

综述

# 低共熔溶剂在木质纤维素预处理中的应用

刘苏玲 张莉莉 王志国\*

(南京林业大学轻工与食品学院, 江苏南京, 210037)

**摘要:** 低共熔溶剂 (DES) 在木质纤维素预处理中已得到了广泛应用, 取得了重要的研究进展。本文主要介绍了DES的物理性质及其对木质纤维素的作用机理, 综述了DES在木质纤维素预处理领域 (木质素的分离, 纤维素的纳米分散、衍生化及其溶解, 半纤维素降解转化) 的应用研究进展, 总结并展望DES在木质纤维素预处理应用中面临的机遇和挑战。

**关键词:** 低共熔溶剂; 木质纤维素; 预处理

中图分类号: TS721; O645.4

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2021.01.71

新型绿色溶剂——低共熔溶剂 (DES) 是由两种或多种不同熔点的固体、液体化合物按一定比例混合后形成的均匀混合物<sup>[1]</sup>。不同化合物之间存在范德华力、氢键和 $\pi$ - $\pi$ 作用力等, 使得化合物晶格能下降, 晶格结构破坏, 化合物的熔点降低而发生共熔现象, 形成熔点低于其任一组分的DES。DES通常由氢键供体 (HBD) 和氢键受体 (HBA) 组成, 氯化胆碱是使用最广泛的HBA, 可从生物质中提取, 其可与羧酸、酰胺、多元醇等HBD混合形成DES<sup>[2-3]</sup>。DES表现出较多类离子液体的特性, 如低熔点、高溶解性、高稳定性等; 但离子液体是离子化合物, DES是离子混合物; 同时, DES成本更低、制备方法简单、无毒可降解, 是更具发展前景的新型绿色溶剂<sup>[4-6]</sup>。

木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源, 主要由木质素、纤维素和半纤维素组成。木质纤维素及其各组分可被转化为生物燃料、化学品及其他衍生产品而被应用于不同领域。由于木质纤维素生物质在水和多数有机溶剂中溶解性较差, 因此, 相对于糖基生物质, 木质纤维素生物质更难于被加工改造, 加工技术相对落后<sup>[7]</sup>。DES在生物质加工领域表现出广阔的应用前景, 其具有优良的生物相容性和降解性, 可提高酶等生物催化剂的稳定性和活性, 为有效催化生物质转化提供条件<sup>[8]</sup>。同时, DES制备工艺相对简单, 可通过将各组分混合搅拌、加热等方法制得, 使用时无需进一步纯化, 有较好的循环使用效果。DES可选择

性溶解木质纤维素各组分, 在木质纤维素组分分离及其各组分的进一步分散加工利用中, 表现出优越的性能<sup>[9-11]</sup>。本文介绍了DES的物理性质及其对木质纤维素的作用机理; 综述了DES在木质纤维素预处理应用中的研究进展; 并展望了DES在木质纤维素生物质应用中的机遇与挑战。

## 1 DES及其对木质纤维素的作用机理

DES的物理性质影响其对生物质的作用效果及生产加工中的适用性, 探讨DES凝固点、黏度和密度等物理性质对其作用效果的影响和DES对木质纤维素的作用机理, 可对合成有益于生物质加工工艺的DES提供一定参考。

### 1.1 凝固点

DES凝固点低于其任一组分的凝固点, 宏观上多取决于其各组分性质; DES凝固点间接反映HBD和HBA氢键结合的强弱, 氢键结合越强, DES凝固点越低。Abbott等<sup>[3]</sup>提出, DES各组分间的氢键相互作用会导致其凝固点下降, 但下降程度与各组分的凝固点没有明确相关性; DES凝固点主要取决于HBA和HBD的晶格能大小、相互作用方式及其形成液相过程中的熵变。Zhang等<sup>[12]</sup>通过综述不同胆碱基DES的物理性质发现, 胆碱盐中阴离子和络合剂相互作用越强, DES凝固点越低; 同时, 可通过调节胆碱盐/络合剂的摩尔比获得凝固点较低的DES。不同于胆碱基

收稿日期: 2020-01-07

基金项目: 国家自然科学基金 (31870565)。

作者简介: 刘苏玲, 女, 1992年生; 硕士; 主要研究方向: 木质纤维素材料。

\*通信联系人: 王志国, 博士, 教授; 主要研究方向: 林业生物质化学、木质纤维素材料和生物质纳米材料; E-mail: wzg@njfu.edu.cn。

DES, Zeng等<sup>[13]</sup>发现,甜菜碱/尿素基DES的凝固点较难测定,其玻璃化转变温度大幅下降。Sedghamiz等<sup>[14]</sup>发现,卤化钠盐/乙二醇基DES的玻璃化转变温度低于其任一组分凝固点,可通过测定玻璃化转变温度间接确定凝固点。尽管DES凝固点低于其任一组分,但仍有部分DES凝固点超过80℃,室温下会限制DES与生物质之间的相互作用。制备凝固点低于50℃、可在室温下保存的液体DES,是工业和生物质加工等领域的研究重点。Kow等<sup>[15]</sup>通过加热法和蒸发法成功合成了5种新型锰基DES;其中,二氯化锰/乙酰胺合成的DES凝固点可降至27.5℃。Alomar等<sup>[16]</sup>以甘油作为HBD,将其与不同磷、铵盐混合,制备出凝固点为-34~22℃的DES。

