



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102027138 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 200980117227.1

(22) 申请日 2009.03.13

(30) 优先权数据

08152706.1 2008.03.13 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010.11.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/053027 2009.03.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/112588 EN 2009.09.17

(73) 专利权人 BIOECON 国际控股有限公司

地址 荷属安的列斯库拉索岛

专利权人 巴西石油公司

(72) 发明人 P·奥康纳

R·梅内加斯 德阿尔梅达 S·达门

J·A·穆利恩 M·梅凯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭飞

(51) Int. Cl.

C13K 1/02(2006.01)

(56) 对比文件

Sheldrake and David. Dicationic molten salts(ionic liquids) as re-usable media for the controlled pyrolysis of cellulose to anhydrosugars, Gary N.. 《Green Chem》. 2007, 1044-1046.

Sheldrake and David. Dicationic molten salts(ionic liquids) as re-usable media for the controlled pyrolysis of cellulose to anhydrosugars, Gary N.. 《Green Chem》. 2007, 1044-1046.

审查员 汪建斌

权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

在无机熔盐水合物中转化多糖的方法

(57) 摘要

本发明公开了将多糖转化成平台化学品的方法。该方法包括将多糖溶解在无机熔盐水合物中，将该多糖转化成单糖，并将该单糖转化成容易与该无机熔盐水合物分离的平台化学品。所述多糖优选以生物质、更优选以木质纤维生物质形式提供。

1. 转化多糖的方法,所述方法包括下述步骤:
 - a) 将多糖溶解在无机熔盐水合物中;
 - b) 将该溶解的多糖水解成单糖;
 - c) 将该单糖氢化以形成多元醇,和任选地在氢化后将所述多元醇脱水;
 - d) 将在步骤 c) 中形成的反应产物与无机熔盐水合物分离,其中步骤 b) 在 50 至 150°C 的温度和 0.2 至 2h⁻¹ 的 LHSV 进行,其中步骤 c) 在 60 至 160°C 的温度、1.0 至 20MPa 的压力和 0.05 至 5h⁻¹ 的 LHSV 进行,其中所述无机熔盐水合物选自由 Zn、Ca 和 Li 的卤化物及其混合物组成的组,其中所述无机熔盐水合物具有 40 至 80 重量%的盐含量。
2. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 b) 的过程中在所述无机熔盐水合物中存在无机可溶酸。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述无机熔盐中的无机可溶酸的浓度为 0.1 至 2.0molal。
4. 权利要求 1 至 3 任一项的方法,其中在步骤 c) 的过程中,在形成多元醇后,将温度升至 160 至 320°C 以实现所述多元醇的脱水。
5. 权利要求 1 至 3 任一项的方法,其中将步骤 d) 中回收的无机熔盐再循环到步骤 a) 中。
6. 根据权利要求 2 或 3 的方法,其中在步骤 c) 之前除去至少 50% 的无机可溶酸。
7. 根据权利要求 6 的方法,其中在步骤 c) 之前除去至少 90% 的无机可溶酸。
8. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法,其中在所述无机熔盐溶液中存在过渡金属盐,过渡金属与多元醇的摩尔比为 0.01 至 5。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述过渡金属盐的阴离子是卤素离子。
10. 根据权利要求 8 或 9 的方法,其中所述过渡金属选自由 Cu、Ni、Co、Fe、V 及其混合物组成的组。
11. 根据权利要求 10 的方法,其中所述过渡金属盐是 CuCl₂。
12. 根据权利要求 10 的方法,其中所述过渡金属盐是 NiCl₂。
13. 权利要求 1 的方法,其中在氢化催化剂的存在下进行氢化。
14. 权利要求 13 的方法,其中所述氢化催化剂是 Ru/C。
15. 根据权利要求 13 的方法,其中所述氢化催化剂选自 Ru、Rh、Pd 和 Pt 系列的贵金属或 Cu、Cr、Co、Ni 和 Fe 系列的过渡金属。
16. 根据权利要求 13 的方法,其中所述氢化催化剂包含选自由下述材料组成的组的载体:活性炭,氧化铝,水滑石,硅酸盐,钛酸盐,锆酸盐,其它金属氧化物,混合氧化物,金属盐和碱性氧化物。
17. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法,其中步骤 d) 包括使步骤 c) 的反应产物与烃溶剂在高于 60°C 的温度接触。
18. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法,其中步骤 d) 包括用选自氮、空气和水蒸气的气体将步骤 d) 的反应产物汽提。
19. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法,其中步骤 d) 包括步骤 c) 的反应产物的闪蒸或真空蒸馏,不使用冷凝器。
20. 根据权利要求 1 至 3 任一项的方法,其中所述木质纤维生物质材料包含半纤维素。

