



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102015773 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 200980115239. 0 *C07D 307/46* (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 17 *C08B 15/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *C08B 15/02* (2006. 01)

12/110997 2008. 04. 28 US *C13K 1/02* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010. 10. 28

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2009/041028 2009. 04. 17

(87) PCT申请的公布数据  
W02009/134631 EN 2009. 11. 05

(71) 申请人 巴特尔纪念研究院  
地址 美国华盛顿州

(72) 发明人 Z·C·张 Y·苏 H·M·布朗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 段晓玲 李连涛

(51) Int. Cl.  
*C08B 1/00* (2006. 01)

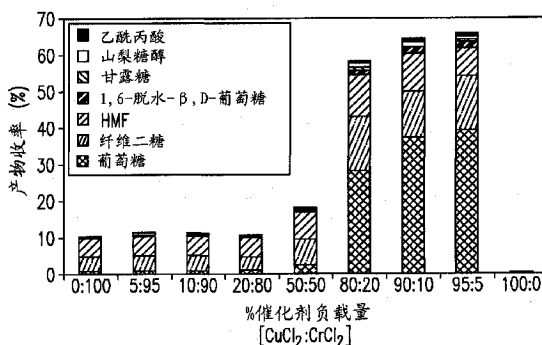
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

(54) 发明名称

碳水化合物聚合物转化成有附加值化学产品的方法

(57) 摘要

描述了包括纤维素在内的碳水化合物聚合物在离子液体中在低于 120°C 的温度下的转化方法, 得到有附加值的化学品, 包括例如葡萄糖和 5- 羟甲基糠醛 (HMF)。描述了对于规定的产物有选择性的包括各种混合金属卤化物的催化剂组合, 在单个步骤过程中具有例如高达约 56% 的收率。



1. 碳水化合物聚合物的选择性转化方法，该方法包括以下步骤：

将碳水化合物聚合物在预选择的温度下在包括催化剂的离子液体中加热一段足以使碳水化合物聚合物转化成预选择的碳水化合物产物的预选择时间，该催化剂包括至少两种金属卤化物或金属盐。

2. 权利要求 1 的方法，其中该离子液体包括具有化学式  $(C_xH_{2x+1})$  的 1- $R_1$ -3- $R_2$ -咪唑鎓卤化物，其中  $R_1$  和  $R_2$  是烷基，其中  $x = 1-18$ 。

3. 权利要求 2 的方法，其中该离子液体选自：1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物 ([EMIM]Cl)；1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物 ([BMIM]Cl)，1-乙基-3-甲基咪唑鎓溴化物 ([EMIM]Br)，和它们的结合物。

4. 权利要求 1 的方法，其中催化剂包括在约 [97:3]% 至约 [50:50]% 范围内的所选择的 % 的  $CuCl_2$  和至少一种其它金属卤化物或金属盐。

5. 权利要求 4 的方法，其中至少一种其它金属卤化物选自： $CrCl_2$ ， $CrCl_3$ ， $PdCl_2$ ， $FeCl_3$ ， $LaCl_3$ ， $NiCl_2$ ， $CoCl_2$  和它们的结合物。

6. 权利要求 1 的方法，进一步包括在加热碳水化合物聚合物的步骤之前将碳水化合物聚合物溶解在离子液体中的步骤。

7. 权利要求 1 的方法，其中碳水化合物聚合物选自：纤维素，半纤维素，纤维二糖，麦芽糖糊精，淀粉和它们的结合物。

8. 权利要求 7 的方法，其中碳水化合物具有在离子液体中至多约 30wt% 的浓度。

9. 权利要求 1 的方法，其中碳水化合物产物包括碳水化合物单体。

10. 权利要求 9 的方法，其中碳水化合物产物包括葡萄糖。

11. 权利要求 9 的方法，其中碳水化合物产物包括 5-羟甲基糠醛 (HMF)。

12. 权利要求 1 的方法，其中碳水化合物聚合物是纤维素，该催化剂包括  $[CuCl_2:CrCl_2]$  金属卤化物，和该碳水化合物产物包括 5-羟甲基糠醛 (HMF)。

13. 权利要求 1 的方法，其中转化温度选择在约  $100^\circ C$  - 约  $180^\circ C$  范围内；和碳水化合物聚合物的转化时间选择在约 0.01 小时至约 8 小时。

14. 用于在离子液体中碳水化合物聚合物的转化中的催化剂组合物，它包括：预选择浓度的第一种金属卤化物和第二种金属卤化物或第二种金属盐。

15. 权利要求 14 的催化剂组合物，其中第一种金属卤化物和第二种金属卤化物选自： $CuCl_2$ ， $CrCl_2$ ， $CrCl_3$ ， $PdCl_2$ ， $FeCl_3$ ， $LaCl_3$ ， $NiCl_2$ ， $CoCl_2$  和它们的结合物。

16. 权利要求 14 的催化剂组合物，其中第一种金属卤化物和第二种金属卤化物具有在约 [95:5]% 至约 [50:50]% 范围内的 % 组成。

17. 权利要求 14 的催化剂组合物，其中第一种金属卤化物和第二种金属卤化物具有在约 [99:1]% 至约 [80:20]% 范围内的 % 组成。

18. 权利要求 14 的催化剂组合物，其中第一种金属卤化物和第二种金属卤化物具有在 6mmol/g 离子液体至约 37mmol/g 离子液体范围内的在离子液体中的总金属卤化物浓度。

19. 权利要求 14 的催化剂组合物，其中第一种金属卤化物和第二种金属卤化物具有在 12mmol/g 离子液体至约 185mmol/g 离子液体范围内的在离子液体中的总金属卤化物浓度。

20. 权利要求 14 的催化剂组合物，其中第一种金属卤化物和第二种金属卤化物具有在约 18mmol/g 离子液体至约 60mmol/g 离子液体范围内的在离子液体中的总金属卤化物浓度。

## 碳水化合物聚合物转化成有附加值化学产品的方法

[0001] 本发明是按照美国能源部授予的 DE-AC05-76RLO1830 合同在政府支持下完成的。政府在本发明中具有某些权利。

[0002] 本发明的领域

[0003] 本发明一般性涉及碳水化合物的转化，和更具体地说，涉及碳水化合物聚合物在离子液体中使用混合金属卤化物催化剂以获得有附加值化学产品所进行的转化。

[0004] 本发明的背景

[0005] 纤维素是存在于生物质中的复杂聚合物链。为了将纤维素转化成其它燃料，需要进行水解以获得单体构造段，从该单体构造段获得所需的化学品。水解反应强烈地受到结构和组成特征如结晶度和聚合物链长度的影响，它们全部影响到所需产物收率。目前，解聚是在纤维素原料的转化中公认的瓶颈。尽管人们已经进行了很多的研究工作旨在改进在含水体系中的纤维素解聚方法，但是取得的进展是有限的，这部分地归因于纤维素在水中溶解度的缺乏。纤维素的酶水解是有效的但是它在环境温度下是特异地缓慢，并且也容易受到来自各种生物质组分的污染物所污染。无机酸已经广泛地被研究在各种酸浓度和温度下催化水解，但是所得产物的降解仍然是问题。一种此类产物，5-羟甲基糠醛 (HMF)，也已知为 5-羟甲基-糠醛，是用于宽范围的化学品和燃料（它们目前从石油生产）的生产中的多用途平台化学品。因此希望能够将纤维素原料直接用作 HMF 生产用的葡萄糖来源。在低温下不能使纤维素水解成葡萄糖的事实为纤维素的直接利用设置了相当大的障碍。因此，需要新的方法在低温下将碳水化合物聚合物转化成有附加值的化学品。本发明的优点和新颖性特征将在下面进行阐述，并且从这里的叙述和说明清楚地看出。这些叙述应该看作本发明的举例说明，无论如何不认为是限制性的。