### 1.2 黏度

DES各组分间的氢键结合使其流动性低、黏度高,进而影响其对木质纤维素的作用效果,因此,合成新型低黏度DES逐渐成为研究“热潮”。添加水、正丁醇等物质可降低DES黏度;升高温度可使DES分子获得足够动能,以克服分子间作用力,从而自由运动,分子间范德华力和氢键相互作用减弱;因此,DES黏度也降低。Dai等<sup>[17-18]</sup>在研究中发现,当温度从20℃提高至40℃,葡萄糖/氯化胆碱基DES黏度可下降67%;随后,Dai等通过向葡萄糖/氯化胆碱基DES中添加5%的水发现,DES黏度降低了33%,在丙二醇/氯化胆碱基DES中添加25%的水可使其黏度降低82%;研究还发现,当添加水量达到50%(最高)时,DES仍能保持超分子结构。Zhao等<sup>[19]</sup>指出,DES中羟基的存在可产生更多氢键,增加分子间吸引力,导致DES黏度增大;实验还发现,相同温度条件下,甘油/氯化胆碱的黏度为0.177 Pa·s,而比甘油羟基含量更高的木糖醇合成的DES黏度则为3.867 Pa·s。Alomar等<sup>[16]</sup>以甘油为HBD,不同磷、铵盐为HBA,成功合成70种DES发现,铵盐基DES黏度较低,且其黏度随分子质量的增大而增大;磷盐基DES黏度与其分子质量无明显关系。Florindo等<sup>[20]</sup>发现,葡萄糖、果糖、甘露糖等合成的碳水化合物基DES黏度较高,其中,甘露糖/氯化铵合成的DES黏度最高可达12 Pa·s。Rodriguez等<sup>[21]</sup>利用对甲苯磺酸和不同HBA合成新型DES发现,其黏度普遍低于季铵盐/羧酸基DES,同时,该DES黏度随HBA中烷基链长度的延长、对称性的提高而增大。

### 1.3 密度

DES密度大于水和多数传统极性有机溶剂,并受

温度及其组分结构、比例等的影响。升高温度可以增大分子动能和分子间距、提高分子流动性,使DES体积增大,进而降低DES密度。Craveiro等<sup>[22]</sup>利用氯化胆碱、有机酸、氨基酸、糖类等物质合成天然DES发现,其密度均比水高20%以上,而含有氯化胆碱的DES密度相对较低。Zhao等<sup>[19]</sup>通过实验发现,氯化胆碱基DES密度随温度的升高而降低,HBD中羧酸的存在可提高DES密度,甘油/氯化胆碱DES密度高于草酸/氯化胆碱DES。Gajardo-Parra等<sup>[23]</sup>通过实验进一步发现,有机酸中芳香基团数量的增多和烷基链的延长可降低DES密度。Mjalli等<sup>[24]</sup>通过将乙醇胺/甲基三苯基溴化磷的摩尔比从5:1增至8:1发现,DES密度随HBD所占摩尔比的增大而降低,制备得到的DES密度从1.1958 g/cm<sup>3</sup>降至1.0998 g/cm<sup>3</sup>。Abbott等<sup>[25]</sup>的研究表明,乙酰胺/氯化锌和尿素/氯化锌合成的DES密度分别为1.36 g/cm<sup>3</sup>和1.63 g/cm<sup>3</sup>,两种DES的密度均高于其有机组分(乙酰胺:1.16 g/cm<sup>3</sup>,尿素:1.32 g/cm<sup>3</sup>),同时,两种DES的密度比近似于乙酰胺与尿素的密度比。

### 1.4 DES预处理木质纤维素的作用机理

新型绿色溶剂DES具有较强的氢键网络结构,在预处理木质纤维过程中,DES较难实现对纤维素氢键结构的解离和重组,纤维素基本不溶于DES,但DES可高选择性地溶出木质素,实现木质纤维素组分的分离。木质素和半纤维素之间存在氢键交联形成的木质素-碳水化合物复合体(LCC),阻碍木质纤维素的解离;因此,Liu等<sup>[26]</sup>提出,可利用DES中的氯离子与LCC中羟基间的氢键“竞争”以断裂LCC,从而分离出木质素和半纤维素。甘油基DES分离木质纤维素的效果较差,但路易斯酸(AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>和CuCl<sub>2</sub>)的加入可提高DES的酸性和氢键接受能力<sup>[27]</sup>,显著提高其分离木质素的效率。Xia等<sup>[28]</sup>提出,加入氯离子与木质素中的氢键竞争,有利于破坏木质纤维素的氢键网络结构,加速木质素的分离。Alvarez-Vasco等<sup>[29]</sup>认为,有机酸基DES提供一种相对温和的酸催化环境,作用机理和盐酸催化木质素酸解的过程类似,即有机酸基DES可促进木质素苯丙烷结构单元间醚键的断裂,结合DES自身溶剂作用从而加速木质素解聚并从木质纤维素中分离。Hou等<sup>[30]</sup>的研究也指出,与胆碱基离子液体相比,DES预处理木质纤维素的机理更近似于酸处理的机理,HBD中游离的质子(H<sup>+</sup>)催化木质素和半纤维素间酯键、醚键的裂解,从而分离提取木质素、半纤维素;在此过程

中, DES的预处理效率受HBA和HBD氢键强度的影响。

研究DES物理性质及其对木质纤维素的作用机理, 对研发新型生物质预处理溶剂体系、促进木质纤维素等生物质的应用具有重要意义。

## 2 DES在木质素分离中的应用

木质素是一种无定形芳香族天然高分子聚合物, 是木质纤维素各组分的“黏结基质”; 此外, 木质素结构复杂且难溶, 可抵抗多数微生物的降解并保护木质纤维素的整体组织结构。木质素外壳是生物质高效分解过程中的主要屏障, 而DES可选择性将木质素溶出, 提取获得高纯度木质素, 促进木质纤维素组分的分离, 改善DES脱木质素后的纤维素水解糖化效率<sup>[31]</sup>, 促进木质纤维素生物质的开发和利用<sup>[32-33]</sup>。

表1为不同类型DES对木质纤维素的脱木质素效率。由表1可知, 羧酸基DES生物相容性好, 脱木质素效率高, 是木质纤维素预处理中广泛使用的DES<sup>[34]</sup>。本课题组的前期研究表明<sup>[35-36]</sup>, 利用乳酸/氯化胆碱合成的DES可以将杨木木粉中95%的木质素溶出, 分离得到纯度高达98%的木质素; 杨木木片经该DES蒸煮后, 脱木质素效率达78.3%。Lou等<sup>[37]</sup>利用乳酸/氯化胆碱DES从麦草中分离提取出粒径为70~90 nm且分散良好的纳米木质素。相比酸解法分离木质素, 乳酸/氯化胆碱预处理过程中的副产物及酚类再缩合产物较少, 对分离获得高纯度、低修饰的天然木质素具有重要意义<sup>[29]</sup>。DES结构、含水量、羧酸含量影响木质素的分离效率, 并进一步影响木质纤维素的水解糖化效率。Kumar等<sup>[38]</sup>通过向乳酸基DES中添加5%的水发现, 其对稻草的脱木质素效率提高了约22%。Zhang等<sup>[39]</sup>通过将乳酸/氯化胆碱摩尔比从