21. 权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其中纤维素被转化成山梨糖醇和 / 或脱水山梨糖醇和二脱水山梨糖醇 (异山梨醇)。

22. 权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其中半纤维素被转化成本糖醇和 / 或脱水本糖醇。

23. 权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其中蔗糖被转化成异山梨醇和异甘露糖醇。

24. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述其它金属氧化物选自 SnO_2 、 Bi_2O_5 、 Sb_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 。

25. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述混合氧化物选自 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ 和 $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 。

26. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述金属盐选自 AlPO_4 、 FePO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ 和 $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 。

27. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述碱性氧化物选自 MgO 、 BeO 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 SmO_2 和 ZrO_2 。

在无机熔盐水合物中转化多糖的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在无机熔盐水合物中将多糖、特别是木质纤维生物质材料转化成平台化学品的办法。

背景技术

[0002] 考虑到环境关系,需要来自可再生资源的平台化学品。术语平台化学品用于描述作为制造特种化学品所用的多用途原材料的化学品,并包括山梨糖醇(或葡萄糖醇,葡萄糖的醇糖)、木糖醇/阿拉伯糖醇(源自木糖和阿拉伯糖的糖醇)和异山梨醇(二脱水-D-葡萄糖醇)及脱水糖[1]。

[0003] 在没有副反应的情况下通过多元醇的选择性脱水生产(二)脱水糖被视为一项技术障碍。为了制造这样的多元醇脱水产物,必须制造糖,然后将此类糖氢化成多元醇。由木质纤维材料制造糖的几种方式是本领域已知的,且由糖制造多元醇的几种方式是本领域已知的。由纤维素材料制造糖的已知方法是利用酸解。

[0004] 专利US 647,805和US 607,091描述了这样的水解法,第一种是浓酸水解,第二种是稀酸水解。一方面,稀酸水解法具有低收率,但不需要更进一步加工(除酸)来分离和使用所形成的葡萄糖。另一方面,浓酸法具有较高收率,但在糖回收/酸分离方面存在困难。酸中和与去除、糖浆浓缩和糖沉淀是本领域技术人员已知的。

[0005] 在本领域中利用某些化合物能够溶解纤维素的事实使纤维素衍生成其它化学品。Heinze及同事[1],[2]提供了用于衍生化的纤维素溶解技术。

[0006] 多糖,例如纤维素、木质素和淀粉,容易溶解在某些浓金属卤化物(例如卤化锌)中([3]和US 257,607)。类似地,基于纤维素溶解和纤维素在均匀介质中进一步水解成葡萄糖的原理,开发出了为纤维素水解成葡萄糖提供更快更高收率的方法。

[0007] 具有少量HCl(0.01重量%至2重量%)的氯化钙浓溶液(5至55重量%)被用于使纤维素水解成单糖,美国专利4,018,620。通过结晶将氯化钙与其余溶液部分分离,但必须进一步除去离子 Ca^{2+} 和 Cl^- 。该盐的溶胀效应被认为增强了该水解。

[0008] 美国专利4,452,640公开了使用 ZnCl_2 溶液在不形成降解产物的情况下将纤维素溶解和定量水解成葡萄糖的方法。用盐溶液(60至80重量% ZnCl_2 是优选的)以足够大的接触时间和70至180℃、优选100至145℃的温度实现溶解。在溶解后,据称还必须在水解之前降低 ZnCl_2 浓度(降至40到50重量%),以避免葡萄糖降解,然后加入HCl或类似的稀酸以实现水解(降至 $\text{pH} < 2$)。

