



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107250123 B

(45) 授权公告日 2021.06.15

(21) 申请号 201580076596.6

C12P 7/10 (2006.01)

(22) 申请日 2015.12.11

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102066304 A, 2011.05.18

申请公布号 CN 107250123 A

CN 101720320 A, 2010.06.02

(43) 申请公布日 2017.10.13

Yuriy Roma<sup>ˆ</sup>n-Leshkov等.Solvent

(30) 优先权数据

62/091,319 2014.12.12 US

62/095,673 2014.12.22 US

Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts.《Top Catal》.2009,第52卷参见第298页图1,第300页表1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.14

张晓阳等.木质素的制备.《纤维素生物质水解与应用》.郑州:郑州大学出版社,2012,参见第224页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/065403 2015.12.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/094878 EN 2016.06.16

(73) 专利权人 威尔迪亚有限责任公司

地址 美国弗吉尼亚州

Xinhua Qi等.Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in high yields via a two-step process.《Cellulose》.2011,第18卷参见第1328页图1,第1329页第1栏第13-16行.

(72) 发明人 罗伯特·詹森

詹姆斯·艾伦·劳森

菲利普·特拉维萨诺

(续)

赵萍.果葡糖浆的生产.《粮油食品工艺》.兰州:甘肃科学技术出版社,2004,参见第156页.

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

Xinhua Qi等.Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in high yields via a two-step process.《Cellulose》.2011,第18卷参见第1328页图1,第1329页第1栏第13-16行.

代理人 郑霞

审查员 解晓妮

(51) Int.Cl.

C07D 307/48 (2006.01)

C07H 3/02 (2006.01)

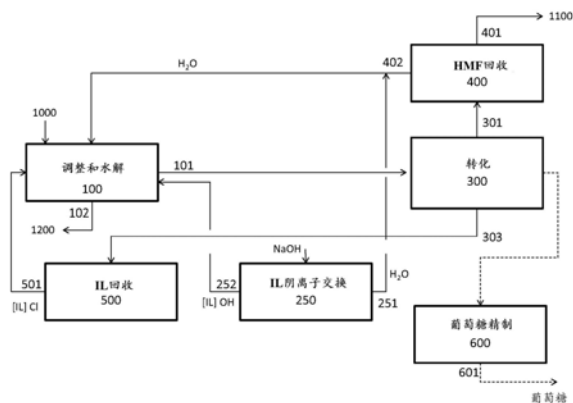
权利要求书2页 说明书25页 附图12页

(54) 发明名称

用于将纤维素转化为呋喃产物的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于从生物质如木质纤维素材料产生转化产物如呋喃产物的系统、方法和工艺。



[转续页]

[接上页]

(72) 发明人 布莱顿·克里斯多佛·斯托特  
艾利森·吉恩·赫尔钱斯基  
纳塔·马迪斯 诺亚·拉皮多特  
迈克尔·兹维利

亚当·泰勒·卡登  
迈克尔·安德鲁·费森  
巴西姆·哈拉克  
斯特林·亚历山大·怀特

1. 一种工艺,其包括:  
分离包含水、羟甲基糠醛、葡萄糖、纤维二糖和不大于5%量的钠离子的进料流,从而产生:  
包含水和羟甲基糠醛的第一流,  
包含水和葡萄糖的第二流,以及  
包含水和纤维二糖的第三流;  
通过呈氢氧化物形式的离子液体异构化所述第二流中的葡萄糖,从而产生果糖;其中所述异构化包括利用所述呈氢氧化物形式的离子液体使pH升高至至少8;  
将所述果糖脱水,从而产生包含羟甲基糠醛的反应产物;以及  
再循环所述反应产物,所述再循环包括将所述反应产物从所述脱水引入至所述分离。
2. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述进料流进一步包含有机酸,并且所述第一流进一步包含有机酸。
3. 根据权利要求1或2所述的工艺,其中所述进料流是木质素已耗竭的水解产物流。
4. 根据权利要求3所述的工艺,其进一步包括:  
在溶剂中调整纤维素浆,从而形成经调整的浆;  
在包含酸催化剂的水溶液中水解所述经调整的浆,从而产生水解产物流;以及  
从所述水解产物流中去除至少一些木质素,从而产生木质素已耗竭的水解产物流和木质素富集的组合物,所述去除包括控制所述水溶液的pH并用水稀释所述水溶液;  
其中所述调整、所述水解和所述去除在所述分离、所述异构化和所述脱水之前发生。
5. 根据前述权利要求之一所述的工艺,其进一步包括:  
从所述反应产物中捕获羟甲基糠醛,所述捕获包括在非功能性聚合物上从所述反应产物中吸附羟甲基糠醛;以及  
回收羟甲基糠醛,所述回收包括溶剂解吸。
6. 根据权利要求5所述的工艺,其中所述反应产物包含有机酸。
7. 根据权利要求6所述的工艺,其中所述捕获进一步包括将所述反应产物的pH控制在高于所述有机酸的pKa,使得水和有机阴离子不吸附在所述非功能性聚合物上。
8. 根据权利要求7所述的工艺,其中所述反应产物的pH控制在高于5.8。
9. 根据权利要求1-3之一所述的工艺,其中所述分离包括模拟移动床色谱法或顺序式模拟移动床色谱法。
10. 根据权利要求9所述的工艺,其中所述分离包括强酸阳离子交换树脂。
11. 根据前述权利要求之一所述的工艺,其中所述异构化包括在45℃至80℃之间的温度下搅拌0.5至10个小时。
12. 根据前述权利要求之一所述的工艺,其中所述脱水包括强酸阳离子树脂。
13. 根据权利要求12所述的工艺,其中所述强酸阳离子树脂是大孔强酸阳离子树脂。
14. 根据权利要求5-8之一所述的工艺,其中所述溶剂解吸包括向非功能性聚合树脂加入溶剂S2和水的溶液。
15. 根据权利要求14所述的工艺,其中所述溶剂S2选自乙酸乙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇及其组合。
16. 一种用于将葡萄糖转化为羟甲基糠醛的系统,所述系统包括:

色谱法分离单元,其配置为将包含不大于5%量的钠离子的流分离为第一流、第二流和第三流;所述第一流包含水和羟甲基糠醛;所述第二流包含水和葡萄糖;且所述第三流包含水和纤维二糖;

异构化单元,其配置为进行葡萄糖到果糖的异构化,所述异构化包括用呈氢氧化物形式的离子液体处理所述第二流,从而产生处理的第二流,其中所述异构化包括利用所述呈氢氧化物形式的离子液体使pH升高至至少8;以及

脱水单元,其配置为使所述果糖脱水为羟甲基糠醛。

17. 根据权利要求16所述的系统,其进一步包括第二色谱法分离单元,该单元被配置用于进行所述第二流的分离,从而产生包含葡萄糖的产物流。

18. 根据权利要求17所述的系统,其进一步包括被配置用于将包含葡萄糖的所述产物流精制为葡萄糖产物的葡萄糖精制单元,所述葡萄糖精制单元包括选自强酸阳离子树脂、阴离子交换剂、活性炭树脂或蒸发单元的至少一个单元。

19. 根据权利要求16或17所述的系统,其中所述产物流包括包含至少60%葡萄糖(重量/重量)的葡萄糖。

20. 一种将纤维素转化为羟甲基糠醛的工艺,所述工艺包括:

水解纤维素以提供包含至少80% (重量/干固体) 的葡萄糖和水的的第一糖流;

通过呈氢氧化物形式的离子液体的催化使所述第一糖流中的所述葡萄糖异构化,从而产生果糖;其中所述异构化包括利用所述呈氢氧化物形式的离子液体使pH升高至至少8;

将所述果糖脱水,从而产生包含羟甲基糠醛的反应产物;以及

将来自所述脱水的部分所述反应物再循环至分离,

对于每100g作为输入提供的纤维素,产生至少60g羟甲基糠醛作为输出。

21. 根据权利要求20所述的工艺,其中对于每100g作为输入提供的纤维素,产生至少63g羟甲基糠醛作为输出。

22. 根据权利要求21所述的工艺,其中对于每100g作为输入提供的纤维素,产生至少65g羟甲基糠醛作为输出。

23. 根据权利要求22所述的工艺,其中对于每100g作为输入提供的纤维素,产生至少67g羟甲基糠醛作为输出。

24. 根据权利要求20-23之一所述的工艺,其进一步包括将所述纤维素水解为包含至少80%葡萄糖(重量/干固体)的第一糖流。

25. 根据权利要求24所述的工艺,其中所述第一糖流包含纤维二糖、羟甲基糠醛和有机酸。

## 用于将纤维素转化为呋喃产物的方法

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年12月12日提交的第62/091,319号美国临时申请和于2014年12月22日提交的第62/095,673号美国临时申请的权益,通过引用而将它们全文并入于此以用于所有目的。

### 背景技术

[0003] 羟甲基糠醛(HMF)和二取代的呋喃衍生物是基于可再生碳源(例如,木质纤维素生物质)的生产链中的关键中间化学品。以高产率利用木质纤维素生物质以产生羟甲基糠醛和二取代的呋喃衍生物的有效、可放大的工艺和方法是可取的。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了用于有效利用生物质生产羟甲基糠醛、二取代的呋喃衍生物和糖类的工艺、方法、系统和组合物。

[0005] 本文提供了用于将纤维素浆转化为羟甲基糠醛的工艺。该工艺可包括:分离包含不大于5%量的钠离子的木质素已耗竭的水解产物流,从而产生包含水和羟甲基糠醛的第一流;包含水和葡萄糖的第二流;以及包含水和纤维二糖的第三流;将第二流中的葡萄糖异构化从而产生果糖;以及将所述果糖脱水从而产生包含羟甲基糠醛的反应产物。

[0006] 在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括:在溶剂中调整所述纤维素浆,从而形成经调整的浆;在包含酸催化剂的水溶液中水解所述经调整的浆,从而产生水解产物流;以及从所述水解产物流中去除至少一些木质素,从而产生木质素已耗竭的水解产物流和木质素富集的组合物,所述去除包括控制所述水溶液的pH并用水稀释所述水溶液;其中所述调整、水解和去除在所述分离、异构化和脱水之前发生。

[0007] 在本文公开的工艺中,所述溶剂可包括离子液体。在本文公开的工艺中,所述第二流包含离子液体且所述第三流包含离子液体。在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括在所述分离、异构化和脱水之前,使所述木质素已耗竭的水解产物流从第一容器改至第二容器。在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括再循环所述反应产物,所述再循环包括将所述反应产物从所述脱水引入至所述分离。在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括从所述反应产物中捕获羟甲基糠醛,所述捕获包括在非功能聚合物上从所述反应产物中吸附羟甲基糠醛;以及回收羟甲基糠醛,所述回收包括溶剂解吸。在本文公开的工艺中,所述反应产物可包含有机酸。

[0008] 在本文公开的工艺中,所述捕获可进一步包括将所述反应产物的pH控制在高于所述有机酸的pKa,使得水和有机阴离子不吸附在所述非功能性聚合物上。在本文公开的工艺中,所述反应产物的pH可控制在高于5.8。在本文公开的工艺中,所述离子液体可选自1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物或1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物。在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括将所述离子液体转化为呈氢氧化物形式的离子液体,所述转化包括使包含所述离子液体的离子液体水溶液与呈氢氧化物形式的强碱阴离子交换树脂接触。在本文公开

的工艺中,所述异构化可包括控制pH,所述控制包括使用所述呈氢氧化物形式的离子液体作为碱。在本文公开的工艺中,所述异构化可被所述呈氢氧化物形式的离子液体催化。在本文公开的工艺中,所述呈氢氧化物形式的离子液体可形成用于所述脱水的呈氯化物形式的离子液体。

[0009] 本文提供了在闭合工艺回路中再循环离子液体的方法。所述方法可包括:使包含咪唑鎓阳离子的稀水性流与树脂相接触,所述接触包括将所述咪唑鎓阳离子吸附在所述树脂上,其中所述树脂为呈去质子化形式的弱酸阳离子交换树脂;解吸所述咪唑鎓阳离子,所述解吸包括使所述树脂与包含盐酸的溶液相接触;以及将所述溶液和咪唑鎓阳离子再引入所述闭合工艺回路中以供进一步利用。

[0010] 在本文公开的方法中,所述闭合工艺回路可用于将异构化反应与脱水反应相耦合。在本文公开的方法中,所述异构化反应可包括将葡萄糖异构化以形成果糖,并且其中所述脱水反应包括将果糖脱水以形成羟甲基糠醛。

[0011] 本文提供了用于将葡萄糖转化为羟甲基糠醛的系统。所述系统可包括:色谱法分离单元,其配置为将包含不大于5%量的钠离子的流分离为第一流、第二流和第三流;第一流包含水和羟甲基糠醛;第二流包含水和葡萄糖;且第三流包含水和纤维二糖;异构化单元,其配置为进行葡萄糖到果糖的异构化,所述异构化包括用碱处理第二流,从而产生碱处理的第二流;以及脱水单元,其配置为使所述果糖脱水为羟甲基糠醛。

[0012] 在本文公开的系统中,第二流可包含离子液体且第三流包含离子液体。在本文公开的系统中,所述系统可进一步包括第二色谱法分离单元,其配置为进行第二流的分离,从而产生包含葡萄糖的产物流。在本文公开的系统中,所述系统可进一步包括葡萄糖精制单元,其配置为将包含葡萄糖的产物流精制为葡萄糖产物,所述葡萄糖精制单元包括选自强酸阳离子树脂、阴离子交换剂、活性炭树脂或蒸发单元的至少一个单元。在本文公开的系统中,所述产物流可包括包含至少60%葡萄糖(重量/重量)的葡萄糖。

[0013] 本文公开了将纤维素转化为羟甲基糠醛的工艺。所述工艺可包括对于每100g作为输入提供的纤维素,产生至少60g羟甲基糠醛作为输出。

[0014] 在本文公开的工艺中,对于每100g作为输入提供的纤维素,可产生至少63g羟甲基糠醛作为输出。在本文公开的工艺中,对于每100g作为输入提供的纤维素,可产生至少65g羟甲基糠醛作为输出。在本文公开的工艺中,对于每100g作为输入提供的纤维素,可产生至少67g羟甲基糠醛作为输出。在本文公开的工艺中,所述工艺可包括将所述纤维素水解为包含至少80%葡萄糖(重量/干固体)的第一糖流。在本文公开的工艺中,所述水解可在离子液体中发生。在本文公开的工艺中,所述离子液体可选自1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物或1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物。在本文公开的工艺中,所述第一糖流可包含纤维二糖、羟甲基糠醛和有机酸。

[0015] 在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括色谱法分离包含羟甲基糠醛、纤维二糖、离子液体、葡萄糖和果糖的第二糖流;所述色谱法分离包括使用顺序式模拟移动床色谱法。在本文公开的工艺中,所述色谱法分离可产生第一输出流、第二输出流和第三输出流;第一输出流包含羟甲基糠醛;第二输出流包含离子液体和葡萄糖;且第三输出流包含离子液体和纤维二糖。在本文公开的工艺中,所述顺序式模拟移动床色谱法可使用具有至少300微米的珠大小的工业级树脂。在本文公开的工艺中,所述工艺可包括用碱处理第二输出

流,所述处理包括使至少一部分所述葡萄糖异构化为果糖,从而产生碱处理的第二流。在本文公开的工艺中,所述碱可包括所述离子液体,其中所述离子液体呈氢氧化物形式。

[0016] 在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括处理所述碱处理的第二流,所述处理包括使所述果糖脱水为羟甲基糠醛,从而产生脱水的第二流,所述脱水包括使用脱水剂。在本文公开的工艺中,所述碱处理的第二流中存在的不超过10%的葡萄糖可与所述脱水剂反应。

[0017] 在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括分离羟甲基糠醛,所述分离包括下列至少一种:处理所述脱水的第二流,所述处理包括使用疏水树脂,从而捕获羟甲基糠醛;从所述疏水树脂上解吸所捕获的羟甲基糠醛,所述解吸包括使所装载的树脂与溶剂S2接触;添加有机溶剂;以及使用共沸蒸馏来蒸馏溶剂S2。在本文公开的工艺中,溶剂S2可以是乙酸乙酯。

[0018] 在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括再循环所述离子液体,所述再循环包括:用弱酸阳离子交换树脂处理离子液体流的第一部分,从而形成弱酸阳离子交换树脂处理流;向所述弱酸阳离子交换树脂处理流中添加溶剂;蒸馏所述溶剂和水,从而形成脱水的离子液体流;以及将来自脱水的离子液体流的离子液体引入所述工艺中。在本文公开的工艺中,可将所述来自脱水的离子液体流的离子液体引入包含纤维素的反应器中,并且其中所述纤维素在所述反应器中水解为葡萄糖。在本文公开的工艺中,所述工艺可进一步包括再循环所述离子液体,所述再循环包括用弱酸阳离子交换树脂处理包含离子液体的流,从而产生包含离子液体的树脂处理流;以及将来自树脂处理流的离子液体再引入所述工艺中。在本文公开的工艺中,可将所述来自树脂处理流的离子液体再引入包含至少70%葡聚糖(重量/干固体)的组合物中。在本文公开的工艺中,可再循环至少99%的所述离子液体,从而产生再循环的离子液体。在本文公开的工艺中,所述再循环的离子液体可包含葡萄糖或纤维二糖。

[0019] 本文提供了糠醛产物组合物。所述糠醛产物组合物可包含至少5%的羟甲基糠醛(重量/重量)和量不大于95%的溶剂(重量/重量),其中所述溶剂选自2-丁醇、2-丙醇、四氢化萘或水,或其组合。在本文所公开的糠醛产物组合物中,所述糠醛产物组合物可进一步包含至少50ppb的标记物分子,其中该标记物分子选自乙酸乙酯、离子液体阳离子、糠醛、乙酰丙酸根阴离子、甲酸根阴离子、乙酰丙酸、甲酸、葡萄糖、果糖或甘露糖。