[0006] 本发明的概述

[0007] 本发明是碳水化合物聚合物选择性转化成有附加值的中间和最终用途的化学品的方法。该方法包括：将碳水化合物聚合物在预选择的温度下在包括催化剂的离子液体中加热一段足以使碳水化合物聚合物转化成所需碳水化合物衍生物和产物的时间，该催化剂包括预选择比率的至少两种金属卤化物或金属盐。碳水化合物聚合物包括，但不限于，例如，纤维素，半纤维素，纤维二糖，麦芽糖糊精，淀粉，或其它所选择的碳水化合物。这里所述的反应过程使用离子液体作为反应介质和各种混合金属卤化物作为反应催化剂。在反应介质中，这些混合金属卤化物催化必要的解晶作用和水解反应以便将碳水化合物聚合物或母体多糖转化成所需和 / 或有附加值的反应产物。在各种实施方案中，混合金属卤化物催化剂包括  $\text{CuCl}_2$  和至少一种其它金属卤化物，例如， $\text{CrCl}_2$ ， $\text{CrCl}_3$ ， $\text{PdCl}_2$ ， $\text{FeCl}_3$ ， $\text{LaCl}_3$ ， $\text{NiCl}_2$ ， $\text{CoCl}_2$ ，但是不限于这些。混合金属卤化物催化剂包括至少两种金属卤化物，或金属盐，其中第一种金属卤化物或金属盐占催化剂总摩尔数的 50% -99% 和第二种金属卤化物或金属盐占催化剂总摩尔数的 50% -1%。在另一个实施方案中，该碳水化合物聚合物是纤维素，该催化剂是配对的金属卤化物，例如， $[\text{CuCl}_2:\text{CrCl}_2]$ ，和碳水化合物产物包括 HMF。在另一个实施方案中，该碳水化合物产物包括碳水化合物单体例如葡萄糖。在另一个实施方案中，该碳水化合物产物包括 HMF。

温度和反应时间经过选择，以便最大程度地获得所选择的碳水化合物和最大程度减少产物降解。转化的温度优选是在约 100°C - 约 180°C 范围内。更优选，转化的温度是低于约 120°C。实现碳水化合物聚合物的转化所需要的时间优选是在约 0.01 小时 - 约 8 小时范围内的时间，但是不限于此。本发明的更完全理解将通过参考附图的以下叙述来获得，其中在不同附图中的相同数字表示相同的结构或单元。

[0008] 附图的简述

[0009] 图 1 是显示了碳水化合物聚合物在离子液体中转化成有附加值化学产品的一般化工艺步骤的流程图。

[0010] 图 2 给出了通过使用包括各种量的组成金属卤化物的配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 金属卤化物催化剂，从纤维素的转化获得的产品产率。

[0011] 图 3 给出了通过使用包括各种量的组成金属卤化物的配对 [CuCl<sub>2</sub>:PdCl<sub>2</sub>] 金属卤化物催化剂，从纤维素的转化获得的产品产率。

[0012] 图 4 给出了通过在选择的催化剂负载值下使用配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 金属卤化物催化剂，从纤维素的转化获得的产品产率。

[0013] 图 5 给出了通过在选择的催化剂负载值下使用配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 金属卤化物催化剂，从纤维二糖和麦芽糖的转化获得的产品产率。

[0014] 本发明的详细说明

[0015] 这里描述的是用于纤维素和其它碳水化合物聚合物在离子液体中的转化中的方法和催化剂组合物。下面的术语进行定义以便于理解。“离子液体”是具有一定熔点或在低于约 100°C 的温度下为液体的盐。与本发明相关使用的离子液体包括 1-R<sub>1</sub>-3-R<sub>2</sub>-咪唑鎓卤化物，其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是通式 (C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>) 的烷基，其中 x = 1-18。示例性的离子液体包括，但不限于，例如，1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物 ([EMIM]Cl)；1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯化物 ([BMIM]Cl)，1-乙基-3-甲基咪唑鎓溴化物 ([EMIM]Br)，和它们的结合物。在这里用于表示离子液体的命名法通过方括号例如 [EMIM] 或 [EMIM]<sup>+</sup> 来鉴定离子液体例如 1-乙基-3-甲基-咪唑鎓盐的阳离子部分。离子液体的阴离子部分例如卤素（例如，Cl 或 Br；或 Cl<sup>-</sup> 或 Br<sup>-</sup>）是通过在方括号之外的放置来鉴定（例如，[EMIM]Cl 或 [EMIM]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>）。除非另作说明，否则，有或者没有离子电荷的离子液体的命名可互换使用，例如，[EMIM]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 或 [EMIM]Cl。“咪唑鎓盐”是指选自具有以下通式结构 [S1] 的咪唑型的杂环芳族化合物中的离子形成型盐的阳离子部分：

[0016]



[S1]

[0017] 这里，R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是通式 (C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>) 的烷基，其中 x = 1-18。下面的术语也进行定义。

[0018] 离子液体使预选择的碳水化合物聚合物或多糖解除结晶并且使聚合物或多糖溶解在离子液体中。溶解是碳水化合物聚合物或多糖溶解到离子液体中的化学过程。在这里使用的溶解包括为提供均匀混合物所需要的全部合适溶解温度，该混合物包括：1) 碳

水化合物聚合物，2) 预选择的混合金属卤化物（或其它所选择的抗衡离子）催化剂，和 3) 离子液体，但是排除聚合物的任何解聚或水解。“溶解温度”或溶胀温度指在选择离子液体中最佳实现选择的碳水化合物聚合物的所需溶解度的预选择温度，它没有限制。

[0019] 这里描述用于碳水化合物聚合物的转化中的混合金属卤化物（或其它金属盐）催化剂催化在离子液体中的一系列的必要转化反应，其中包括例如得到所需碳水化合物转化产物的水解和脱水反应。下面的术语在这里用于描述混合金属卤化物或混合金属盐催化剂的浓度：

[0020] “总催化剂负载量”是由以下方程式 [1] 给出的为转化催化剂所定义的量：

[0021]

$$[\text{催化剂负载量 (mmol/g)}] = \left( \frac{(\text{mmol 催化剂1}) + (\text{mmol 催化剂2})}{\text{克离子液体}} \right) \quad [1]$$

[0022] 这里，催化剂 1 是第一种金属卤化物或第一种金属盐。催化剂 2 是第二种金属卤化物或另外第二种金属盐。在这里使用的“百分催化剂组成”(%组成)是指在催化剂体系中所包含的各金属卤化物或金属盐的百分数当加在一起时等于 100%。对于以 [95:5] 的百分催化剂组成包含  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{CrCl}_2$  的催化剂体系，各金属卤化物组分的量 (mmol/g 离子液体) 是由方程式 [2] 和 [3] 得到的：

[0023]

$$[\text{mmol CuCl}_2/\text{g 离子液体}] = \left( \frac{(\text{总催化剂负载量}) \times (95)}{100} \right) \quad [2]$$

[0024]

$$[\text{mmol CrCl}_2/\text{g 离子液体}] = \left( \frac{(\text{总催化剂负载量}) \times (5)}{100} \right) \quad [3]$$