2:1提高至15:1发现, 其对玉米芯的脱木质素效率从64.7%提高至93.1%。羧酸中羧基数量越多, 其与HBA结合形成的氢键网络更紧密, 限制了DES和木质纤维素的相互作用, 降低木质素的提取效率。Tan等<sup>[40]</sup>的研究发现, 含有更多羧基的二元羧酸基、三元羧酸基DES的脱木质素效率低于一元羧酸基DES, 且DES的作用效果随羧酸烷基链的增长而降低。Hou等<sup>[30]</sup>通过研究发现, DES中的羟基、氨基可提高DES分子间的氢键作用力, 降低DES对木质纤维素的预处理能力。

由表1还可知, 相比羧酸基DES, 多元醇基、碱性、酚类DES的脱木质素效率略低, 应用开发较少。多元醇基DES组分间较强的氢键结合限制了HBA和生物质高聚物分子内氢键的竞争, 且其又近乎中性, 因此, 其对木质纤维素的预处理效率较低; 可通过添加AlCl<sub>3</sub>以提高多元醇基DES的酸性, 从而催化木质纤维素分离。甘油、乙二醇是合成多元醇基DES常用的HBD, Kumar等<sup>[41]</sup>发现, 甘油/氯化胆碱DES对稻草的木质素脱除效率可达37%; Zulkefli等<sup>[42]</sup>的研究发现, 乙二醇/盐酸乙胺DES可脱除油棕木中36%的木质素, 同时, 其对半纤维素的脱除效率高达87%。对胺、酰胺、咪唑等碱性DES的研究较早, 然其在木质素分离中的应用较少; 木质素为碱性生物聚合物, 增强DES的碱性可促进木质素的分离。Tan等<sup>[43]</sup>发现, pH值约为9.4的尿素/氯化胆碱DES对油棕果串的木质素脱除效率约为34%; Zhao等<sup>[44]</sup>对比了不同pH值的碱性胺基DES对麦草木质素的脱除效率发现, pH值越大、碱性越强的DES, 其木质素脱除效率越高, 其中, pH值为10.9的单乙醇胺/氯化胆碱DES的木质素脱除效率可达71%。

目前, 关于酚类化合物合成的DES研究较少, Malaek等<sup>[46]</sup>探究了木质素在酚类DES中的溶解状况

表1 不同DES的脱木质素效率

Table 1 Efficiency of delignification of various DESs

DES种类	DES组成	摩尔比	木质纤维素来源	预处理温度/°C	预处理时间/h	脱木质素效率/%	参考文献
羧酸基	醋酸/氯化胆碱	—	杨木	145	6	70	[29]
	乙醇酸/氯化胆碱	6:1	木通草	120	8	60	[34]
	乳酸/氯化胆碱	9:1	杨木	120	6	95	[35]
	草酸/氯化胆碱	1:1	玉米芯	90	24	98	[39]
	甲酸/氯化胆碱	2:1	油棕果串	120	8	62	[40]
多元醇基	甘油/氯化胆碱	6:1	稻草	60	12	37	[41]
	乙二醇/盐酸乙胺	2:1	油棕木	100	48	36	[42]
碱性	尿素/氯化胆碱	2:1	油棕果串	120	8	34	[43]
	单乙醇胺/氯化胆碱	6:1	麦草	70	9	71	[44]
酚类	邻苯二酚/氯化胆碱	1:1	柳枝稷	160	3	49	[45]

发现, 间苯二酚/氯化胆碱 DES 结合超声辅助处理对木质素的溶解度最大可达 48%。木质素是一种复杂酚类大分子, HBD 中苯基的存在有利于木质素的溶解。Kim 等<sup>[45]</sup> 利用木质素衍生酚类化合物合成新型 DES 溶解分离柳枝稷中的木质素发现, 邻苯二酚/氯化胆碱 DES 的脱木质素效率约为 49%。其中, 含有酸性羧基基团的酚类化合物可促进 DES 对木质素的分离, 对香豆酸/氯化胆碱 DES 的脱木质素效率为 61%。

微波、超声及组合预处理等技术可加强 DES 对木质纤维素的作用、促进木质素的分离。微波照射通过电磁场直接作用于被加热物体的分子结构, 引起分子碰撞导致生物质结构破坏, 最大化 DES 的离子特性。Chen 等<sup>[47]</sup> 利用乳酸 (LA)/氯化胆碱 (ChCl) DES 结合 45 s 微波照射, 短时高效预处理木质纤维素发现, 其对玉米秸秆的脱木质素效率最高可达 80% (见图 1)。Malaek 等<sup>[46]</sup> 在实验中还发现, 与 DES 结合的超声处理可破坏、去除木质纤维素表面的蜡层和硅, 降低可溶性木质素的颗粒尺寸, 促进 DES 对木质素的溶解。Fang 等<sup>[48]</sup> 通过在 DES 预处理之前对木质纤维素进行水热预处理发现, 水热预处理可降低木质纤维素抗性, 将更多木质素暴露于细胞壁表面, 提高 DES 对木质素的脱除效率。Hou 等<sup>[49]</sup> 利用两种不同 DES 组合预处理木质纤维素发现, 借助两种 DES 的协同作用, 可最大限度地分离木质纤维素组分。