[0020] 本文提供了离子液体流组合物。所述离子液体流组合物可包含i)至少95%的离子液体(重量/重量);ii)0.1-2%的纤维二糖(重量/重量);iii)量不大于0.1%的果糖(重量/重量);iv)量不大于0.1%的羟甲基糠醛(重量/重量);v)量不大于4%的水(重量/重量);以及vi)量不大于2%的溶剂S3(重量/重量)。

[0021] 在本文公开的所述离子液体流组合物中,所述离子液体流组合物可进一步包含下列特征中的至少一个:i)0.1-3%的葡萄糖(重量/重量);ii)量不大于0.1%的甘露糖(重量/重量);iii)量不大于0.1%的乙酰丙酸(重量/重量);以及iv)量不大于0.1%的甲酸(重量/重量)。在本文公开的所述离子液体流组合物中,所述离子液体流组合物可进一步包含下列特征中的至少两个:i)0.1-3%的葡萄糖(重量/重量);ii)量不大于0.1%的甘露糖(重量/重量);iii)量不大于0.1%的乙酰丙酸(重量/重量);以及iv)量不大于0.1%的甲酸(重量/重量)。在本文公开的所述离子液体流组合物中,所述离子液体流组合物可进一步包含

下列特征中的至少三个：i) 0.1-3%的葡萄糖(重量/重量)；ii) 量不大于0.1%的甘露糖(重量/重量)；iii) 量不大于0.1%的乙酰丙酸(重量/重量)；以及iv) 量不大于0.1%的甲酸(重量/重量)。在本文公开的离子液体流组合物中，所述溶剂S3可以是环己醇。

[0022] 本文提供了葡萄糖产物流组合物。所述葡萄糖产物流组合物包含至少90%的单糖(重量/干固体)；以及至少100ppb的标记物分子，其中该标记物分子选自离子液体阳离子、咪唑、咪唑衍生物、咪唑-糖辅助剂、羟甲基糠醛或溶剂S3。在所述葡萄糖产物流组合物中，所述葡萄糖产物流组合物可进一步包含至少95%的C6碳水化合物(重量/干固体)。在本文公开的葡萄糖产物流组合物中，所述葡萄糖产物流组合物可进一步包含至少90%的葡萄糖(重量/干固体)；以及至少一种非葡萄糖C6碳水化合物，其中至少90%的所述非葡萄糖碳水化合物为甘露糖(重量/重量)。

[0023] 本文提供了纤维素剩余物浆组合物。所述纤维素剩余物浆组合物可包含：(i) 至少77%的C6糖与固体之比；(ii) 量不大于15%的木质素含量；(iii) 量不大于6%的灰分含量；以及(iv) 量不大于2%的C5糖与固体之比。在本文公开的纤维素剩余物浆组合物中，(i) C6糖与固体之比可以是至少90%；(ii) 木质素含量可以是不大于6%的量；且(iii) 灰分含量可以是不大于3%的量。在本文公开的纤维素剩余物浆组合物中，(i) C6糖与固体之比可以是至少93%；(ii) 木质素含量可以是不大于5%的量；(iii) 灰分含量可以是不大于1%的量；且(iv) C5糖与固体之比可以是不大于1%的量。在本文公开的纤维素剩余物浆组合物中，(i) C6糖与固体之比为至少96%；(ii) 木质素含量可以是不大于3%的量；(iii) 灰分含量可以是不大于0.1%的量；且(iv) C5糖与固体之比可以是不大于0.1%的量。

[0024] 援引并入

[0025] 本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请均通过引用并入本文，其程度如同特别地且单独地指出每一个单独的出版物、专利或专利申请均通过引用而并入。

## 附图说明

[0026] 图1图示了将生物质转化为羟甲基糠醛的示例性转化工艺的示意图，其中任选地伴随产生精制的葡萄糖。

[0027] 图2图示了将羟甲基糠醛转化为多种转化产物的示例性顺序转化工艺的示意图。

[0028] 图3图示了将纤维素浆转化为羟甲基糠醛的示例性工艺的示意图，其中回收离子液体且任选地伴随产生精制的葡萄糖。该工艺在图4、图5、图6、图7和图8中进一步详细说明。

[0029] 图4图示了用于在离子液体介质中将纤维素浆水解为单糖以及用于去除并回收残余木质素的示例性工艺的示意图。

[0030] 图5图示了通过色谱法分离、异构化和脱水阶段的示例性转化工艺的示意图。

[0031] 图6图示了通过色谱法分离、异构化和脱水阶段的示例性转化工艺的示意图，其中除羟甲基糠醛的分离之外还任选地有葡萄糖的分离。

[0032] 图7图示了用于从水溶液中回收羟甲基糠醛作为溶剂(例如，2-丁醇)中的溶液的示例性工艺的示意图；水相中存在的有机酸保留在水相中。

[0033] 图8图示了用于干燥离子液体并将其再循环以供进一步使用的示例性工艺的示意图。



[0034] 图9图示了脉冲测试的结果,其示出通过色谱法对1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物、糖类和羟甲基糠醛的分离。

[0035] 图10图示了脉冲测试的结果,其示出1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物、糖类、羟甲基糠醛和有机酸的洗脱。

[0036] 图11图示了脉冲测试的结果,其示出通过色谱法对葡萄糖和1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物的分离。

[0037] 图12图示了在包含1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和1-丁基-3-甲基咪唑鎓氢氧化物的溶液中,葡萄糖至果糖的异构化反应的时间曲线。

## 具体实施方式

[0038] 本发明提供了有效利用生物质用于生产羟甲基糠醛、二取代的呋喃衍生物和糖类的工艺、方法、系统和组合物。羟甲基糠醛和二取代的呋喃衍生物是基于生物质的生产链中的中间体。该生物质可包括木质纤维素生物质,特别是纤维素剩余物浆。在本文公开的工艺和方法中使用的生物质不限于纤维素剩余物浆。纤维素剩余物浆的替代物包括纸板、废纸板、造纸厂浆、溶解浆、棉纤维或棉绒纤维或纸再循环物。可在适用于使羟甲基糠醛成为转化产物的转化反应的溶剂中回收羟甲基糠醛。例如根据本文所公开的转化工艺和方法(转化),可由纤维素糖衍生出羟甲基糠醛。根据本公开产生的羟甲基糠醛可转化为许多其他化学产物。所公开的转化有利于从生物质产生有价值的化学品。

[0039] 如本文所公开的,从生物质产生糖和糖转化产物可包括使用离子液体(IL)。离子液体和低共熔溶剂(DES)可溶解纤维素,包括结晶纤维素。这些高度带电的液体可打开结晶纤维素的晶体结构以暴露糖类聚合物,并可帮助促进其通过用低浓度无机酸(例如盐酸)酸解或通过酶催化的糖化。离子液体的描述还可见于US 8,790,542;US 9,157,130;PCT/US2013/039194;US 6,177,575;和US 2010/0196967中。

[0040] 可通过生物精制工艺,诸如本领域已知的并如PCT/US2013/039585和PCT/US2013/068824所例证的工艺,来产生纤维素剩余物浆。如本文所述,期望的是输入的生物质材料(例如纤维素剩余物浆)包含主要是纤维素和残余量的其他生物质组分。可在生物质到纤维素浆的工艺中产生的木质素、灰分、半纤维素和提取物可阻碍转化,并可有效去除以便防止积累,该积累可由于在工艺中使用的溶剂的再循环而发生。PCT/US2013/039585和PCT/US2013/068824公开了在第一提取工艺中从生物质提取半纤维素、灰分和提取物的工艺和方法。剩余的木质纤维素材料可在第二提取工艺中提取,以去除木质素,留下基本上没有木质素、半纤维素、灰分和提取物的剩余纤维素浆,产生纤维素剩余物浆。通过本文所述的工艺和方法,纤维素剩余物浆可来源于软木、硬木、甘蔗渣、甘蔗叶和茎、一年生作物或其他生物质原料,包括森林残余物、针状物和细粒以及农业或工业残余物。

[0041] 纤维素剩余物浆可通过已知的表征方法来表征。例如,可根据由国家可再生能源实验室(National Renewable Energy Laboratory)在技术报告NREL/TP-510-42618中提供的实验室分析程序来表征纤维素剩余物浆。简言之,NREL/TP-510-42618的实验室分析程序包括在硫酸中水解纤维素和半纤维素聚合物,并测定溶解的糖,可由其计算生物质中碳水化合物的量,其中木质素被确定为剩余的固体。本文公开了从纤维素剩余物浆获得数据的实例。例如,实施例1、实施例2和实施例3描述了来自桉木和松木的纤维素剩余物浆,并且实

施例4描述了来自甘蔗渣的纤维素剩余物浆。

[0042] 可通过一种或多种物理属性表征如本文所提供的纤维素剩余物浆。

[0043] 在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于(i)至少77% (重量/重量)的C6糖与固体之比;(ii)不大于15% (重量/重量)的木质素含量;(iii)不大于6% (重量/重量)的灰分含量;以及(iv)不大于2% (重量/重量)的C5糖与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于(i)至少90% (重量/重量)的C6糖与固体之比;(ii)不大于6% (重量/重量)的木质素含量;以及(iii)不大于3% (重量/重量)的灰分含量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于(i)至少93% (重量/重量)的C6糖与固体之比;(ii)不大于5% (重量/重量)的木质素含量;(iii)不大于1% (重量/重量)的灰分含量;以及(iv)不大于1% (重量/重量)的C5糖与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于(i)至少96% (重量/重量)的C6糖与固体之比;(ii)不大于3% (重量/重量)的木质素含量;(iii)不大于0.1% (重量/重量)的灰分含量;以及(iv)不大于0.1% (重量/重量)的C5糖与固体之比。

[0044] 在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于(i)至少70%重量/重量的C6糖与固体之比;(ii)至少70%重量/重量的葡萄糖与固体之比;(iii)不大于5%重量/重量的C5糖与固体之比;以及(iv)至少75%重量/重量的总糖与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于(i)不大于80%、70%、60%、50%或40%的 $\alpha$ 纤维素(重量/重量);(ii)至少30%、40%、50%或60%的 $\beta$ 纤维素(重量/重量);(iii)至少0.2%、0.5%、1%或1.5%的 $\gamma$ 纤维素(重量/重量);(iv)不大于0.1%的二氯甲烷提取物(重量/重量)。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于(i)不大于3mm、2mm、1mm或0.5mm的平均纤维长度;(ii)约20微米的平均纤维宽度;以及(iii)至少10%、20%、30%、40%或50%重量/重量的细粒含量。

[0045] 在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于以下特征中的一个或多个、两个或更多个、三个或更多个或四个或更多个:(i)至少80% (重量/重量)的纤维素与固体之比;(ii)至少50% (重量/重量)的结晶纤维素与固体之比;(iii)不大于15% (重量/重量)的木质素与固体之比;以及(iv)不大于6% (重量/重量)的半纤维素碳水化合物与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于至少85% (重量/重量)的纤维素与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于以下特征中的一个或多个、两个或更多个、三个或更多个或四个或更多个:(i)至少85% (重量/重量)的纤维素与固体之比;(ii)至少50% (重量/重量)的结晶纤维素与固体之比;(iii)不大于10% (重量/重量)的木质素与固体之比;以及(iv)不大于4% (重量/重量)的半纤维素碳水化合物与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于至少90% (重量/重量)的纤维素。

[0046] 在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于以下特征中的一个或多个、两个或更多个、三个或更多个、四个或更多个、五个或更多个或六个或更多个:(i)至少70% (重量/重量)的C6糖与固体之比;(ii)至少70% (重量/重量)的葡萄糖与固体之比;(iii)不大于5% (重量/重量)的C5糖与固体之比;(iv)至少75% (重量/重量)的总糖与固体之比;(v)不大于10ppm的痕量Mg、Mn、Na、Zn;以及(vi)不大于200ppm的痕量Cu、Fe、K、Al、Cr。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于以下特征中的一个或多个、两个或更多个、三个或更多个、四个或更多个、五个或更多个、或六个或更多个、七个或更多个、八个或更多个、九个或更多个、十个或更多个、十一个或更多个或十二个或更多个:(i)2.0-5.0%,或1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%或5.0%的干燥损失;(ii)0.29-0.36g/cc,或

0.2g/cc、0.25g/cc、0.29g/cc、0.3g/cc、0.35g/cc、0.36g/cc或0.4g/cc的体积密度；(iii) 通过食品化学药典(Food Chemical Codex,FCC) (2004年第5版)中的鉴定测试A和B,其中在测试A中,在将100mL的45g纤维素在255mL水中的分散体用高速动力搅拌器(18,000rpm)混合5分钟并在100mL量筒中静置3小时后,得到没有在表面形成上清液的白色不透明的无泡分散体,并且其中在测试B中,将20mL的分散体与几滴碘测试溶液混合且没有紫色到蓝色或蓝色产生；(iv) 不大于350个单位的聚合度；(v) 5.5-7.0,或5.0、5.5、6.0、6.5、7.0或7.5的pH；(vi) 电导率不大于75S/cm；(vii) 炽灼残渣不大于0.05% (重量/重量)；(viii) 水溶性物质不大于12.5mg/5g；(ix) 醚溶性物质不大于5.0mg/10g；(x) 重金属不大于0.001% (重量/重量)；(xi) 在氢氧化四氨合铜中可溶；(xii) 大小在250微米以下的颗粒为至少10% (重量/重量)；以及(xiii) 大小在150微米以下的颗粒为至少50% (重量/重量)。

[0047] 在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于以下特征中的一个或多个、两个或更多个、三个或更多个、四个或更多个：(i) 至少90% (重量/重量)的纤维素与固体之比；(ii) 至少50% (重量/重量)的结晶纤维素与固体之比；(iii) 不大于10% (重量/重量)的木质素与固体之比；以及(iv) 不大于4% (重量/重量)的半纤维素碳水化合物与固体之比。

[0048] 在一些情况下,C6糖与固体之比不大于100% (重量/重量)。在一些情况下,C6糖与固体之比为77-100% (重量/重量)。在一些情况下,C6糖与固体之比为至少45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、83%、85%、90%、95%、99%或100% (重量/重量)。在一些情况下,木质素含量为至少0.001% (重量/重量)。在一些情况下,木质素含量为0.001-15% (重量/重量)。在一些情况下,木质素含量不大于15%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或0.05% (重量/重量)。在一些情况下,灰分含量为至少0.001% (重量/重量)。在一些情况下,灰分含量为0.001%至6% (重量/重量)。在一些情况下,灰分含量不大于5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或0.05% (重量/重量)。在一些情况下,C5糖与固体之比为至少0.001% (重量/重量)。在一些情况下,C5糖与固体之比为0.001-2% (重量/重量)。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于10%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或0.05% (重量/重量)的C5糖与固体之比。

[0049] 在一些情况下,葡萄糖与固体之比为至少45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、83%、85%、90%、95%或99% (重量/重量)。在一些情况下,总糖与固体之比为至少45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、83%、85%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或99% (重量/重量)。在一些情况下,残余木质素的特征可在于至少85%、90%或95%的酸不溶性木质素(不溶性木质素重量/总木质素重量)。

[0050] 纤维素剩余物浆样品中无机杂质的量可通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)来测量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于1000ppm、900ppm、800ppm、700ppm、600ppm、500ppm、400ppm、300ppm、200ppm或100ppm的痕量硫的量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于1000ppm、900ppm、800ppm、700ppm、600ppm、500ppm、400ppm、300ppm、200ppm或100ppm的痕量钙的量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于1000ppm、900ppm、800ppm、700ppm、600ppm、500ppm、400ppm、300ppm、200ppm或100ppm的痕量铁的量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于1000ppm、900ppm、800ppm、700ppm、600ppm、500ppm、400ppm、300ppm、200ppm或100ppm的痕量钾的量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于500ppm、400ppm、

300ppm、200ppm、100ppm、90ppm、80ppm、70ppm、60ppm、50ppm、40ppm、30ppm、20ppm或10ppm的痕量镁的量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于500ppm、400ppm、300ppm、200ppm、100ppm、90ppm、80ppm、70ppm、60ppm、50ppm、40ppm、30ppm、20ppm或10ppm的痕量钠的量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于500ppm、400ppm、300ppm、200ppm、100ppm、90ppm、80ppm、70ppm、60ppm、50ppm、40ppm、30ppm、20ppm或10ppm的痕量铬的量。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于10ppm的Mg、Mn、Na和Zn,且痕量Cu、Fe、K、Al和Cr的量不大于200ppm。

[0051] 在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于至少80%、85%、90%、92%、94%、96%、98%或99%的纤维素。干燥损失可以是当纤维素剩余物浆从固体干燥为干固体时,材料损失的百分比(重量/重量)。可将纤维素剩余物浆加热一段时间来干燥。可将纤维素剩余物浆加热到不高于200℃、190℃、180℃、170℃、160℃、150℃、140℃、130℃、120℃、110℃、100℃、90℃、80℃、70℃、60℃、50℃、40℃或30℃的温度达到一段时间来干燥。将纤维素剩余物浆加热干燥的时间可不长于100、90、80、70、60、50、48、40、30、24、20、16、12、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1或0.5小时。

[0052] 在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于高纤维素与固体之比、低木质素与固体之比以及低半纤维素碳水化合物与固体之比。在一些情况下,该纤维素组合物的特征在于高结晶纤维素与固体之比。在一些情况下,该纤维素组合物的特征在于高纤维素与固体之比、低木质素与固体之比、高结晶纤维素与固体之比以及低半纤维素碳水化合物与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于至少90%、92%、94%、96%、98%或99%(重量/重量)的纤维素与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于至少50%、60%、70%、80%、90%(重量/重量)的结晶纤维素与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或1%(重量/重量)的木质素与固体之比。在一些情况下,纤维素剩余物浆的特征可在于不大于4%、3%、2%或1%(重量/重量)的半纤维素碳水化合物与固体之比。