[0025] 水解是碳水化合物聚合物或多糖在水存在下解聚或与水反应最终得到所需转化产物的化学过程。例如，在离子液体中纤维素的水解得到单糖 (simple sugar) 和 HMF，有出乎意料的低产量的杂质如乙酰丙酸。碳水化合物聚合物在离子液体 / 混合金属卤化物催化剂体系中的转化在这里描述不需要使用另外的酸来进行脱水。此外，纤维素和其它复杂碳水化合物在离子液体中被混合金属卤化物（或其它抗衡离子）催化剂所催化的转化显示出对所需化学产品的高选择性。例如，碳水化合物聚合物能够根据所选择催化剂的选择来有选择地转化成有附加值产品，该产品包括但不限于例如葡萄糖，甘露糖，和 / 或 HMF。因此，通过混合金属卤化物催化剂的合适选择，产物和收率能够有选择地调节。在这里使用的术语“活性”是所选择催化剂在实现所选择碳水化合物聚合物水解和转化成所选择最终产物上的有效性的相对量度。例如，由一种混合金属卤化物催化剂实现的 50% 转化率比实现 30% 转化率的催化剂有更高活性。低催化剂活性在这里定义为低于约 10% 的产品收率。下面的术语参照下面进一步描述的碳水化合物聚合物的转化率来定义。在这里使用的术语“选择性”是由方程式 [4] 来定义：

[0026]

$$\text{选择性} = \left( \frac{\text{所形成产物的摩尔数}}{\text{所反应的起始原料的摩尔数}} \right) \quad [4]$$

[0027] 术语“转化率”是由方程式 [5] 来定义：

[0028]

$$\text{转化率} = 1 - \left( \frac{\text{未反应的起始原料的摩尔数}}{\text{起始原料的摩尔数}} \right) \quad [5]$$

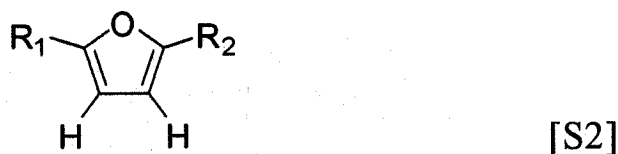
[0029] 在这里使用的术语“收率”是由方程式 [6] 来定义：

[0030]

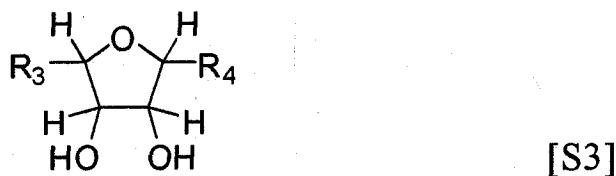
$$\text{收率} = \left( \frac{\text{所形成产物的摩尔数}}{\text{起始原料的摩尔数}} \right) \quad [6]$$

[0031] 呋喃类型的化合物是转化产物的示例性类型。“呋喃类”是具有一般结构 [S2] 和 [S3] 的杂环芳族的或有机的化合物：

[0032]



[0033]



[0034] 这里， $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$  和  $R_4$  是包括例如 H 或 C 的官能团；C 可以进一步包括 O 和 / 或 H，确定了例如醛或醇官能团。“呋喃” [CAS 号 110-00-9] ( $C_4H_4O$ ) 包括在具有结构 [S2] 的这一类型的化合物中，其中  $R_1$  和  $R_2$  是 H。5-羟甲基糠醛 (HMF) [CAS No.67-47-O] (化学式： $C_6H_6O_3$ )，也已知为“羟甲基糠醛”，是具有结构 [S2] 的、呋喃的化学衍生物，其中  $R_1$  是醇 ( $-CH_2OH$ ) 基团和  $R_2$  是醛 ( $H-C=O$ ) 基团，在这里将进一步描述。尽管在下面为了举例说明与所选择的催化剂组合物相结合的优选方法而描述了纤维素的转化，但是本公开物不限于该示例性化合物的转化，而意于许多不同碳水化合物聚合物和多糖的转化的代表。例如，适合于本发明方法的转化的碳水化合物聚合物和多糖包括但不限于例如淀粉，纤维素，半纤维素和纤维二糖。没有限制的意思。

[0035] 纤维素水解生产葡萄糖、随后脱水生产羟甲基糠醛 (HMF) 的这一过程需要低温转化反应，因为葡萄糖和 HMF 在高温下降解。由例如  $CuCl_2$  和附加的金属氯化物例如

CrCl<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>、CrCl<sub>3</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 组成的配对金属氯化物有效地催化在低于 120°C 的温度下在 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物（即，[EMIM]Cl）的离子液体中的纤维素解聚。其它咪唑鎓卤化物也能够用作离子液体。因此，这里说明和描述的示例性离子液体的使用不希望是适合使用的离子液体的限制。与在使用无机酸的对照实验中催化的那些相比，当由本发明的混合金属卤化物催化时纤维素在 [EMIM]Cl 离子液体中的水解解聚速率快了至少一个数量级。用配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 混合金属卤化物催化的纤维素转化得到约 56% 的 HMF 收率。

[0036] 图 1 是显示了根据本发明的方法的实施方案，碳水化合物聚合物转化用的工艺步骤的方法流程图。[开始]。在一个步骤 102 中，包含混合金属卤化物或混合金属盐的催化剂是通过将至少两种金属卤化物或混合金属盐在离子液体中混合和然后将混合物在预选择的温度下加热获得均匀的混合物或溶液来制备的。催化剂制备的优选混合温度是大约 150°C，但是这没有限制。金属卤化物或金属盐在离子液体中的总催化剂负载量优选被选择在约 6mmol/g 离子液体至约 370mmol/g 离子液体的范围内；更具体地说，在约 12mmol/g 离子液体至约 185mmol/g 离子液体的范围内；和最特别地，在约 18mmol/g 离子液体至约 60mmol/g 离子液体的范围内。在总催化剂负载量中，两种金属卤化物或金属盐包括在约 [95:5]% 和约 [50:50]% 之间的 % 催化剂组成。更具体地说，该 % 催化剂组成在约 [99:1]% 至约 [70:30]% 之间。在另一个步骤 104 中，碳水化合物聚合物被引入离子液体 / 催化剂体系中。聚合物优选在室温下被加到反应混合物中以便于处置。引入到离子液体中的碳水化合物聚合物的浓度是在约 10wt% 至约 30wt% 范围内，但是能够至多在所选择的离子液体中的溶解度极限。因此，没有限制的意思。在另一个步骤 106 中，碳水化合物聚合物在预选择的溶解（溶胀）温度下和以足以溶解（溶胀）聚合物的溶解时间在离子液体中加热。优选的溶解温度是在约 100°C 和约 150°C 之间。优选的溶解时间是在约 30 分钟和 60 分钟之间，但是不限于此。在另一个步骤 108 中，水被添加到反应混合物中以引发聚合物的水解。在离子液体中水的优选浓度是在约 2wt% 和约 20wt% 之间，但是不限于此。混合物随后被加热到预选择的反应温度。优选的反应温度是在约 80°C 和约 120°C 之间，但是不限于此。在又一个步骤 110 中，碳水化合物聚合物在含离子液体的水中在催化剂存在下加热足够的时间以便将碳水化合物聚合物转化成预选择的最终产物。转化的反应温度优选被选择在约 80°C 至 120°C 之间，但是没有限制。反应的时间典型地选择在约 0.01 小时 - 约 8 小时范围内，但是不限于此。在最终的步骤 112 中，反应产物通过使用化学领域中的普通技术人员已知的分离方法从离子液体中分离和回收，例如真空蒸馏，有机溶剂萃取，和 / 或从亲水性溶剂中分离有机物的其它分离方法 [结束]。化学领域的那些技术人员将会认识到温度和反应时间将部分地取决于所需反应产物。因此，在范围中没有限制应该通过所列反应温度和反应时间来解释。本领域中那些技术人员在借鉴本公开物之后所想到或使用的全部反应参数是在本发明的范围内。

[0037] 图 2 是显示了从含纤维素的生物质在 [EMIM]Cl 离子液体中的转化得到的化学品产品的收率的曲线图。这里，使用包括各种 % 组成的成分金属卤化物的配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 金属卤化物催化剂。在转化之前，纤维素在 [EMIM]Cl 离子液体中在 100°C 的溶解（溶胀）温度下溶解 1 小时的一段时间。用于转化反应的纤维素原料是在离子液体中的大约 10wt%（例如，50mg 纤维素 / 500mg 离子液体）。在配对金属卤化物催化剂中的总催化剂

