[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21C 3/04 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480023002.7

[43] 公开日 2006 年 9 月 20 日

[11] 公开号 CN 1836068A

[22] 申请日 2004.8.13
[21] 申请号 200480023002.7
[30] 优先权
[32] 2003. 8.13 [33] AU [31] 2003904323
[86] 国际申请 PCT/AU2004/001093 2004.8.13
[87] 国际公布 WO2005/017252 英 2005.2.24
[85] 进入国家阶段日期 2006.2.10
[71] 申请人 维里迪安化学有限公司
地址 澳大利亚维多利亚
[72] 发明人 乔纳森·阿普福尔
道格拉斯·罗伯特·麦克法兰
斯图尔特·亚历山大·福赛思

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司
代理人 顾晋伟 刘继富

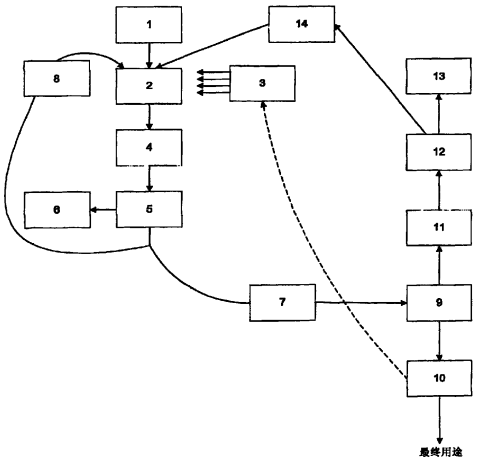
权利要求书 5 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于处理含木质素物质的溶剂

[57] 摘要

含木质素物质如木浆、蔗渣和其它植物衍生物质的处理方法，包括使含木质素物质与离子液体接触以从中提取木质素。 所述离子液体合适地为取代或非取代芳基磺酸盐的取代或非取代咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、铵、鏻或锍盐，如二甲苯磺酸盐的离子液体盐。



1. 一种处理含木质素物质的方法，包括使含木质素物质与离子液体接触。

2. 权利要求 1 的方法，其中含木质素物质中的木质素被提取到离子液体中，并从所述离子液体中回收所述木质素。

3. 权利要求 2 的方法，其中在木质素被提取到离子液体中后残留的固体与离子液体分离。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法，其中使含木质素物质与单一种类的离子液体接触。

5. 权利要求 1-3 中任一项的方法，其中使含木质素物质与不同种类的离子液体的混合物接触。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法，其中使含木质素物质与离子液体和助溶剂的混合物接触。

7. 权利要求 6 的方法，其中使含木质素物质与离子液体和水的混合物接触。

8. 权利要求 1-7 中任一项的方法，其中使含木质素物质与包含 50-100％离子液体的溶剂组合物接触。

9. 权利要求 1-8 中任一项的方法，其中使含木质素物质与包含下列组分的离子液体接触：

- 取代或非取代芳基有机酸阴离子；和

- 形成离子液体的无机阳离子或有机阳离子。

10. 权利要求 9 的方法，其中离子液体的阴离子组分是取代或非取代苯基、萘基或吡啶基有机酸阴离子。

11. 权利要求 10 的方法，其中芳基被 1-4 个取代基取代，所述 1-4 个取代基相互独立地选自烷基、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、卤基、羟基、硝基、卤代芳基和磺酸酯基。

12. 权利要求 9-11 中任一项的方法，其中有机酸阴离子是磺酸根、硫酸根、羧酸

根、次膦酸根或磷酸根。

13. 权利要求 **9-12** 中任一项的方法，其中有机酸阴离子是磺酸根。

14. 权利要求 **9-13** 中任一项的方法，其中阴离子是取代或非取代的芳基二磺酸盐阴离子。

15. 权利要求 **9-14** 中任一项的方法，其中所述离子液体的阳离子是取代或非取代的咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、前述基团之一的膦等价物、铵、鏻或锍阳离子。

16. 权利要求 **15** 的方法，其中阳离子被选自如下的一个或多个基团取代：脂族基团、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、羟基、硝基和卤代芳基。

17. 权利要求 **1-7** 中任一项的方法，其中所述离子液体是取代或非取代芳基磺酸盐的取代或非取代咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、铵、鏻或锍盐。

18. 权利要求 **1** 的方法，其中使含木质素物质与存在离子液体添加剂的牛皮纸碱溶液接触。

19. 权利要求 **1-18** 中任一项的方法，其中含木质素物质是木质素纤维素物质。

20. 权利要求 **19** 的方法，其中木质素被选择性地提取到离子液体中，而木质素纤维素物质中的纤维素和半纤维素不发生显著降解。

21. 权利要求 **1-18** 中任一项的方法，其中含木质素物质是植物或植物衍生物质。

22. 权利要求 **1-21** 中任一项的方法，其中含木质素物质选自糖、小麦、稻米和谷物的木质素纤维素残余物或其它生物质、农业用草、木片、竹子以及直接或间接衍生自植物的任何物质中的一种或多种。

23. 权利要求 **1-22** 中任一项的方法，包括使含木质素物质与离子液体接触以将木质素和任选的其它化学物质提取到液相中，并分离所述液相和残余固体。

24. 权利要求 **23** 的方法，其中含木质素物质是木质素纤维素物质，残余固体包

含纤维素纤维。

25. 权利要求 **23** 或权利要求 **24** 的方法，其中使含木质素物质在高温下与离子液体接触。

26. 权利要求 **25** 的方法，其中温度是 **50-200**℃。

27. 权利要求 **26** 的方法，其中使含木质素物质在常压下与离子液体接触。

28. 权利要求 **23-27** 中任一项的方法，其中接触时间是 **1-8** 小时。

29. 权利要求 **23-28** 中任一项的方法，包括在液相与残余固体分离之后从液相中沉淀木质素。

30. 权利要求 **29** 的方法，包括从液相中回收所沉淀的木质素。

31. 权利要求 **30** 的方法，包括使已经从中移除所沉淀木质素的离子液体稀释流脱水，以从中除去过量的水。

32. 权利要求 **31** 的方法，包括对脱水后的离子液体进行蒸馏，以从中除去从含木质素物质中提取的其它化学物质。

33. 权利要求 **32** 的方法，包括使蒸馏后回收的离子液体再循环，用于与另外的含木质素物质接触。

34. 利用权利要求 **1-33** 中任一项的方法生产的产品。

35. 离子液体的用途，用于处理含木质素物质。

36. 权利要求 **35** 的用途，其中所述离子液体包含：

- 取代或非取代芳基有机酸阴离子；和

- 形成离子液体的无机阳离子或有机阳离子。

37. 权利要求 **36** 的用途，其中离子液体的阴离子组分是取代或非取代苯基、萘基或吡啶基有机酸阴离子。

38. 权利要求 **36** 的用途，其中芳基被 **1-4** 个取代基取代，所述 **1-4** 个取代基相互独立地选自烷基、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、卤基、羟基、硝基、卤代芳基和磺酸酯基。