[0053] 图1、图2和图3中提供了根据本文公开的实施方案的示例性纤维素浆顺序水解、异构化和脱水为羟甲基糠醛的概览图。如图1中所提供的,(1)在生物精制中从生物质提取并精制纤维素浆1000;(2)在离子液体中溶解纤维素浆1000并通过酸解1050使之糖化;(3)产生的包含单糖、寡糖和聚合糖类的离子液体溶液经历转化1100,从而产生羟甲基糠醛1100-P1和可选的葡萄糖1100-P2。如图2中所提供的,(4)羟甲基糠醛进一步转化为转化产物,包括:(4)(i)羟甲基糠醛氧化1300为2,5-呋喃二羧酸(FDCA)1300-P1;(4)(ii)用作为氢供体的2-丁醇对羟甲基糠醛进行氢化1600以形成2,5-二甲基呋喃(DMF)1600-P1和甲基乙基酮(MEK)1600-P2;(5)2,5-二甲基呋喃与乙烯进行环加成1700以形成对二甲苯1700-P1;或(4)(iii)2,5-二甲基呋喃通过开环反应1500转化为1,6-己二醇1500-P1。步骤(1)、(2)、(3)和(4)(i)可连续进行,而不分离中间产物。步骤(1)、(2)、(3)和(4)(ii)可连续进行,而不分离中间产物。步骤(1)、(2)、(3)、(4)(ii)和(5)可连续进行,而不分离中间产物。步骤(1)、(2)、(3)和(4)(iii)可连续进行,而不分离中间产物。

[0054] 图3提供了用于从纤维素浆产生羟甲基糠醛的逐步工艺的图解描述。可首先在调整单元100中在离子液体中调整纤维素浆1000以提供增溶的纤维素。可添加盐酸和水以促进水解,以便提供离子液体中的单糖、二糖和羟甲基糠醛溶液。可添加碱和水以中和溶液

251,并可分出腐黑物和剩余的木质素。该碱可以是离子液体252的氢氧化物形式。离子液体252的氢氧化物形式可在离子液体阴离子交换器250中产生,从而减少在工艺中形成的盐的量。例如,钠离子可以不大于0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%或5.5%的量存在。包含糖类、羟甲基糠醛、有机酸、水和离子液体的脱酸溶液的流101可以是用于转化工艺300的进料。可通过色谱法分离流101以产生:(i)包含羟甲基糠醛和有机酸的水性流301;(ii)包含单糖的离子液体/水性流302;以及(iii)包含二糖的离子液体/水性流303。如下文进一步详细说明并在图5和图6中提供的,包含单糖的流302可通过异构化330和脱水350阶段而再循环。

[0055] 流301可转移至羟甲基糠醛回收工艺400,在其中可去除水并可从有机酸和水中分离羟甲基糠醛,并作为在适用于进一步下游转化的溶剂中的溶液而分离。流303可转移至离子液体回收500,在其中可通过择一地或组合地进行蒸发、共沸蒸发或吸附而去除水。可用离子液体分级分离纤维二糖,并可将其返回用于进一步水解和顺序转化。如下文进一步详细说明和在图6中呈现的,可在第二色谱法分离315中分离包含单糖的流302以产生:(i)包含葡萄糖的水性流316和(ii)包含葡萄糖的离子液体/水性流317。可通过异构化330和脱水350阶段再循环流317。流316可转移至葡萄糖回收和精制,在其中可通过包括蒸发、与强酸阳离子(SAC)树脂、阴离子交换剂、混合床(MB)树脂或活性炭(AC)接触的方法中的至少一种回收并精制葡萄糖。其中每一种均在本文中进一步详细说明。

[0056] 当在本文中列举数值范围时,除非另有说明,否则该范围意在包括其端点,以及该范围内的所有整数和分数。当定义范围时,并不意图将本发明的范围限制于所列举的具体值。本文所有指定的值均可以是“约”该值或恰好是该值,其中术语“约”是指可能发生的所报告的数值量的变化。术语“约”的意思是在所提出数值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或1%以内。

[0057] 如本文所述的,术语“糖”和“糖类”可互换使用。

[0058] 如本文所用,术语“包括”、“包含”、“含有”、“含”、“具有”、“有”或其任何其他变形意在涵盖非排他性的包含。如本文所用的,术语“由……组成”意在涵盖排他性包含。如本文所用的,术语“基本上由……组成”意在涵盖局限于未实质上影响所要求的物质的新颖特征的材料、步骤或组分的排除。如本文所用的,术语“包含”包括术语“包含”、“基本上由……组成”和“由……组成”。例如,包含一系列组分的组合物、混合物、工艺、方法、制品或装置不一定仅限于那些组分,而是可以包括未明确列出的或这类组合物、混合物、工艺、方法、制品或装置所固有的其他组分。此外,除非明确有相反的说明,否则“或”是指包含性的或而不是排他性的“或”。

[0059] I. 纤维素浆增溶与水解

[0060] a) 纤维素浆增溶

[0061] 图4中提供了用于使纤维素浆增溶并水解为葡萄糖的示例性过程的示意图。纤维素浆1000可在合适的液体中进行调整110以使其增溶并打开纤维素的晶体结构,从而使该纤维素可用于水解。可通过在受控的时间和温度下搅拌浆和液体进行调整。可从离子液体或低共熔溶剂选择合适的液体。合适的液体可包括再循环的包含纤维二糖的离子液体。可处理再循环的离子液体流以去除过量的水和如本文进一步详细说明书的杂质。这样的再循环可允许来自早先反应循环的未反应纤维二糖的进一步水解,从而使来自纤维素的总羟甲基

糠醛产率最大化。任选地,流111可转移至另一个反应容器以进行水解120。择一地或组合地,可在与水解步骤100相同的容器中进行水解120(参见图3)。可通过向流111添加酸和水来引发水解120。在水解完成后,可用例如呈氢氧化物形式的离子液体升高pH,并可向流121添加水以当纤维素可增溶时引起共同溶解的木质素残余物的沉淀,可在130中过滤木质素,并可在140中回收和精制木质素过滤流131,以便控制高纯度木质素1200。可通过添加用作溶剂的离子液体的碱性形式来实现pH升高。可在改变pH之前进行额外的过滤以去除腐黑物。

[0062] 可在离子液体中或在低共熔溶剂中通过在高于该离子液体或低共熔溶剂的熔点的温度下将浆掺和在熔融盐溶液中来使纤维素浆增溶。至少5、10、15、20或25重量/重量的纤维素浆可添加至熔融的离子溶液或低共熔溶剂,并在100-150℃的温度下混合至少30、45、60、90、120、180、240、300或360分钟。

[0063] 在离子液体中增溶之前,可预处理纤维素浆以去除残余量的木质素或灰分。残余的木质素可包含至少85%、90%、95%或99%酸不溶性木质素重量/总木质素重量。可应用适合进一步去除这类杂质的任何工艺,包括但不限于用水或碱性溶液或酸性溶液洗涤、通过任何氧化剂漂白或用溶剂溶液洗涤。

[0064] 离子液体是在室温下是液体而不是晶体的盐。在本发明的预处理工艺中可使用多种离子液体。离子液体可适用于预处理生物质以及用于通过热稳定纤维素酶水解纤维素。合适的离子液体的非限制性实例披露于ChemFiles (2006) 6 (9) 中(可从Sigma-Aldrich; Milwaukee, WI商购获得)。合适的离子液体包括但不限于1-烷基-3-烷基咪唑鎓链烷酸盐、1-烷基-3-烷基咪唑鎓烷基硫酸盐、1-烷基-3-烷基咪唑鎓甲基磺酸盐、1-烷基-3-烷基咪唑鎓硫酸氢盐、1-烷基-3-烷基咪唑鎓硫氰酸盐以及1-烷基-3-烷基咪唑鎓卤化物,其中“烷基”为包含1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子的烷基基团,且“链烷酸盐”为包含1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子的链烷酸盐。“烷基”可以是包含1、2、3或4个碳原子的烷基基团。“烷基”可以是甲基基团、乙基基团或丁基基团。“链烷酸盐”可以是包含1、2、3或4个碳原子的链烷酸盐。“链烷酸盐”可以是乙酸盐。卤化物可以是氯化物。

[0065] 离子液体可包括1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐(EMIM乙酸盐)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物(EMIM Cl)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐(EMIM HOSO<sub>3</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐(EMIM MeOSO<sub>3</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸盐(EMIM EtOSO<sub>3</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓甲基磺酸盐(EMIM MeSO<sub>3</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氯铝酸盐(EMIM AlCl<sub>4</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓硫氰酸盐(EMIM SCN)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物(BMIM Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫酸氢盐(BMIM HOSO<sub>3</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐(BMIM MeSO<sub>3</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓甲基硫酸盐(BMIM MeOSO<sub>3</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氯铝酸盐(BMIM AlCl<sub>4</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓硫氰酸盐(BMIM SCN)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓乙基硫酸盐(EDIM EtOSO<sub>3</sub>)、三(2-羟乙基)甲基铵甲基硫酸盐(MTEOA MeOSO<sub>3</sub>)、1-甲基咪唑鎓氯化物(MIM Cl)、1-甲基咪唑鎓硫酸氢盐(MIM HOSO<sub>3</sub>)、1,2,4-三甲基吡唑鎓甲基硫酸盐、三丁基甲基铵甲基硫酸盐、乙酸胆碱、水杨酸胆碱等。

[0066] 离子液体可包括氯化物离子液体。离子液体可以是咪唑鎓盐。离子液体可以是1-烷基-3-咪唑鎓氯化物,诸如1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物或1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物。

[0067] 离子液体可包括吡啶鎓盐、哒嗪鎓盐、嘧啶鎓盐、吡嗪鎓盐、咪唑鎓盐、吡唑鎓盐、

噻唑鎓盐、1,2,3-三唑鎓盐、1,2,4-三唑鎓盐、噻唑鎓盐、异喹啉鎓(isoquinolium)盐、喹啉鎓盐、异喹啉鎓(isoquinolinium)盐、哌啶鎓盐和吡咯烷鎓盐。离子液体的示例性阴离子包括但不限于卤素离子(例如,氯离子、氟离子、溴离子和碘离子)、拟卤素离子(例如,叠氮离子和异氰酸根离子)、烷基羧酸根离子、磺酸根离子、乙酸根离子和烷基磷酸根离子。

[0068] 可选择离子液体以使得当其呈氯化物形式时为弱路易斯酸,而呈氢氧化物形式为弱路易斯碱。

[0069] 离子液体可包括一种化合物或化合物的混合物。

[0070] 可在100-160℃的温度下进行纤维素浆材料与离子液体的接触。例如,在100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃或160℃的温度下。与离子液体接触的步骤可进行0.5小时至16小时的时间,或1小时至12小时的时间,或1小时至6小时的时间。

[0071] 纤维素浆可溶解在低共熔溶剂中,包括氯化胆碱-柠檬酸-一水合柠檬酸体系。可通过在85-95℃下以4:1:1(重量)的比例混合氯化胆碱、柠檬酸和一水合柠檬酸来制备可用于溶解的氯化胆碱-柠檬酸-一水合柠檬酸体系。

[0072] b) 酸水解

[0073] 可通过添加酸作为用于水解增溶的纤维素的催化剂来进行水解。在添加酸催化剂之前,可调节包含增溶纤维素的离子液体溶液的温度。该调节可包括将溶液降温到100℃、105℃、110℃或115℃。

[0074] 酸催化剂可包括酸性水溶液。酸性水溶液包括但不限于盐酸溶液、硫酸溶液及其混合物。酸性水溶液可以是盐酸溶液。酸性水溶液可具有2.0M至12M的浓度。酸性水溶液可具有不大于12M、11M、10M、9M、8M、7M、6M、5M、4M、3M或2M的酸浓度。酸性水溶液可具有不大于2M的酸浓度。可将具有2.0M至12M浓度的酸性水溶液添加至纤维素浆材料在离子液体中的溶液中。可通过向纤维素浆材料在离子液体中的溶液中独立地添加具有至少2.0M至12M浓度的酸性水溶液和水以获得具有2.0M至12M浓度的水溶液来形成具有2.0M至12M浓度的酸性水溶液。可通过等分试样向纤维素浆材料在离子液体中的溶液中添加具有至少2.0M至12M浓度的酸性水溶液和水。可将具有至少2.0M至12M浓度的酸性水溶液和水经由泵或其他连续添加手段连续添加至纤维素浆在离子液体中的溶液。

[0075] 可在60-100℃温度下进行将酸性水溶液添加至在离子液体中包含纤维素浆材料的溶液。该添加步骤可进行0.5-6小时的时间。

[0076] 可通过在反应过程中逐步添加适量的酸和水来维持离子液体溶液中的酸浓度。可将具有2.0M至12M浓度的酸性水溶液添加至纤维素浆材料在离子液体中的溶液。可以一次剂量或逐步添加酸性水溶液。可将酸性水溶液经由泵或其他连续添加手段连续添加至纤维素浆在离子液体中的溶液。

[0077] 可在80-140℃温度下进行将酸性水溶液添加至纤维素浆材料在离子液体中的溶液。

[0078] 水解结束时的离子液体溶液可包含至少50%初始纤维素的葡萄糖重量产率、至少5%初始纤维素的纤维二糖重量产率以及至少1%初始纤维素的羟甲基糠醛重量产率。这样的溶液描述于US 8,722,878或W02013/166237中。应当注意,将纤维素水解为葡萄糖的100%摩尔产率等同于110%重量产率。该离子液体溶液可包含来自起始纤维素的至少50%、60%、70%、80%、90%或95%重量产率的葡萄糖。在水解反应结束时,离子液体相中

溶解的固体可包含至少94%的葡萄糖、至少5-10%的纤维二糖、至少7-12%的羟甲基糠醛、不大于1.5%的乙酰丙酸和不大于1.5%的甲酸(均为%重量/重量干固体)。产物纤维素、纤维二糖、羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸的质量平衡通过对反应混合物取样、用水稀释十倍、过滤并注射至HPLC的Aminex HPX-87H柱上来定量。当理论重量产率为110%时,测得的重量产率可以是至少105%、107%、109%或110%重量产率。分析物的高质量平衡说明可表明,除了检测到的乙酰丙酸和甲酸的量之外,纤维素没有明显的副产物损失。该溶液可包含少量的腐黑物。可通过任何类型的合适的过滤器过滤该溶液以捕获并去除呈固体颗粒的腐黑物。

[0079] 纤维素浆可包含木质素残余物,因此该木质素可以溶解或半溶解的方式存在于离子液体溶液中。可以期望从溶液中去掉这样的木质素。可用水以1:1至4:1的比例来稀释离子液体溶液,并且可通过添加氢氧化物形式的离子液体将pH调节为3.3-4,或3.5。例如,如果用作溶剂的离子液体为1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物,那么添加1-乙基-3-甲基咪唑鎓氢氧化物;如果用作溶剂的离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物,那么添加1-丁基-3-甲基咪唑鎓氢氧化物,等等。在pH调节和用水稀释后,木质素可沉淀并通过任何合适的过滤单元滤出。可用甲基乙基酮和水的80:20溶液洗涤该滤液,导致沉淀物溶解在甲基乙基酮相中。该溶液可与强酸阳离子交换剂接触,以在树脂上捕获所有残余的离子液体阳离子。然后可回收溶解的木质素,如PCT/US2013/039585和PCT/US2013/068824中所公开的。

[0080] 可通过使离子液体的水溶液与呈氢氧化物形式的强碱树脂接触,将离子液体转化为其碱性形式。合适的商业SBA树脂可从Finex购得(AS510GC类型I,强碱阴离子,凝胶形式)。可从包括Lanxess AG、Purolite、Dow Chemicals Ltd.(或Rohm&Haas,一家Dow Chemicals公司)在内的其他生产商购买类似等级的产品。大孔SBA树脂可择一地或组合地使用。可通过与氢氧化钠溶液周期性接触将树脂再生为氢氧化物形式。离子液体到其碱性形式的这种转化可提供用于不同工艺步骤的pH控制的所有需要的碱,从而不需要引入在离子液体循环中将形成盐的氢氧化钠或其他碱。这可以是有利的,因为在离子液体循环中形成的盐将积累,并可构成从该循环中去除的极大挑战。

#### [0081] II. 水解产物向羟甲基糠醛的转化

[0082] 如本文所述的纤维素水解产物向羟甲基糠醛的转化工艺可以高产率生产羟甲基糠醛。水解产物可包含呈氯化物形式的离子液体、呈氢氧化物形式的离子液体、葡萄糖、纤维二糖、羟甲基糠醛、有机酸和水。该转化工艺可包括协同进行的至少三个工艺步骤,以达到羟甲基糠醛的目标高产率。理论上,羟甲基糠醛的最大重量产率为77.7%重量/重量纤维素,等价于100%摩尔产率(碳产率)。本文公开的转化工艺可提供至少55%、60%、62%、64%、66%或68%重量/重量的来自纤维素的羟甲基糠醛总产率。总体转化工艺的实例图示呈现于图5中。水解产物到羟甲基糠醛的转化工艺可包括至少下列步骤:(1)色谱分离310;(2)异构化330;以及(3)脱水350。该转化工艺可包括额外的步骤,包括但不限于过滤、pH调节、温度控制、加热或冷却、蒸发或稀释。

##### [0083] a) 色谱分离

[0084] 如图6中所提供的,包含纤维二糖、葡萄糖、羟甲基糠醛和有机酸以及水和离子液体的脱酸流251(参见图3)可以是向色谱分离310的进料。葡萄糖的浓度可以是至少6%、7%、8%、9%或10%,纤维二糖的浓度可以是不大于1%,羟甲基糠醛的浓度可以是不大于