### 3 DES 在纤维素的纳米分散、衍生化及其溶解中的应用

纤维素是由众多葡萄糖单元连接而成的线型高分子化合物, 为木质纤维素的主要化学成分。DES 在纤维素及其衍生材料的制备中有较广泛的应用, 可作为预处理媒介制备纳米纤维素, 作为反应物、反应介质、催化剂改性纤维素, 还可作为溶剂溶解纤维素。

#### 3.1 纤维素的纳米分散

笔者在之前的研究<sup>[50]</sup> 中以漂白硫酸盐阔叶木浆

(HBKP) 为纤维素原料, 采用 DES 作为润胀剂及分散剂, 通过高强度的挤压渗透作用, 强化促进 DES 对于纤维素的渗透润胀作用和表面酯化改性, 使纤维素纤维由表及里高度渗透润胀, 结合胶体磨的高强机械分散, 成功制得直径在 100 nm 以内、长度在几个微米的纤维素纳米纤维 (CNF)。Sirviö 等<sup>[51]</sup> 首次提出利用尿素/氯化胆碱基 DES 作为预处理媒介、再经轻度机械分散, 从漂白浆中剥离出直径分布在 15~30 nm 的 CNF, 通过控制机械处理强度以调节 CNF 的尺寸。Suopajarvi 等<sup>[52]</sup> 进一步利用该 DES 预处理方法, 以二次纤维为原料制备 CNF, 并对比盘磨和微射流两种机械分散效果发现, 盘磨制得的 CNF 尺寸略大, 且存在少量微细纤维; 而微射流对纤维剪切作用更强。Li 等<sup>[53]</sup> 的研究发现, 经尿素/硫氰酸铵、尿素/盐酸胍 DES 预处理的漂白浆纤维直径显著增加、长度基本不变, DES 可有效润胀、疏松纤维结构, 断裂、破坏纤维间氢键, 再经机械分散成功制得聚合度、热力学性能与纤维原料相近的 CNF; 而未经 DES 预处理的纤维易堵塞机器, 难以分离制备 CNF。Sirviö 等<sup>[54]</sup> 利用二水合草酸/氯化胆碱 DES 作为预水解媒介部分水解纤维无定形区 (见图 2), 再经机械分散获得直径 9~17 nm、结晶度 66%~71% 的纤维素纳米晶 (CNC)。Yu 等<sup>[55]</sup> 对比了尿素/氯化胆碱 DES (尿素基 DES) 和二水合草酸/氯化胆碱 DES (草酸基 DES) 作为预处理媒介对苕麻纤维的纳米化效果发现, 草酸基 DES 可降解苕麻纤维原料中部分低聚糖和无定形区, 疏松纤维结构, 显著提高纤维纳米化效率; 尿素基 DES 仅能溶解部分半纤维素, 作用效果略差。

预处理过程中结合微波、催化剂等, 可强化 DES 对木质纤维的作用效果, 有效降低后期机械处理能耗。Liu 等<sup>[56]</sup> 的研究发现, DES 预处理结合微波照射处理纤维素能提高 DES 的预处理效率; 结果表明, 80℃微波照射 3 min 后, 可获得高得率的 CNC (直径 3~25 nm)。Yang 等<sup>[57]</sup> 的实验发现,  $\text{FeCl}_3$  与 DES 结合

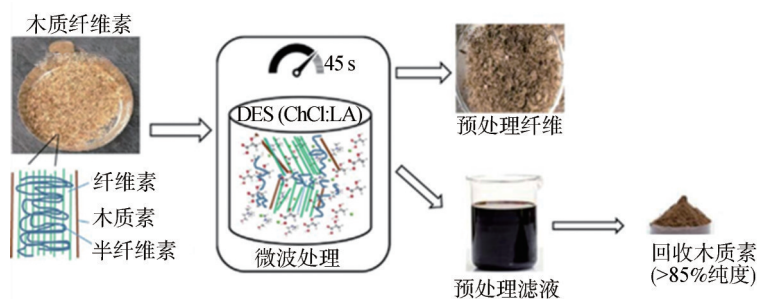


图 1 微波辅助 DES 预处理快速提取木质素<sup>[47]</sup>

Fig. 1 Microwave-assisted deep eutectic solvents pretreatment for ultrafast fractionation of lignin

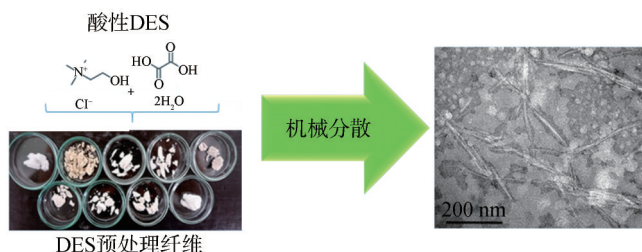
图2 DES预处理结合机械分散制备CNC<sup>[54]</sup>

Fig. 2 DES pretreatment with mechanical disintegration for CNC production

可提高DES对纤维的润胀、水解能力，无需进一步机械分散，80℃反应6 h即可成功制备出结晶度80%、分散稳定的CNC，且该FeCl<sub>3</sub>/DES体系可经回收重复利用。DES预处理制备CNF无需昂贵、有毒化学品，操作方法简单，制得的CNF及相关材料具有优良的机械性能。Laitinen等<sup>[58]</sup>研究发现，将DES预处理制得的CNF用于改性制备超吸收气凝胶材料，该材料经机械挤压30次后仍具有较高的吸收性能。

### 3.2 纤维素衍生化

利用DES作为反应介质、催化剂、反应物改性修饰纤维素，可赋予纤维素新的功能与性质，拓宽其在生物医学、环境保护等领域的应用<sup>[59]</sup>。Sirviö<sup>[60]</sup>以甜菜碱阳离子化纤维素为原料，利用三乙基甲基氯化铵/咪唑合成的DES为反应介质、对甲苯磺酰氯为偶联剂，在相对温和的条件下对纤维素进行改性；结果表明，改性后的纤维素阳离子电荷约为1.95 mmol/g，在该DES中添加琥珀酸酐可使纤维素阴离子化，同时，可通过调节酸酐用量控制纤维表面羧基含量，羧基含量最高可达3.34 mmol/g。Sirviö等<sup>[61]</sup>随后又利用二甲脲/ZnCl<sub>2</sub>合成的反应型DES制备改性纤维素，在高温、无其他溶剂的条件下，成功制备了可溶解于稀碱液的甲基纤维素氨基甲酸酯。Willberg-Keyriläinen等<sup>[62]</sup>利用尿素基DES作反应介质、反应物，改性制备纤维素氨基甲酸酯；结果表明，通过调节纤维素浓度和反应温度可以控制纤维素氨基甲酸酯含氮量；纤维素浓度5%、95℃条件下制得的纤维素氨基甲酸酯