负载量 ( $\text{CuCl}_2$  和  $\text{CrCl}_2$  的合计量) 是  $37\text{mmol/g}$  离子液体。反应 (转化) 温度是  $120^\circ\text{C}$ 。反应的时间是 1 小时。

[0038] 图 3 是显示了使用在配对金属卤化物催化剂中  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  的各种 % 组成, 从纤维素在  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  离子液体中的转化得到的化学品产品的收率的曲线图。总催化剂负载量保持恒定在  $37\text{mmol/g}$  离子液体。在催化剂的添加之后, 让纤维素在  $100^\circ\text{C}$  下在离子液体中溶解 (溶胀) 1 小时。反应时间是在  $120^\circ\text{C}$  下 0.5 小时。在该图中, 当对于在催化剂中的配对  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  金属卤化物而言该催化剂包括  $[80:20]\%$  组成时, 获得了超过 70% 的总产品收率, 其中葡萄糖为主要产品。结果进一步显示, 在配对  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  金属卤化物催化剂体系中添加低至 5% 的  $\text{PdCl}_2$  (即,  $[95:5]$  的 % 催化剂组成) 将提供在  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  离子液体中的可接受的产品收率。在其中  $\text{CuCl}_2$  作为较低浓度组分的  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  配对金属卤化物催化剂体系 [即,  $[10:90]$  的 % 催化剂组成) 中, 对于主要  $\text{PdCl}_2$  金属卤化物组分的活化作用将产生与当  $\text{PdCl}_2$  是较低浓度组分 ( $[95:5]$  的 % 催化剂组成) 时类似水平的活性, 虽然更高负载量的  $\text{CuCl}_2$  (即, 10%) 是为了产生与当  $\text{PdCl}_2$  作为较低浓度组分 (即, 5%) 时所获得的活性相类似的活性水平所需要的。

[0039] 图 4 是显示了使用具有  $[90:10]$  的固定 % 催化剂组成的  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  混合金属卤化物催化剂, 从纤维素在  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  离子液体中的转化 (水解) 得到的产品收率的曲线图。在催化剂中总金属卤化物负载量是变化的。纤维素在  $100^\circ\text{C}$  的溶解 (溶胀) 温度下溶于  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  中 1 小时。与催化剂的反应时间是在  $120^\circ\text{C}$  的温度下 1 小时。在该图中说明了总金属氯化物负载量对于  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  催化剂促进纤维素在  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  离子液体中转化的活性的影响。低于  $\sim 12\text{mmol/g}$  离子液体 (IL) 的总催化剂负载量, 总产品收率是仅仅约 2%。当总金属氯化物负载量高于约  $23\text{mmol/g}$  离子液体时, 产品收率迅速提高到高于 70%。在约  $34\text{mmol/g}$  离子液体的总金属氯化物负载量下观察到最大的产品收率。催化剂负载量的进一步提高会降低收率, 估计可能是产物降解的结果, 这可通过纤维二糖产物的消失来证明。用  $[\text{CuCl}_2:\text{CrCl}_2]$  配对金属卤化物催化剂 (固定  $[90:10]\%$  催化剂组成) 获得类似的结果。这里, 在约  $48\text{mmol/g}$  离子液体的总催化剂负载量下, 在  $120^\circ\text{C}$  下在 1 小时内达到最高的产品收率。

[0040] 图 5 是显示了使用具有  $[90:10]\%$  催化剂组成的  $[\text{CuCl}_2:\text{CrCl}_2]$  配对金属卤化物催化剂, 从纤维二糖和麦芽糖在  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  离子液体中的水解转化得到的产品收率的曲线图。纤维二糖和麦芽糖是分别从纤维素和淀粉的水解获得的简单的葡萄糖二聚体。这些二聚体分别通过以下键来连接:  $\beta$ -1, 4-糖苷键 (纤维二糖) 或  $\alpha$ -1, 4-糖苷键 (麦芽糖)。总催化剂负载量保持在约  $37\text{mmol/g}$  离子液体。反应时间是在  $100^\circ\text{C}$  的反应温度下 3 小时。第二种金属卤化物例如  $\text{CrCl}_2$  在催化剂混合物中的添加激活了分别在淀粉和纤维二糖聚合物中  $\alpha$ -1, 4-糖苷键和  $\beta$ -1, 4-糖苷键的水解分裂。这里, 结果显示了分别  $\sim 48\%$  和  $\sim 53\%$  的纤维二糖和淀粉转化的葡萄糖收率。使用混合金属卤化物催化剂的纤维素和其它碳水化合物聚合物在离子液体中的转化的总速率是与在转化过程中被催化剂活化的单个反应步骤 (包括例如解晶作用、解聚和水解) 的速率相关的。

[0041] 下列实施例用来增进对本发明的进一步理解。

[0042] 实施例 1

[0043] (对照例: 没有催化剂)

[0044] 将 200mg(99%) 纤维素混合在 2g(99.5%) [EMIM]Cl 离子液体中。添加 50  $\mu$  L H<sub>2</sub>O 和混合物在 180°C 下加热。不添加催化剂。葡萄糖的最高收率是在 25 分钟中获得的 24%。形成 5% HMF。产物降解则在较长的反应时间中减少葡萄糖收率。在 70 分钟后葡萄糖收率下降到 5%。加热至 160°C 的类似的反应混合物在 160 分钟中获得 32% 葡萄糖的最高收率，形成约 7% HMF。更长的长反应时间会减少葡萄糖收率。在 250 分钟后葡萄糖收率下降到 12%。

[0045] 实施例 2

[0046] (纤维素的转化)

[0047] (配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 金属卤化物催化剂)

[0048] 本实施例研究使用混合金属催化剂所进行的纤维素 (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) - 包括两个葡萄糖单元的纤维素的碳水化合物聚合物的衍生物 - 的转化。500mg(99.5%) [EMIM]Cl 与配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 金属卤化物催化剂混合，并在 150°C 下加热 0.5 小时而获得均匀混合物。CuCl<sub>2</sub> 和 CrCl<sub>2</sub> 的 % 催化剂组成值在不同实验中是改变的，其中总催化剂负载量保持恒定在 37mmol/g 离子液体。添加 50mg(99.5%) 纤维素并在 100°C 的溶解 (溶胀) 温度下在离子液体中加热 1 小时来溶解该纤维素。添加 50  $\mu$  L H<sub>2</sub>O 来引发水解。转化在 120°C 的反应温度下进行 1 小时。在另一个实验中，反应温度是 120°C 且反应时间为 2 小时。结果分别示于表 1 和表 2 中。

[0049]

表 1							
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (100°C, 1 小时); (120°C, 1 小时)							
[CuCl <sub>2</sub> :CrCl <sub>2</sub> ] (%组成):	5:95	10:90	17:83	50:50	83:17	90:10	95:5
产物收率(%)	9	9	9	15	53	61	61

[0050]

表 2							
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (100°C, 1 小时); (120°C, 2 小时)							
[CuCl <sub>2</sub> :CrCl <sub>2</sub> ] (%组成):	5:95	10:90	17:83	50:50	83:17	90:10	95:5
产物收率(%)	27	30	34	51	63	63	63

[0051] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0052] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0053] 纤维素转化的产物包括但不限于例如葡萄糖; 果糖; 甘露糖; 甲酸; 乙酰丙酸; 1, 6-脱水- $\beta$ , D-葡萄糖; 和 HMF。在表 1 中, 以 1 小时的反应时间, 分别在 [83:17], [90:10] 和 [95:5] 的 % 催化剂组成下用混合金属卤化物催化剂获得最高的产品收率。在表 2 中, 以 2 小时的反应时间, 分别在 [83:17], [90:10] 和 [95:5] 的 % 催化剂组成