3%，乙酰丙酸和甲酸的浓度可以各自不大于1.5%、1%、0.1%、0.05%，且水的浓度可以是20-30%（均为重量/重量）。葡萄糖的浓度可以是2-5%，纤维二糖的浓度可以是不大于1%，羟甲基糠醛的浓度可以是不大于2%，乙酰丙酸的浓度可以是不大于0.1%，甲酸的浓度可以是不大于0.1%，水的浓度可以是不大于70%（均为重量/重量）。

[0085] 色谱法步骤可将进料混合物流251分离为三个流：包含羟甲基糠醛、有机酸和水的流301；包含葡萄糖、其他糖类和离子液体的流302；以及包含纤维二糖和离子液体的流303。可通过选择对进料混合物中的不同化合物具有不同亲和力的合适树脂并在模拟移动床设备中应用合适的步骤顺序来完成该分离。对包含1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐的模拟移动床(SMB)色谱法的说明由Caes描述(Catalytic Systems for Carbohydrate Conversion中的第6章, B.R.Caes, R.T.Raines指导, 威斯康星大学麦迪逊分校博士学位论文, 以及N.L.Mai等人, Journal of Chromatography A, 1227 (2012) 67-72)。本文描述了通过模拟移动床从离子液体中分离羟甲基糠醛的非限制性实例。

[0086] 用于大规模色谱分离的两种方法是顺序式模拟移动床色谱法(SSMB)和模拟移动床色谱法(SMB)。这两种方法都可使用填充有合适的吸附剂并串联连接的多个柱。可具有用于进料和溶剂(其可包括再循环的溶剂)的入口端口, 以及用于两种或更多种产物(或其他分离的级分)的出口端口。可使待分离的混合物溶液的注入沿液体流动的方向在柱之间周期性地切换, 从而模拟吸附剂相对于所述端口和液体的连续运动。模拟移动床可以是连续逆流式操作。顺序式模拟移动床色谱法可被认为是更先进的方法, 它是顺序型操作。其相对于模拟移动床色谱法以及其他较老方法的优势可包括, 与模拟移动床方法相比, 在顺序式模拟移动床方法中需要更少数量的柱。这可需要更少的树脂, 从而可降低对于大型系统相关的安装成本。此外, 顺序式模拟移动床色谱法的压力分布可比其他分离技术的压力分布更好控制, 这可有利于使用更敏感的树脂。此外, 当使用顺序式模拟移动床系统时, 可达到的回收率和/或纯度可比用模拟移动床系统所获得的更高。

[0087] 可使用强酸阳离子交换剂来实现将羟甲基糠醛和糖从混合物中的分级分离。合适的商用强酸阳离子树脂可从Purolite (Purolite PCR 642H, Purolite PCR 450Na, Purolite SSTPCR 541Ca, Purolite PCR 145Na) 或从Dow Chemicals Ltd (Dowex® 50WX4, 质子形式, 或Dowex 99Ca/320,  $\text{Ca}^{2+}$ 形式) 购买, 类似等级可从包括Lanxess AG或Finex在内的其他生产商购买。强酸阳离子树脂在大小上可以是300+/-75微米。强酸阳离子树脂可以是分级色谱树脂。可通过首先使用至少6、7、8、9或10倍床体积的水中的相应离子液体调整树脂, 将树脂的形式交换为离子液体阳离子, 例如1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子或1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子形式。可通过添加呈氢氧化物形式的离子液体将进料流251的pH调节为pH 3-6。

[0088] b) 异构化

[0089] 相比葡萄糖转化为羟甲基糠醛, 果糖可以较高的选择性和转化在给定温度下转化为羟甲基糠醛。因此, 为了达到来自纤维素的羟甲基糠醛的高总产率, 加速葡萄糖至果糖的异构化可能是有利的。可通过溶解的碱或非均质的碱来催化葡萄糖至果糖的异构化(用于通过引用并入本文的异构化反应, 参见: A.J.Seusabaugh Jr., P.L.Carey, CIM., 1967, 24; US 3,684,574)。令人惊讶的是, 发现可通过添加受控量的呈氢氧化物形式的离子液体以提

高水/离子液体溶液的pH来催化葡萄糖至果糖的异构化。如图5中所提供的,出自色谱分离310且包含葡萄糖、水和离子液体且pH不高于7的流302可在混合器320中与包含呈氢氧化物形式的离子液体和水的流相混合,以便将溶液的pH提高到至少8、9、10、11、12或13。在pH调节之前,可通过水的蒸发将流302浓缩至指定浓度。产生的流321可转移至异构化反应器330,在其中该流可在45-80℃,或50-60℃,或40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃的温度下搅拌0.5-10小时,或5-7小时,或0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5或10.0小时。流321可包含1-10%,或1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10% (重量/重量) 的葡萄糖;17-25%,或17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%或25% (重量/重量) 的呈氯化物形式的离子液体;以及0.1-15%,或0.1%、0.5%、1%、3%、5%、7%、10%或15% (重量/重量) 的呈氢氧化物形式的离子液体。在这样的条件下葡萄糖至果糖的转化率可大于20-30%,或20%、25%、27%、29%或30% (重量/重量),选择性大于70-85%,或70%、75%、80%或85%。异构化的主要副产物是甘露糖,以相对于葡萄糖8-13%,或8%、9%、10%、11%、12%或13%的选择性形成。

[0090] 可使用任何葡萄糖来源作为用于在相同条件下异构化的替代来源。葡萄糖来源可以是源自诸如谷物、玉米、马铃薯、小麦、大麦、水稻和木薯等生物质的商用右旋糖糖浆,以及替代的木质纤维素来源。替代的木质纤维素来源可以通过其他水解方法水解并精制为与本文所公开的水解方法产生的葡萄糖流相似的纯度水平,即充分去除除葡萄糖之外的半纤维素糖类、木质素、灰分、有机酸、提取物和其他生物质相关的化合物。

[0091] c) 脱水

[0092] 可在强酸阳离子树脂的存在下在水/离子液体溶液中进行果糖至羟甲基糠醛的脱水。包含果糖和葡萄糖的混合物可经历化学反应,其中至少一部分果糖转化为羟甲基糠醛,而至少一部分葡萄糖未转化。至少50-99%,或50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、89%、90%、95%、97%或99%的果糖可转化为羟甲基糠醛,且至少60-99%,或60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、97%或99%的葡萄糖未转化。可使用大孔强酸阳离子树脂。

[0093] 大孔强酸阳离子树脂可从多家供货商(例如Purolite PCR145K SAC Macroporous-C145型、Special Grading、Purolite NRW1600、Rohm and Haas Amberlite 200、Amberlite 252和Amberlite FPC23)以及其他供货商商购获得。至少一些强酸阳离子树脂可呈离子液体阳离子形式。可将树脂周期性再生为至少一些离子液体阳离子形式,以允许连续操作。果糖可脱水为羟甲基糠醛,而葡萄糖则不反应为不期望的副产物。

[0094] 在脱水之前,可通过使溶液与呈质子形式的弱酸阳离子(WAC)树脂接触,通过pH调节340将溶液的pH调节为酸性。因为离子液体阳离子与树脂释放的质子交换,该接触还可导致树脂至少局部变为离子液体阳离子形式。还可通过直接添加酸来降低流341的pH。可选择与离子液体的阴离子部分相同的酸,例如,当使用的离子液体为1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物或1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物时,该酸可以是盐酸。通过pH调节340的pH调节允许离子液体的再循环并使该工艺的总酸耗降低至少30-60%,或30%、40%、50%或60%,原因在于在pH调节340中使用的树脂可在随后的工艺流中重新生成成为质子形式,该工艺流在下文进一步描述。

[0095] 可通过水的蒸发或水的添加控制流341中水的量。经调节的流341可转移至脱水350以进行脱水。流341可包含4-10%葡萄糖、1-4%果糖、15-45%水(均为重量/重量)。在脱水反应开始时,脱水350可包含5-15%(重量/重量)大孔强酸阳离子树脂。该溶液可在50-100℃、70-90℃、75-85℃或50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃或100℃下搅拌30-180分钟、70-120分钟或80-100分钟,以达到至少85-98%,或85%、90%、95%、96%、97%或98%的果糖转化,至少75-99%,或75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%的对羟甲基糠醛的选择性。可向脱水反应器中添加额外量的酸。相同条件下果糖的转化率可不大于5%、4%、3%、2%或1%,且总糖在质量平衡中所占的比例可以是至少90%、92%、94%、96%、98%或99%。在反应结束时,可从溶液中分离微孔强酸阳离子树脂。该强酸阳离子树脂可与离子液体阳离子逐步交换至少一些质子。经交换的强酸阳离子树脂可通过与盐酸溶解接触从而向溶液释放离子液体阳离子而得以再生。包含释放的离子液体阳离子的这种废酸溶液可再循环回调整和水解100。该再循环可防止总体工艺中离子液体的损失并减少酸输入。

[0096] 产生的流351可包含3-10%葡萄糖、不大于0.2%的果糖、15-45%水和1-3%羟甲基糠醛,且特征可在于pH不大于1的酸性。可用至少部分预先装载有离子液体阳离子的弱酸阳离子树脂通过pH调节340将流351的pH调节到2-3,从而将弱酸阳离子树脂再生为其质子形式。该弱酸阳离子树脂在脱水前降低溶液的pH并在脱水后提高溶液的pH的这种秋千状(swing-like)用途可允许将该工艺的总酸输入削减至少30%、40%、50%或60%。可用酸周期性地再生该弱酸阳离子树脂以允许连续操作。包含酸和离子液体阳离子的再生溶液可再循环至调整和水解100。

### [0097] III. 葡萄糖的分离和精制

[0098] 可期望收获一些水解的纤维素浆作为将会用于除转化为羟甲基糠醛之外的目的的精制葡萄糖产物。葡萄糖在工艺中具有许多应用,作为用于发酵和用于化学转化工艺的进料,以及用于食物和饲料。

[0099] 图6中呈现了生产葡萄糖作为纤维素浆向羟甲基糠醛的总体转化的额外产物流的工艺,该工艺是对图5中提供的工艺的替代工艺。这两个工艺可通过将流302的一部分转向至流311而并排运行。流311可包含1-8%葡萄糖,并且15-40%离子液体可进料至第二色谱法分离以便产生流316和流317。流316可主要是葡萄糖水溶液,具有不大于5%、4%、3%、2%、1%或0.5%的离子液体浓度。流317可转回转化工艺300。每种色谱法分离可根据进料的总浓度和待分离的化合物的具体浓度而优化。用于第二色谱法分离的树脂可与第一色谱法分离中使用的树脂相同。或者,可使用不同的树脂。此外,可对每次色谱法分离改变或优化流动参数,以提高如本领域已知的葡萄糖产物的总产率或纯度。

[0100] 流316可转移至葡萄糖精制。可通过使该流与强酸阳离子树脂、WBA树脂、混合床树脂或活性炭接触至少一次,或通过蒸发来实现精制。该流可首先与强酸阳离子树脂接触以捕获剩余的离子液体阳离子,这些剩余量可再循环入工艺中;流316可与阴离子交换剂接触以中和酸度并去除剩余的有机酸。阴离子交换剂可选自WBA树脂或液体阴离子交换剂,例如胺萃取有机相。离子交换剂的选择可基于该工艺步骤的效率和经济性,例如,如果溶液中有有机酸的量大于0.1%重量/糖重量,则可优选液体阴离子交换剂。活性炭可用于去除有机杂质。强酸阳离子可用于去除剩余的阳离子。第二WBA可用于中和。蒸发可用于产生30-50%的

溶解的固体。混合床树脂可用于抛光。最后的蒸发可用于产生70%葡萄糖水溶液。

[0101] 本文提供了组合物,包括但不限于,例如,如图5和图6中所提供的葡萄糖产物组合物。

[0102] 本文提供的组合物可包含i)至少95%的C6碳水化合物(重量/干固体);ii)至少90%的单糖(重量/干固体);iii)至少90%的葡萄糖(重量/干固体);iv)至少一种非葡萄糖C6碳水化合物,其中至少90%的非葡萄糖C6碳水化合物为甘露糖(重量/重量);以及v)至少100ppb的标记物分子,其中该标记物分子选自离子液体阳离子、咪唑、咪唑衍生物、咪唑-糖辅助剂、羟甲基糠醛或溶剂S3。

[0103] 在一些情况下,所述组合物可包含不大于99%的C6碳水化合物(重量/干固体)。在一些情况下,该组合物可包含95-99%,或90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或99%的C6碳水化合物(重量/干固体)。在一些情况下,该组合物可包含不大于99%的单糖(重量/干固体)。在一些情况下,该组合物可包含90-99%,或90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或99%的单糖(重量/干固体)。在一些情况下,该组合物可包含不大于99%的葡萄糖(重量/干固体)。在一些情况下,该组合物可包含90-99%,或90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或99%的葡萄糖(重量/干固体)。在一些情况下,该组合物可包含不大于99%的甘露糖与非葡萄糖C6碳水化合物之比(重量/重量)。在一些情况下,该组合物可包含90-99%,或90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%或99%的甘露糖与非葡萄糖C6碳水化合物之比(重量/重量)。在一些情况下,该组合物可包含5000ppm(5,000,000ppb)的标记物分子,其中该标记物分子选自离子液体阳离子、咪唑、咪唑衍生物、咪唑-糖辅助剂、羟甲基糠醛或溶剂S3。在一些情况下,该组合物可包含100ppb至5000ppm(5,000,000ppb)的标记物分子,其中该标记物分子选自离子液体阳离子、咪唑、咪唑衍生物、咪唑-糖辅助剂、羟甲基糠醛或溶剂S3。

[0104] 在一些情况下,所述组合物可包含70%葡萄糖水溶液。在一些情况下,该组合物可包含至少90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%或97%的C6糖。至少60%、70%、80%或90%重量/总糖重量的糖可以是葡萄糖,且至少90%、95%或98%的剩余糖可以是甘露糖。至少90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%或98%的糖可以为单体形式。在一些情况下,该组合物可包含至少100ppb的标记物分子,其中该标记物分子选自离子液体阳离子、咪唑、咪唑衍生物、咪唑-糖辅助剂、羟甲基糠醛或溶剂S3。

[0105] IV. 羟甲基糠醛的回收

[0106] 图3、图5和图6中的流301可以是产物流,其中该产物流可包含羟甲基糠醛。该产物流中羟甲基糠醛的浓度可以较低,通常不大于5%、4%、3%、2%或1%(重量/重量)。流301可包含残余量的通过羟甲基糠醛或糠醛降解形成的有机酸,例如甲酸和乙酰丙酸。可期望实施成本有效的方法以回收羟甲基糠醛并从该高度稀释的溶液中精制羟甲基糠醛。图7呈现了用于高效节能地从稀流中回收羟甲基糠醛的系统和工艺。可在吸附浓缩410中使用据报道对羟甲基糠醛具有高亲和力的非功能性聚合(NF)树脂,以从稀水溶液中吸附羟甲基糠醛产物,从而该树脂作为捕集器。合适的非功能性聚合树脂可以是Purolite Hypersol-Macronet® MN200,或本领域使用的任何其他相似的非功能性聚合树脂。当去质子化时,这种非功能性聚合树脂不捕获有机酸,因此通过将pH控制在高于这些酸的去质子化pH在用冲洗液洗脱有机酸时捕获羟甲基糠醛。在与非功能性聚合树脂接触之前,可通过混合呈氢

氧化物形式的离子液体将溶液的pH调节到6.5-7.5。一旦树脂接近满负荷或达到满负荷,可以用体积小很多的80:20至99:1比例的溶剂S2:水溶液从该树脂上解吸所捕集的羟甲基糠醛。

[0107] 溶剂S2的特征可在于具有增溶羟甲基糠醛的能力。溶剂S2的特征可在于与水形成非均相共沸物,其中该共沸物的沸点高达90℃,且低于溶剂S2的沸点。优选地,溶剂中的水溶解度较低,且水相中的溶剂溶解度较低。溶剂S2可选自乙酸乙酯、甲醇、乙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇或其组合。溶剂S2可以是乙酸乙酯。

[0108] 非功能聚合树脂可用于回收羟甲基糠醛并去除有机酸,其中乙酸乙酯可充当再生媒介。410的吸附-解吸活动可将用于回收羟甲基糠醛的能量成本降低至少5、7、10、15或20个因数,因为流411的溶剂重量与流301相比可降低为1/2、1/4、1/6、1/8、1/10、1/20、1/50或1/100,并且还因为水相对于乙酸乙酯的相对比例可从100%重量/重量降低至3-4%重量/重量。流411可转移至蒸馏420,在其中乙酸乙酯可在70.4℃,或70℃、70.4℃、70.5℃或71℃下蒸除。蒸气流421可转移至淹析430以将水与溶剂分离。产生的流432可包含97:3乙酸乙酯:水,然后可再循环以供进一步使用。水相431可转移至汽提塔415以通过流417蒸发去除剩余量的溶剂。流416可与呈质子形式的弱酸阳离子树脂接触以在阳离子交换440中捕获剩余的离子液体阳离子,其可通过使弱酸阳离子树脂与酸接触并将离子液体阳离子再循环至水解而再生。汽提脱去(stripped of)离子液体阳离子的水性流可转移至废水处理厂,在其中有机酸可发酵以产生甲烷。在蒸馏之前、期间或之后,根据羟甲基糠醛应用的下一阶段的需要,可添加较高沸点的溶剂作为用于羟甲基糠醛的合适的共溶剂。较高沸点的溶剂可选自2-丁醇、2-丙醇、四氢化萘或水,或其组合。较高沸点的溶剂可以是2-丁醇。产物1100可包含至少5%、10%、15%、20%、25%或30%的羟甲基糠醛。产物1100可包含至少50ppb的标记物分子,其中该标记物分子选自乙酸乙酯、水、离子液体阳离子、糠醛、乙酰丙酸根阴离子、甲酸根阴离子、葡萄糖、果糖、甘露糖,或糖与离子液体阳离子的加合物。产物1100还可包含至少50ppb的标记物分子,其中该标记物分子选自乙酸乙酯、离子液体阳离子、糠醛、乙酰丙酸根阴离子、甲酸根阴离子、葡萄糖、果糖或甘露糖。