[0009] 相同团队后来的公开文献显示了没有盐浓度降低步骤时的结果[4]:在50至100℃下用包含67重量% ZnCl_2 的溶解介质进行实验2小时。表明必须使用附加的酸实现水解,0.5摩尔/升溶液是最佳的,在较低浓度下具有低转化率,在较高浓度下具有低收率。

[0010] 合理的温度为70℃,在较低温度下水解不完全,葡萄糖在100℃进一步转化成其它产物。 ZnCl_2 /纤维素的实验比率为1.5至18。 ZnCl_2 /纤维素比率越高,葡萄糖收率越高。与现有教导(US 4,452,640)相反, ZnCl_2 的存在与相同HCl含量的水溶液相比降低葡萄糖

的降解。浓盐溶液是优选的,因为具有提高的水含量的溶液不能溶解纤维素,因此影响水解速率。

[0011] 欧洲专利申请 EP 0091221A 教导了纤维素或淀粉在包含水、无机酸和水合卤化铝、任选含有附加的金属卤化物的增溶介质中的水解,其收率接近 100%。超过必要水平的更长水解时间由于降解而造成更低的葡萄糖收率。

[0012] 来自 Imperial Chemical Industries (ICI) 的 Ragg 和 Fields 教导了使用金属卤化物和盐酸作为催化剂的木质纤维素废料水解法 [5]。

[0013] 在几种被测试用于实施水解的盐中, LiCl 和 CaCl_2 溶液被认为最有效, ZnCl_2 、 MgCl_2 和 CaCl_2 较不有效, 且 FeCl_3 、 SnCl_4 、NaCl、KCl、 MnCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 CoCl_2 和 CdCl_2 最不有效。典型条件为 60 至 90℃, 15 至 25 重量% 纤维素底物, 在含有 5 至 40 重量% CaCl_2 和 25 至 40 重量% HCl 的溶解介质中, 4 至 7 巴的压力以保持液相, 反应时间 10 至 20 分钟, 产生多于 85 重量% 葡萄糖。

[0014] 这些盐的另一优点是在含多于 15 重量% CaCl_2 的反应介质中打破由 HCl 和水形成的共沸混合物, 从而更容易从该溶液中分离 HCl, 这可以用简单的蒸发器实施。

[0015] 葡萄糖——纤维素水解法的所需产物——需要在这种方法与浓盐介质进一步分离。除一部分盐的沉淀外 (CaCl_2 浓溶液, US 4,018,620), 考虑了离子交换和色谱法 (US 4,452,640 和 [4]) 或甚至电渗析 [5]。

[0016] 在所有这些分离程序中, 也除去盐——溶液的主化合物, 这提高了分离成本。不能使用其它普通分离程序, 例如气化, 因为葡萄糖在较高温度降解。萃取不是一种选择, 因为盐和葡萄糖都可溶于水。

[0017] 所需的葡萄糖产物是山梨糖醇, 葡萄糖的氢化产物。另一所需的山梨糖醇产物是二脱水山梨糖醇或异山梨醇, 其是山梨糖醇的双重脱水产物。

[0018] Flèche [6] 和 Stoss [7] 的综述列举了异山梨醇的用途、性质和化学, 其公开内容经此引用并入本文。

[0019] 制造异山梨醇的方法包括山梨糖醇 (D-葡萄糖醇) 在酸性溶液中的脱水。由酸的存在造成的质子化优先发生在伯葡萄糖醇羟基处。第一内部脱氢步骤产生 1-4 脱水 -D-葡萄糖醇。脱水也可在 3 和 6 位置处发生, 从而产生 3,6-脱水异构体 [8]。这两种异构体的进一步脱水都产生 1,4-3,6 二脱水 -D-葡萄糖醇或异山梨醇。另一可能的第一脱水发生在 1,5 和 2,5 位置。在这些位置中, 没有观察到第二分子内脱水, 从而产生单酐衍生物。另一并发问题是在两个分子之间水的分子内消除的可能性, 从而产生更高分子的低聚和聚合单元。

