

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年10月1日 (01.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/192432 A1

(51) 国际专利分类号:

C08H 7/00 (2012.01) *D21C 3/20* (2006.01)

C08B 37/00 (2006.01) *D21B 1/30* (2006.01)

D21C 5/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/078914

(22) 国际申请日: 2020年3月12日 (12.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910237442.0 2019年3月27日 (27.03.2019) CN

(71) 申请人: 广州楹鼎生物科技有限公司(GUANGZHOU YINNOVATOR BIOTECH CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区林和西路3-15号22层02房, Guangdong 510620 (CN)。

(72) 发明人: 张睿哲(ZHANG, Ruizhe); 中国广东省广州市天河区林和西路3-15号22层02房, Guangdong 510620 (CN)。 刘运思(LIU, Yunsì); 中国广东省广州市天河区林和西路3-15号22层02房, Guangdong 510620 (CN)。 闵渝(MIN, Yu); 中国广东省广州市天河区林和西路3-15号22层02房, Guangdong 510620 (CN)。 陈文健(CHEN,

Wenjian); 中国广东省广州市天河区林和西路3-15号22层02房, Guangdong 510620 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司(BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY DECOMPOSING LIGNOCELLULOSIC RAW MATERIAL

(54) 发明名称: 一种催化分解木质纤维原料的方法

(57) Abstract: Disclosed herein is a method for catalytically decomposing a lignocellulosic raw material, comprising: using an organic solvent to pre-treat the lignocellulosic raw material, adding a solid acid catalyst to perform boiling after the pre-treatment, and performing solid-liquid separation after the boiling; washing and sieving the separated solid phase mixture to obtain cellulose and a solid acid catalyst; and concentrating the separated boiling liquid, and recovering the organic solvent, so as to obtain a mixture of saccharides and lignin. The present application uses an organic solvent as a solution to separate a lignocellulosic raw material, and uses a solid acid catalyst in combination to perform a catalytic reaction. By controlling process conditions, three products, i.e. a saccharide liquid, lignin, and cellulose are obtained, the efficient extraction of valuable components in the lignocellulosic raw material is realized, and the recovery rate of the valuable components can be 92 wt% or more. At the same time, the requirement of corrosion resistance of a separation device is reduced, and the solid acid catalyst and the organic solvent can be reused, thereby reducing production costs and environmental pollution, having good application prospects.

(57) 摘要: 本文公开了一种催化分解木质纤维原料的方法, 利用有机溶剂对木质纤维原料进行预处理, 预处理结束后加入固体酸催化剂进行蒸煮, 蒸煮完成后固液分离; 将分离得到的固相混合物洗涤后进行筛分, 得到纤维素和固体酸催化剂; 将分离得到的蒸煮液进行浓缩, 回收有机溶剂后得到糖和木质素的混合物。本申请使用有机溶剂作为分离木质纤维原料的溶液, 结合固体酸催化剂进行催化反应, 通过对工艺条件的控制, 得到糖液、木质素以及纤维素三种产物, 实现了对木质纤维原料中有价组分的高效提取, 有价组分的回收率可达92wt%以上。同时降低了分离设备耐腐蚀性要求, 且固体酸催化剂和有机溶剂可以重复使用, 降低了生产成本以及对环境的污染, 具有良好的应用前景。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种催化分解木质纤维原料的方法

技术领域

本申请涉及生物原料分解回收领域，例如涉及一种催化分解木质纤维原料的方法。

背景技术

木质纤维原料中主要含有纤维素、半纤维素、木质素，传统木质纤维原料的分离中，产物单一，产物通常为纤维素，木质纤维原料的其他组分往往被当成副产物，且由于副产物难以回收导致经济效益不高。

传统工业上木质纤维原料的分离中，大都使用无机酸，如盐酸、硫酸等作为催化剂，因此分离液中往往含有液体强酸。由于分离液中含有液体强酸，容易腐蚀蒸煮设备，提高了蒸煮设备防腐蚀性要求，进而增加了木质纤维原料的分离成本。