[0109] 本文提供了组合物,包括但不限于,例如,如图7中所提供的产物1100。

[0110] 本文提供的组合物可包含至少5%的羟甲基糠醛(重量/重量)和不大于95%的溶剂(重量/重量),其中该溶剂选自2-丁醇、2-丙醇、四氢化萘或水,或其组合。在一些情况下,该组合物可包含至少50ppb的标记物分子,其中该标记物分子选自乙酸乙酯、离子液体阳离子、糠醛、乙酰丙酸根阴离子、甲酸根阴离子、乙酰丙酸、甲酸、葡萄糖、果糖或甘露糖。在一些情况下,该组合物可包含不大于50%的羟甲基糠醛(重量/重量)。在一些情况下,该组合物可包含5-50%,或5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或50%的羟甲基糠醛(重量/重量)。在一些情况下,该组合物可包含不大于10%的羟甲基糠醛(重量/重量)。在一些情况下,该组合物可包含5-10%羟甲基糠醛(重量/重量)。在一些情况下,该组合物可包含5000ppm(5,000,000ppb)的标记物分子,其中该标记物分子选自乙酸乙酯、离子液体阳离子、糠醛、乙酰丙酸根阴离子、甲酸根阴离子、乙酰丙酸、甲酸、葡萄糖、果糖或甘露糖。在一些情况下,该组合物可包含50ppb至5000ppm(5,000,000ppb)的标记物分子,其中该标记物分子选自乙酸乙酯、离子液体阳离子、糠醛、乙酰丙酸根阴离子、甲酸根阴离子、乙酰丙酸、甲酸、葡萄糖、果糖或甘露糖。

### [0111] V. 离子液体的再循环

[0112] 离子液体作为反应介质相对于传统溶剂具有优势,因为它们通常不易挥发或不易燃,还因为一些离子液体由于其低生态毒性而是对环境安全的。某些离子液体在溶解结晶纤维素方面可以是高度有效的。离子液体潜在的劣势可能是高成本。在本文所公开的工艺中设计非常有效的离子液体再循环可以是有益的,以便避免离子液体的浪费和相关的成本提高。本文提供了捕集和/或再循环离子液体的方法和工艺。

#### [0113] a) 在稀水性流中捕集离子液体阳离子

[0114] 捕集和/或再循环离子液体可包括用弱酸阳离子树脂处理每种稀水性流(例如,涉及废物处理的稀水性流)以便引起离子液体阳离子例如1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子或1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子形式的吸附。可通过使树脂与酸流接触而再生离子液体阳离子,或这样的流可以是具有过量质子的强酸阳离子树脂流出物流,以减少工艺中水和酸的总用量。

#### [0115] b) 离子液体再循环用于纤维素增溶

[0116] 本文所公开的工艺可包括使用水,并且可期望在再循环期间从离子液体中去除水用于纤维素增溶,因为在纤维素水解之前水使纤维素沉淀。可通过添加与离子液体和水混合的溶剂S3来实现水的去除,并形成与水的非均相共沸物,其中该共沸物的沸点可以是在100mm Hg下不大于100℃,并且其中溶剂与水的溶混性可以不大于1%。溶剂S3可以用至少一个选自羟基、氧代、腈或卤化物的取代基取代的直链或支链C8、C9、C10、C11或C12烷基。溶剂S3可以用至少一个选自羟基、氧代、腈或卤化物的取代基取代的直链或支链C5、C6或C7芳基。溶剂S3可选自环己醇、2-乙基-1-己醇、己基氯、丁腈、环己酮、环戊酮、二异丁基酮、二丙基酮、异亚丙基丙酮、甲基戊基酮、2,4-戊二酮、2,3-二氯丙醇、二氯戊二烯、乙苯、苯乙烯或二甲苯。可在降低的压力下在不高于100℃、80℃或60℃下进行共沸物蒸馏。蒸发1kg水的能量需求可降低至对于直接从离子液体相中蒸发水所需的能量的不大于80%、70%、60%、50%或40%。

[0117] 本文提供了组合物,包括但不限于,例如,如图8中所提供的流501。

[0118] 本文提供的组合物可包含i)至少95%的离子液体(重量/重量);ii)0.1-2%的纤维二糖(重量/重量);iii)不大于0.1%的果糖(重量/重量);iv)不大于0.1%的羟甲基糠醛(重量/重量);v)不大于4%的水(重量/重量);以及vi)不大于2%的溶剂S3(重量/重量)。在一些情况下,该组合物可包含i)至少95%的离子液体(重量/重量);ii)0.1-2%的纤维二糖(重量/重量);iii)不大于0.1%的果糖(重量/重量);iv)不大于0.1%的羟甲基糠醛(重量/重量);v)不大于4%的水(重量/重量);vi)不大于2%的溶剂S3(重量/重量);以及下列特征中的至少一个:i)0.1-3%的葡萄糖(重量/重量);ii)不大于0.1%的甘露糖(重量/重量);iv)不大于0.1%的乙酰丙酸(重量/重量);以及v)不大于0.1%的甲酸(重量/重量)。

[0119] 在一些情况下,所述组合物可包含i)至少95%的离子液体(重量/重量);ii)0.1-2%的纤维二糖(重量/重量);iii)不大于0.1%的果糖(重量/重量);iv)不大于0.1%的羟甲基糠醛(重量/重量);v)不大于4%的水(重量/重量);vi)不大于2%的溶剂S3(重量/重量);以及下列特征中的至少两个:i)0.1-3%的葡萄糖(重量/重量);ii)不大于0.1%的甘露糖(重量/重量);iv)不大于0.1%的乙酰丙酸(重量/重量);及v)不大于0.1%的甲酸(重量/重量)。

[0120] 在一些情况下,所述组合物可包含i)至少95%的离子液体(重量/重量);ii)0.1-2%的纤维二糖(重量/重量);iii)不大于0.1%的果糖(重量/重量);iv)不大于0.1%的羟甲基糠醛(重量/重量);v)不大于4%的水(重量/重量);vi)不大于2%溶剂S3(重量/重量);以及下列特征中的至少三个:i)0.1-3%的葡萄糖(重量/重量);ii)不大于0.1%的甘露糖(重量/重量);iv)不大于0.1%的乙酰丙酸(重量/重量);及v)不大于0.1%的甲酸(重量/重量)。

[0121] 在一些情况下,本文提供的组合物可包含至少94%、95%、96%、97%、98%或99%的离子液体(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含不大于99.7%的离子液体(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含95-99.7%的离子液体(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含至少0.001%的果糖(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.001-0.1%,或0.001%、0.005%、0.01%、0.05%或0.1%的果糖(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含至少0.001%的羟甲基糠醛(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.001-0.1%,或0.001%、0.005%、0.01%、0.05%或0.1%的羟甲基糠醛(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含至少0.4%的水(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.4-4%,或0.4%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%或4%的水(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含至少0.2%的溶剂S3(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.2-2%,或0.2%、0.5%、1%、1.5%或2%的溶剂S3(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含至少0.001%的甘露糖(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.001-0.1%,或0.001%、0.005%、0.01%、0.05%或0.1%的甘露糖(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含至少0.001%的乙酰丙酸(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.001-0.1%,或0.001%、0.005%、0.01%、0.05%或0.1%的乙酰丙酸(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.001%的甲酸(重量/重量)。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.001-0.1%,或0.001%、0.005%、0.01%、0.05%或0.1%的甲酸(重量/重量)。

[0122] 在一些情况下,本文提供的组合物可包含选自纤维二糖、葡萄糖、果糖、甘露糖、羟甲基糠醛、乙酰丙酸、甲酸、水或溶剂S3的至少一种化合物。在一些情况下,本文提供的组合物可包含0.1-2%的纤维二糖(重量/重量);0.1-3%的葡萄糖(重量/重量);不大于0.1%、0.05%或0.01%的果糖(重量/重量);不大于0.1%、0.05%或0.01%的甘露糖(重量/重量);不大于0.1%、0.05%或0.01%的羟甲基糠醛(重量/重量);不大于0.1%、0.05%、0.01%、0.005%或0.001%的乙酰丙酸(重量/重量);不大于0.1%、0.05%、0.01%、0.005%或0.001%的甲酸(重量/重量);0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%或4%的水(重量/重量);以及不大于2%、1%、0.5%、0.1%或0.05%的溶剂S3(重量/重量)。

[0123] 在一些情况下,溶剂S3为环己醇。

[0124] 实施例

[0125] 尽管本文中已经示出并描述了本发明的优选实施方案,但对于本领域技术人员显而易见的是,这些实施方案仅以示例的方式提供。本领域技术人员在不脱离本发明的情况下现将想到多种变化、改变和替代。应当理解,本文中所述的本发明实施方案的各种替代方案可用于实施本发明。以下权利要求旨在限定本发明的范围,且由此涵盖这些权利要求的

范围内的方法和结构及其等效项。

[0126] 实施例1-来源于松木和桉木的纤维素剩余物浆的组成

[0127] 将新鲜的木屑进料至高压反应器中,并在包含0.3-0.5% $H_2SO_4$ 和0.2% $SO_2$ 的溶液加热至135-145℃达1-3小时。从包含半纤维素糖、灰分、有机酸、酸溶性木质素和提取物的液体中分离剩余固体。用新鲜的酸溶液洗涤该固体并干燥。

[0128] 然后在包含1:1甲基乙基酮:水和0.5-1.5% (重量/重量) 乙酸的溶液中将剩余的木质纤维素物质加热至160-210℃达1-3小时。收集剩余的浆,用水饱和的甲基乙基酮洗涤,并干燥。根据NREL法TP-510-42618表征所获得的纤维素浆的组成。根据NREL法TP-510-42622测定灰分。

[0129] 表1A:纤维素剩余物浆的组成

样品 (参考编号)	C6 糖 (葡萄糖) %wt/wt (%wt/wt)	C5 糖 %wt/wt	总糖 %wt/wt	木质素 %wt/wt	灰分 %wt/wt
[0130] 桉木 (60min@160℃, 0.5%酸) (18789)	57.0 (53.2)	3.8	60.8	18.23	0.11
桉木 (180min@160℃, 0.5%酸) (18790)	70.7 (66.8)	3.8	73.8	11.35	0.1
松木 (60min@170℃, 0.5%酸) (18791)	52.6 (47.3)	4.1	56.7	37.43	0.39
松木 (120min@200℃,	63.4	1.5	64.9	23.8	0.52

[0131] 1.5%酸)	(60.5)				
---------------	--------	--	--	--	--

[0132] 表1B:通过ICP分析通过该工艺获得的剩余的纤维素浆

样品参考编号	种类	S	Ca	Fe	K	Mg	Na
16995	桉木	400	150	160	40	20	30
16998	桉木	430	110	100	30	6	10
18104	松木	530	40	130	150	80	10
18116	松木	400	40	200	70	20	2

[0134] 实施例2-来源于桉木的纤维素剩余物浆的组成

[0135] 如实施例1所述处理桉木原料以提取半纤维素糖、灰分和酸溶性木质素。碾磨木质纤维素剩余物以产生约1400微米的粉末。将碾磨的粉末(约20g和5%水分)装载至压力反应器中。向该反应器中加入100g水和80g甲基乙基酮,并向总液体中加入0.5%至2.5%wt/wt的乙酸。将该反应器加热至160-190℃1-3小时。冷却该反应器,并分离固体和液体。用额外量的水饱和的MEK溶液洗涤该固体,并将该固体在真空下干燥。

[0136] 根据NREL/TP-510-42618测量剩余物固体中纤维素和木质素的量。结果表明了反



应条件在提取木质素中的高效率,在最佳条件下留下低至小于5%木质素(重量/重量)固体,并可达到低至2%。

[0137] 表2:纤维素剩余物浆的组成

时间 (h)	温度 (°C)	%AcOH	剩余物固体 (g/100 g 初始固体)	%木质素	%纤维素
2	175	2.5	54.7	2.1	96.2
1	190	0.5	54.2	10.6	80.4
3	160	0.5	60.5	7.5	87.6

[0139] 实施例3-来源于桉木的纤维素剩余物浆的组成

[0140] 将实施例2的程序按比例放大十五倍至七升压力反应器。研磨半耗尽的桉木,测试多种反应条件,并表征产生的浆的组成。结果总结于表3中。

[0141] 表3:纤维素剩余物浆的组成

批号	H <sub>2</sub> O/ 固体	乙酸 (%)	MEK/ H <sub>2</sub> O	时间 (min)	温度 (°C)	灰分 (%)	K 木 质素 (%)	ASL (%)	纤维 素 (%)	半纤 维素 (%)
半耗尽的桉木						0.2	34.2	4.3	46.7	8.2
DB-121113-1	10	0.5	50:50	180	180	0.2	3.5	2.1	85.7	4.2
DB-031214-1	10	1.0	50:50	120	187	0.2	5.2	2.1	79.6	4.1
DD-031414-1	10	1.0	50:50	120	190-1 92	0.2	5.2	2.0	76.6	3.6
DB-031814-1	10	1.0	50:50	150	192	0.2	5.7	2.1	79.1	3.3

[0143] 实施例4-来源于甘蔗渣的纤维素剩余物浆的组成

[0144] 通过应用数个循环的剪切处理并用高压洗涤导致去除石子、沙子和灰尘来对甘蔗渣去灰。通过与0.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (16:1重量/重量) 一起在135-145°C下加热0.5-3小时处理产生的去灰生物质,以提取半纤维素、ASL、有机酸和剩余的灰分。然后在包含1:1甲基乙基酮:水和0.5-1.5% (重量/重量) 乙酸的溶液中将剩余的木质纤维素物质加热至160-210°C达1-3小时。收集剩余的浆,用水饱和的甲基乙基酮洗涤,并干燥。根据NREL法TP-510-42618表征所获得的纤维素浆的组成。根据NREL方法TP-510-42622测定灰分。

[0145] 表4:纤维素剩余物浆的组成

组成	wt. %
葡聚糖	84.40±0.40
木聚糖	1.95±0.03
木质素	7.49±0.59
灰分	5.08±0.12
其他	1.08±0.72

[0147] 实施例5-纤维素剩余物浆的溶解度性质

[0148] 与Avicel PH-200相比,以所述浆在水和醚中的溶解度来表征这些浆。结果总结于

表5中。

[0149] 表5:多种纤维素浆的溶解度性质

	LIMS	pH	电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	水溶性物 质%	水溶性物质 $\text{mg}/5\text{g}$	醚溶性物质 $\text{mg}/10\text{g}$
[0150] Avicel PH-200	文献*	5.5-7	75	0.25	12.5	5
甘蔗渣	17558	5.7-6.4	15-30	0.21	10.7	19.6
松木	18578	4.4-4.6	35-50	0.19	9.7	19.8
桉木	16995	4.2-4.5	45-65	0.25	12.7	2.2

[0151] \*在线发表:

[0152] <http://www.signetchem.com/downloads/datasheets/Fmc-biopolymer/Avicel-Ph-200-Specifications.pdf>

[0153] 实施例6-来源于甘蔗渣和桉木的纤维素剩余物浆的组成

[0154] 如实施例1中所述处理甘蔗渣和桉木原料,以便首先提取半纤维素,然后提取木质素。表征纤维素剩余物浆。结果总结于表6中。

[0155] 表6:甘蔗渣和桉木的纤维素浆的表征

[0156]	化学性质(方法)	甘蔗渣	桉木
	木质素,wt% (T249:NREL/TP-510-42618)	10.14	5.84
	酸不溶性,wt%	9.67	5.43
	酸溶性,wt%	0.47	0.41
	糖 (T249:NREL/TP-510-42618)	90.59	92.90
	阿拉伯聚糖,wt%	<0.01	<0.01
	半乳聚糖,wt%	<0.01	<0.01
	葡聚糖,wt%	87.88	92.39
	木聚糖,wt%	2.63	0.51
	甘露聚糖,wt%	<0.01	<0.01
	$\alpha$ 纤维素,wt% (T203)	63.6	35.0
	$\beta$ 纤维素,wt% (T203)	35.2	63.5
	$\gamma$ 纤维素,wt% (T203)	1.2	1.4
	DCM提取物 (T204)	0.097	0.097
	灰分含量,wt% (T211)	1.54	0.196

[0157] 实施例7:羟甲基糠醛/葡萄糖/纤维二糖/离子液体的色谱法分离

[0158] 使葡萄糖、羟甲基糠醛、纤维二糖和1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物的混合物通过呈1-乙基-3-甲基咪唑鎓形式的树脂PCR-642。使用2.5cm直径的240mL体积,并在60°C下进行运行。用去离子水以8ml/min的速率洗脱柱。收集10mL的级分,总计600mL,并通过HPLC在Aminex HPX-87H柱上分析。产生的曲线参见于图9中。

[0159] 实施例8:葡萄糖至果糖的异构化

[0160] 用10%1-丁基-3-甲基咪唑鎓氢氧化物储备溶液将22%1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和3%葡萄糖水溶液滴定至所需的pH。称重3.0g的储备溶液装入配备有搅拌棒和气密

帽的五个玻璃容器中。加热反应,每次取一个容器并降温。用0.1M盐酸溶液(水溶液)将每个水性样品稀释十倍以中和碱,并将样品过滤以供注射至Aminex HPX-87H柱和/或Dionex CarboPac SA-10柱HPAE上,通过脉冲电流滴定法检测器(PAD)检测。结果总结于表6中。Aminex HPX-87H柱不解析果糖、甘露糖和木糖(糖中的C5杂质)。具有高非葡萄糖的糖选择性的样品在Dionex上运行以区分果糖、甘露糖和木糖。