含氮量为0.6%，纤维素浓度20%、120℃条件下制得的纤维素氨基甲酸酯含氮量增至7.4%。Li等<sup>[63]</sup>的研究发现，氨基胍盐酸盐/甘油DES和纤维原料在80℃条件下反应10 min，即可获得表面电荷高达2.48 mmol/g的阳离子纤维素，该DES经回收利用5次仍保持和原DES相近的反应效率。Sirviö等<sup>[64]</sup>利用氨基磺酸/尿素基DES改性纤维素发现，经该DES改性制备的硫化纤维素取代度最高可达0.68，硫化纤维素可进一步分散制备可用作流变改性剂的硫化CNF；结果表明，该DES是一种高反应活性的纤维素硫化剂。此外，Sirviö等<sup>[54]</sup>之前的研究也表明，二水合草酸/氯化胆碱DES预水解制备CNC的过程中伴随有纤维素酯化改性；随后，Laitinen等<sup>[65]</sup>将该酯化改性的CNC用作柴油-水乳液的稳定剂发现，当改性CNC用量为0.1%时，其可防止油滴凝结并形成稳定乳化层。

### 3.3 纤维素溶解

纤维素的溶解是将其转化为高附加值产品的关键<sup>[66]</sup>；但纤维素分子内/间存在较强的氢键作用，因此，其不溶于水和多数有机溶剂<sup>[67]</sup>。DES溶解纤维素需破坏其原有的氢键网络结构，并在二者间重建新的氢键结合。DES的氢键网络结构限制其有效组分（氯化物等）对纤维素的作用；相比纤维素，DES中的氢键结构更易受外界作用影响，但这也是纤维素较难在DES中溶解的主要原因<sup>[7, 68]</sup>。Cl<sup>-</sup>、OAc<sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、吗啉、咪唑等氢键接受能力较强组分的引入，可削弱纤维素氢键作用，促进纤维素的溶解；同时，表面活性剂、超声等辅助处理可通过提高DES的渗透性来改善其对纤维素的溶解能力。

表2列举了不同纤维原料在DES中的溶解状况。Tenhunen等<sup>[69]</sup>研究发现，纤维原料较难在尿素/氯化胆碱基DES中溶解。Ren等<sup>[70]</sup>利用烯丙基三乙基氯化铵和草酸合成高极性、低黏度的DES并将其用于棉短绒浆的溶解实验发现，该DES可使棉短绒浆的溶解度提高至6.5%。Sirviö<sup>[71]</sup>利用盐酸胍/无水磷酸合成的DES溶解溶解浆发现，室温下该DES对溶解浆的溶

表2 纤维原料在DES中的溶解

Table 2 Solubility of cellulose in various DESs

纤维原料	DES	溶解条件	溶解度/%	参考文献
漂白纸浆	尿素/氯化胆碱	100℃条件下作用16 h	—	[69]
棉短绒浆	烯丙基三乙基氯化铵/草酸	110℃条件下	6.5	[70]
溶解浆	盐酸胍/无水磷酸	室温下作用24 h	5.0	[71]
微晶纤维素	乙酸胆碱/甲基三丁基氯化铵	110℃条件下作用10 min	6.0	[72]
棉短绒浆	咪唑/氯化胆碱	110℃条件下添加聚乙二醇	4.6	[73]
纤维素(>98%)	氯化胆碱/间苯二酚	75℃条件下结合超声处理	6.1	[46]

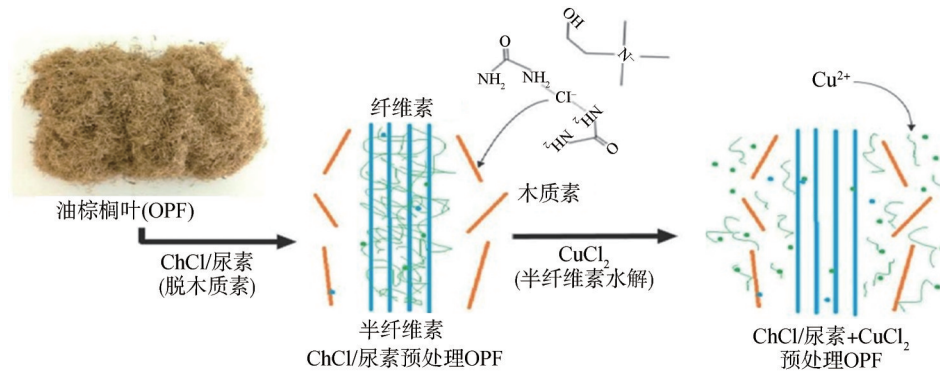


图3 DES结合无机盐预处理木质纤维素促进半纤维素水解<sup>[76]</sup>

Fig. 3 DES combining inorganic salt pretreatment of lignocellulosic biomass improving hydrolysis of hemicellulose

解度达5.0%，溶解后的溶解浆再经机械分散制得直径6 nm的再生纤维素纳米颗粒。Zhang等<sup>[72]</sup>的研究表明，乙酸胆碱/甲基三丁基氯化铵在110℃、10 min的条件下，可溶解6.0%的微晶纤维素。Ren等<sup>[73]</sup>利用聚乙二醇作助溶剂，可使咪唑/氯化胆碱DES对棉短绒浆的溶解度从2.5%提高至4.6%。Malaek等<sup>[46]</sup>的研究也表明，利用氯化胆碱/间苯二酚DES结合超声处理、溶解纤维素，其溶解度可达6.1%。