固体酸催化剂是一种易处理和保存、对设备无腐蚀、性质稳定、可再生与重复使用、对环境友好的新型催化剂。CN103657653A 中公开了一种固体酸催化剂催化纤维素水解的方法，用固体酸代替传统的无机液体强酸，催化纤维素水解。CN102504028A 公开了固体酸催化剂制备纤维素有机酸酯的方法，以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸、生物质炭基固体酸、磷铝分子筛固体酸三种固体酸为催化剂、有机酸为溶剂、有机酸酐为酯化剂，制备纤维素有机酸酯。CN104017916A 公开了一种利用生物质残渣基磁性纳米固体酸催化剂催化水解纤维素的方法，将纤维素、蒸馏水和生物质残渣基磁性纳米固体酸催化剂混合加热，分离获得纤维素水解液。上述方法主要利用固体酸催化剂分解纤维素，虽然取得了较好的效果，但其应用性不广。

传统方法利用水对木质纤维原料进行蒸煮，得到的产物一般为纤维素，存在产品结构单一、副产物处理难、环境污染大等的弊端。为了实现木质纤维原料中有价物质的高效利用，提高经济效益，同时减少对环境的危害，有必要对现有的木质纤维原料分解方法进行进一步改进。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请的目的在于提供一种催化分解木质纤维原料的方法，得到糖液、木质素以及纤维素三种产物，同时实现对木质纤维原料中有价组分的高效提取，有价组分的回收率可达 92wt% 以上。

为达到上述目的，本申请采用以下技术方案：

本申请提供了一种催化分解木质纤维原料的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 利用有机溶剂对木质纤维原料进行预处理，预处理结束后加入固体酸催化剂进行蒸煮，蒸煮完成后固液分离；

(2) 将步骤 (1) 分离得到的固相混合物进行筛分，得到纤维素和固体酸催化剂；将步骤 (1) 分离得到的蒸煮液进行浓缩，回收有机溶剂后得到糖和木质素的混合物。

根据本申请，步骤 (1) 所述有机溶剂为有机酸、有机醇或酯类中的至少一种，示例性地，所述有机溶剂可以为乙醇、丙醇、丁醇、甲酸、乙酸、丙酸、乙酸乙酯或乙酸丁酯中的至少一种，但非仅限于此。

根据本申请，步骤 (1) 所述有机溶剂和木质纤维原料的质量比为(3-30):1，例如可以是 3:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1 或 30:1 等。

根据本申请，步骤（1）所述木质纤维原料为木本类生物质和/或禾本类生物质，可选为木本类生物质。

示例性地，所述木本类生物质可以为硬木、软木或灌木中的至少一种，所述禾本类生物质可以为甘蔗渣、竹、稻草、麦秸、玉米秆或芦苇中的至少一种，但非仅限于此，其他木本类生物质和/或禾本类生物质的植物原料同样适用于本申请。

根据本申请，步骤（1）所述预处理的温度为 25-200℃，例如可以是 25℃、50℃、75℃、100℃、125℃、150℃、175℃或 200℃等。

根据本申请，步骤（1）所述预处理的时间为 0.5-5h，例如可以是 0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h 或 5h 等。

根据本申请，步骤（1）所述固体酸催化剂为固载型催化剂、沸石分子筛、氧化物、硫化物、超强酸或离子交换树脂中的至少一种。

示例性地，所述固载型催化剂可以为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型、 $\text{BF}_3/\text{M}_x\text{O}_y$ 型或 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{M}_x\text{O}_y$ 型中的至少一种，所述 M_xO_y 为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或 SiO_2 中的至少一种；但非仅限于此，其他合适的固载型催化剂同样适用于本申请。

类似地，所述沸石分子筛可以为 ZSM-5 沸石分子筛、X 型沸石分子筛或 Y 型沸石分子筛中的至少一种；所述氧化物可以为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 中的至少一种；所述硫化物可以为 CdS 和/或 ZnS；所述超强酸可以为 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、 WO_3/ZrO_2 、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 或 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 中的至少一种；所述离子交换树脂可以为 Amberlyst-15、Nafion-NR50 或 $\text{TiCl}_4/\text{A}-15$ 中的至少一种。上述只是对不同类型的固体酸催化剂的列举，并非仅限于此。

根据本申请，所述固体酸催化剂的形态为颗粒状或球状。

根据本申请，步骤（1）所述固体酸催化剂的添加量为木质纤维原料的 0.1wt%-5wt%，例如可以是 0.1wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%或 5wt%等。