[0020] 大多数现有技术专利的教导都试图通过防止形成聚合单元和在较不利于 1,5 和 2,5 脱水产物的条件下操作来提高选择性。

[0021] 山梨糖醇的脱水中主要使用的酸性催化剂是 H_2SO_4 、磷酸、HCl 和其它酸, 例如对甲苯磺酸、甲磺酸。可以使用固体催化剂, 例如酸性离子交换树脂、沸石和硫酸化氧化锆。

[0022] 根据使用酸性催化剂脱水的现有技术状况, 脱水条件应尽可能无水。为实现这一点, 在真空 (WO 00/14081) 或在使用惰性气流实现除水的情况下 (例如如美国专利 6,407,266 和 6,689,892 所教导, 使用氮气) 实施脱水。如 US 6,831,181 所教导, 在存在酸的情况下, 温度限制为 170℃ - 高于此温度, 预计会有显著的炭化和焦油化。

[0023] 可以使用真空从反应物料中分离异山梨醇,因为其在 140℃至 145℃具有 2mm Hg 的蒸气压,脱水葡萄糖醇的蒸气压在相同温度下仅为 0.04mmHg。包括分离和使用酸性催化剂的反应的工艺方案是文献中已知的。美国专利 6,831,181 教导了这样的方法。

[0024] 除 1,5 和 2,5 单脱水己糖醇外,低聚和聚合酐的形成是一个问题——因此,已经提出在反应后添加水以使聚合物(而非二聚物或单酐)沉淀的工艺方案。在这种连续法中,必须吹扫以除去非反应性的 1,5 和 2,5 单脱水己糖醇。美国专利 6,831,181 和 6,864,378 教导了这种再循环、沉淀和吹扫程序。此外,为了进一步抑制 2,5 单脱水己糖醇的形成,美国专利申请 20070173651 教导了在酸性介质中在 2 个温度步骤中进行反应,第一步骤低于 120℃,第二步骤高于 120℃。此外,根据美国申请 20070173652,有意思的是,在第一脱水之前和在第一脱水之后,并优选在第一脱水过程中从该多元醇中除去水。

[0025] 在使用固体催化剂,如酸性树脂实施脱水时,催化剂的失活是另一问题。US 20070173653 教导了用某些质子或非质子溶剂定期洗涤催化剂以确保更长的催化剂寿命。

[0026] 如美国专利 6,013,812 和美国专利申请 20070173654 中那样,文献还教导了防止形成降解低聚物和聚合物的程序,包括在脱水条件下氢化。

[0027] 美国专利申请 20070173654 教导了在酸性催化剂存在下,在(优选无水)糖醇的脱水过程中使用氢化催化剂。该氢化催化剂含有选自 Pd、Pt、Ni、Co、Ru、Re、Rh、Ir 和 Fe 的金属和优选为碳或氧化锆、二氧化钛、氧化铌、二氧化硅或氧化锡的载体。也可以使用兼具酸性和氢化功能的双官能催化剂。压力低于 35 巴,优选低于 20 巴或甚至低于 10 巴,优选温度为 110℃至大约 170℃。相同专利教导了以对流模式使用氢流作为实现进一步除水的方式的可能性。

[0028] 美国专利 6, 013, 812 教导了在氢气氛中使用氢化和酸性催化剂实施多元醇的脱水。没有要求保护特定催化剂, 作者在实施例中使用 Pd/C 和 Ru/C 和附加的酸。在催化剂存在下, 形成少于 1 重量% 聚合物, 但形成显著量的低分子量多元醇——金属催化的氢解的产物。不用酸性催化剂时, D- 山梨糖醇的转化不足。也在不存在酸的情况下测试阮内铜、Co/Cu/Mn、阮内镍和 Cr-Ni, 尽管转化率高 (氢解), 但异山梨醇的形成低于 2 重量%。