[0161] 表8:葡萄糖至果糖的异构化

温度 (°C)	时间 (min)	初始 pH	初始 % wt/wt				最佳结果 %wt/wt			质量		葡萄糖 转化	果糖 产率	果糖 选择性	甘露糖 产率	甘露糖 选择性
			水	BMIMCl	葡萄糖	BMIMOH 10%	葡萄糖	果糖	甘露糖	平衡	转化					
45	240	11	71.8	21.2	3.02	3.98	2.52	0.45	-	99.40	15.70	15.09	96.19	-	-	-
50	60	11.17	63.3	18.6	2.53	15.55	1.84	0.60	-	98.82	25.50	24.31	95.38	-	-	-
55	240	11	72.7	21.5	3.06	2.78	1.62	0.79	0.02	101.03	25.80	24.05	93.33	2.75	10.67	-
55	240	10	74.3	22.1	2.97	0.07	2.88	0.11	-	100.30	3.50	3.53	100.82	-	-	-
55	240	10.5	73.7	21.9	2.95	1.49	2.76	0.20	-	99.75	7.10	6.88	96.52	-	-	-
60	40	10.95	68.7	20.2	2.75	8.40	1.81	0.70	0.11	95.89	34.14	25.47	74.62	4.00	11.73	-
80	15	11	72.0	21.1	2.88	3.99	1.83	0.89	-	97.10	34.60	31.74	91.64	-	-	-
55	180	10.94	41.7	48.0	6.89	3.46	5.35	1.23	0.03	95.98	22.32	17.89	80.14	-	-	-
55	180	11.5	56.1	25.8	3.71	14.42	1.84	1.44	0.04	92.95	50.49	38.81	76.86	-	-	-
55	180	12.00	44.7	20.5	2.96	31.79	1.18	1.31	0.08	94.81	60.10	44.17	73.49	-	-	-
45	180	11.50	53.3	30.4	3.99	12.32	2.29	1.10	0.14	93.51	39.20	29.14	74.24	3.61	9.21	-
45	180	11.90	46.9	26.8	3.51	22.76	1.75	1.15	0.17	91.85	47.60	34.44	72.38	4.99	10.49	-
45	180	11.90	46.6	28.4	4.06	20.88	2.36	1.32	0.19	98.43	42.00	32.48	77.34	4.64	11.05	-

[0163] 实施例9:果糖脱水为羟甲基糠醛

[0164] 使用强酸阳离子树脂作为催化剂进行包含果糖、葡萄糖、1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物和水溶液的脱水反应。反应条件和产物总结于表9中,数据表明了果糖至羟甲基糠醛的高特异性转化,而葡萄糖几乎无变化。测试的强酸阳离子树脂为Purolite CT275DR SAC树脂或Rohm&Haas Amberlyst-15。

[0165] 表9:果糖脱水为羟甲基糠醛

%水	温度	停留时间	溶液的催化 剂负载%	葡萄糖 转化, mol%	果糖转 化, mol%	HFM 产率, mol%	HMF 选择 性, %	摩尔糖 平衡, %
15%	T=85°C	60 min	9.2% SAC	8.88	99.16	28.69	78.35	92.07
15%	T=75°C	45 min	9.5% SAC	0.79	97.99	27.94	89.61	96.76
15%	T=70°C	45 min	10.5% SAC	0.87	92.04	27.84	95.70	98.75
30%	T=85°C	60 min	7.8% SAC	0.63	60.40	16.67	90.02	98.15
30%	T=85°C	120 min	10% SAC	6.61	100.00	12.98	37.82	78.65
30%	T=80°C	60 min	10% SAC	0.00	63.12	17.85	97.24	99.49
30%	T=80°C	90 min	10% SAC	0.46	87.49	25.02	91.49	97.67
30%	T=80°C	90 min	18% SAC	0.94	93.88	24.69	90.02	97.26
30%	T=80°C	90 min	10% SAC	0.00	65.42	19.59	100.82	100.16
30%	T=80°C	90 min	10% Amberlyst-15	0.00	74.48	11.94	59.35	91.82
30%	T=80°C	90 min	10% SAC	0.00	62.47	18.16	97.47	99.53
45%	T=85°C	60 min	5.9% SAC	0.44	12.07	4.34	99.73	99.99

[0167] 实施例10:羟甲基糠醛的回收和精制

[0168] 在烧杯中用去离子水洗涤约30mL的Purolite Hypersol-**Macronet**®MN200,535 ±85μm非功能性树脂30分钟。将15mL洗涤后的树脂填充在25mL柱中。用2倍床体积(BV)的水以0.8mL/min冲洗该树脂。根据表10组成进料溶液,并将进料溶液调节至pH 7。以0.8mL/min

将进料装载至柱上。使总计20BV通过该柱,并分级分离为1BV样品。过滤所述样品并通过配备有Aminex HPX-87H柱的HPLC进行分析。有机酸通过柱而不被该树脂吸附。在BV 3后,有机酸的浓度与在进料中的浓度一致。因为该有机酸被柱中留下的冲洗物稀释,所以前两个床体积中的有机酸浓度低于进料。流出物中未检测到羟甲基糠醛直至BV 17和进一步的更高BV,表明该树脂容量已经满载。

[0169] 表10:进料组成

	质量 (g)	%w/w	pKa
羟甲基糠醛	1.2065	0.302	12.8
水	398.5304	99.633	
乙酰丙酸	0.1285	0.032	4.8
甲酸	0.1346	0.034	3.8
总计	400		

[0171] 实施例11:羟甲基糠醛/葡萄糖/纤维二糖/离子液体/有机酸的色谱法分离

[0172] 使具有如表11中提供的组成的葡萄糖、羟甲基糠醛、纤维二糖和1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物的8ml混合物通过呈1-乙基-3-甲基咪唑鎓形式的树脂PUROLITE PCR 642H。使用2.5cm直径的250mL体积,在60℃下进行运行。用去离子水以8ml/min的速率洗脱该柱。收集10mL的级分,总计600mL,并通过HPLC在Aminex HPX-87H柱上分析。产生的曲线参见于图10中。

[0173] 表11:进料组成

质量平衡		
	进 (g)	出 (g)
离子液体	4.2	4.8
葡萄糖	0.61	0.61
纤维二糖	0.017	0.016
羟甲基糠醛	0.095	0.10
乙酸	0.057	0.052
乙酰丙酸	0.053	0.051
甲酸	0.036	0.039

[0175] 实施例12:葡萄糖和1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物的色谱法分离

[0176] 使葡萄糖和1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物的混合物通过呈1-乙基-3-甲基咪唑鎓形式的树脂PCR-642H。使用2.5cm直径的240mL体积,在60℃下进行运行。用去离子水以8ml/min的速率洗脱该柱。收集10mL的级分,总计600mL,并通过HPLC在Aminex HPX-87H柱上分析。产生的曲线参见于图11中。

[0177] 实施例13:葡萄糖的回收和精制

[0178] 将1-8%葡萄糖、15-40%1-乙基-3-甲基咪唑鎓、约1%乙酰丙酸和约1%甲酸的混合物进料至强酸阳离子树脂色谱法单元。产生具有0.5-5%的低1-乙基-3-甲基咪唑鎓浓度的溶液,并随后与第二强酸阳离子树脂色谱法单元接触,以捕获残余的1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子。将产生的混合物的pH中和至6-7,并使用胺萃取有机相去除剩余的乙酰丙酸和甲酸。使用活性炭去除剩余的有机杂质。在蒸发单元中蒸发该混合物,以产生40%的溶解的固体和90%葡萄糖水溶液。

[0179] 实施例14:离子液体再循环用于纤维素增溶

[0180] 将2-乙基-1-己醇添加至1-丁基-3-甲基咪唑鎓、水和糖的流。将该流进料至蒸馏单元,使用真空泵将压力调节为125托,在蒸馏单元中进行共沸蒸馏以去除1-丁基-3-甲基咪唑鎓。2-乙基-1-己醇的沸点为185°C,而水和2-乙基-1-己醇的共沸沸点为99.1°C。2-乙基-1-己醇在共沸物中的组成为20% (重量/重量),而水为剩余的80%。将1-丁基-3-甲基咪唑鎓再循环至纤维素剩余物浆预处理。表14中提供了再循环的1-丁基-3-甲基咪唑鎓组合物。

[0181] 表1:再循环的1-丁基-3-甲基咪唑鎓组合物

[0182]