39. 权利要求 **35-38** 中任一项的用途，其中有机酸阴离子是磺酸根、硫酸根、羧酸根、次膦酸根或磷酸根。

40. 权利要求 **35-39** 中任一项的用途，其中有机酸阴离子是磺酸根。

41. 权利要求 **35-40** 中任一项的用途，其中阴离子是取代或非取代的芳基二磺酸盐阴离子。

42. 权利要求 **35-41** 中任一项的用途，其中所述离子液体的阳离子是取代或非取代的咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、前述基团之一的磷等价物、铵、磷或锍阳离子。

43. 权利要求 **42** 的用途，其中阳离子被选自如下的一个或多个基团取代：脂族基团、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、羟基、硝基和卤代芳基。

44. 权利要求 **43** 的用途，其中所述离子液体是取代或非取代芳基磺酸盐的取代或非取代咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、铵、磷或锍盐。

45. 一种离子液体，包含：

- 取代或非取代芳基有机酸阴离子；和
- 形成离子液体的无机阳离子或有机阳离子。

46. 权利要求 **45** 的离子液体，其中离子液体的阴离子组分是取代或非取代苯基、萘基或吡啶基有机酸阴离子。

47. 权利要求 **45** 的离子液体，其中芳基被 **1-4** 个取代基取代，所述 **1-4** 个取代基相互独立地选自烷基、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、卤基、羟基、硝基、卤代芳基和磺酸酯基。

48. 权利要求 **45-47** 中任一项的离子液体，其中有机酸阴离子是磺酸根、硫酸根、羧酸根、次膦酸根或磷酸根。

49. 权利要求 **45-48** 中任一项的离子液体，其中有机酸阴离子是磺酸根。

50. 权利要求 **45-49** 中任一项的离子液体，其中阴离子是取代或非取代的芳基二磺酸盐阴离子。

51. 权利要求 **45-50** 中任一项的离子液体，其中阳离子是取代或非取代的咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、前述基团之一的鏻等价物、铵、鏻或锍阳离子。

52. 权利要求 **51** 的离子液体，其中阳离子被选自如下的一个或多个基团取代：脂族基团、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、羟基、硝基和卤代芳基。

53. 一种离子液体，包含取代或非取代芳基磺酸盐的取代或非取代咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、铵、鏻或锍盐。

54. 权利要求 **53** 的离子液体，其中取代或非取代芳基磺酸盐是取代或非取代的苯基、萘基或吡啶基磺酸盐。

55. 权利要求 **53** 或权利要求 **54** 的离子液体，其中芳基磺酸盐组分的取代基选自脂族基团、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、羟基、硝基和卤代芳基。

56. 权利要求 **45-55** 中任一项的离子液体的用途，用于处理天然物质。

57. 权利要求 **56** 的用途，其中天然物质是植物物质和植物衍生物质。

用于处理含木质素物质的溶剂

技术领域

本发明涉及用于处理含木质素物质包括木质素纤维素物质的溶剂。这些物质包括植物物质和植物物质衍生物。本发明还涉及从含木质素物质中提取有用产品包括木质素和任选的其它产品的方法，以及由这种方法得到的产品。本发明还涉及所发现的适用于这些方法的新型化学物种。

背景技术

木质素和木质素纤维素物质，这些植物产品被人类用于生产许多不同的高价值商品。

然而，由农业耕种例如糖、小麦、稻米和谷物而大量生产的木质素纤维素残余物多半被认为是几乎没有价值的，并且如果不进行收集，它们通常被犁入、烧掉或丢弃。已经进行了一些努力来从这些废弃的木质素纤维素材料（生物质）中提取有用物质。这些方法的实例利用使用热和化学品的预处理，随后进行酶解，或者利用浓缩无机酸来提取可发酵的糖和木质素。衍生糖用来提供转化为温室气体中性液体燃料如乙醇的再生能源或其它有价值的工业和精细化学品的原料。预期实现该目的的方法与木材制浆方法有许多相似性，因为这些方法可以包括从纤维素中分馏和分离木质素成分，但是对生物质而言，消化条件更加极端以致还导致纤维素成分最终分解成更小的化学产物。

在处理含木质素物质的已知方法包括木材制浆方法（牛皮纸制浆方法最常用）和木质素纤维素生物质处理方法方面，还有改进的余地。

新型制浆方法应该：

·适当地利用加工好的硬木、软木和草本原料

·不降解纤维素和半纤维素

·优选需要与通常的传统制浆过程相比更低的温度、压力和更少的制浆次数

·尽可能地利用已知的和经过检验的工程方法和已经针对传统制浆工艺进行改进的设备

·具有小于典型纸浆厂规模的最优规模

另外，所得纸浆应该：

·当前的终端用户可直接用其取代具有同等性能的传统纸浆

·易于漂白

·提供高产率

·允许有价值的副产品得以回收

最后，所述方法应该：

·具有有效、简单的化学回收系统

·以极少或没有补充化学品消耗来关闭所述方法的化学循环

·具有低比能消耗

·通过完全不含硫来避免有恶臭的排放物

·允许工艺用水在仅有最小限度排放的情况下得以完全回收

·为了职业卫生和安全、产品残余、环境和其它规章及公共政策需要，采用已知的具有可忽略的或低的人类和环境毒性、不可燃并且不爆炸的化学品

·如果可能，推动现有的传统制浆厂的经济、环境和其它效益。

各种“有机溶剂”方法已经预期作为处理含木质素物质的牛皮纸方法的替代方案。即使这些方法中有充分满足上述标准并且在商业上可行的方法，那么也是非常少的。

到目前为止，所提出的用于从废弃的木质素纤维素生物质中提取木质素的方法还具有阻止该方法进行任何商业性的有效利用的不利之处。

在 **20** 世纪 **50** 年代后期，**McKee**（**CA 631,051**）开发了可以替代牛皮纸制浆方法的“有机溶剂”方法，包括在高温高压下用水和结晶盐二甲苯磺酸钠的亲水性混合物制浆。