根据本申请，步骤(1)所述蒸煮的温度为 90-200℃，例如可以是 90℃、100℃、125℃、150℃、175℃、200℃等。

根据本申请，步骤（1）所述蒸煮的时间为 0.5-10h，例如可以是 0.5h、1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h 或 10h 等。

本申请在步骤（2）中在进行所述筛分之前，对固相混合物进行洗涤，所述洗涤的操作为：使用有机溶剂与水对固相混合物交替洗涤 2-10 次，然后进行筛分；或，先用 100-200℃蒸汽处理固相混合物 10min-2h，去除纤维中含有的溶剂，接着水洗 2-10 次，之后再筛分。

本申请所述筛分过程中选用孔径在 0.1-10mm 范围内的不同组合的筛网进行，筛分后所述固体酸催化剂截留在孔径为 3-8mm 的筛网上。

本申请在步骤（2）中可选对蒸煮液进行蒸发浓缩。可选地，步骤（2）所述蒸发浓缩的温度为 70-150℃，在负压下进行，浓缩的倍数为 3-15 倍。浓缩过程中回收有机溶剂，得到的浓缩液中含有糖和木质素。

根据本申请，步骤（2）回收后的固体酸催化剂重复使用 2-100 次后可进行再生。

当步骤（1）所述固体酸催化剂为固载型催化剂时，所述再生的操作为：将固载型催化剂与相应的酸液或盐溶液混合，在 25-150℃的条件下处理 1-24h，控制催化剂与酸液或盐溶液的质量比低于 1:20，处理结束后清洗干净，在 50-150℃条件下干燥，再经 300-700℃处理 2-10h 后回用。

上述酸液或盐溶液与固载型催化剂种类对应，如当对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸催化剂进行再生时，此时溶液可为硫酸或硫酸盐。类似地，对 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸催化剂再生时对应酸液可为磷酸，对 $\text{BF}_3/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体酸催化剂再生时对应酸液可为氟硼酸。

当步骤（1）所述固体酸催化剂为除固载型催化剂之外的其他催化剂时（沸石分子筛、氧化物、硫化物、超强酸或离子交换树脂），所述再生的操作为：将回收的固体酸催化剂清洗干净，在 $50\text{-}150^\circ\text{C}$ 条件下干燥，再经 $300\text{-}700^\circ\text{C}$ 处理 $2\text{-}10\text{h}$ 后回用。

本申请可选择对步骤（2）得到的糖和木质素的混合物进行进一步分离，具体操作为：将混合物溶解在水中，固液分离后得到糖液（液相）和木质素（固相）。

作为可选的技术方案，本申请所述催化分解木质纤维原料的方法包括以下步骤：

（1）按照(3-30):1 的质量比将有机溶剂与木质纤维原料混合，然后在 $25\text{-}200^\circ\text{C}$ 的条件下预处理 $0.5\text{-}5\text{h}$ ；预处理结束后，向将所得混合物中添加固体酸催化剂，添加量为木质纤维原料的 $0.1\text{wt}\%\text{-}5\text{wt}\%$ ，在 $90\text{-}200^\circ\text{C}$ 下蒸煮 $0.5\text{-}10\text{h}$ ，蒸煮结束后固液分离；所述有机溶剂为有机酸、有机醇或酯类中的至少一种；所述木质纤维原料为木本类生物质和/或禾本类生物质；所述固体酸催化剂为固载型催化剂、沸石分子筛、氧化物、硫化物、超强酸或离子交换树脂中的至少一种；

（2）使用有机溶剂与水对步骤（1）分离得到的固相混合物交替洗涤 $2\text{-}10$ 次，或，先用 $100\text{-}200^\circ\text{C}$ 蒸汽处理固相混合物 $10\text{min}\text{-}2\text{h}$ ，去除纤维中含有的溶剂，接着水洗 $2\text{-}10$ 次；将洗涤干净的混合物进行筛分，选择多种孔径的筛网组合进

行筛分，使固体酸催化剂截留在孔径为 3-8mm 的筛网上，实现纤维素和固体酸催化剂的分离；将分离后的固体酸催化剂使用蒸馏水洗涤干净，在 50-150℃ 的条件下干燥回收，重复使用；