	% (重量/重量)
BMIM	96.5
纤维二糖	0.9
果糖	0.05
羟甲基糠醛	0.05
水	1.5
2-乙基-1-己醇	1

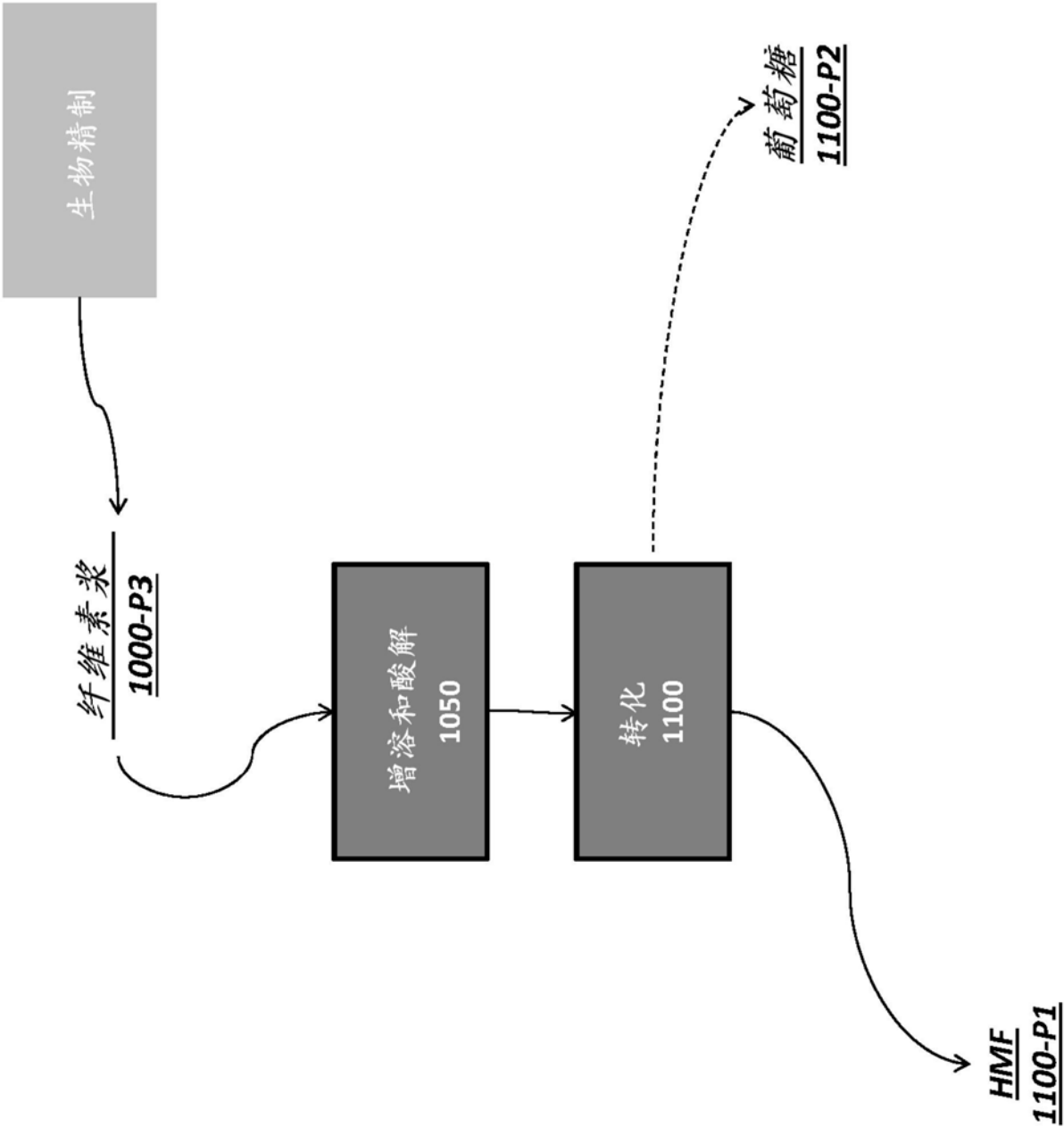


图1

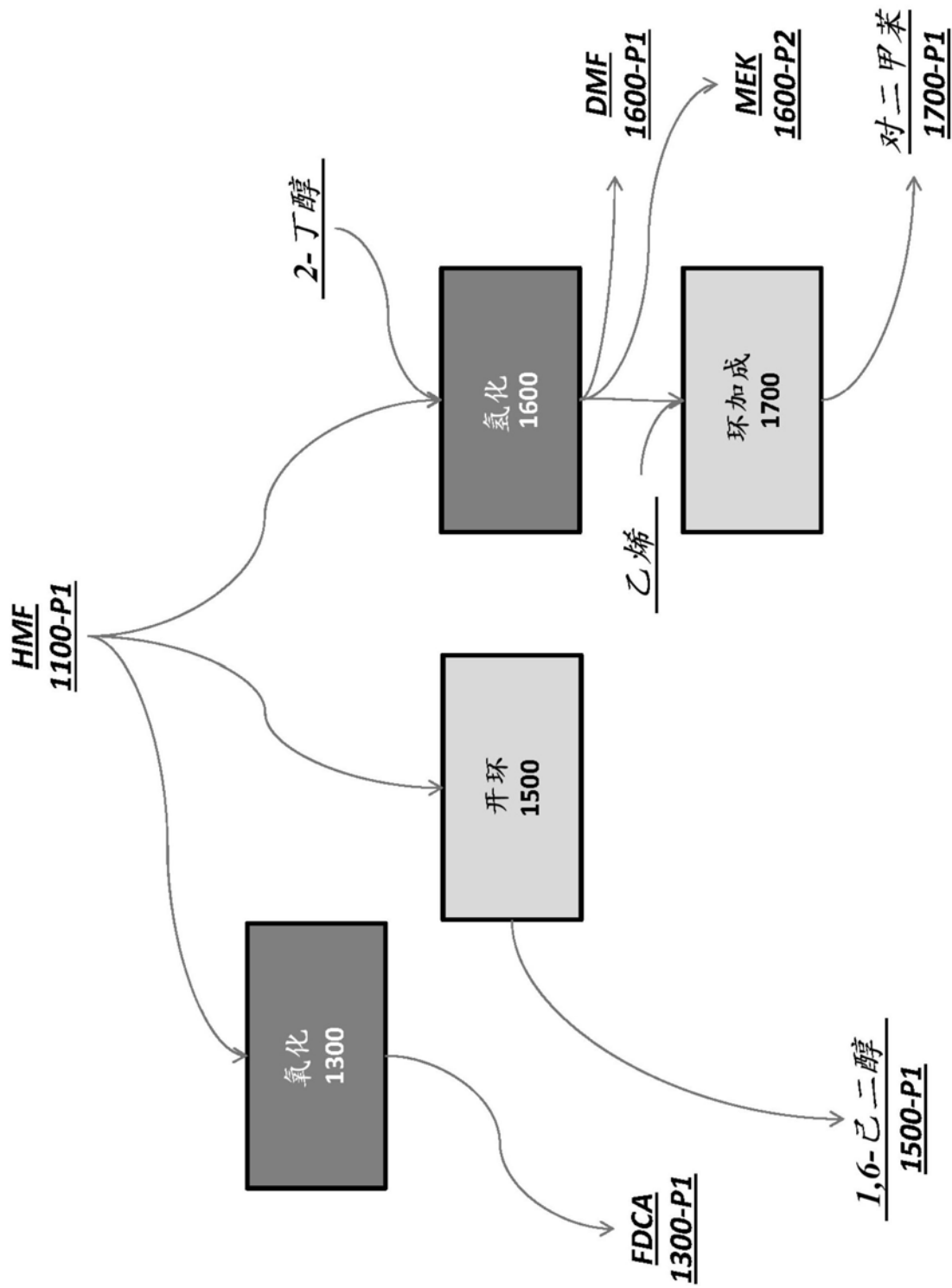


图2

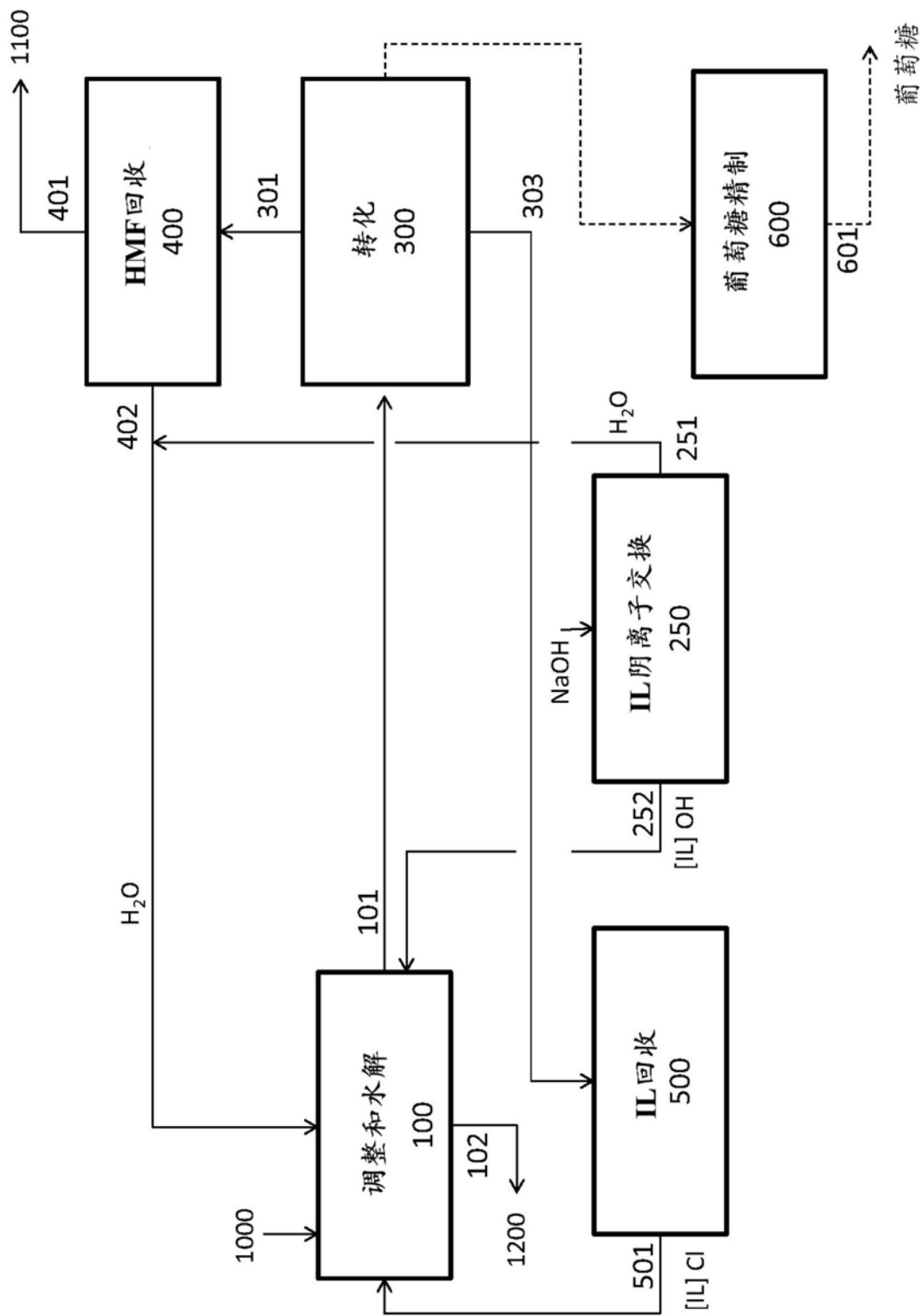


图3



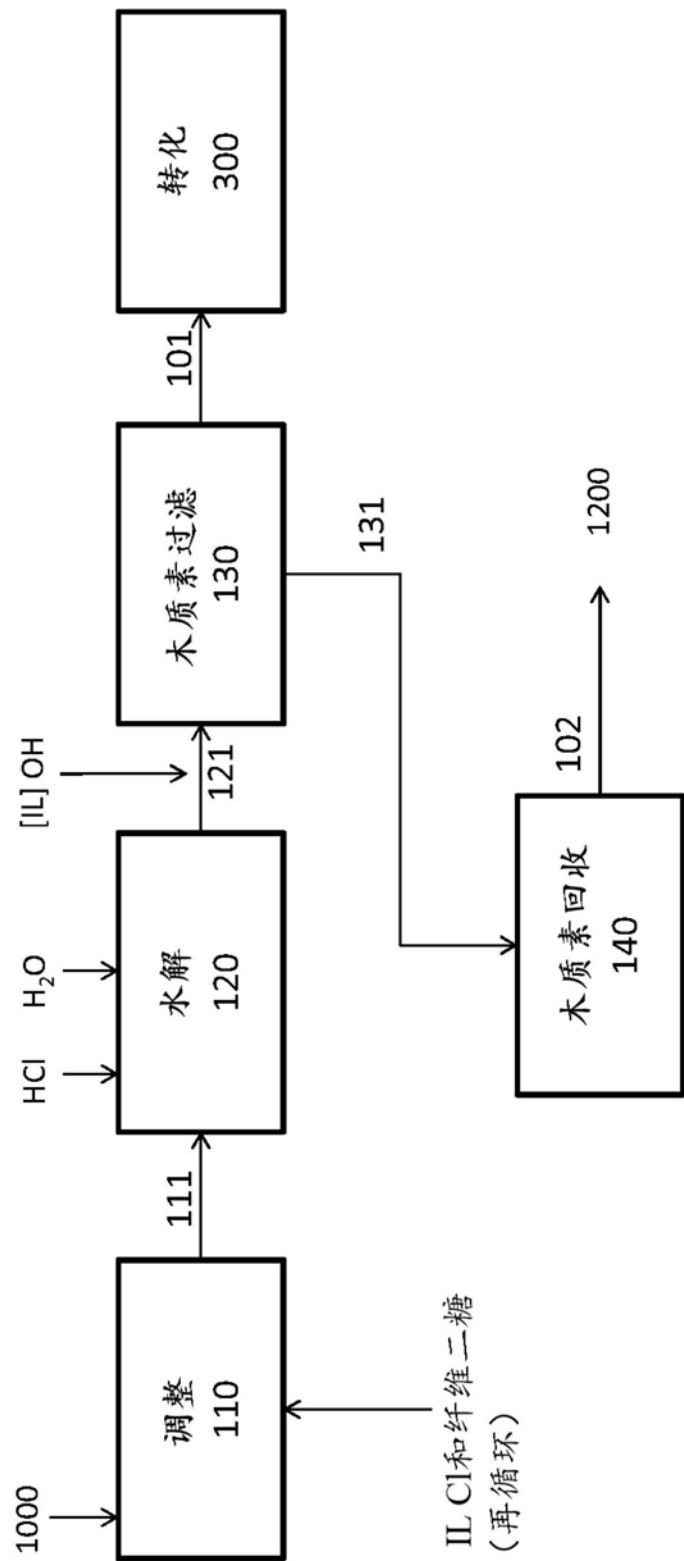


图4

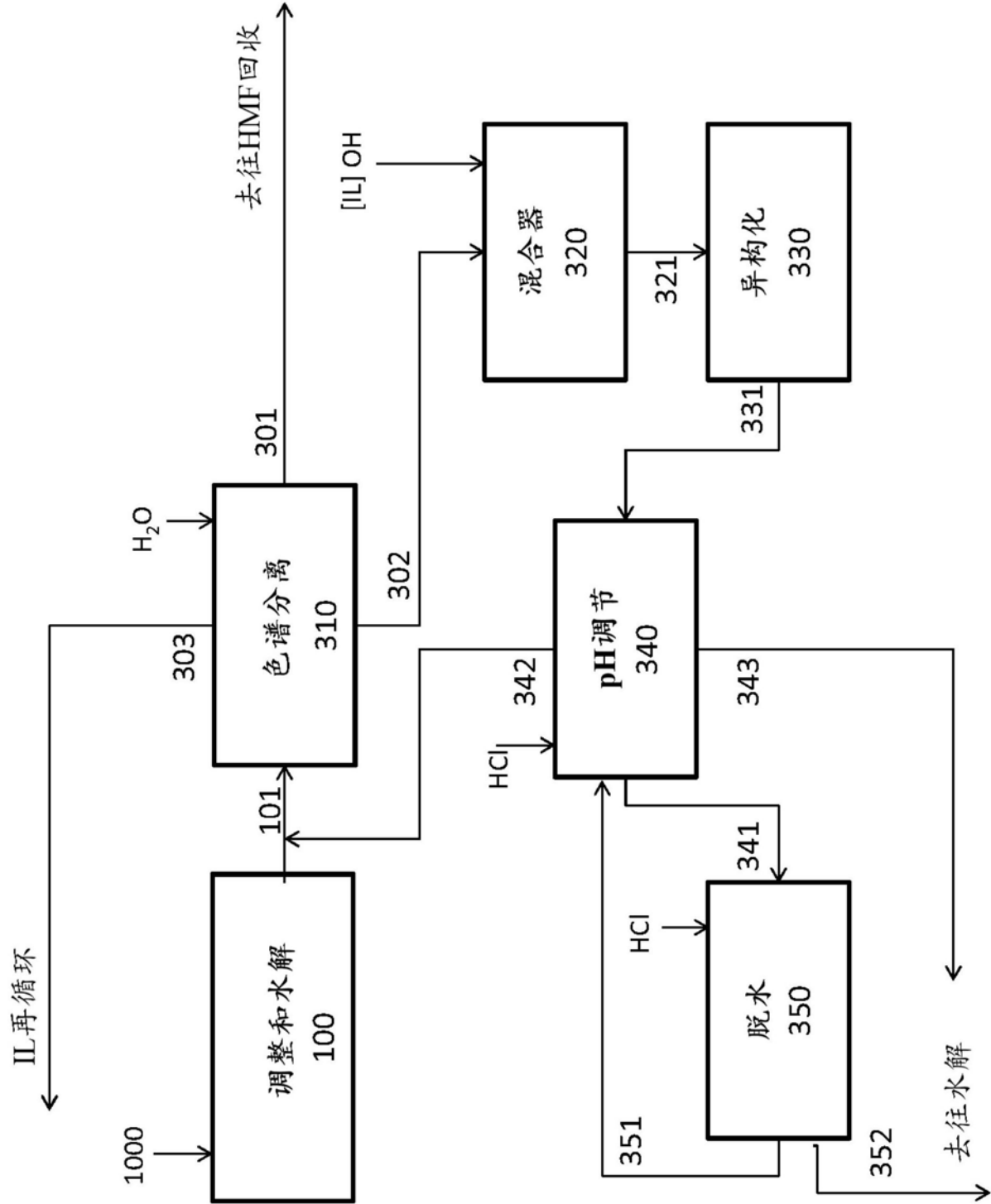


图5