虽然该方法似乎相对于传统制浆方法而具有一些优点，但是它仍然具有许多缺陷。以这种方法，溶剂混合物中最多使用 **40%**的盐，并且对这种亲水性体系而言，常压条件下可以达到的最高温度不比水的沸点更高。因此，为了获得足够极端的条

件来将木质材料分解成木质素和其它包括糠醛和乙酸的副产物，需要在高压下实施该方法。实现该方法所需要的设备向该方法中引入了更高的成本并且设计复杂，使得难以连续实施该方法。

因此，本领域中已知的用于处理含木质素物质的各种方法还有改进的余地。

发明内容

本发明涉及离子液体（优选具有芳基官能团的酸的盐）作为溶剂或添加剂来处理天然源或物质如含木质素物质，包括生物质（例如从中溶解、消化、提取和/或分离物质）的用途。

因此，根据本发明的第一方面，提供了一种处理含木质素物质的方法，包括使含木质素物质与离子液体接触的步骤。

优选地，所述方法还包括从含木质素物质中提取木质素进入到离子液体中、和从离子液体中回收木质素的步骤。提取木质素后的残余物质是可以进一步加工成用于转化为纸的纸浆的纤维素纤维，或者完全降解为可发酵的糖单体，或者可以称作废弃物质。根据一个实施方案，在将木质素提取进入离子液体中后从离子液体中分离纤维素纤维或废弃物质。

根据本发明的第二方面，提供了离子液体在处理含木质素物质中的用途。

根据本发明的第三方面，提供了通过上述方法生产的产品。

预期用于本发明方法的特定离子液体本身是新型的，并因此根据本发明的第四方面，提供了包含以下组分的离子液体：

- 取代或非取代的芳基有机酸阴离子；和
- 形成离子液体的无机阳离子或有机阳离子。

因此，本发明还提供新型离子液体在处理天然物质如植物物质和植物衍生物质中的用途。

附图说明

图 1 是根据本发明一个实施方案的方法的示意图。

具体实施方式

离子液体

离子液体是具有低熔点（至多 **100**℃）的有机盐，因此其中许多在室温下是液体。使得离子液体适用于本发明的具体特征是它们没有蒸汽压、能够溶解宽范围的有机化合物以及其化学和物理性能的多样性。另外，离子液体是不可燃的，这使得它们适用于本申请所预期的工业应用。

已经发现，除了这些有益特性，当与含木质素物质如木质素纤维素物质包括植物物质和植物物质衍生物接触时，离子液体能够渗透这些物质，并从中移除木质素。另外，通过适当地选择处理条件（例如接触时间和温度），离子液体渗透含木质素物质的结构而分解所述物质以进一步提取构成含木质素物质的有机成分。木质素纤维素物质中残留的所有纤维素组分都得以保留。一旦从离子液体溶液中分离，纤维素组分就可以任选地分解成更小的有机化合物如己糖和戊糖，它们可以转化成燃料源如乙醇。

尽管不希望受理论限制，但是预期用于这些应用的离子液体还被认为具有表面活性剂性质和/或催化能力，这使得它们尤其可用于多种实施方案。

此外，当单独使用或与助溶剂一起以高浓度使用时，离子液体在高温下保持为液体而不蒸发。因此，离子液体可以用于在高温下处理含木质素物质，而不需要施加压力。某些优选的离子液体的其它优点是它们易于操作并且具有低毒性。

离子液体可以是单一种类，或者可以是不同离子液体种类的混合物。离子液体可以单独使用，或者与助溶剂组合使用。合适的助溶剂包括水和有机溶剂如醇、醚、酸等。水是尤其合适的。

根据一个实施方案，离子液体包含：

- 取代或非取代芳基有机酸阴离子；和
- 形成离子液体的无机阳离子或有机阳离子。

阴离子

关于阴离子组分，术语芳基是指芳烃或芳杂环体系的单个、多核、共轭和/或稠合残基。芳基的实例包括苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯氧苯基、萘基、四氢萘基、蒽基、二氢蒽基、苯并蒽基、二苯并蒽基、菲基、芴基、芘基、茚基、奠基、薁基、吡啶基、4-苯基吡啶基、3-苯基吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、pyrrolyl、furanyl、咪唑基、吡咯烷基、pyridinyl、哌啶子基、吲哚基、哒嗪基、吡唑基、吡嗪基、噻唑基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、噁唑基、喹唑啉基、吩嗪基、吖啶基、苯并噁唑基、苯并噻唑基等。如果在阴离子的情况下芳基是芳杂环体系，那么其在环中适当地包含 1-4 个杂原子和至多 9 个碳原子，所述 1-4 个杂原子相互独立地选自 N、O 和 S。芳基有机酸阴离子的芳香族官能团可以包括任何杂原子、具有促进溶剂性能和/或相应离子液体物理性能的取代基的支化和/或环状链段。

根据一个实施方案，芳基是烃（即非杂环）芳基，通常是苯基或萘基。

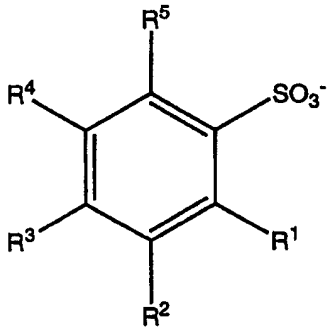
所述芳基可以是非取代的或者是被一个或多个取代基取代的。取代基可以适当地选自烷基、烯基、炔基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、羟基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、苯甲氧基、卤代烷氧基、卤代烯氧基、卤代芳氧基、硝基、腈基、硝基烷基、硝基烯基、硝基炔基、硝基芳基、硝基杂环基、氨基、亚氨基、烷基氨基、二烷基氨基、烯基氨基、炔基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、苄氨基、二苄氨基、酰基、烯基酰基、炔基酰基、芳基酰基、酰氨基、二酰氨基、酰氧基、烷基磺酰氧基、芳基磺酰氧基、杂环基、杂环氧基、杂环氨基、卤代杂环基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、巯基、烷硫基、苄硫基、酰硫基、有机酸或酯基如磺酸酯基等中的一种或组合。