(3) 将步骤 (1) 分离得到的蒸煮液进行蒸发浓缩，浓缩温度为 70-150℃，在负压下进行，浓缩倍数为 3-15 倍，浓缩过程中回收有机溶剂，结束后得到的浓缩液中含有糖和木质素；将浓缩液溶解在水中，固液分离后得到糖液和木质素。

本申请中，有价物质的提取率=(糖的重量+木质素的重量+纤维素的重量)/木质纤维原料的重量×100%。

与现有技术相比，本申请至少具有以下有益效果：

(1) 本申请使用有机溶剂作为分离木质纤维原料的溶液，结合固体酸催化剂进行催化反应，二者发挥协同作用，通过进一步对工艺条件的控制，可有效破坏纤维素与木质素和半纤维素之间的物理、化学结合，得到糖、木质素以及纤维素三种产物，同时提高了有价物质的提取率，其提取率>92wt%。

(2) 本申请利用固体酸催化剂代替传统无机强酸（如盐酸、硫酸）作为催化剂，降低了分离设备耐腐蚀性要求，从而降低了分离成本，且固体酸催化剂使用后可以回收利用，稳定性好，高效且环保。

(3) 本申请使用有机溶剂作为木质纤维原料分离的溶液，分离结束后，可通过浓缩回收有机溶剂，降低了生产成本，并降低了对环境的污染，是一种绿色环保的蒸煮方式。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

为便于理解本申请，本申请列举实施例如下。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

本申请具体实施方式中使用的木质纤维原料可以选用硬木、软木或灌木中等木本类生物质，以及甘蔗渣、竹、稻草、麦秸、玉米秆或芦苇等禾本类生物质。

在本申请中，按《GB/T 10337-2008 造纸原料和纸浆中酸溶木素的测定》、《GB/T 2677.8-1994 造纸原料酸不溶木素含量的测定》、《GB/T 2677.9-1994 造纸原料多戊糖含量的测定》、《GB/T 12033-2008 造纸原料和纸浆中糖类组分的气相色谱的测定》、硝酸-乙醇法等方法测定原料中木素、糖分、纤维素组分含量，进而得到原料中纤维素、木质素以及糖分的理论重量。提取出来的纤维素、木质素以及糖分的重量，则由处理后获得的产物重量计算，其中木质素产物可直接称重，糖分则通过分析获得的糖液中糖含量进行计算，纤维素产物则按原料测定的方法对处理后的纤维原料进行测定计算其纤维素含量。

以下为本申请典型但非限制性的具体实施例：

实施例 1

(1) 按照 20:1 的质量比将乙酸与木质纤维原料混合，然后在 120℃ 的条件下预处理 0.5h；预处理结束后，向将所得混合物中添加 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂，添加量为木质纤维原料的 1wt%，在 130℃ 下蒸煮 2h，蒸煮结束后过滤；

(2) 使用乙酸与水对步骤 (1) 分离得到的固相混合物交替洗涤 6 次，将洗涤干净的混合物进行筛分，选择多种孔径的筛网组合进行筛分，使固体酸催化剂截留在孔径为 3mm 的筛网上，实现了纤维素和固体酸催化剂的分离；将分离后的固体酸催化剂使用蒸馏水洗涤干净，在 100℃ 的条件下干燥回收，重复使

用；

(3) 将步骤(1)分离得到的蒸煮液进行蒸发浓缩，浓缩温度为 90℃，在负压下进行，浓缩倍数为 8 倍，浓缩过程中回收有机溶剂，结束后得到的浓缩液中含有糖和木质素；将浓缩液溶解在水中，固液分离后得到糖液和木质素。

经过检测，本实施例中有价物质（糖液、木质素和纤维素）的提取率为 92.8wt%。

实施例 2

(1) 按照 25:1 的质量比将乙醇与木质纤维原料混合，然后在 105℃的条件下预处理 3h；预处理结束后，向所得混合物中添加固体酸催化剂 B_2O_3/ZrO_2 ，添加量为木质纤维原料的 0.2wt%，然后在 110℃下蒸煮 5h，蒸煮结束后过滤；

(2) 使用 120℃蒸汽对步骤(1)分离得到的固相混合物处理 20min，接着用水洗涤 8 次，将洗涤干净的混合物进行筛分，选择多种孔径的筛网组合进行筛分，使固体酸催化剂截留在孔径为 5mm 的筛网上，实现了纤维素和固体酸催化剂的分离；将分离后的固体酸催化剂使用蒸馏水洗涤干净，在 80℃的条件下干燥回收，重复使用；