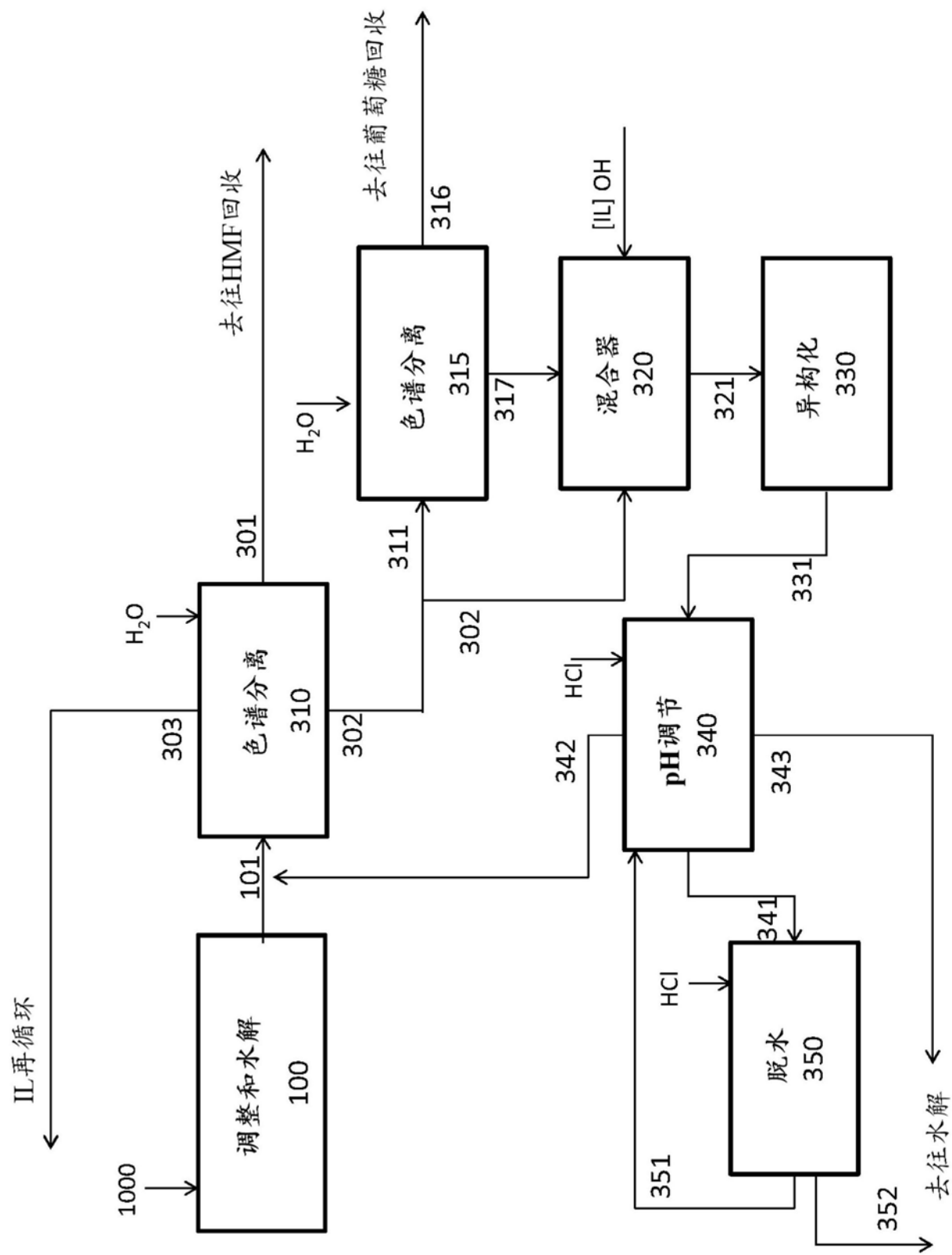


图6

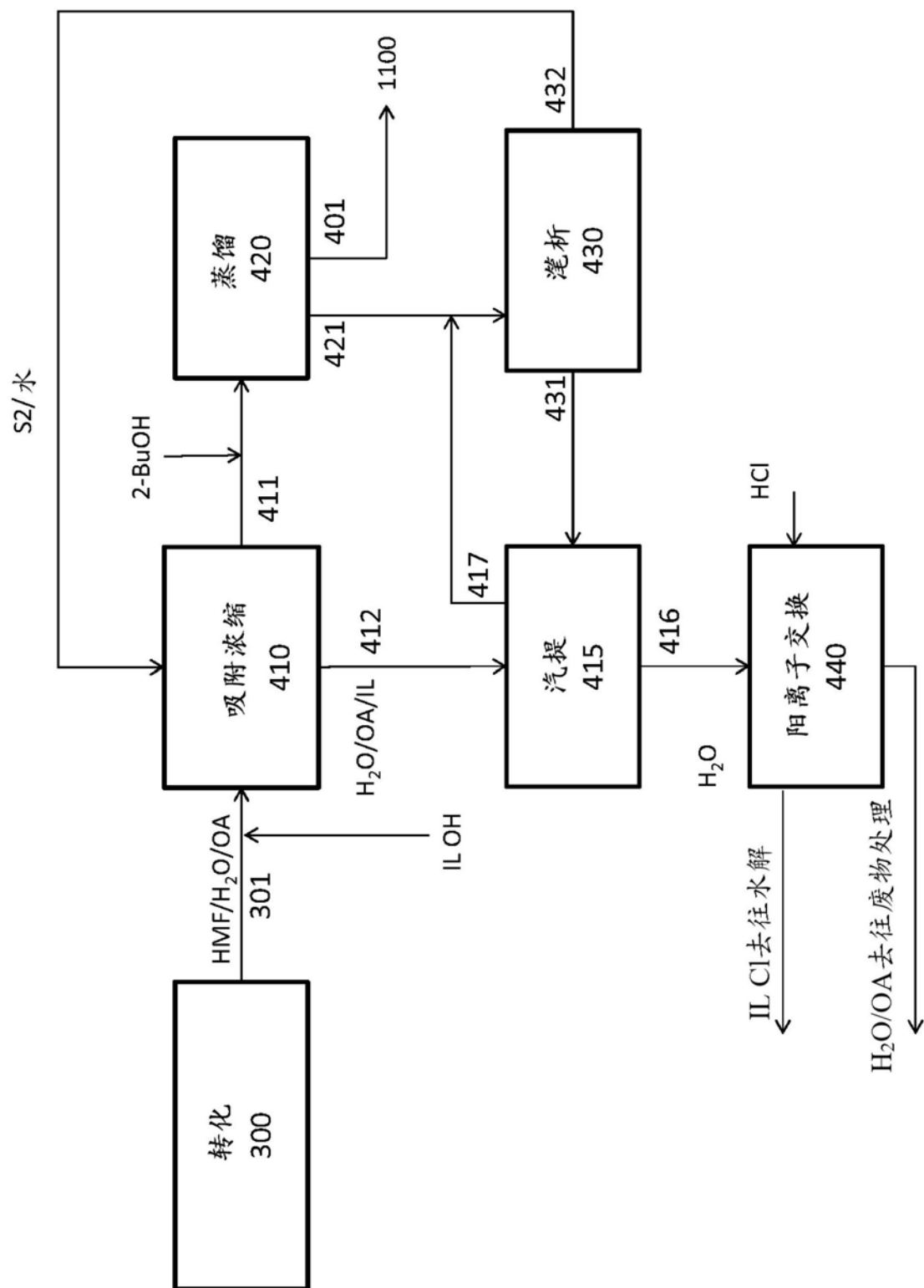


图7

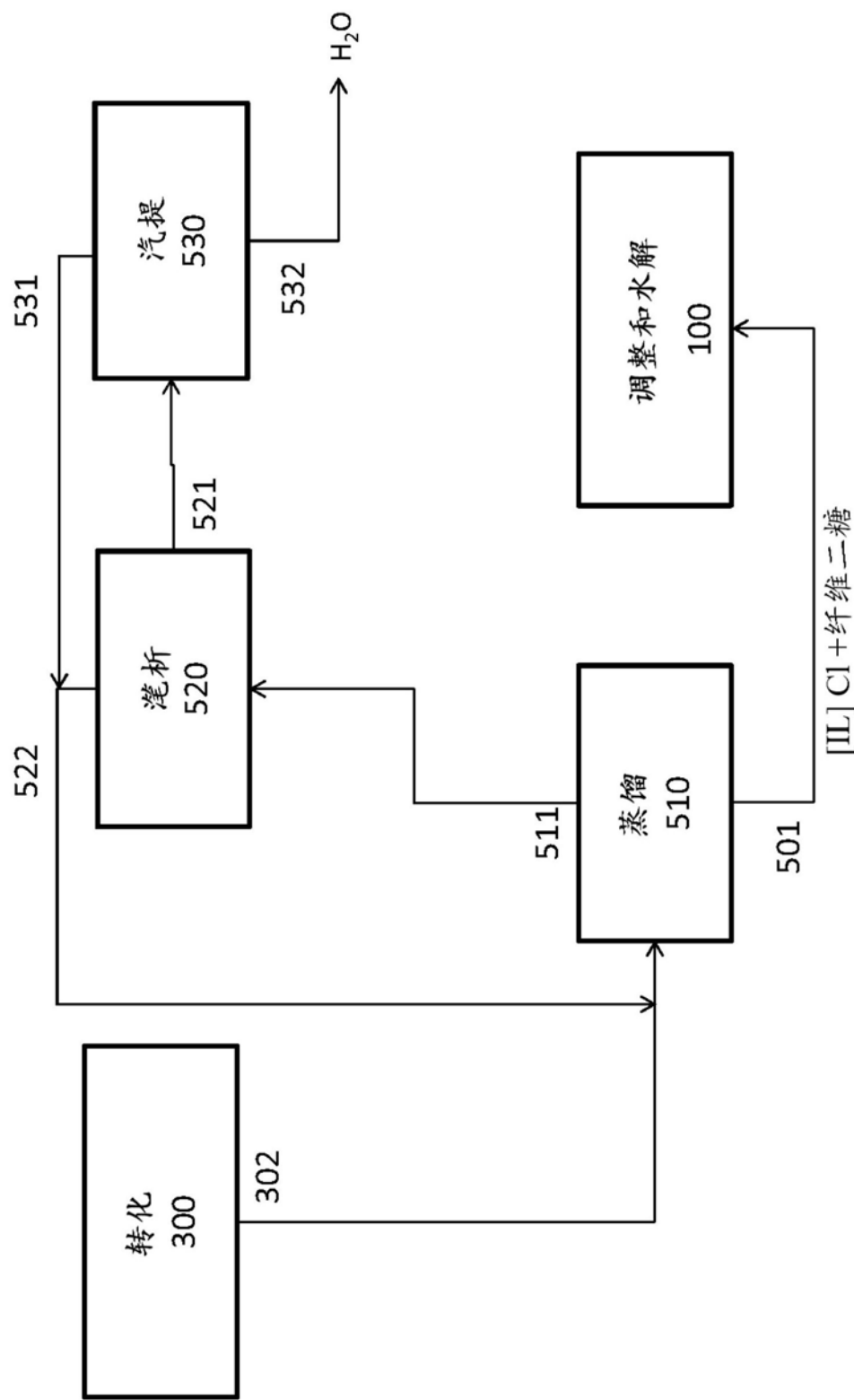


图8

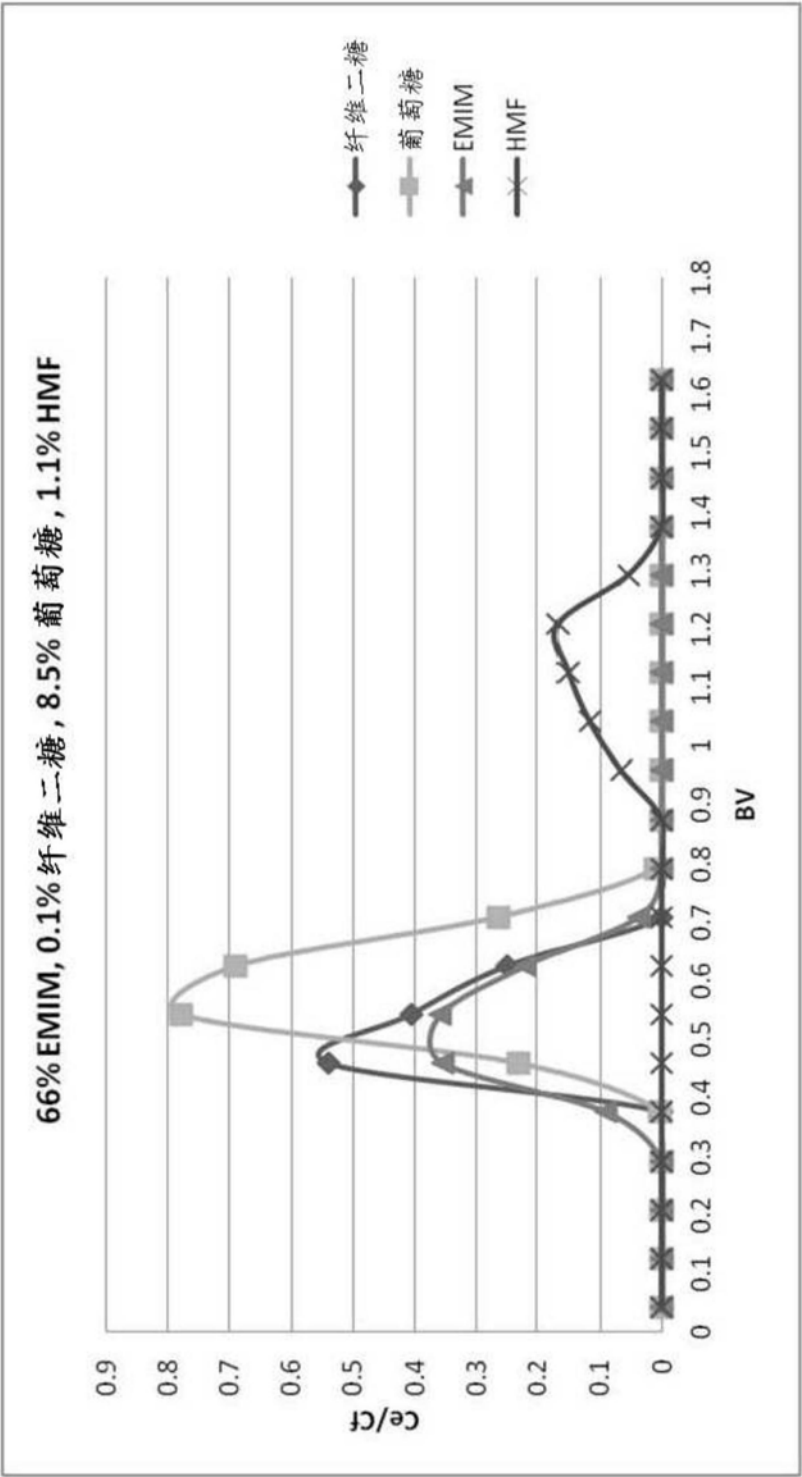


图9

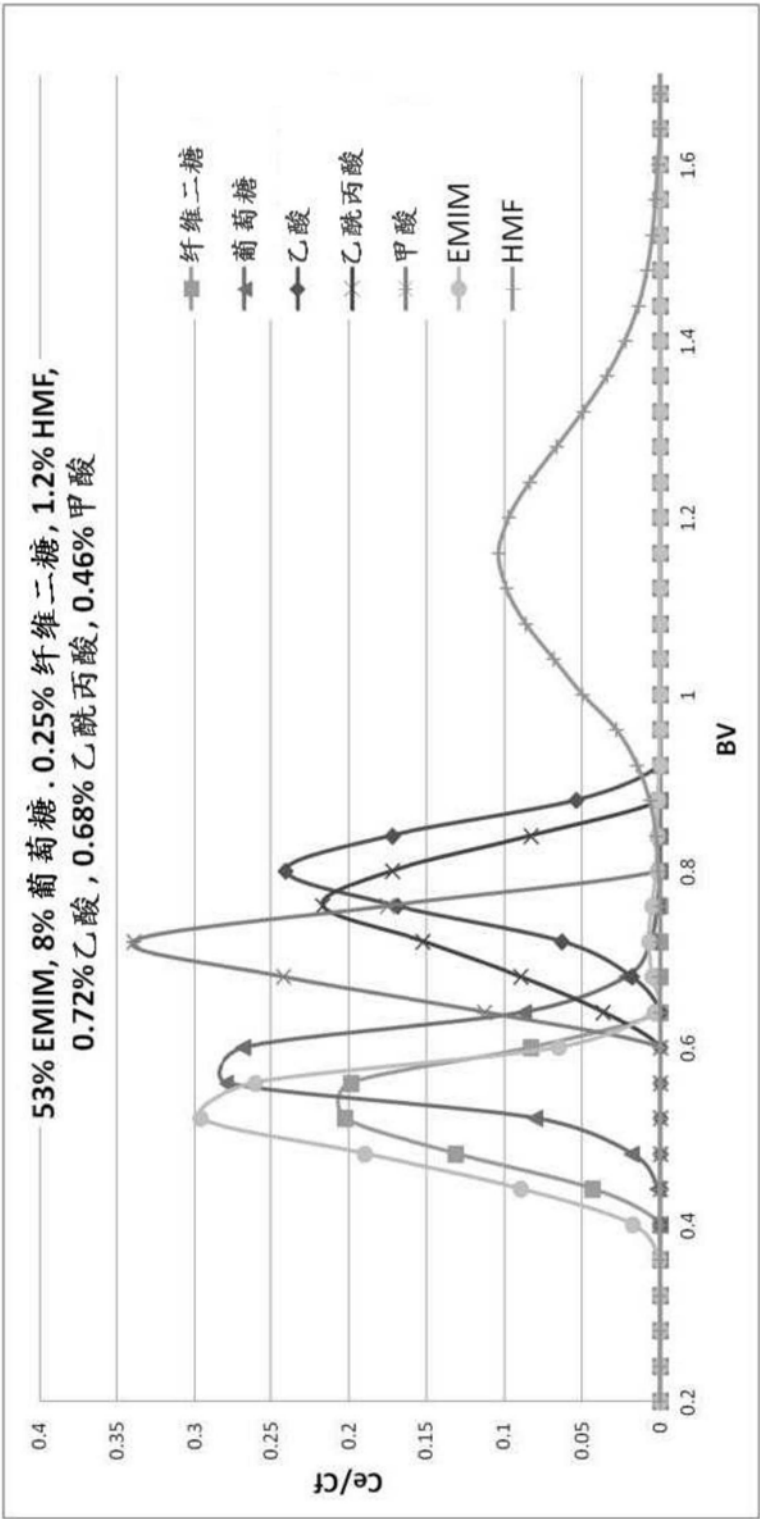


图10

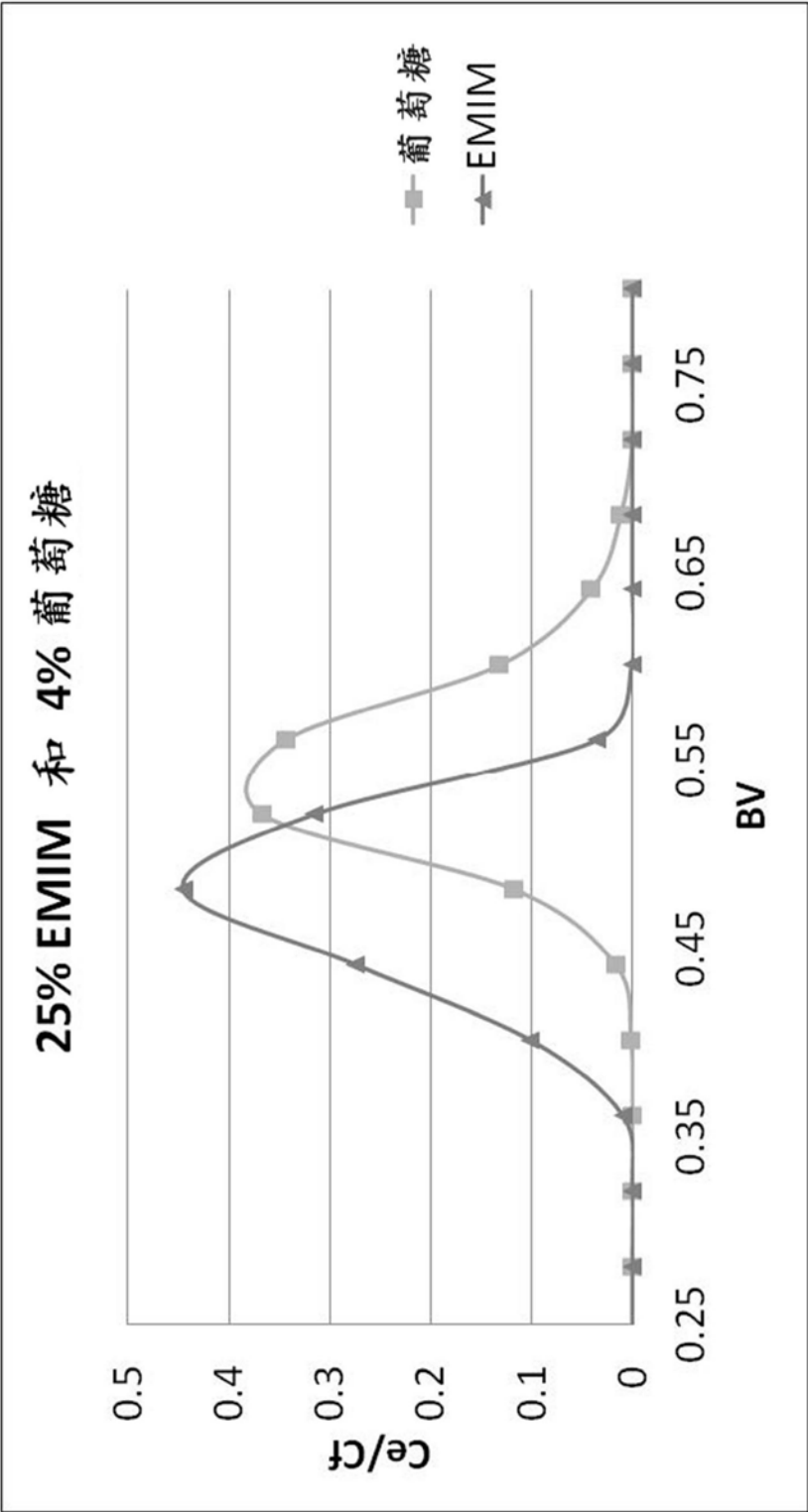


图11



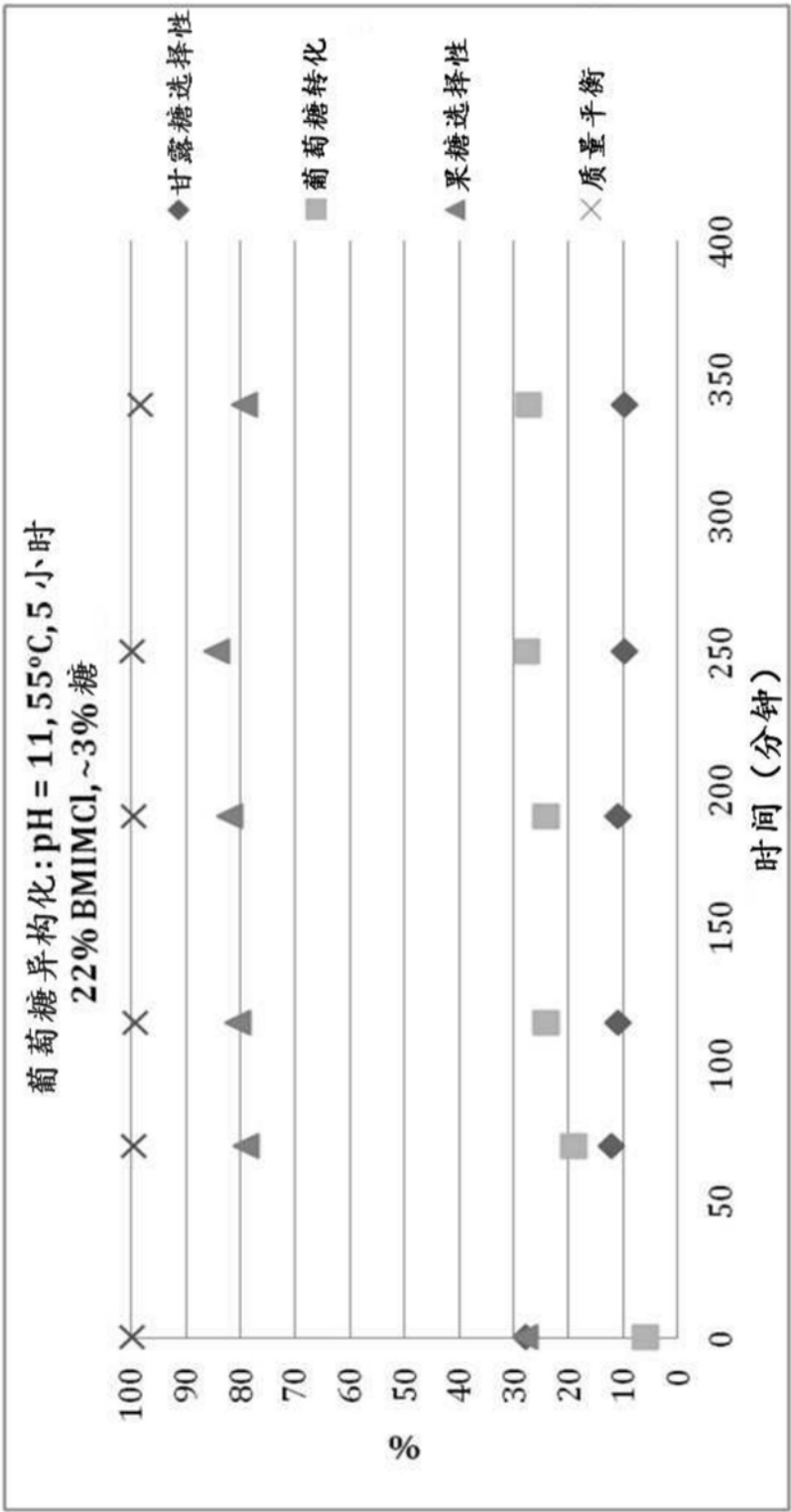


图12