当使用取代芳基（优选苯基、萘基或吡啶基）时，适当地具有 1-4 个取代基，这些取代基优选相互独立地选自烷基、羟基、氨基和卤素。更优选地，所述取代基是烷基。根据一个具体实施方案，取代基是甲基。

术语“烷基”是指直链、支化或者单环或多环烷基，优选 C1-30 烷基或环烷基。直链和支化烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、辛基、十二烷基、1-甲基十一烷基等。术语卤素包括氯、碘、氟和溴。

在离子液体的阴离子组分的相关描述中，术语“有机酸”是指硫、碳和磷的有机酸，因此这些酸的阴离子种类（也就是说，其中酸的质子被除去）包括磺酸根、硫酸根、羧酸根、次膦酸根、磷酸根等。所述磺酸根（有机酸磺酸的阴离子）是本发明的许多实施方案的研究对象。注意到，阴离子可以包含一种以上有机酸基团，如芳基二磺酸盐阴离子。

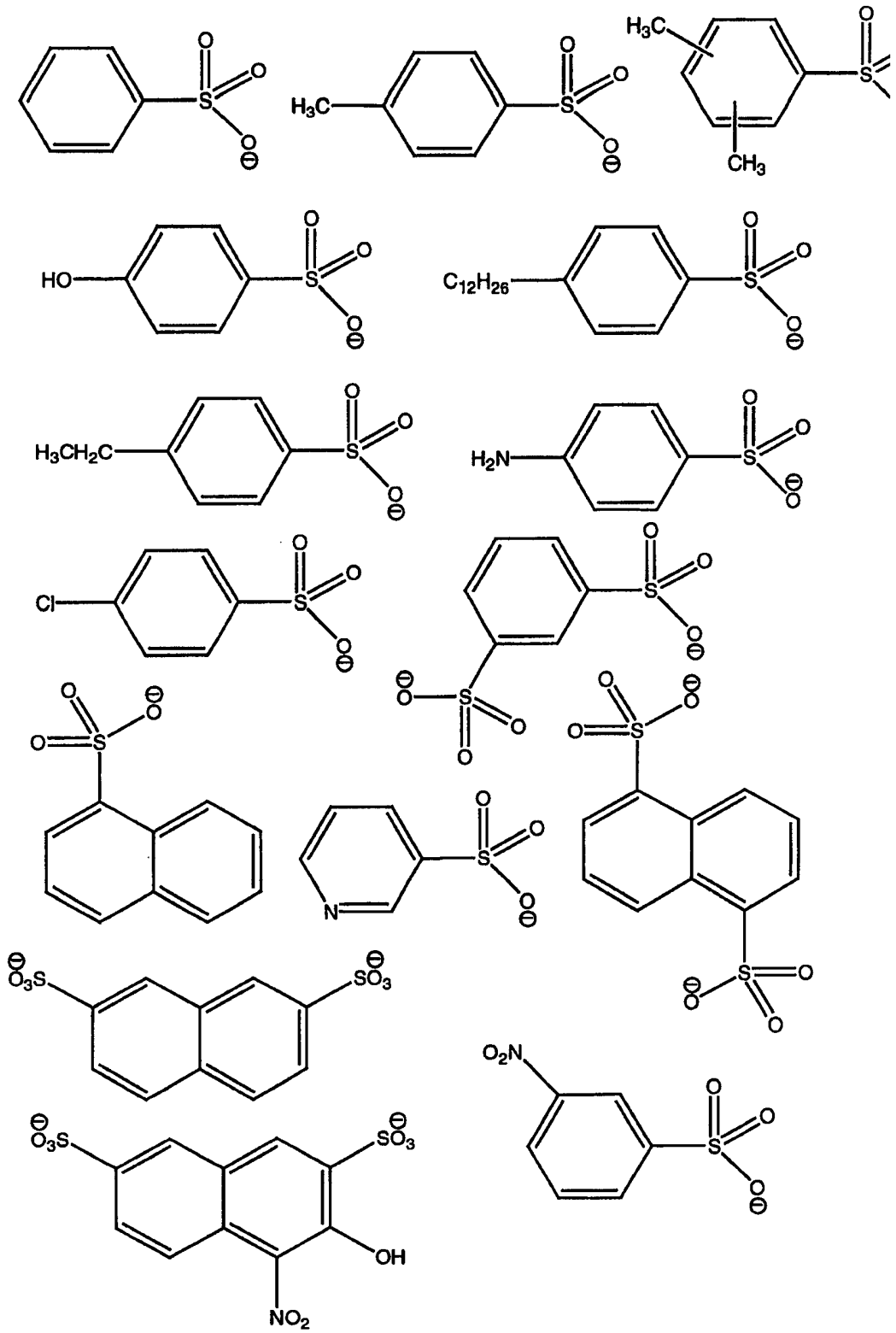
因此，一个实施方案的离子液体是芳基磺酸的盐。化学式 **1** 的阴离子是这类物质的实例。



化学式 **1**

在该结构中，R^1、R^2、R^3、R^4、R^5 各自独立地选自氢、烷基（包括但不限于甲基、乙基、十二烷基）、脂环基、芳基（包括但不限于苯甲基和萘基）、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、卤基、卤代芳基和磺酸酯基。对磺酸酯基而言，二价阴离子可以是部分或全部中和的。

可以使用的阴离子的其它实例如下所示。



所述磺酸酯基是尤其可用的一类取代或非取代芳基有机酸阴离子。下列实施例中所列出的结果表明含有基于芳基磺酸酯基（取代或非取代）的阴离子的离子液体在

从含木质素物质中提取木质素方面是尤其有效的。

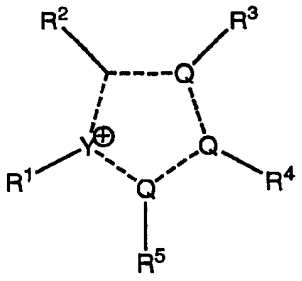
阳离子

阳离子组分是形成离子液体的无机阳离子或有机阳离子。

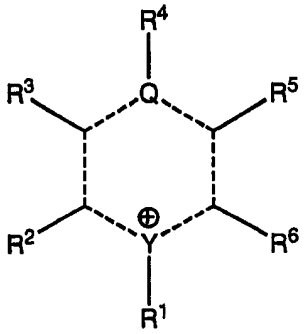
关于无机阳离子，应该理解，与阴离子组分形成结晶盐的简单碱金属或碱土金属阳离子不在本发明范围内，因此 **Na** 盐被排除。合适的无机阳离子包括稀土金属。