(3) 将步骤(1)分离得到的蒸煮液进行蒸发浓缩，浓缩温度为 100℃，在负压下进行，浓缩倍数为 10 倍，浓缩过程中回收乙醇，结束后得到的浓缩液中含有糖和木质素；将浓缩液溶解在水中，固液分离后得到糖液和木质素。

经过检测，本实施例中有价物质（糖液、木质素和纤维素）的提取率为 93.6wt%。

实施例 3

(1) 按照 30:1 的质量比将乙酸乙酯与木质纤维原料混合，然后在 120℃的

条件下预处理 2.5h；预处理结束后，向将所得混合物中添加 ZSM-5 沸石固体酸催化剂，添加量为木质纤维原料的 4wt%，在 140℃ 下蒸煮 3h，蒸煮结束后过滤；

(2) 使用乙酸乙酯与水对步骤(1)分离得到的固相混合物交替洗涤 10 次，将洗涤干净的混合物进行筛分，选择多种孔径的筛网组合进行筛分，使固体酸催化剂截留在孔径为 8mm 的筛网上，实现了纤维素和固体酸催化剂的分离；将分离后的固体酸催化剂使用蒸馏水洗涤干净，在 120℃ 的条件下干燥回收，重复使用；

(3) 将步骤(1)分离得到的蒸煮液进行蒸发浓缩，浓缩温度为 120℃，在负压下进行，浓缩倍数为 10 倍，浓缩过程中回收有机溶剂，结束后得到的浓缩液中含有糖和木质素；将浓缩液溶解在水中，固液分离后得到糖液和木质素。

经过检测，本实施例中有效物质（糖液、木质素和纤维素）的提取率为 93.1wt%。

实施例 4

(1) 按照 3:1 的质量比将丙酸与木质纤维原料混合，然后在 90℃ 的条件下预处理 4h；预处理结束后，向将所得混合物中添加 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 固体酸催化剂，添加量为木质纤维原料的 3wt%，在 200℃ 下蒸煮 0.5h，蒸煮结束后过滤；

(2) 使用 180℃ 蒸汽对步骤(1)分离得到的固相混合物处理 15min，接着用水洗涤 5 次，将洗涤干净的混合物进行筛分，选择多种孔径的筛网组合进行筛分，使固体酸催化剂截留在孔径为 7mm 的筛网上，实现了纤维素和固体酸催化剂的分离；将分离后的固体酸催化剂使用蒸馏水洗涤干净，在 150℃ 的条件下干燥回收，重复使用；

(3) 将步骤(1)分离得到的蒸煮液进行蒸发浓缩，浓缩温度为 120℃，在

负压下进行，浓缩倍数为 6 倍，浓缩过程中回收有机溶剂，结束后得到的浓缩液中含有糖和木质素；将浓缩液溶解在水中，固液分离后得到糖液和木质素。

经过检测，本实施例中有价物质（糖液、木质素和纤维素）的提取率为 92.2wt%。

实施例 5

(1) 按照 10:1 的质量比将甲酸、乙酸的混合液（二者体积比 1:1）与木质纤维原料混合，然后在 100℃的条件下预处理 3.5h；预处理结束后，向将所得混合物中添加 Amberlyst-15 固体酸催化剂，添加量为木质纤维原料的 0.3wt%，在 100℃下蒸煮 6.5h，蒸煮结束后过滤；

(2) 使用乙酸与水对步骤（1）分离得到的固相混合物交替洗涤 3 次，将洗涤干净的混合物进行筛分，选择多种孔径的筛网组合进行筛分，使固体酸催化剂截留在孔径为 5mm 的筛网上，实现了纤维素和固体酸催化剂的分离；将分离后的固体酸催化剂使用蒸馏水洗涤干净，在 80℃的条件下干燥回收，重复使用；

(3) 将步骤（1）分离得到的蒸煮液进行蒸发浓缩，浓缩温度为 150℃，在负压下进行，浓缩倍数为 3 倍，浓缩过程中回收有机溶剂，结束后得到的浓缩液中含有糖和木质素；将浓缩液溶解在水中，固液分离后得到糖液和木质素。

