取代的吡啶离子等,而对纤维素溶解最有效的包括咪唑类、吡啶类和三乙基季铵离子等 3 种离子液体,而咪唑类离子液体能快速有效溶解纤维素。近年来,研究发现 1-烷基-3-甲基咪唑阳离子形成的离子液体在纤维素研究领域中的应用前景广阔,其阴离子包括卤素、 $HCOOH$ 、 CH_3CH_2COOH 、酰胺、亚酰胺等,其中含有 Cl^- 、 $HCOO^-$ 或 $CH_3CH_2COO^-$ 的离子液体溶解纤维素的效果显著^[11-13]。常用的离子液体组成结构如图 2 所示。

2 离子液体溶解分离木质纤维素的研究进展

木质纤维素是植物细胞壁的主要成分,如何有效地把其中的木质素与纤维素、半纤维素分开是长期以来人们普遍关注的问题。目前,离子液体分离木质纤维素的研究主要集中在两方面:一是寻找不能完全溶解但能显著提高木质纤维素中纤维素降解效率的离子液体及其处理方法;二是寻找能将木质纤维素完全溶解的离子液体。

利用引入乙酸基团的离子液体对含有木质纤维素材料的处理效果得到许多实验的肯定。用离子液

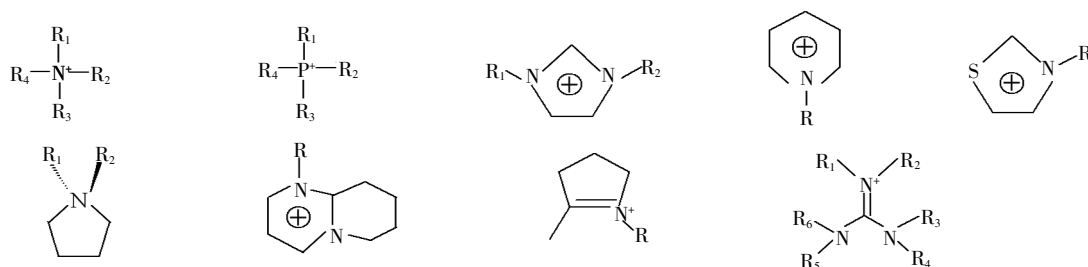


图 1 部分组成离子液体常见的阳离子^[9]

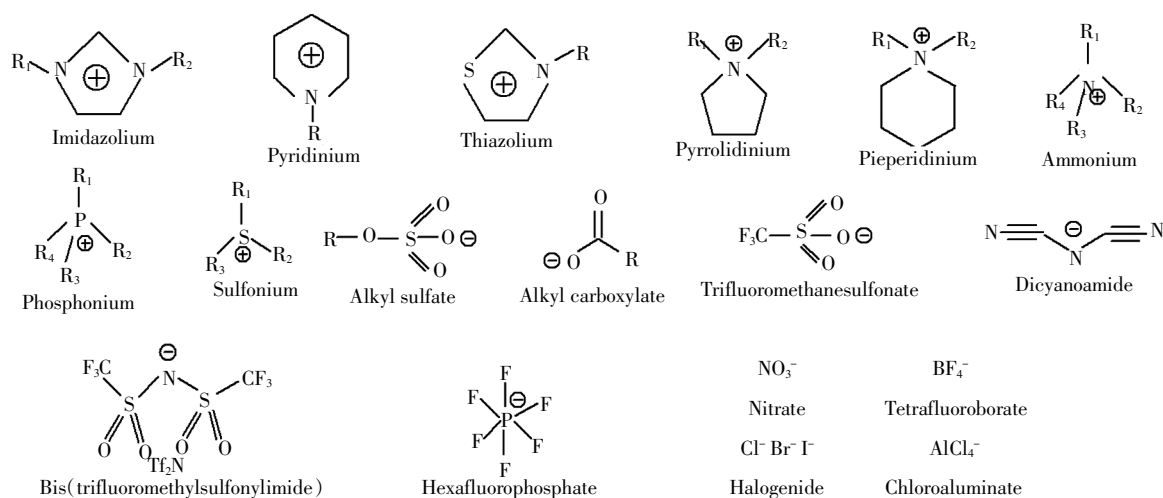


图 2 常用离子液体分子结构^[14]