下用混合金属卤化物催化再次剂获得最高的产品收率。在 [50:50] 的 % 催化剂组成值下也获得良好的收率。总的说来，产品收率随着增大反应时间而提高。

[0054] 实施例 3

[0055] (纤维素的转化)

[0056] (配对  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  金属卤化物催化剂)

[0057] 研究使用另一种混合金属卤化物催化剂即  $[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$  所进行的纤维素转化。重复实施例 2 的程序。在金属卤化物催化剂中  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{PdCl}_2$  的 % 催化剂组成值加以变化，其中在催化剂中金属卤化物的总负载量保持恒定在  $37\text{mmol/g}$  离子液体。添加纤维素，然后在  $100^\circ\text{C}$  的溶解（溶胀）温度下溶于离子液体中 1 小时。反应温度是  $120^\circ\text{C}$ ，反应时间是 0.5 小时。结果示于表 3 中。

[0058]

表 3							
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): ( $100^\circ\text{C}$ , 1 小时); ( $120^\circ\text{C}$ , 0.5 小时)							
$[\text{CuCl}_2:\text{PdCl}_2]$ (%组成):	5:95	10:90	17:83	50:50	83:17	90:10	95:5
产品收率(%)	18	33	43	61	68	65	43

[0059] DTemp = 溶解（溶胀）温度；DTime = 溶解时间；

[0060] RTemp = 反应温度；RTime = 反应时间。

[0061] 纤维素转化的产物包括但不限于例如葡萄糖；果糖；甘露糖；甲酸；乙酰丙酸；1, 6-脱水- $\beta$ , D-葡萄糖；和 HMF。结果显示，在混合金属卤化物催化剂中对于金属卤化物使用 [83:17] % 催化剂负载量，产品收率是最大的。分别在 [90:10] 和 [50:50] 的负载量下获得中等的收率。分别在 [90:10] 和 [17:83] 的 % 催化剂负载量下获得最低的收率。

[0062] 实施例 4

[0063] (纤维素的转化)

[0064] (包括  $\text{CuCl}_2$  和另一种金属卤化物的配对金属卤化物催化剂)

[0065] 使用包括  $[\text{CuCl}_2]$  和各种第二种金属氯化物的另一种混合金属催化剂来研究纤维素的转化。重复实施例 2 的程序。在催化剂中的金属卤化物固定在 [90:10] % 催化剂组成。在催化剂中金属卤化物的总催化剂负载量保持恒定在  $37\text{mmol/g}$  离子液体。添加纤维素，然后在  $100^\circ\text{C}$  的溶解（溶胀）温度下溶于离子液体中 1 小时。反应温度是  $100^\circ\text{C}$ ，反应时间是 4 小时。结果列于表 4 和表 5 中。

[0066]

表 4						
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (100℃, 1 小时); (100℃, 4 小时)						
CuCl <sub>2</sub> 与第二种金属氯化物的%催化剂组成: [90:10]						
第二种金属氯化物	CrCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
总产物收率(%)	57	58	63	59	57	55

[0067]

表 5			
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (100℃, 1 小时); (100℃, 4 小时)			
CuCl <sub>2</sub> 与第二种金属氯化物的%催化剂组成: [90:10]			
第二种金属氯化物:	LaCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub>	PtCl <sub>2</sub>
产物收率(%)	24	29	77

[0068] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0069] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0070] 纤维素转化的产物包括但不限于例如纤维二糖; 葡萄糖; 果糖; 甘露糖; 甲酸; 乙酰丙酸; 1, 6-脱水-β, D-葡萄糖; 和 HMF。表 4 和表中的结果表明, 各种第二种金属氯化物作为组分与 CuCl<sub>2</sub> 一起添加在混合金属氯化物催化剂中, 其对于纤维素的转化获得良好的产物收率。这里, PtCl<sub>2</sub> 作为在混合金属氯化物催化剂中的第二种金属氯化物组分, 观察到纤维素转化的最高活性。Fe, Pd, Cr, Ni 和 Al 的氯化物作为在催化剂中的第二种金属氯化物, 观察到中等活性。LaCl<sub>3</sub> 和 MnCl<sub>2</sub> 作为第二种金属氯化物, 观察到最低的活性。

[0071] 实施例 5

[0072] (纤维素的转化)

[0073] (有另一种抗衡离子的配对金属盐催化剂)

[0074] 不同的抗衡离子 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 对于在碳水化合物聚合物的转化中混合金属盐 [CuSO<sub>4</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 催化剂的活性的影响作用是与溶解 (溶胀) 温度相关地进行研究的。重复实施例 2 的程序。使用包括 [CuSO<sub>4</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 的混合金属催化剂。在催化剂中 CuSO<sub>4</sub> 与 CrCl<sub>3</sub> 的%催化剂组成值是加以改变的, 同时在催化剂中金属盐的总催化剂负载量保持恒定在 37mmol/g 离子液体。纤维素在 120℃ 下溶解 1 小时。反应温度是 120℃, 反应时间是 1 小时。结果示于表 6 中。

[0075]

表 6						
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (120°C, 1 小时); (120°C, 1 小时)						
[CuSO <sub>4</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (%组成):	90:10	86:14	75:25	50:50	33:67	20:80
总产物收率(%):	50	56	72	72	52	53

[0076] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0077] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0078] 纤维素转化的产物包括但不限于例如纤维二糖; 葡萄糖; 果糖; 甘露糖; 甲酸; 乙酰丙酸; 1, 6-脱水-β, D-葡萄糖; 和 HMF。所列的产物收率总计没有达到 100%, 因为一些聚合物产物没有被 HPLC 表征。结果表明, 抗衡离子对产品收率显示出很小的影响。在表 6 中, 转化结果直接与在混合金属催化剂中金属的浓度相关, 其中第二种金属组分对于转化有重大影响。在各种溶解 (溶胀) 温度下实验的结果表明, 一般, 提高溶解温度会增加产品收率。结果归因于在更高的温度下在离子液体中更好的纤维素解聚, 并且因此有纤维素的更有效转化。

#### 实施例

[0079] (纤维素的转化)

[0080] (配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 金属卤化物催化剂)

[0081] 研究溶解时间和温度对于碳水化合物聚合物的转化的影响。重复实施例 2 的程序。使用 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 的混合金属氯化物催化剂。CuCl<sub>2</sub> 与 CrCl<sub>3</sub> 的 % 催化剂组成值加以改变, 同时在催化剂中金属盐的总催化剂负载量保持恒定在 37mmol/g 离子液体。纤维素在 80°C 下溶解 1 小时。反应温度是 120°C, 反应时间是 1 小时。结果示于表 7 中。

[0082]

表 7						
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (80°C, 1 小时); (120°C, 1 小时)						
[CuCl <sub>2</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (%组成):	90:10	86:14	75:25	50:50	33:67	20:80
总产物收率(%):	53	53	50	74	68	62

[0083] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0084] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0085] 纤维素转化的产物包括但不限于例如纤维二糖; 葡萄糖; 果糖; 甘露糖; 甲酸; 乙酰丙酸; 1, 6-脱水-β, D-葡萄糖; 和 HMF。结果表明, 溶解 (溶胀) 温度和溶解时间影响产物收率和产物的分布。结果进一步表明, [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 在各种 % 催化剂组成下是在纤维素的转化中的有效催化剂。

[0086] 实施例 7

[0087] (纤维素的转化)

[0088] (各种配对金属卤化物催化剂)