在有机阳离子中，本发明包括取代或非取代的咪唑鎓、三唑鎓、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、上述基团的磷等价物、铵、磷和锍阳离子。对取代阳离子而言，取代基优选地选自如上所述阴离子的相关内容中的任选取代基中的一个或多个，但是它们优选选自氢、脂族基团（即任选取代的烷基、烯基、炔基）、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基、卤代芳基。

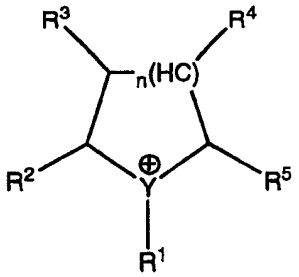
所涉及的阳离子的一些代表性实例是化学式 **2**（**2a**、**2b** 和 **2c**）和 **3** 的阳离子：



化学式 **2a**



化学式 **2b**



化学式 **2c**

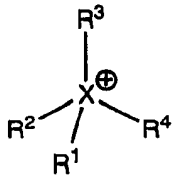
其中：

虚线表示单键或双键；

Q 表示 **N**、**CH**、**O** 或 **S**，并且其中当 **X** 表示 **O** 或 **S** 时，没有基团 **R**，并且邻接键是单键；

Y 表示 **N** 或 **P**；和

n 是 **1** 或 **2**



化学式 3

其中：

X 表示 N、P 或 S；

R^1-R^4 各自独立地选自脂族基团（即任选取代的烷基、烯基、炔基）、脂环基、芳基、芳烷基、烷基芳基、杂芳基和卤代芳基。

胆碱及其衍生物是合适的阳离子的其它实例。

可以包含在含有与含木质素物质接触的离子液体的混合物中的其它组分

成为本发明研究对象的盐通常是在低于 250℃的某一温度下的液体，或者为其纯态，或者与一种或多种其它盐混合。可以与离子液体混合的盐可以是如上所述的第二种离子液体，或者任何其它的已知离子液体。

离子液体可以用作溶剂或添加剂。当用作溶剂时，所述溶剂还可以包括其它组分，所述其它组分是分子溶剂如水、乙醇、甲苯和化学领域中众所周知的其它溶剂。在本发明的一些实施方案中，离子液体可以构成溶剂组合物的 50-100%，例如溶剂组合物的 70%-100%。

当用作溶剂时，所述溶剂组合物的用量可以是相对于含木质素物质的任何合适的溶剂化量。例如其用量可以是含木质素物质的量的 2-50 倍，基于重量。

常用的酸和碱也可以加入到该溶剂组合物中，以对最优条件的 pH 进行简单调节或得到其它有利效果。这种酸或碱可以 0.01%-90%的重量百分比存在。根据方法需要，pH 可以控制在 3.0-14.0 的范围内，合适地为 5.0-12.0。pH、时间和温度方面的条件越剧烈，为提取木质素和其它可提取化学物质而期望的含木质素物质的渗透程度就越大。

溶剂组合物中可以使用任意其它组分，包括 Na 和/或 Li 盐、过渡金属或其它氧

化作用催化剂、空气或分子氧。这些组分（包括二甲苯磺酸钠）可以用于催化作用或其它作用。这种添加剂可以 **0.01%-90%**、合适地以 **0.01-10wt%**的重量百分数存在。

在作为替代方案的应用中，成为本发明研究对象的离子液体可以用作添加剂，因此它们可以加入到传统的牛皮纸碱溶液组合物中以推动和加速木质素的移除。新型离子液体可用于处理任何天然产品以从中提取可提取的化学物质。

天然源和含木质素物质

本发明可以广泛用于处理天然源，包括植物和植物衍生物质，因此包括含木质素物质。术语含木质素物质包括但不限于植物衍生生物质、谷物干饲料（**corn stover**）、糖甘蔗渣和甘蔗残余物、稻草和麦杆、农业用草、木片、竹子和直接或间接衍生自植物的所有其它物质。

木质素是复杂的聚合物质（主要由酚类、茴香醚、伯醇类、仲醇类和醛组成），存在于木质细胞壁中，为木质细胞提供强度和刚性。在纸的制备中，除去木质素，留下纤维素物质以形成为纸。

处理步骤

离子液体用于物质的处理。所述处理包括从中溶解、消化、提取和/或分离组分。

一种合适的处理包括使含木质素物质与离子液体接触以将木质素和任选的其它化学物质提取到液相中，然后分离液相和残余固体。在含木质素物质是木质素纤维素物质的情况下，残余固体包含纤维素纤维。

接触阶段适当地在高温下进行，并且优选地在常压下进行。优选地，该阶段在 **50-200**℃下进行，更优选在 **100-180**℃，最优选在 **120-160**℃。接触时间优选为 **1-8** 小时。

使含木质素物质在容器中与离子液体接触，利用任意合适的方法将这些物质加热到所需温度。一种合适的加热器是蒸煮器，其可以通过任何燃料来提供动力，例如在离子液体的下游处理过程中回收的木质素。

分离液相和残余固体之后，该方法合适地包括从液相中沉淀木质素的步骤。这可

以通过许多方法中的任意方法实现，例如可以通过加入水和/或改变温度或 pH 来导致沉淀。作为替代方案，可以使液相与木质素产物在其中析出的不混溶有机溶剂接触，或者与聚乙二醇溶液接触以形成两相含水体系，在所述两相含水体系中，木质素产物将优选进入有机 PEG 相。然后例如通过过滤从液相中、或者通过蒸馏从不混溶的有机溶剂中、或者通过调整 pH 并随后过滤从两相体系的 PEG 相中回收沉淀出的木质素。回收的木质素可以用作该过程或任何其它过程的燃料或原料。