1-乙基-3-甲基咪唑乙酸正离子([Emim]Ac)处理小黑麦秆^[15]、水稻秸秆^[16]、甘蔗渣^[17]后,木质素含量和纤维素的结晶度明显下降,单糖的产率提高到 81%~97%,而且可以重复利用离子液体 20 次以上^[16]。在 150 °C 条件下用 [C₂mim]Ac 处理桉树木屑 3 h 后^[18],木屑的纤维素晶体结构明显变得疏松,木质素和半纤维素的保护作用被瓦解,单糖产率显著提高。另一类离子液体 N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) 对云杉、橡树、小黑麦秆、稻秆等进行预处理后,也能使纤维素的结晶度下降,并显著提高纤维素乙醇的生产效率^[19-21]。有些离子液体对木质纤维素的不同组分表现出不同的溶解性。比如 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸甲酯盐([Bmim]MeSO₄)和 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO₄)能使松树、柳树等木屑的木质素和半纤维素完全溶解在离子液体中,而绝大部分纤维素则保留在固体部分中^[22],为纤维素的后续加工提供了便利条件。

Zavrel 等^[23]对 96 种离子液体溶解动力学进行了比较,发现 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸正离子([Emim]Ac)溶解纤维素的效率最高,而乙酰基甲基咪唑氯盐([Amim]Cl)溶解木屑的效率最高。云杉、银冷杉、山毛榉、栗木等木本植物的木屑按 5%(W/W)的比例加入到离子液体[Amim]Cl 中,在 90 °C 条件下震荡 12 h,就能使其完全溶解。离子液体对木质纤维素的溶解能力与官能团有密切的关系,[Amim]Cl 的溶解能力和溶解范围显著超过[Emim]Cl 和[Bmim]Cl,而[Emim]Ac 的溶解能力明显强于[Emim]Cl。[Emim]Ac 对稻壳^[24]和蔗渣^[25]中的木质素也表现出良好的溶解能力,增加纤维素的孔隙度,有效提高了酶解效率。

3 离子液体处理纤维素的研究进展

纤维素是自然界中的一种来源丰富的可再生资源,其结构是一种以 D-吡喃式葡萄糖基通过 1,4-β-苷键连接起来的线性结构的高分子,纤维素多氢键的超分子结构使其在常压室温条件下不易溶于常见的各种溶剂,从而限制纤维素的应用。

研究发现烷基咪唑类离子液体对纤维素具有较好的溶解作用,如 Swatloski^[26]在 2002 年发现纤维素可以直接溶解在 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)离子液体中,翟蔚等^[27]尝试将包括木浆、麦草和皇竹草中纤维素用离子液体作为溶剂进行溶解,发现木浆纤维素、麦草纤维素、皇竹草纤维素等均可以溶解于离子液体[Bmim]Cl 中,任强等^[28]开发了 1-

烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl),可在短时间内迅速溶解纤维素,徐琪等^[29]也发现细菌纤维素(Bc)可在[Amim]Cl 中直接溶解,Vitz 等^[30]利用 1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯盐([Mmim](MeO)₂PO₂)溶解微晶纤维,离子液体温度升到 100 °C 时,在 15 min~1 h 内得到了 10% 的透明纤维素溶液。

关于离子液体溶解纤维素的影响因素及机理方面的已见报道。对咪唑氯盐类离子液体而言,Swatloski 等^[26]认为离子液体溶解纤维素是离子液体中 Cl⁻与纤维素分子中活性羟基形成了氢键,使纤维素分子间及分子内的氢键数量减少,导致纤维素分子的结晶度降低,最终纤维素溶解。而周雅文等^[31]研究稻草在[Amim]Cl 离子液体中溶解现象后认为,咪唑阳离子中双键的存在,导致阳离子的缺电子程度增加,进攻纤维素羟基上的氧原子,加快了纤维素的溶解。Kosan 等^[32]利用离子液体 3-乙基-1-甲基咪唑乙酸盐([Emim]OAc)溶解纤维素后发现离子液体对纤维素是直接溶解的,Zhang 等^[33]研究结果表明离子液体[Emim]OAc 中的阴离子和阳离子都与纤维素分子中羟基形成了氢键,且 1 个离子可与结合 2 个羟基形成氢键。阴离子 CH₃COO⁻易与羟基中的 H 形成氢键,同时芳香阳离子 [Emim]⁺易与纤维素分子中的 O 形成氢键,从而纤维素与[Emim]OAc 之间的作用力明显减弱,这充分说明形成的氢键在溶解纤维素过程中起到了关键的作用。