经过检测，本实施例中有价物质（糖液、木质素和纤维素）的提取率为 92.7wt%。

实施例 6

将实施例 1 步骤（2）中分离的固体酸催化剂与硫酸混合，在 70℃的条件下处理 6h，控制固体酸催化剂与硫酸的质量比为 1:20，处理结束后用蒸馏水冲洗

至中性，在 150℃下干燥，经 600℃处理 4h 之后，返回实施例 1 中继续使用。

对比例 1

与实施例 1 相比，除了将步骤（1）中的有机溶剂（乙酸）替换为等质量的水之外，其他步骤和条件与实施例 1 完全相同。

经过检测，本对比例中得到的产物为糖液和纤维素，有价物质的提取率为 63wt%。

对比例 2

与实施例 1 相比，除了将步骤（1）中的有机溶剂（乙酸）替换为水和乙酸的混合溶液（保持水和乙酸的混合溶液的重量与实施例 1 的乙酸的重量相等）外，其他步骤和条件与实施例 1 完全相同。其中，混合溶液中水和乙酸的摩尔比为 1:1，木质纤维原料与混合溶液的质量比仍为 20:1。

经过检测，本对比例中得到的产物为糖液、木质素和纤维素，有价物质的提取率为 75wt%。

对比例 3

与实施例 1 相比，除了将步骤（1）中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂替换为相同含量的硫酸外，其他步骤和条件与实施例 1 完全相同。

经过检测，本对比例中得到的产物为糖液、木质素和纤维素，有价物质的提取率为 83.6wt%。

由实施例 1-6 可知，本申请提供的催化分解木质纤维原料的方法能够得到糖液、木质素以及纤维素三种产物，且有价物质的提取率 $>92\text{wt}\%$ 。

由对比例 1 可知，当使用传统的水蒸煮木质纤维原料时，一方面只能得到糖液和纤维素，产物单一；另一方面有价物质的提取率大幅下降，只有 63wt%，

较实施例 1 下降了 30wt%左右。

由对比例 2 可知，当预处理为水和有机溶剂的混合液时，有价物质的提取率不高，仅有 75wt%，较实施例 1 下降了将近 20wt%。

由对比例 3 可知，当采用传统的无机酸进行催化反应时，有价物质的提取率只有 83.6wt%，较实施例 1 下降了约 9wt%，说明固体酸催化剂一定程度上能够和有机溶剂产生配合作用，提高有价物质的提取率。而且使用无机酸进行催化，增加了对分离设备的腐蚀性，不利于控制成本。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的详细工艺设备和工艺流程，但本申请并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程，即不意味着本申请必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本申请的任何改进，对本申请产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

权利要求书

1、一种催化分解木质纤维原料的方法，其中，所述方法包括以下步骤：

(1) 将木质纤维原料与有机溶剂混合以进行预处理，向预处理所得混合物中加入固体酸催化剂进行蒸煮，将蒸煮所得混合物进行固液分离；

(2) 将步骤(1)分离得到的固相混合物进行筛分，得到纤维素和固体酸催化剂；将步骤(1)分离得到的蒸煮液进行浓缩，回收有机溶剂后得到糖和木质素的混合物。

2、如权利要求1所述的方法，其中，步骤(1)所述有机溶剂为有机酸、有机醇或酯类中的至少一种；

可选地，步骤(1)所述有机溶剂和木质纤维原料的质量比为(3-30):1。

3、如权利要求1或2所述的方法，其中，步骤(1)所述固体酸催化剂的添加量为木质纤维原料的0.1wt%-5wt%；

可选地，步骤(1)所述蒸煮的温度为90-200℃；

可选地，步骤(1)所述蒸煮的时间为0.5-10h。

4、如权利要求1-3任一项所述的方法，其中，步骤(1)所述木质纤维原料为木本类生物质和/或禾本类生物质，可选为木本类生物质；

可选地，所述木本类生物质为硬木、软木或灌木中的至少一种；

可选地，所述禾本类生物质为甘蔗渣、竹、稻草、麦秸、玉米秆或芦苇中的至少一种。

5、如权利要求1-4任一项所述的方法，其中，步骤(1)所述预处理的温度为25-200℃；

可选地，步骤(1)所述预处理的时间为0.5-5h。

6、如权利要求1-5任一项所述的方法，其中，步骤(1)所述固体酸催化剂为固载型催化剂、沸石分子筛、氧化物、硫化物、超强酸或离子交换树脂中的

至少一种；

可选地，所述固载型催化剂为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型、 $\text{BF}_3/\text{M}_x\text{O}_y$ 型或 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{M}_x\text{O}_y$ 型中的至少一种，其中 M_xO_y 各自独立地为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或 SiO_2 中的至少一种；