[0089] 研究提升的溶解温度和反应温度对于碳水化合物聚合物的转化的影响。重复实施例 2 的程序。在各种%催化剂组成下使用各种配对金属卤化物催化剂。在催化剂中金属卤化物盐的负载量保持恒定在 37mmol/g 离子液体。使用各种反应参数。结果示于表 8 中。

[0090]

表 8				
实验号:	1	2	3	4
混合金属卤化物催化剂(%组成):	CuCl <sub>2</sub> :CrCl <sub>2</sub> (17:83)	CuCl <sub>2</sub> :CrCl <sub>3</sub> (83:17)	CuCl <sub>2</sub> :CrCl <sub>3</sub> (10:90)	CuCl <sub>2</sub> :PdCl <sub>2</sub> (83:17)
原料	纤维素	纤维素	纤维素	纤维素
Dtemp:	100℃	100℃	140℃	100℃
Dtime:	1 小时	1 小时	0.5 小时	1 小时
Rtemp:	120℃	120℃	100℃	120℃
Rtime:	8 小时	1 小时	0.5 小时	0.5 小时
产物收率(%)				
纤维二糖	--	14.7	--	12.6
葡萄糖	0.38	40	2.0	43.6
甘露糖	0.33	0.33	9.2	0.86
山梨糖醇	0.69	1.04	0.52	0.86
1,6-脱水-β,D-葡萄糖	--	1.73	3.4	3.2
甲酸	--	0.03	1.0	1.7
乙酰丙酸	1.59	0.71	0.72	1.3
HMF	56	7.72	41.1	8.45
总产量	59	66.7	58.1	71.8

[0091] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0092] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0093] 因为未表征聚合物残渣的存在, 在表 8 中的产物收率总计没有 100%。结果表明, CrCl<sub>2</sub> 和 CrCl<sub>3</sub> 作为混合金属催化剂的组分对于 HMF 生产是有选择性的, 其中 CrCl<sub>2</sub> 显示出更大的选择性。例如, 使用具有 [17:83]% 催化剂组成的 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>2</sub>] 催化剂所进行的纤维素的水解是在 100℃ 的溶解 (溶胀) 温度下在 8 小时内发生的 (1 栏)。这里, 在回收的产物中观察到对 HMF 的 95% 选择性, 对于 HMF 有 56% 的收率。通过使用具有 [10:90]% 催化剂组成的 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 催化剂, 纤维素的水解在 140℃ 的溶解 (溶胀)

温度下在 0.5 小时内发生 (3 栏), 具有 41% 的 HMF 收率。相反, 葡萄糖是用包括例如 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>3</sub>] (2 栏) 和 [CuCl<sub>2</sub>:PdCl<sub>2</sub>] (4 栏) 的配对金属卤化物催化剂在 [83:17] 的 % 催化剂组成下获得的占优势产物, 分别获得 40% 和 44% 的葡萄糖收率。正如所说明的, 碳水化合物聚合物的转化反应的产物选择性和收率部分地取决于溶解温度和时间, 反应温度, 反应时间, 催化剂的选择, 和在混合金属催化剂中金属卤化物的摩尔比。本领域中那些技术人员在借鉴本公开物之后所选择的全部参数是在本发明的范围内。希望不限于示例性试验的讨论。

[0094] 实施例 8

[0095] (纤维素的转化)

[0096] (各种配对金属盐催化剂)

[0097] 研究溶解时间和温度对于碳水化合物聚合物的转化的影响。重复实施例 2 的程序。使用各种配对金属盐催化剂。% 催化剂组成值加以改变, 同时在催化剂中金属盐的总催化剂负载量保持恒定在 37mmol/g 离子液体。纤维素在 100°C 和 120°C 下溶解 1 小时; 和在 140°C 下溶解 0.5 小时。反应温度包括在 1 小时的反应时间中 120°C; 和在 4 小时的反应时间中 80°C。结果示于表 9-11 中。

[0098]

表 9						
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (100°C, 1 小时); (120°C, 1 小时)						
混合金属催化剂 (% 组成):	CuCl <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (66:14)	CuSO <sub>4</sub> / CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuSO <sub>4</sub> / CrCl <sub>3</sub> (86:14)	CuBr <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuBr <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (86:14)
产物收率 (%)	63	61	59	58	42	57

[0099]

表 10						
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (120°C, 1 小时); (120°C, 1 小时)						
混合金属催化剂 (% 组成):	CuCl <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (86:14)	CuSO <sub>4</sub> / CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuSO <sub>4</sub> / CrCl <sub>3</sub> (86:14)	CuBr <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuBr <sub>2</sub> / CrCl <sub>3</sub> (86:14)
产物收率 (%)	55	55	60	51	46	49

[0100]

表 11									
(Dtemp, DTime); (Rtemp, RTime): (140°C, 0.5 小时); (80°C, 4 小时)									
催 化 剂 (%) 组分)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (50:50)	CrCl <sub>2</sub> /CuCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)
产 物 收 率 (%)	45	48	57	22	19	8	46	46	82

[0101] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0102] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0103] 纤维素转化的产物包括但不限于例如纤维二糖; 葡萄糖; 果糖; 甘露糖; 甲酸; 乙酰丙酸; 1, 6-脱水-β, D-葡萄糖; 和 HMF。结果表明, 溶解 (溶胀) 温度对于产物收率和产物的分布有大的影响。结果进一步表明, 配对金属卤化物催化剂在各种%催化剂组成下在纤维素转化中是有活性的。当作为主要金属卤化物的 CuCl<sub>2</sub> 的量是较低 (低于约 10%) 时, 配对金属氯化物催化剂在足够的收率下对于纤维素的转化没有足够的活性。

[0104] 实施例 9

[0105] (纤维素的转化)

[0106] (有各种混合金属卤化物的催化剂)

[0107] 研究反应时间对于碳水化合物聚合物的转化的影响。重复实施例 2 的程序。在各种%催化剂组成下使用各种配对金属卤化物催化剂。在催化剂中金属卤化物的总催化剂负载量保持恒定在 37mmol/g 离子液体。纤维素在 140°C 下溶解 0.5 小时。反应温度是 80°C, 其中反应时间分别为 2 小时, 1 小时和 0.5 小时。结果列于表 12-14 中。

[0108]

表 12

(DTemp, DTime); (Rtemp, RTime): (140°C, 0.5 小时); (80°C, 2 小时)

催化剂 (%) 组成:	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)
产物收率 (%)	51	54	70	11	11	6	48	54	62

表 13

(DTemp, DTime); (Rtemp, RTime): (140°C, 0.5 小时); (80°C, 1 小时)

催化剂 (%) 组成:	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)
产物收率 (%)	45	50	63	13	19	8	46	48	60

表 14

(DTemp, DTime); (Rtemp, RTime): (140°C, 0.5 小时); (80°C, 0.5 小时)

催化剂 (%) 组成:	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>3</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl /CrCl <sub>2</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /CrCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (50:50)	CuCl <sub>2</sub> /PdCl <sub>2</sub> (90:10)
产物收率 (%)	55	56	62	22	22	28	53	62	66

[0109] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0110] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0111] 再次, 纤维素的转化产物包括但不限于例如纤维二糖; 葡萄糖; 果糖; 甘露糖; 甲酸; 乙酰丙酸; 1, 6-脱水-β, D-葡萄糖; 和 HMF。结果表明, 在配对金属卤化物催化剂中的%催化剂组成影响产物收率。在低的反应温度下, 在不同的反应时间中产物收率没有明显差别。对于任何给定的混合金属卤化物催化剂, 存在特定的催化剂组成, 其中配对金属卤化物催化剂是高活性的。当作为主要金属卤化物的 CuCl<sub>2</sub> 的量是较低 (低于约 10%) 时, 配对金属氯化物催化剂在足够的收率下对于纤维素的转化没有足够的活性。