通过讨论离子液体溶解纤维素过程机理可以确定,离子液体中影响纤维素溶解过程中的氢键形成的因素,包括阴离子和阳离子体积大小、烷基链的长度^[26]和离子液体的阳离子所带的官能团等因素都决定了离子液体溶解纤维素的能力。这可以解释体积相对较小的阳离子 1-烯丙基-3-甲基咪唑噻盐[Amim]⁺比 1-丁基-3-甲基咪唑噻盐[Bmim]⁺溶解纤维素更有效,而体积小的 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐 [Emim]Cl 溶解纤维素的效果好于体积较大的[Bmim]Cl^[34-35]。Zhao 等^[36]研究结果显示阳离子带有氯或者乙酸根基团的离子液体,往往对纤维素的溶解能力降低,原因是羟基可以和醋酸根中的羰基氧、氯等电负性较大的原子形成氢键,从而降低与纤维素形成氢键的能力,难以溶解纤维素。

4 离子液体溶解木质素的研究进展

木质素^[37]是一种由类苯基丙烷结构单元组成的复杂聚合物,是针叶树类、阔叶树类和草类植物的基本化学组成之一,存在于木质组织中,位于纤维素纤

维之间,主要通过形成交织网来硬化细胞壁。在自然界中,全球每年可产生约 6×10^{14} t 木质素^[1],而每年仅通过化学制浆就能产生 2.6×10^7 t 的木质素^[38]。在工业过程中往往是很大程度上保留纤维素,而尽可能破坏木质素结构,目前在造纸工业废水和农业废弃物中存在的大量木质素,由于结构被部分甚至完全破坏,利用率非常低,因而大大地降低了其经济价值。因此木质素是一种需要进一步利用的巨大生物材料来源。

咪唑盐类离子液体除了有效溶解纤维素外,对木质素也有较好的溶解性。Fort 等^[39]和杨海静等^[40]利用 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)离子液体对木质素的溶解性进行了研究,发现[Bmim]Cl 对木材具有脱木质素的作用,而松木屑在离子液体中能溶解,溶解率最高达到 17.86%。郭立颖等^[41]研究了氯化 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑([Hemim]Cl)和氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑([Amim]Cl)2 种离子液体对经不同浓度 NaOH 活化预处理的杉木粉的溶解能力,发现经 NaOH 活化可促进木材在离子液体中的溶解,溶解效率最高为 12.11%。研究结果显示,在咪唑环上带有直链烷基(C 个数不多于 6 个)咪唑阳离子和 Cl⁻、乙酸根等阴离子结合成的离子液体对木质素有一定的溶解性,木质素萃取率最高达 93%^[32,35,42]。王学静等^[43]考察梧桐木屑在[Amim]Cl 中的溶解再生性能,发现离子液体通过破坏木材三组分之间的氢键和网状结构,降低了结晶度实现对梧桐屑的部分溶解,最终得到结构均匀致密的再生梧桐。Zavrel M 等^[23]研究认为离子液体[Emim]Ac 是纤维素的最有效的溶剂,而离子液体[Amim]Cl 对木屑的溶解能力最强。

有研究表明^[44-45]溶解木质素的两大有效溶剂是[Bmim]OTf 和[Mmim]MeOSO₃,二者对硫酸盐木质素的溶解度均大于 $500 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,Pu Y 等^[44]研究发现从松木硫酸盐纸浆中分离出的木质素在[Hmim]CF₃SO₃、[Mmim]MeSO₄和[Bmim]MeSO₄3 种离子液体中最高可溶解 20%。对阳离子为[Bmim]⁺的离子液体而言,阴离子为[MeSO₄]⁻的离子液体溶解能力比阴离子为 Cl⁻的离子液体的木质素溶解能力强。Lee S H 等^[45]尝试利用 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim]CH₃COO) 离子液体作为预处理溶剂从木粉中提取木质素,发现当 40%的木质素提取后,木粉中的纤维素结晶度低于 45,导致木粉中超过 90%的纤维素被纤维素酶水解,并得到木质素的高浓缩液,而[Emim]CH₃COO 重复利用很容易。这为有效地将木质素资源化利用提供了一种环保型新方法。