可选地，所述沸石分子筛为 ZSM-5 沸石分子筛、X 型沸石分子筛或 Y 型沸石分子筛中的至少一种；

可选地，所述氧化物为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 中的至少一种；

可选地，所述硫化物为 CdS 和/或 ZnS；

可选地，所述超强酸为 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、 WO_3/ZrO_2 、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 或 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 中的至少一种；

可选地，所述离子交换树脂为 Amberlyst-15、Nafion-NR50 或 TiCl₄/A-15 中的至少一种。

7、如权利要求 1-6 任一项所述的方法，其中，步骤（2）中在进行所述筛分之前还包括对固相混合物进行洗涤，所述洗涤的操作为：使用有机溶剂与水对固相混合物交替洗涤 2-10 次，然后进行筛分；或，先用 100-200℃ 蒸汽处理固相混合物 10min-2h，去除纤维中含有的溶剂，接着水洗 2-10 次，之后再筛分；

可选地，步骤（2）中选用不同组合的筛网进行筛分，所述筛网的孔径为 0.1-10mm，筛分后所述固体酸催化剂截留在孔径为 3-8mm 的筛网上。

8、如权利要求 1-7 任一项所述的方法，其中，步骤（2）所述浓缩为蒸发浓缩；

可选地，步骤（2）所述浓缩的温度为 70-150℃；

可选地，步骤（2）所述浓缩在负压下进行，浓缩的倍数为 3-15 倍。

9、如权利要求 1-8 任一项所述的方法，其中，所述方法进一步包括：步骤（2）回收后的固体酸催化剂重复使用 2-100 次后进行再生；

可选地，当步骤（1）所述固体酸催化剂为固载型催化剂时，所述再生的操作为：将回收的固载型催化剂与相应类型酸液或盐溶液混合，在 25-150℃的条件下处理 1-24h，控制催化剂与酸液或盐溶液的质量比低于 1:20，处理结束后清洗干净，在 50-150℃条件下干燥，再经 300-700℃处理 2-10h 后回用；

可选地，当步骤（1）所述固体酸催化剂为除固载型催化剂之外的其他催化剂时，所述再生的操作为：将回收的固体酸催化剂清洗干净，在 50-150℃条件下干燥，再经 300-700℃处理 2-10h 后回用。

10、如权利要求 1-9 任一项所述的方法，其中，所述方法进一步包括：对步骤（2）得到的糖和木质素的混合物进行分离，具体操作为：将混合物溶解在水中，固液分离后得到糖液和木质素。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/078914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08H 7/00(2012.01)i; C08B 37/00(2006.01)i; D21C 5/00(2006.01)i; D21C 3/20(2006.01)i; D21B 1/30(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08H, C08B, D21C, D21B, C13K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WOTXT, ISI: 木质素, 纤维素, 有机溶剂, 固体酸, 固体超强酸, 蒸煮, 固体, 固相, 催化, 处理, 混合, 醇, 酸, 酯, 酮, 醚, organic solvent?, solid acid?, acid??. cellulose???, lignin?, lignocellulose???, cataly+;		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109942835 A (GUANGZHOU YINGDING BIOLOGICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 June 2019 (2019-06-28) claims 1-10	1-10
Y	CN 108179644 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 June 2018 (2018-06-19) description, paragraphs 6-27, and figure 1	1-10
Y	CN 105755883 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY) 13 July 2016 (2016-07-13) description, paragraphs 7-32	1-10
A	CN 1417406 A (LUO, Xuegang) 14 May 2003 (2003-05-14) entire document	1-10
A	CN 101638442 A (XISHUANGBANNA TROPICAL BOTAN GARDEN, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 03 February 2010 (2010-02-03) entire document	1-10
A	CN 108530404 A (GUANGZHOU INSTITUTE OF ENERGY CONVERSION, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 14 September 2018 (2018-09-14) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 March 2020		Date of mailing of the international search report 15 April 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/078914