#### 4 DES在半纤维素降解转化中的应用

半纤维素是由不同糖基、糖醛酸基组成的带有支链的复合聚糖的统称，包括聚木糖、聚甘露糖等；相比纤维素，其聚合度较低，约为100~200。半纤维素及其降解产物在生物、医药、食品、造纸等领域的应用引起研究者的广泛关注，然而在木质纤维素加工过程中，半纤维素常以液体废弃物的形式被排放，使用DES处理木质纤维素可促进半纤维素的回收利用及其降解产物的转化生产。

Morais等<sup>[74]</sup>探究了聚木糖在DES中的溶解、萃取性能发现，80℃条件下，DES对聚木糖的溶解度最高可达328 g/L，且溶解的聚木糖经沉淀法可实现再回收，回收率为90%；但在溶解、回收过程中，可能造成原始聚木糖中少量低分子质量单元的降解。Liu等<sup>[75]</sup>在DES高效分离玉米秸秆木质素的基础上协同有机酸预处理，可选择性将半纤维素分解为低聚木糖（其中，聚合度小于5的功能性低聚木糖含量为35%），约占预处理产物总量的89.7%。Loow等<sup>[76]</sup>利用DES结合氯化铜处理木质纤维素以促进半纤维素水解（见图3）；结果表明，该方法可提高木糖回收率，其木糖产率比仅用氯化铜预处理的方法高25%。糠醛是由半纤维素生产的重要化学产品，传统生产糠醛的条件严苛，多需高温、高压、无机酸等条件，能耗大、

效率低、污染重<sup>[77]</sup>。Zhang等<sup>[78]</sup>利用羧酸基DES/金属氯化物体系作反应介质、催化剂，在100℃条件下催化聚木糖转化制备糠醛，其得率可达40%；同时，该DES/金属氯化物体系经回收、重复利用5次仍保持较高的催化活性。Chen等<sup>[79]</sup>在研究中发现，酸性乙二醇/氯化胆碱DES可溶出柳枝稷中75.6%的聚木糖；随后，利用此富含聚木糖的DES预处理滤液生产糠醛，在氯化铝的催化作用下，糠醛产率高达90%。

#### 5 结语及展望

新型绿色溶剂——低共熔溶剂（DES）具有易制备、低成本、可降解等优点，在木质纤维素预处理领域（木质素的分离，纤维素的纳米分散、衍生化及其溶解，半纤维素降解转化）具有广泛的应用。DES种类繁多，但在木质纤维素预处理中的应用多采用羧酸基DES，对胺类、酚类等DES的研究较少。同时，高黏度是现阶段DES的一大缺点，阻碍溶剂与木质纤维素的相互作用，降低DES的作用效率；关于改善DES黏度，拓宽溶剂选择类型，筛选开发低黏度、预处理效率高的新型DES是未来研究的主要方向。

DES对木质纤维素的作用机理尚未完全明确，还需深入探究DES对木质素、纤维素、半纤维素的不同作用机理；将DES用于木质纤维处理中，可大量分离木质素和半纤维素，而对纤维素几乎不产生影响，这为木质纤维原料三大组分的绿色分离提供了新思路。利用DES预处理制备得到的纤维素纳米纤维更容易和其他聚合物基质复合制备复合材料，具有广泛的应用潜质；同时，DES预处理也可用于其他生物质原料，如甲贝素、蚕丝蛋白等的微纳/纳米分散。

进一步发掘DES在生物质资源中的应用潜力，提高DES预处理效率，对可再生生物质材料的高效利用意义重大。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang Q, De Oliveira V K, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(21): 7108-7146.
- [2] Florindo C, Oliveira F S, Rebelo L P N, et al. Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2416-2425.
- [3] Abbott A P, Boothby D, Capper G, et al. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29): 9142-9147.
- [4] Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [5] Tomé L I N, Baião V, Da Silva W, et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials[J]. *Applied Materials Today*, 2018, 10: 30-50.
- [6] Van Osch D J, Kollau L J, van den Bruinhorst A, et al. Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(4): 2636-2665.
- [7] Tang X, Zuo M, Li Z, et al. Green Processing of Lignocellulosic Biomass and Its Derivatives in Deep Eutectic Solvents[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(13): 2696-2706.
- [8] Loow Y, New E K, Yang G H, et al. Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion[J]. *Cellulose*, 2017, 24(9): 3591-3618.
- [9] Pan M, Zhao G, Ding C, et al. Physicochemical transformation of rice straw after pretreatment with a deep eutectic solvent of choline chloride/urea[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176: 307-314.
- [10] Satlewal A, Agrawal R, Bhagia S, et al. Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities[J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(8): 2032-2050.
- [11] Tan Y T, Chua A S M, Ngho G C. Deep eutectic solvent for lignocellulosic biomass fractionation and the subsequent conversion to bio-based products—A review[J]. *Bioresource Technology*, 2019, DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122522.
- [12] Zhang Y, Ji X, Lu X. Choline-based deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> separation: Review and thermodynamic analysis[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97: 436-455.
- [13] Zeng C, Qi S, Xin R, et al. Synergistic behavior of betaine-urea mixture: Formation of deep eutectic solvent[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 219: 74-78.
- [14] Sedghamiz M A, Raeissi S. Physical properties of deep eutectic solvents formed by the sodium halide salts and ethylene glycol, and their mixtures with water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 269: 694-702.
- [15] Kow K, Sirat K. Novel manganese (II)-based deep eutectic solvents: Synthesis and physical properties analysis[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(10): 1311-1314.
- [16] Alomar M K, Hayyan M, Alsaadi M A, et al. Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 98-103.
- [17] Dai Y, van Spronsen J, Witkamp G, et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 766: 61-68.
- [18] Dai Y, Witkamp G, Verpoorte R, et al. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications[J]. *Food Chemistry*, 2015, 187: 14-19.
- [19] Zhao B, Xu P, Yang F, et al. Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica* [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2746-2755.
- [20] Florindo C, Oliveira M M, Branco L C, et al. Carbohydrates-based deep eutectic solvents: Thermophysical properties and rice straw dissolution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 247: 441-447.
- [21] Rodriguez Rodriguez N, Machiels L, Binnemans K. *p*-Toluenesulfonic Acid-Based Deep-Eutectic Solvents for Solubilizing Metal Oxides[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 3940-3948.
- [22] Craveiro R, Aroso I, Flammia V, et al. Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 534-540.
- [23] Gajardo-Parra N F, Lubben M J, Winnert J M, et al. Physicochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and excess properties of their pseudo-binary mixtures with 1-butanol[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 133: 272-284.
- [24] Mjalli F S, Murshid G, Al-Zakwani S, et al. Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, 448: 30-40.
- [25] Abbott A P, Barron J C, Ryder K S, et al. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(22): 6495-6501.
- [26] Liu Y, Chen W, Xia Q, et al. Efficient Cleavage of Lignin-Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-assisted Treatment with Deep Eutectic Solvent[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(8): 1692-1700.
- [27] Wang Z K, Hong S, Wen J, et al. Lewis Acid-Facilitated Deep Eutectic Solvent (DES) Pretreatment for Producing High-Purity and Antioxidative Lignin[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 8(2): 1050-1057.
- [28] Xia Q, Liu Y, Meng J, et al. Multiple hydrogen bond coordination in three-constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(12): 2711-2721.
- [29] Alvarez-Vasco C, Ma R, Quintero M, et al. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(19): 5133-5141.
- [30] Hou X, Li A, Lin K, et al. Insight into the structure-function relationships of deep eutectic solvents during rice straw pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 261-267.
- [31] Guo Z, Zhang Q, You T, et al. Short-time deep eutectic solvent pretreatment for enhanced enzymatic saccharification and lignin valorization[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(11): 3099-3108.
- [32] Shen X, Wen J, Mei Q, et al. Facile fractionation of lignocelluloses