一旦可提取的化学物质如木质素被提取到离子液体中，并随后除去，就可以通过任意合适的方法从处理液中回收离子液体（即再浓缩和与杂质分离），或者作为替代方案，直接重复利用。可以通过多种方法实现回收，所述方法包括但不限于：用合适的无机盐（例如磷酸钾盐）进行盐析、反渗透或通过降低温度进行凝固。对于具有较高熔点的离子液体，这些实例中的最后一种尤其受到关注。通过使所提取液相的温度降低至足够低的水平，将离子液体凝固为非晶形。

根据本发明的一个实施方案，已经从中分离出固体的液相分离流直接循环回到所述方法的上游阶段，用于与其它含木质素物质接触而不除去木质素。

可以使已经从中移除所沉淀木质素的离子液体稀释流脱水，以从中除去过量的水（在稀释过程中加入的水）。然后，可以对脱水后的离子液体进行蒸馏，以从中除去从含木质素物质中提取的其它化学物质。这些其它化学物质可以包括乙酸和/或糠醛。然后，回收离子液体，用于与另外的含木质素物质接触。

离子液体的其它特征

与传统电解质相比，本申请所确认的新型离子液体还表现出高的电化学稳定性。通常利用循环伏安法观察到大的电化学窗口。因此，这种类型的离子液体还适合用作电解质或离子添加剂，用于电化学应用如电解沉积技术。可以溶解于离子液体中并且电化学还原的任何金属盐，包括铜、钛和铝，潜在地可以金属形式回收。

实施例

现在将参照下列非限制性实例更加详细地描述本发明。

合成新物质

离子液体通常通过在甲苯中加热组分盐以使得进行复分解反应而得到目标离子液体来制备。

实施例 1

通过二甲苯磺酸钠和溴化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓的复分解作用来制备 1-乙基-3-甲基咪唑鎓二甲苯磺酸盐（EmImXS）。

EmImXS 是可用于在约 150℃的温度下、在包含水和少许残留的二甲苯磺酸钠的溶剂混合物中从纸浆中提取木质素的液体盐。

生产 EmImXS 的方法与用于由溴化四丁基铵和二甲苯磺酸钠生产二甲苯磺酸四丁基铵（TBABXS）、由溴化四丁基铵和苯甲酸钠生产苯甲酸四丁基铵（TBABBz）的方法相同。

该方法包括下列步骤。将大约等摩尔量的溴化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓或溴化四丁基铵和二甲苯磺酸钠加入到 2 升的圆底烧瓶中。将甲苯（600ml，5-6 倍于盐的质量）和沸石加入到烧瓶中。所述烧瓶装配有冷凝器，并且在回流状态下加热所述浆料过夜。冷却时，过滤浆料以除去溴化钠复分解产物。在旋转蒸发仪上将滤出物蒸发至干燥，得到高粘度的液体。将丙酮加入到烧瓶中，并且通过剧烈混合来分散离子液体。过滤所述溶液，再一次将滤出物蒸发至干燥。在高温（～90℃）下使所得离子液体在旋转蒸发仪上以非常低的速度旋转，以除去尽可能多的残余甲苯。然后将残留的油状物用作纯离子液体。

实施例 2

利用两种不同的方法来制备三己基四癸基鏻二甲苯磺酸盐（P66614XS）。

在第一种方法中，使离子交换柱装载二甲苯磺酸盐阴离子，并使氯化三己基四癸基鏻的溶液通过几次，直至洗脱液中没有氯化物离子，这表明进行了完全交换。1Hnmr（$CDCl_3$）δ 0.85-0.95（m，12H，CH_3），1.20-1.35（m，48H，CH_2），1.40-1.60

（m，14H，P-CH_2 & Ar-CH_3），6.90-7.30 & 7.60-7.90（m，3H，CH）。

电喷雾质谱：ES+ 483 [P66614+] m/z。ES- 185 [XS-] m/z。

根据第二种方法，使氯化三己基四癸基鏻（P66614 氯化物；1.1 摩尔）在甲苯中与 1 摩尔二甲苯磺酸钠（NaXS）回流过夜。将产物过滤，并在真空下通过旋转蒸发除去甲苯，以回收离子液体。用 NMR/ES MS 对离子液体进行表征。

合成了基于该鏻阳离子的疏水性离子液体，因为它排斥水，这会有助于在提取木质素纤维素物质的过程中将无机物如二氧化硅移除至水相中，还会使其适合用于某些贵金属的电化学提取应用中。另外，阳离子的不对称性产生室温下的液体物质。

对 P66614XS 进行测试，发现其在 150℃下表现出优异的热稳定性。热重分析表明在该温度下经过 4 个小时挥发物损失小于 0.2％。利用分段切线（step-tangent）法计算热分解温度，为 310℃。

实施例 3

通过用四丁基氢氧化铵中和十二烷基苯磺酸的水溶液并通过蒸发除去水来制备四丁基铵十二烷基苯磺酸盐 N4444DDBS。

实施例 4

通过用 4-羟基苯磺酸甲酯对 N-丁基吡咯烷进行烷基化来一步法直接制备 N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓4-羟基苯磺酸盐。

实施例 5

通过在甲苯中进行溴化四丁基铵（N4444 Br）和二甲苯磺酸钠（固体）之间的回流反应 10-12 小时来制备四丁基铵二甲苯磺酸盐（N4444 XS）。将产物过滤，并从反应混合物中蒸发甲苯，随后用丙酮洗涤，得到纯的离子液体。1HNMR（300MHz，D_2O）：ppm 0.9（t，J = 7.5Hz，12H，$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N$），1.12-1.26（m，8H，$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N$），1.4-1.54（m，8H，$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N$），2.18（s，3H，

Xy-CH_3)，3.00（s，3H，Xy-CH_3），3.01（t，8H，J = 8.4Hz，$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N$），6.99-7.3（m，2H，Xy-H），7.51-7.59（m，1H，Xy-H）。

N4444 XS 是亲水性离子液体。由于是亲水性的，该离子液体可以渗入木片并有效提取木质素。

实施例 6

在甲苯中进行氯化苯基三甲基铵（$Ph(Me)_3N$ Cl）和二甲苯磺酸钠（NaXS；固体）之间的回流反应 10-12 小时来制备苯基三甲基铵二甲苯磺酸盐（$Ph(Me)_3N$ XS）离子液体。将产物过滤，并从反应混合物中蒸发甲苯，得到粗的固体产物。用 DCM 洗涤粗的离子液体以除去杂质。