5 展望

近年来关于离子液体的研究和开发十分活跃,已渗透到分析化学、有机化学、物理化学、燃料电池、功能材料以及生命科学等诸多领域^[46-47],目前已成为多学科交叉的、最活跃的前沿研究领域之一。离子液体作为绿色溶剂具有巨大的潜力,但是目前面临离子液体的合成成本较高的问题,如要得到带有特殊功能官能团的离子液体的成本会更高,使离子液体合成和相关研究工作大多还停留在实验室阶段,限制了离子液体在纤维素领域工业生产中应用与推广。

纤维素乙醇是生物质能源的重要发展方向,利用离子液体作为绿色溶剂对纤维素、木质纤维素和木质素进行预处理,可以提高木质素去除效率和纤维素及半纤维素的降解效率。通过选择合适的阴、阳离子可以合成出溶解性能更好的新型离子液体,在此基础上发明室温条件下有效去除木质素的离子液体预处理方法,确定最佳的离子液体预处理条件,优化离子液体处理木质纤维素的反应温度、离子液体的用量、离子液体与木质纤维素的配备和反应体系的 pH 值,能有效缓解生物乙醇转化过程中预处理成本高的问题,必将加速纤维素乙醇的产业化进程。

参考文献:

- [1] 宋佳秀,任南琪,邢德峰. 木质纤维素转化氢气技术及前景[J]. 太阳能学报,2007,28(1): 97-102.
- [2] 岳建芝,李刚,张全国. 促进木质纤维素类生物质酶解的预处理技术综述[J]. 江苏农业科学,2011,39(3):340-343.
- [3] Mohammad J Taherzadeh, Keikhosro Karimi. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review [J]. *Int J Mol Sci*, 2008, 9(9): 1621-1651.
- [4] Vincent S Chang, Mark T Holtzaple. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2000(1-9): 5-37.
- [5] Palkovits R, Tajvidi K, Procelewska J, et al. Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts[J]. *Green Chem*, 2010, 12: 972-978.
- [6] Duan X J, Zhang C B, Ju X H, et al. Effect of lignocellulosic composition and structure on the bioethanol production from different poplar lines [J]. *Bioresour Technol*, 2013, 140: 363-367.
- [7] Zhou X, Wang F, Hu H, et al. Assessment of sustainable biomass resources for energy use in China[J]. *Biomass Bioenergy*, 2011, 35: 1-11.
- [8] 李建华,张越,刘仲齐. 化学处理方法对木质纤维素降解效率的影响评述[J]. 生物技术进展,2011,1(5): 1-5.
- [9] 邓友全. 离子液体——性质、制备与应用[M]. 北京:中国石化出版社,2006:9-11.