- by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(2): 275-283.
- [33] Liu Q, Yuan T, Fu Q, et al. Choline chloride-lactic acid deep eutectic solvent for delignification and nanocellulose production of moso bamboo [J]. *Cellulose*, 2019, 26(18): 9447-9462.
- [34] Yu Q, Zhang A, Wang W, et al. Deep eutectic solvents from hemi-cellulose-derived acids for the cellulosic ethanol refining of Akebia' herbal residues [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 705-710.
- [35] Chen Y, Zhang L, Yu J, et al. High-purity lignin isolated from poplar wood meal through dissolving treatment with deep eutectic solvents [J]. *Royal Society Open Science*, 2019, DOI: 10.1098/rsos.181757.
- [36] 陈宇杰. 基于低共熔溶剂预处理分离杨木木质素的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2019.
- CHEN Y J. Study on separation of poplar lignin by pretreatment with deep eutectic solvents [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2019.
- [37] Lou R, Ma R, Lin K, et al. Facile Extraction of Wheat Straw by Deep Eutectic Solvent (DES) to Produce Lignin Nanoparticles [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10248-10256.
- [38] Kumar A K, Parikh B S, Pravakar M. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(10): 9265-9275.
- [39] Zhang C, Xia S, Ma P. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 1-5.
- [40] Tan Y T, Ngoh G C, Chua A S M. Effect of functional groups in acid constituent of deep eutectic solvent for extraction of reactive lignin [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 359-366.
- [41] Kumar A K, Parikh B S, Shah E, et al. Cellulosic ethanol production from green solvent-pretreated rice straw [J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2016, 7: 14-23.
- [42] Zulkefli S, Abdulmalek E, Rahman M B A. Pretreatment of oil palm trunk in deep eutectic solvent and optimization of enzymatic hydrolysis of pretreated oil palm trunk [J]. *Renewable Energy*, 2017, 107: 36-41.
- [43] Tan Y T, Ngoh G C, Chua A S M. Evaluation of fractionation and delignification efficiencies of deep eutectic solvents on oil palm empty fruit bunch [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 123: 271-277.
- [44] Zhao Z, Chen X, Ali M F, et al. Pretreatment of wheat straw using basic ethanolamine-based deep eutectic solvents for improving enzymatic hydrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 325-333.
- [45] Kim K H, Dutta T, Sun J, et al. Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(4): 809-815.
- [46] Malaek H, Housaindokht M R, Monhemi H, et al. Deep eutectic solvent as an efficient molecular liquid for lignin solubilization and wood delignification [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 193-199.
- [47] Chen Z, Wan C. Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 532-537.
- [48] Fang C, Thomsen M H, Frankær C G, et al. Reviving pretreatment effectiveness of deep eutectic solvents on lignocellulosic date palm residues by prior recalcitrance reduction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(12): 3167-3174.
- [49] Hou X D, Feng G J, Ye M, et al. Significantly enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw via a high-performance two-stage deep eutectic solvents synergistic pretreatment [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 139-146.
- [50] 刘苏玲. 纤维素在低共熔溶剂中的纳米分散及应用 [D]. 南京: 南京林业大学, 2019.
- LIU S L. Nanodispersion of cellulose in deep eutectic solvents and its application [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2019.
- [51] Sirviö J A, Visanko M, Liimatainen H. Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(6): 3401-3406.
- [52] Suopajärvi T, Sirviö J A, Liimatainen H. Nanofibrillation of deep eutectic solvent-treated paper and board cellulose pulps [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 167-175.
- [53] Li P, Sirviö J A, Haapala A, et al. Cellulose Nanofibrils from Non-derivatizing Urea-based Deep Eutectic Solvent Pretreatments [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2846-2855.
- [54] Sirviö J A, Visanko M, Liimatainen H. Acidic Deep Eutectic Solvents as Hydrolytic Media for Cellulose Nanocrystal Production [J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(9): 3025-3032.
- [55] Yu W, Wang C, Yi Y, et al. Choline chloride-based deep eutectic solvent systems as a pretreatment for nanofibrillation of ramie fibers [J]. *Cellulose*, 2019, 26(5): 3069-3082.
- [56] Liu Y, Guo B, Xia Q, et al. Efficient Cleavage of Strong Hydrogen Bonds in Cotton by Deep Eutectic Solvents and Facile Fabrication of Cellulose Nanocrystals in High Yields [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 7623-7631.
- [57] Yang X, Xie H, Du H, et al. Facile Extraction of Thermally Stable and Dispersible Cellulose Nanocrystals with High Yield via a Green and Recyclable FeCl<sub>3</sub>-Catalyzed Deep Eutectic Solvent System [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 7200-7208.
- [58] Laitinen O, Suopajärvi T, Österberg M, et al. Hydrophobic, Super-absorbing Aerogels from Choline Chloride-based Deep Eutectic Solvent Pretreated and Silylated Cellulose Nanofibrils for Selective Oil Removal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29): 25029-25037.
- [59] Zdanowicz M, Wilpiszewska K, Spychaj T. Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 361-380.
- [60] Sirviö J A. Cationization of lignocellulosic fibers with betaine in deep eutectic solvent: Facile route to charge stabilized cellulose and wood nanofibers [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 198: 34-40.
- [61] Sirviö J A, Heiskanen J P. Synthesis of Alkaline-Soluble Cellulose