新物质的测试和用途

实施例 7

提取方法实施如下：

向反应容器中装入基于离子液体的溶剂的溶液。将生物质如木片或草本物质加入到容器中。加热混合物，并搅拌几小时。过滤固体纤维素物质，准备用于制浆成纸。在反复进行蒸煮循环之后用水稀释滤出物，沉淀出木质素，并收集木质素。对滤出物进行蒸馏，得到多种挥发性化学物质。使基于离子液体的溶剂循环回到该过程的开始。

在上述方法中，使用以下具体条件和材料。

蔗渣用作原型生物质。以干重为基，蔗渣具有下列平均组成：纤维素 41%；半纤维素 23.2%；木质素 21.2%；灰份 10.9%；提取物 4.5%。

使 2.58 克过筛（2-3mm 的网孔）的蔗渣与 22.62 克四丁基铵二甲苯磺酸盐、2.5 克水和充足的乙酸在 100ml 的圆底烧瓶中混合，使 pH 为 4.0。使该混合物经历浸渍步骤，在 130℃下回流 90 分钟。然后通过除去回流冷凝器将混合物的温度提高至 160℃，使过量的水得以蒸发。重新放置回流冷凝器，并对该混合物在 160℃进行蒸煮 2 小时。反应结束时，固体蔗渣浆通过过滤除去，用水（×2 100ml）和丙酮（×1 50ml）

洗涤滤饼。然后将所有滤出物混合，并加入 **600ml** 温水以沉淀所提取的木质素和纤维素物质。该反应得到 **1.24g** 经过蒸煮的蔗渣和 **1.2g** 木质素/纤维素提取物（**95%**质量保留）。

实施例 **8**-提取试验

一般方法：

除质量降低情况下的 **P66614XS** 以外，下列方法用于提取试验。

温热离子液体以有助于其转移至反应烧瓶中。将离子液体（～**90g**）加入到 **250ml** 的两颈圆底烧瓶中，并记录离子液体的质量。加入水（～**10g**），旋动烧瓶以均匀混合内容物。根据需要将酸或碱加入到烧瓶中并记录酸或碱的量。加入蔗渣（～**10g**）并温热烧瓶以帮助确保蔗渣被离子液体溶液充分润湿。在烧瓶上装配回流冷凝器（并且在第二个颈口上装上塞子），并在油浴中加热回流 **1** 小时。然后用蒸馏头取代冷凝器，并将冷凝器与蒸馏头重新连接。然后提高油浴温度以驱动水和残余甲苯从反应烧瓶中蒸馏。在配衡集液烧瓶中回收馏出物。反应烧瓶内的温度升至 **150**℃，并在 **150°-160**℃范围内保持 **2** 小时。然后拆除蒸馏装置，并记录馏出物和残余物的质量。在还热着的时候用丙酮（**200ml**）稀释残余物并过滤（**Whatman 1** 号）。用另外的丙酮洗涤残余的浆，直至滤出物看起来接近无色。用水和更多的丙酮洗涤所述浆，然后进行烘箱干燥。然后蒸发已混合的滤出物，以除去水和丙酮，并称量残留的黑色油状残余物。假定该残余物含有所回收的离子液体和所提取的木质素。

结果：

蒸煮试验的结果示于表 **1** 和 **2** 中。表 **1** 示出每个试验的总质量平衡，而表 **2** 更具体地示出从蔗渣中提取木质素以及回收离子液体的效率。

注：

•从蔗渣蒸煮之后得到的质量平衡结果中明显看出，纸浆中的纤维素和半纤维素通常几乎不发生降解，这表明离子液体制浆对于木质素提取具有高度选择性。

•从纸浆中分离出后，木质素不与离子液体分离。根据所得纸浆的卡伯值计算木

质素去除程度。

• **EMIMXS** 的高回收率与蒸煮试验前离子液体中的低甲苯含量有关。对于 **EMIMXS** 试验，甲苯未被收集到馏出物中。相对而言，在使用 **TBAXS** 和 **TBABz** 的试验中，馏出物中收集了几克甲苯。这大概解释了 **TBAXS** 试验中回收离子液体的产率。

• 使用 **TBABz** 的结果不如其它离子液体的结果好。在这些试验中 **TBABz** 的用量较少也造成了该离子液体的实验误差。此外，使用 **TBABz** 完成试验时，明显存在强烈的酯类气味，表明发生了某种化学转变。

• 根据肉眼观察和卡伯值结果，酸性试验似乎更有效。

表1 离子液体提取蔗渣的总质量平衡

离子液体	加入蔗渣(湿)[a]	干蔗渣	离子液体	加入的水	酸/碱	pH	加入总量	残余物	纸浆	离子液体+木质素	馏出物	排出总量	总损耗(%)
EMIMXS	10.03	6.50	90.04	10.17	0	6	110.24	98.69	5.61	92.62	7.28	105.51	4.29
EMIMXS	10.38	6.73	90.11	10.35	0.37	4	111.21	99.2	5.53	91.52	8.06	105.11	5.49
TBAXS	10.06	6.52	87.85	10	0.43	4.5	108.34	85.52	4.87	80.1	15.89	100.86	6.90
TBAXS	10.05	6.51	90.45	10	0	9	110.5	88.05	5.25	76.86	15.35	97.46	11.80
TBABz	3.94	2.55	35.03	3.94	0	7	42.91	31.22	1.97	17.29	5.72	24.98	41.79
TBABz	4.03	2.61	34.96	3.94	0.2	4.5	43.13	31.24	1.8	19.87	7.64	29.31	32.04
P66614 XS	0.724	0.47	6.29	0.715	0		7.729	6.705	0.22	6.46	1	7.68	0.63%

EMIMXS，乙基甲基咪唑鎓二甲苯磺酸盐；TBAXS，四丁基铵二甲苯磺酸盐；TBABz，四丁基铵苯甲酸盐；
P66614XS，三己基四癸基鏻二甲苯磺酸盐
[a] 蔗渣含水量：35.2%