[0112] 实施例 10

[0113] (纤维素的转化)

[0114] (配对 [CuCl<sub>2</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 和 [CuSO<sub>4</sub>:CrCl<sub>3</sub>] 金属盐催化剂)

[0115] 研究提升的溶解温度和反应温度对于碳水化合物聚合物的转化的影响。重复实

施例 2 的程序。使用两种不同的配对金属盐催化剂， $[\text{CuCl}_2:\text{CrCl}_3]$  和  $[\text{CuSO}_4:\text{CrCl}_3]$ 。使用在催化剂中金属盐的 [90:10]% 催化剂组成。在催化剂中金属卤化物盐的负载量保持恒定在 37mmol/g 离子液体。在第一个实验中，纤维素在 140℃ 下溶解 0.5 小时，随后在 100℃ 的反应温度下分别经历 0.5 小时、1 小时和 1.5 小时的反应时间。在另一个实验中，纤维素在 120℃ 下溶解 0.5 小时，随后在 120℃ 的反应温度下分别经历 0.5 小时、1 小时和 1.5 小时的反应时间。在另一个实验中，纤维素在 120℃ 下溶解 1.0 小时，随后在 120℃ 的反应温度下分别经历 0.5 小时、1 小时和 1.5 小时的反应时间。结果分别列于表 15 和 16 中。

[0116]

表 15			
混合金属催化剂(%组成):	[CuCl <sub>2</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (90:10)		
(DTemp, DTime):	(140°C, 0.5 小时)		
(RTemp):	100°C		
(RTime):	0.5 h	1 h	1.5 h
产物收率 (%):	58	54	61
混合金属催化剂(%组成):	[CuCl <sub>2</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (90:10)		
(DTemp, DTime):	(120°C, 0.5 小时)		
(RTemp):	120°C		
(RTime):	0.5 h	1 h	1.5 h
产物收率(%):	61	61	60
混合金属催化剂(%组成):	[CuCl <sub>2</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (90:10)		
(Dtemp, DTime):	(120°C, 1 小时)		
(RTemp):	120 °C		
(RTime):	0.5 h	1 h	1.5 h
产物收率(%):	58	58	57
表 16			
混合金属催化剂(%组成):	[CuSO <sub>4</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (90:10)		
(Dtemp, DTime):	(140°C, 0.5 小时)		
(RTemp):	100°C		
(RTime):	0.5 h	1 h	1.5 h
产物收率(%):	57	55	51
混合金属催化剂(%组成):	[CuSO <sub>4</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (90:10)		
(Dtemp, DTime):	(120°C, 0.5 小时)		
(RTemp):	120 °C		
(RTime):	0.5 h	1 h	1.5 h
产物收率(%):	55	61	61
混合金属催化剂(%组成):	[CuSO <sub>4</sub> : CrCl <sub>3</sub> ] (90:10)		
(Dtemp, DTime):	(120°C, 1 小时)		
(RTemp):	120°C		
(RTime):	0.5 h	1 h	1.5 h
产物收率 (%):	57	61	58

[0117] DTemp = 溶解 (溶胀) 温度; DTime = 溶解时间;

[0118] RTemp = 反应温度; RTime = 反应时间。

[0119] 纤维素的转化产物包括但不限于例如纤维二糖; 葡萄糖; 果糖; 甘露糖; 甲酸; 乙酰丙酸; 1, 6-脱水-β, D-葡萄糖; 和 HMF。结果表明, 在对于催化剂中的金属盐来说的给定%催化剂组成下, 产物收率取决于工艺条件例如溶解和反应温度和反

应时间。

[0120] 尽管这里已经示出和描述了本发明的优选实施方案，但是在不脱离本发明的最宽范围的情况下能够作许多改变和改进。前面的摘要既不希望定义本申请的发明（它由权利要求来确定），无论如何也不希望限制本发明的范围。所附的权利要求因此希望覆盖在本发明的范围内的全部此类变化和改进。