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011224499 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 10 November 2011 (2011-11-10) entire document	1-10
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/078914

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109942835	A	28 June 2019	None	
CN	108179644	A	19 June 2018	CN 108179644	B 12 November 2019
CN	105755883	A	13 July 2016	CN 105755883	B 10 November 2017
CN	1417406	A	14 May 2003	None	
CN	101638442	A	03 February 2010	CN 101638442	B 20 July 2011
CN	108530404	A	14 September 2018	None	
JP	2011224499	A	10 November 2011	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/078914

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08H 7/00(2012.01)i; C08B 37/00(2006.01)i; D21C 5/00(2006.01)i; D21C 3/20(2006.01)i; D21B 1/30(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08H, C08B, D21C, D21B, C13K</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, WOTXT, ISI: 木质素, 纤维素, 有机溶剂, 固体酸, 固体超强酸, 蒸煮, 固体, 固相, 催化, 处理, 混合, 醇, 酸, 酯, 酮, 醚, organic solvent?, solid acid?, acid??. cellulose???, lignin?, lignocellulos???, cataly+;</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109942835 A (广州楹鼎生物科技有限公司) 2019年 6月 28日 (2019 - 06 - 28) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108179644 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2018年 6月 19日 (2018 - 06 - 19) 说明书第6-27段以及附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105755883 A (北京林业大学) 2016年 7月 13日 (2016 - 07 - 13) 说明书第7-32段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1417406 A (罗学刚) 2003年 5月 14日 (2003 - 05 - 14) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101638442 A (中国科学院西双版纳热带植物园) 2010年 2月 3日 (2010 - 02 - 03) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108530404 A (中国科学院广州能源研究所) 2018年 9月 14日 (2018 - 09 - 14) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011224499 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 2011年 11月 10日 (2011 - 11 - 10) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109942835 A (广州楹鼎生物科技有限公司) 2019年 6月 28日 (2019 - 06 - 28) 权利要求1-10	1-10	Y	CN 108179644 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2018年 6月 19日 (2018 - 06 - 19) 说明书第6-27段以及附图1	1-10	Y	CN 105755883 A (北京林业大学) 2016年 7月 13日 (2016 - 07 - 13) 说明书第7-32段	1-10	A	CN 1417406 A (罗学刚) 2003年 5月 14日 (2003 - 05 - 14) 全文	1-10	A	CN 101638442 A (中国科学院西双版纳热带植物园) 2010年 2月 3日 (2010 - 02 - 03) 全文	1-10	A	CN 108530404 A (中国科学院广州能源研究所) 2018年 9月 14日 (2018 - 09 - 14) 全文	1-10	A	JP 2011224499 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 2011年 11月 10日 (2011 - 11 - 10) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 109942835 A (广州楹鼎生物科技有限公司) 2019年 6月 28日 (2019 - 06 - 28) 权利要求1-10	1-10																								
Y	CN 108179644 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2018年 6月 19日 (2018 - 06 - 19) 说明书第6-27段以及附图1	1-10																								
Y	CN 105755883 A (北京林业大学) 2016年 7月 13日 (2016 - 07 - 13) 说明书第7-32段	1-10																								
A	CN 1417406 A (罗学刚) 2003年 5月 14日 (2003 - 05 - 14) 全文	1-10																								
A	CN 101638442 A (中国科学院西双版纳热带植物园) 2010年 2月 3日 (2010 - 02 - 03) 全文	1-10																								
A	CN 108530404 A (中国科学院广州能源研究所) 2018年 9月 14日 (2018 - 09 - 14) 全文	1-10																								
A	JP 2011224499 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 2011年 11月 10日 (2011 - 11 - 10) 全文	1-10																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 3月 31日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 4月 15日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>卢利清</p> <p>电话号码 86-(20)-28950283</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/078914

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109942835	A	2019年 6月 28日	无	
CN	108179644	A	2018年 6月 19日	CN 108179644	B 2019年 11月 12日
CN	105755883	A	2016年 7月 13日	CN 105755883	B 2017年 11月 10日
CN	1417406	A	2003年 5月 14日	无	
CN	101638442	A	2010年 2月 3日	CN 101638442	B 2011年 7月 20日
CN	108530404	A	2018年 9月 14日	无	
JP	2011224499	A	2011年 11月 10日	无	