- Methyl Carbamate Using a Reactive Deep Eutectic Solvent [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(2): 455-460.
- [62] Willberg-Keyriläinen P, Hiltunen J, Ropponen J. Production of cellulose carbamate using urea-based deep eutectic solvents[J]. *Cellulose*, 2018, 25(1): 195-204.
- [63] Li P, Sirviö J A, Asante B, et al. Recyclable deep eutectic solvent for the production of cationic nanocelluloses[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 219-227.
- [64] Sirviö J A, Ukkola J, Liimatainen H. Direct sulfation of cellulose fibers using a reactive deep eutectic solvent to produce highly charged cellulose nanofibers[J]. *Cellulose*, 2019, 26(4): 2303-2316.
- [65] Laitinen O, Ojala J, Sirviö J A, et al. Sustainable stabilization of oil in water emulsions by cellulose nanocrystals synthesized from deep eutectic solvents[J]. *Cellulose*, 2017, 24(4): 1679-1689.
- [66] 张莉莉, 司玉丹, 王志国, 等. 溶解纤维素-PVA复合凝胶的制备及其性能研究[J]. *中国造纸学报*, 2019, 34(1): 31-35.  
ZHANG L L, SI Y D, WANG Z G, et al. Preparation of cellulose-PVA composite gel and its properties[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2019, 34(1): 31-35.
- [67] 宋艳丹, 季新伟, 陈玲, 等. 胆碱类低共熔溶剂提取分离丝瓜络纤维素的研究[J]. *中国造纸学报*, 2018, 33(2): 6-12.  
SONG Y D, JI X W, CHEN L, et al. Extraction and separation of cellulose from loofa sponge with two types of choline-based deep eutectic solvents[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2018, 33(2): 6-12.
- [68] Chen Y, Zhang X, You T, et al. Deep eutectic solvents (DESS) for cellulose dissolution: a mini-review[J]. *Cellulose*, 2019, 26(1): 205-213.
- [69] Tenhunen T M, Lewandowska A E, Orelma H, et al. Understanding the interactions of cellulose fibres and deep eutectic solvent of choline chloride and urea[J]. *Cellulose*, 2018, 25(1): 137-150.
- [70] Ren H, Chen C, Guo S, et al. Synthesis of a Novel Allyl-Functionalized Deep Eutectic Solvent to Promote Dissolution of Cellulose [J]. *BioResources*, 2016, 11(4): 8457-8469.
- [71] Sirviö J A. Fabrication of regenerated cellulose nanoparticles by mechanical disintegration of cellulose after dissolution and regeneration from a deep eutectic solvent [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(2): 755-763.
- [72] Zhang Q, Benoit M, De Oliveira Vigier K, et al. Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(4): 1043-1046.
- [73] Ren H, Chen C, Wang Q, et al. The Properties of Choline Chloride-based Deep Eutectic Solvents and their Performance in the Dissolution of Cellulose [J]. *BioResources*, 2016, 11(2): 5435-5451.
- [74] Morais E S, Mendonça P V, Coelho J F J, et al. Deep Eutectic Solvent Aqueous Solutions as Efficient Media for the Solubilization of Hardwood Xylans [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(4): 753-762.
- [75] Liu X, Wei W, Wu S. Synergism of organic acid and deep eutectic solvents pretreatment for the co-production of oligosaccharides and enhancing enzymatic saccharification [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 290: 121775-121785.
- [76] Loow Y, Wu T Y, Yang G H, et al. Deep eutectic solvent and inorganic salt pretreatment of lignocellulosic biomass for improving xylose recovery [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 818-825.
- [77] Zhang L, Yu H. Conversion of xylan and xylose into furfural in biorenewable deep eutectic solvent with trivalent metal chloride added [J]. *BioResources*, 2013, 8(4): 6014-6025.
- [78] Zhang L, Yu H, Yu H, 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: 1132-1136.
- [79] Chen Z, Bai X, A L, et al. High-Solid Lignocellulose Processing Enabled by Natural Deep Eutectic Solvent for Lignin Extraction and Industrially Relevant Production of Renewable Chemicals [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 12205-12216.

## Application of Deep Eutectic Solvent in Pretreatment of Lignocellulose

LIU Suling ZHANG Lili WANG Zhiguo\*

(College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037)

(\*E-mail: wzg@njfu.edu.cn)

**Abstract:** Deep eutectic solvent (DES) is widely applied in lignocellulose pretreatment. This paper introduced the physical properties and mechanism on lignocellulose of DES, and briefly reviewed the research progresses of the DES in lignocellulose pretreatment including degradation of lignin, nano-dispersion, derivatization & dissolution of cellulose, and degradation & conversion of hemicellulose. The opportunities and challenges of the application of DES in lignocellulosic biomass processing were summarized and prospected.

**Keywords:** deep eutectic solvent; lignocellulose; pretreatment

(责任编辑:杨艳)