- [10] Graenacher C. Cellulose solution[P]. US patent, 1943.
- [11] Zhao H, Jones C L, Baker G A. Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis[J]. *Biotechnol*, 2009, 139: 47–54.
- [12] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. Characterization and comparison of hydrophobic and hydrophilic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation[J]. *Green Chem*, 2001 (3): 156–164.
- [13] Gordon C M. New developments in catalysis using ionic liquids[J]. *Appl Catal A*, 2001, 222(1–2): 101–117.
- [14] Deng Yun. Propriétés physico-chimiques et impact environnemental de liquides ioniques[D]. France: Université Blaise Pascal, 2011.
- [15] Fu D, Mazza G. Aqueous ionic liquid pretreatment of straw[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(103): 7008–7011.
- [16] Nguyen T D, Kim K R, Han S J, et al. Pretreatment of rice straw with ammonia and ionic liquid for lignocellulose conversion to fermentable sugars[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(19): 7432–7438.
- [17] Qiu Zenghui, Giovanna M Aita, Michelle S Walker. Effect of ionic liquid pretreatment on the chemical composition, structure and enzymatic hydrolysis of energy cane bagasse[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 117: 251–256.
- [18] Papa G, Varanasi P, Sun L, et al. Exploring the effect of different plant lignin content and composition on ionic liquid pretreatment efficiency and enzymatic saccharification of *Eucalyptus globulus* L mutants[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 117: 352–359.
- [19] Shafiei M, Karimi K, Taherzadeh M J. Pretreatment of spruce and oak by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for efficient conversion of their cellulose to ethanol[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(13): 4914–4918.
- [20] Shafiei M, Karimi K, Taherzadeh M J. Techno-economical study of ethanol and biogas from spruce wood by NMMO-pretreatment and rapid fermentation and digestion[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(17): 7879–7886.
- [21] Teghammar A, Karimi K, Horvath I S, et al. Enhanced biogas production from rice straw, triticale straw and softwood spruce by NMMO pretreatment[J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 36(1): 116–120.
- [22] Brandt A, Ray M J, To T Q, et al. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures[J]. *Green Chem*, 2011, 13: 2489–2499.
- [23] Zavrel M, Bross D, Funke M, et al. Highthroughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(9): 2580–2587.
- [24] Joan G Lynam, M Toufiq Reza, Victor R Vasquez, et al. Pretreatment of rice hulls by ionic liquid dissolution[J]. *Bioresour Technol*, 2012(114): 629–636.
- [25] Yoon L W, Ngoh G C, Chua A S M. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes[J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 36: 160–169.
- [26] Swatloski R P, Spear S K H, Rogers R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. *Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975.
- [27] 翟蔚, 陈洪章, 马润宇. 离子液体中纤维素的溶解及再生特性[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(2): 138–141.
- [28] 任强, 武进, 张军, 等. 1-烯丙基, 3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究[J]. 高分子学报, 2003(3): 448–451.
- [29] 徐琪, 张传杰, 刘广, 等. 细菌纤维素在室温离子液体中的溶解性能[J]. 功能高分子学报, 2009(4): 349–355.
- [30] Vitz J, Erdmenger T, Haensch C, et al. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11: 417–424.
- [31] 周雅文, 邓宇, 尚海萍, 等. 离子液体对稻草和微晶纤维素溶解性能的研究[J]. 杭州化工, 2009, 39(2): 22–33.
- [32] Kosan B, Michels C, Meiste F. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids[J]. *Cellulose*, 2008, 15: 59–66.
- [33] Zhang J, Zhang H, Wu J, et al. NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1941–1947.
- [34] 张景强, 林鹿, 何北海, 等. 两种离子液体处理纤维素的 XPS 分析[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2009, 37(6): 17–21.
- [35] Zhang H, Wu J, Zhang J. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8272–8277.
- [36] Zhao H, Baker G A, Song Z, et al. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates[J]. *Green Chem*, 2008, 10: 696–705.
- [37] Argyropoulos D. Product preparation and recovery from thermolysis of lignicellulosics in ionic liquids[P]. US, 0185112 A1, 2008.
- [38] Kadla J F, Kubo S, Venditti R A, et al. Ligin-based carbon fibers for composite fiber applications[J]. *Carbon*, 2002, 40: 2913–2920.
- [39] 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(1): 63–69.
- [40] 杨海静, 李坤兰, 马英冲, 等. 松木屑在[Bmim]Cl 离子液体中的溶解性[J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(4): 292–294.
- [41] 郭立颖, 史铁钧, 李忠, 等. 两种咪唑类离子液体对杉木屑的溶解性能[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1299–1304.
- [42] 罗慧谋, 李毅群, 周长忍. 功能化离子液体对纤维素的溶解性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 31(2): 233–240.
- [43] 王学静, 李会泉, 曹妍, 等. [Amim]Cl 离子液体对梧桐屑的溶解再生性能[J]. 化工学报, 2011, 62(10): 2951–2957.
- [44] Pu Y, Jiang N, Ragauskas A J. Ionic liquid as a green solvent for lignin[J]. *Wood Chem Technol*, 2007, 27(1): 23–33.
- [45] Lee S H, Doherty T V, Linhardt J S. Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2009, 102(5): 1368–1376.
- [46] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature*, 1999, 399: 28–29.
- [47] Katritzky A R, Singh S, Kirichenko K, et al. In search of ionic liquids incorporating azolate anions[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12: 4630–4641.