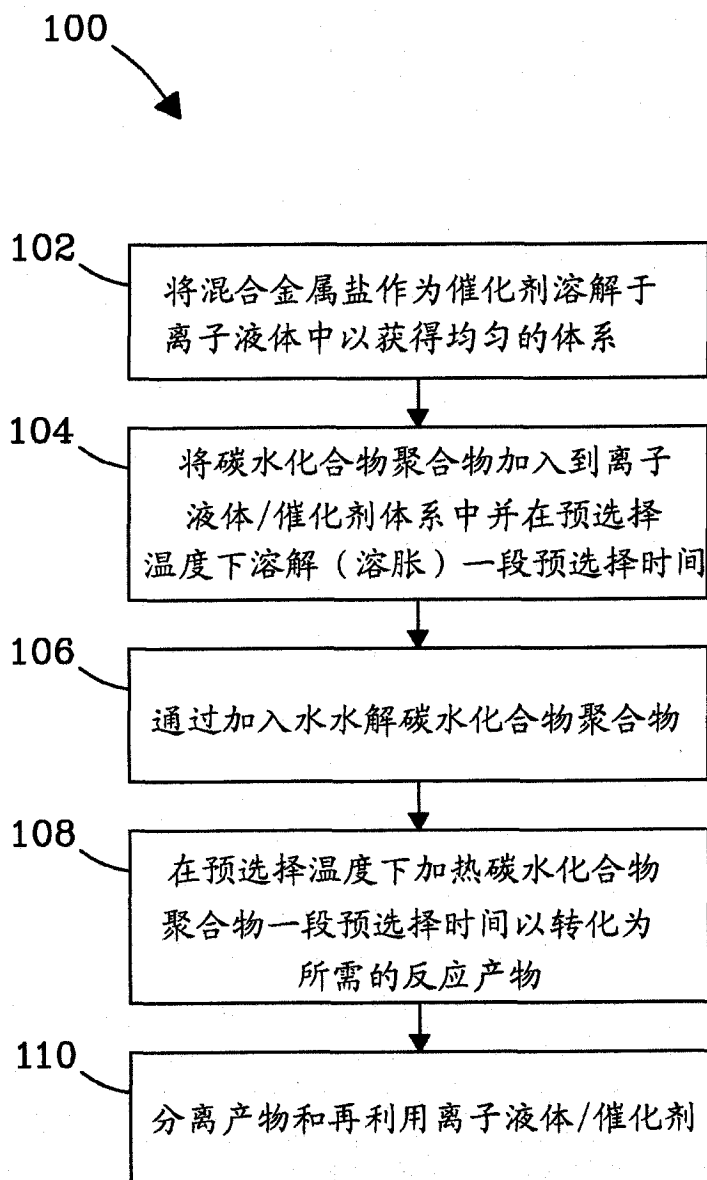


图 1

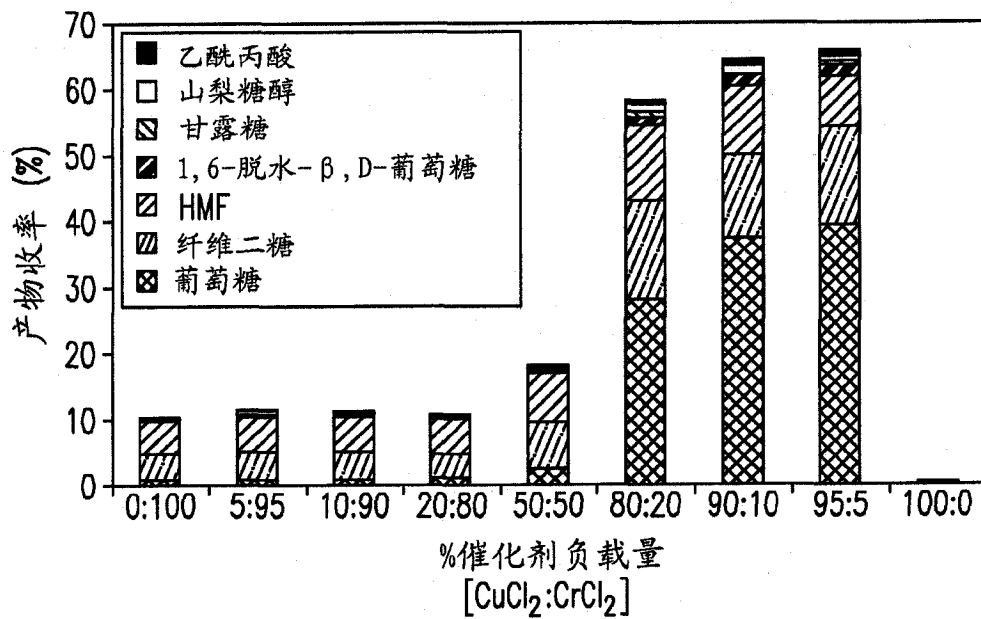


图 2

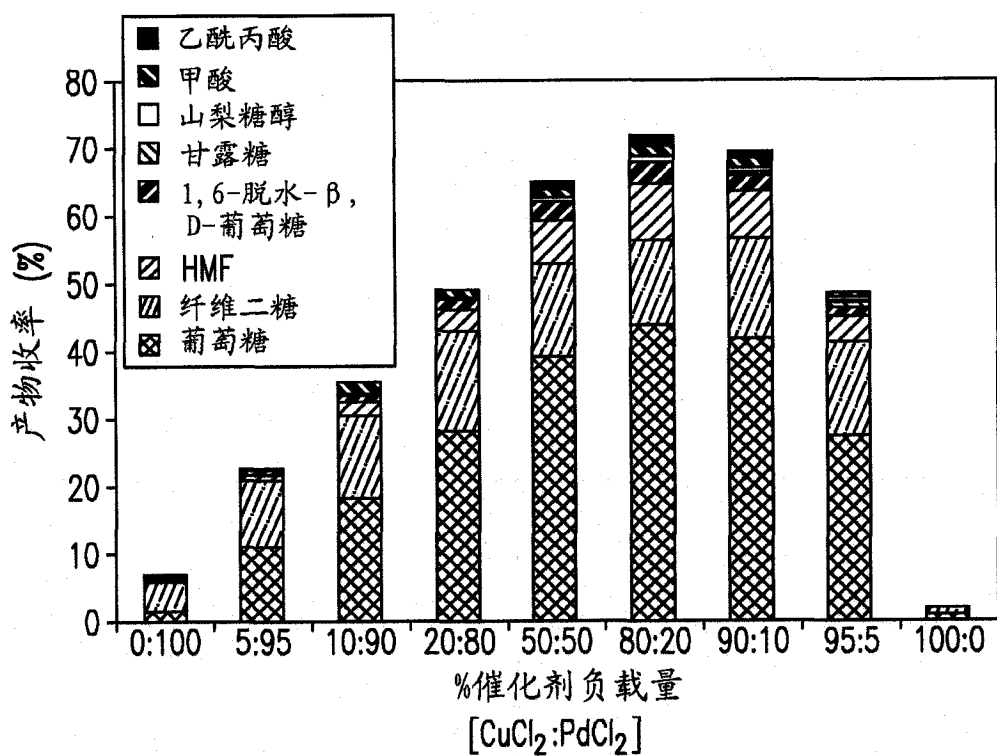


图 3

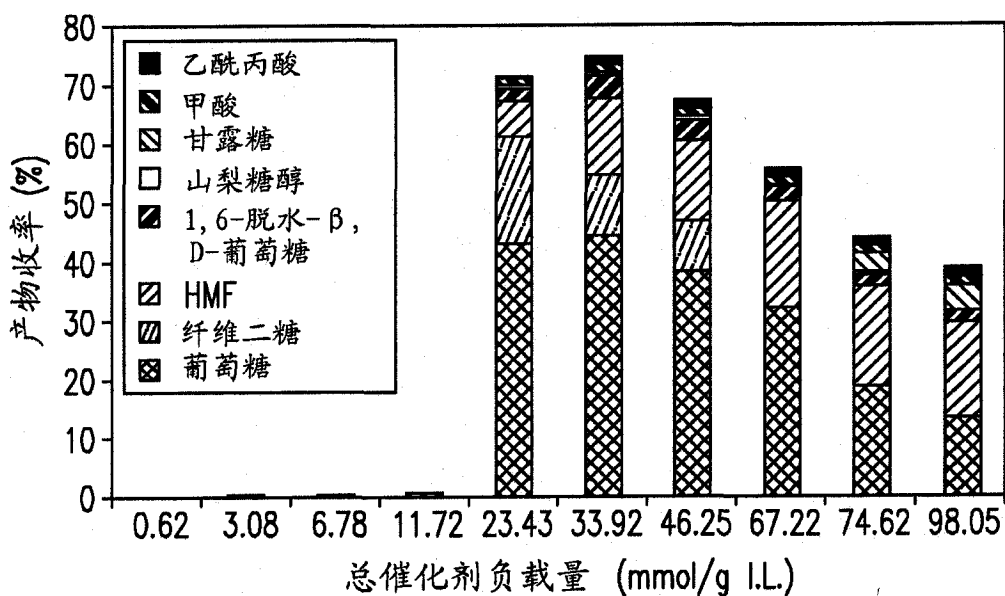


图 4

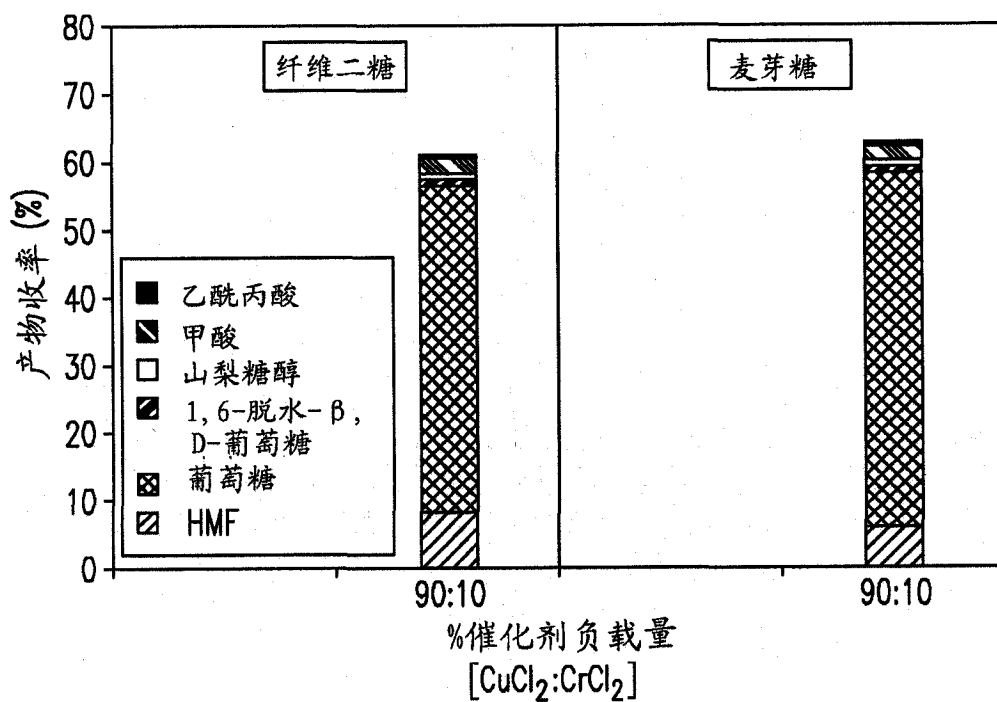


图 5