表2 从蔗渣中除去木质素和回收离子液体的效率

离子液体	加入蔗渣(湿)	干蔗渣	pH	离子液体	离子液体+木质素	纸浆	纸浆卡伯值	纸浆中的木质素%[a]	纸浆中的木质素	可得木质素总量[b]	除去的木质素	除去的木质素%	回收的离子液体(%)[c]
EMIMXS	10.03	6.50	6	90.04	92.62	5.61	48.05	7.21	0.40	1.38	0.97	70.65	102%
EMIMXS	10.38	6.73	4	90.11	91.52	5.53	61.1	9.17	0.51	1.43	0.92	64.46	101%
TBAXS	10.06	6.52	4.5	87.85	80.1	4.87	55.6	8.34	0.41	1.38	0.98	70.61	90%
TBAXS	10.05	6.51	9	90.45	76.86	5.25	60.9	9.14	0.48	1.38	0.90	65.26	84%
TBABz	3.94	2.55	7	35.03	17.29	1.97	57.9	8.69	0.17	0.54	0.37	68.39	48%
TBABz	4.03	2.61	4.5	34.96	19.87	1.8	53	7.95	0.14	0.55	0.41	74.15	56%
P66614XS	0.724	0.47	7	6.29	6.46	0.22	41.4	6.21	0.01	0.10	0.09	86%	101%

[a] 基于公式(木质素%-0.15×卡伯值)
[b] 假定蔗渣中的木质素含量~21.2%，以干重计
[c] 基于由卡伯值测定而计算得到的木质素回收率

实施例 9-连续工艺

图 1 说明实施本发明一个实施方案的方法的连续工艺。

制备生物质 1 并将生物质连同来自两个不同来源的离子液体输送到蒸煮器 2，下面将进行更加详细的描述。

利用锅炉 3 加热蒸煮器 2。木质素从生物质中提取到锅炉中的离子液体中。然后，洗涤/净化蒸煮器中的物质 4，并进行固/液分离 5。回收固体纤维素纤维 6，用于纸的生产等。将离子液体分成两股——第一股（所述离子液体的 2/3）循环 7 回到蒸煮器 2，第二股（所述离子液体的 1/3）被送到木质素沉淀工艺步骤 8。通过液/固分离从离子液体中分离出所沉淀的木质素 9，并回收木质素 10 用于多种最终用途。用虚线表示的一种可能的用途是作为锅炉 3 的燃料。然后将离子液体脱水 11，随后蒸馏/浓缩 12 以回收有机副产物 13 如糠醛和乙酸。在脱水 11 过程中除去的水循环回到洗涤/净化步骤 4。将来自蒸馏/浓缩步骤的离子液体再生 14，以循环回到蒸煮器 2。

本领域的技术人员应该理解，可以在不背离本发明的精神和范围的情况下对上述实施方案和实施例进行多种修改。

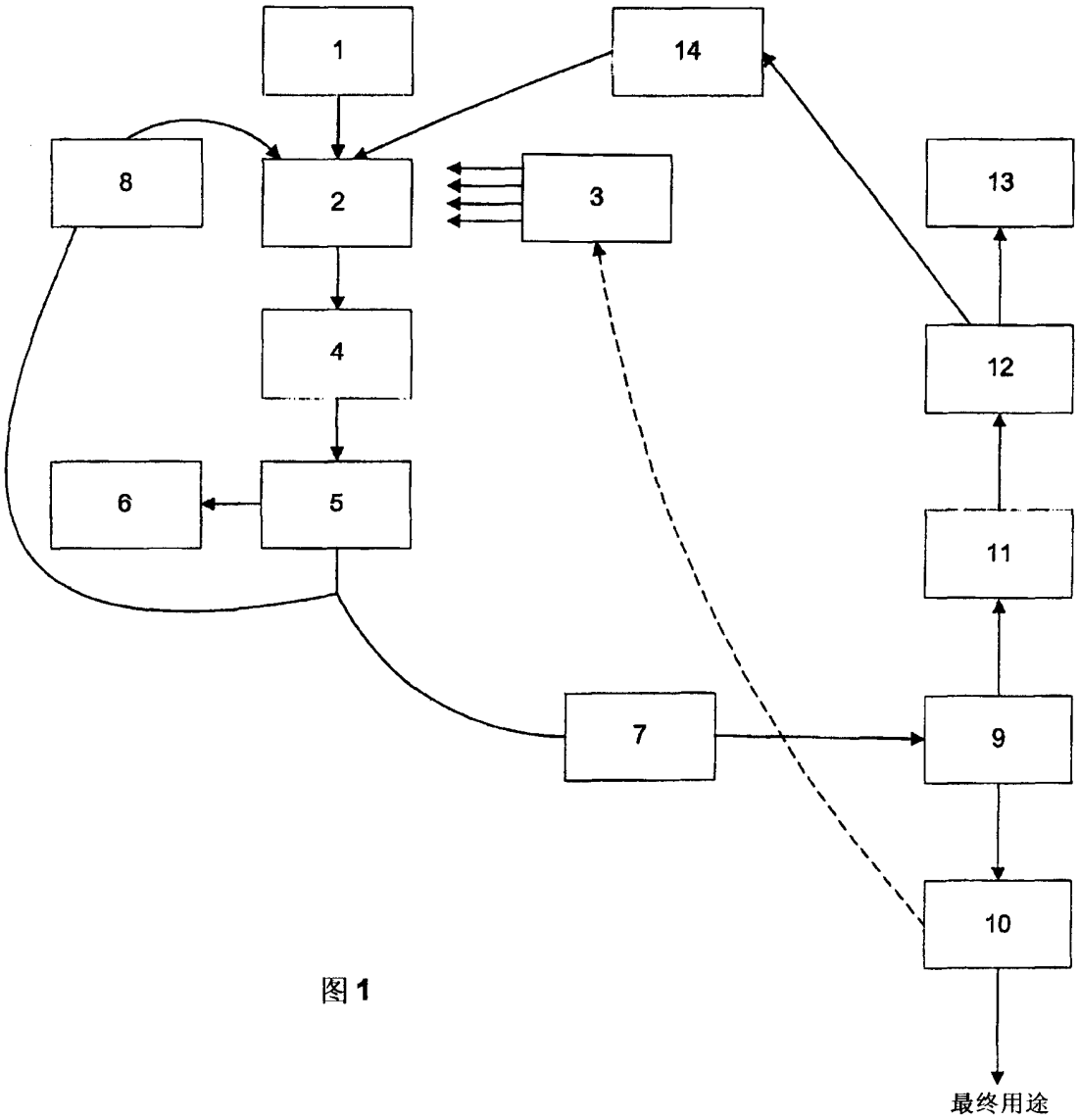


图1