[0029] MONTASSIER 等人 [9]、[10]、[11] 教导了在不添加酸的情况下使用 Cu/C 或双金属铜催化剂在氢化条件下实施 D- 葡萄糖醇和其它多元醇的脱水。明显地,在反应过程中在催化剂表面中形成的离子铜化合物明显亲电子并且能与多元醇羟基强相互作用,弱化 C-O 碱并由此催化环状内脱水产物的形成。双金属铜基催化剂,如 Cu/Ru 也是活性的,因为 Ru 的存在提高 Cu 的极性。不幸地,由于铜化合物的浸出,此类催化剂的稳定性极低(小时)。也形成氢解副产物。可以通过添加 NaCl 在一定程度上提高催化剂稳定性。

[0030] 美国专利 4, 313, 884 教导了电荷 / 离子半径比为大约 2.0 至大约 3.2 的金属离子在大约 100 至大约 300℃, 优选 150 至 250℃ 的温度催化己糖醇的脱水。己糖, 例如 D- 葡萄糖, 可以通过在已添加适当金属盐的氢化催化剂存在下氢化来直接转化成脱水己糖醇。金属离子 / 多元醇比率为大约 0.01 至大约 0.1。所提出的盐是具有选自镁、锰、铁、钴、镍、铜、铟、钽、镨、铈、铀、钍、钆、钇、钪、钼、钨、钛、锆、铌、铯和铷的离子的盐。在实施例中, 在无附加酸的情况下, 在含有与 D- 葡萄糖醇的摩尔比为 0.05 的金属氯化物以及镍氢化催化剂的 33 重量%水溶液中实施 D- 葡萄糖醇的脱水, 从而产生氢解产物(1, 2- 丙二醇、乙二醇、甘油和甘露糖醇) 以及单脱水和二脱水 -D- 葡萄糖醇。

[0031] DUCLOS 等人 [12] 教导了在水合吡啶氯化物（离子液体）中在 120 至 160℃ 加热 D- 葡萄糖醇数小时（多于 4 小时）产生 1,4- 脱水 -D- 葡萄糖醇和较少的 1,4:3,6- 二脱水 -D- 葡萄糖醇。出乎意料地,作者没有观察到 1,5 或 2,5 脱水 -D- 葡萄糖醇。

[0032] 现有技术公开主要考虑使用脱水 D- 葡萄糖醇作为原料或优选在脱水之前以及在脱水过程中除去存在的水——因此存在若干预先步骤以使原料准备好脱水以及另外由葡萄糖制造葡萄糖醇以及由纤维素或淀粉或其它合适的手段制造葡萄糖。

[0033] 在这些公开中,无一在没有副产物（例如聚合产物、2,5- 脱水 -D- 葡萄糖醇、氢解产物）的情况下或在完全转化成所需异山梨醇产物的情况下形成产物。

[0034] 因此需要能以提高的收率和降低的副产物形成量制造异山梨醇的方法。

[0035] 还需要以提高的转化率将纤维素转化成葡萄糖和其它衍生物、优选平台化学品（例如在均匀介质中的纤维素水解中获得的那些）的方法。

[0036] 令人遗憾的是,在均匀介质中水解时难以将葡萄糖与溶解剂分离。

[0037] 本发明的目的是解决或减轻上述问题。

发明概要

[0038] 本发明公开了在副产物的形成最少化的情况下将多糖转化成脱水多元醇的方法,包括以 1 至 50wt/wt 的熔盐水合物与木质纤维材料的比率使该材料与无机熔盐水合物接触,并对该混合物施以相继的步骤:

[0039] a) 水解:使多糖与熔盐水合物组合物和无机可溶酸接触,回收可溶水解糖产物;条件是 0.1 至 2.0molal 的混合物的所得酸重量摩尔浓度,50 至 150℃ 的温度和 0.2 至 2h⁻¹ 的 LHSV。

[0040] b) 氢化:使步骤 a) 中获得的熔盐水合物组合物和糖混合物与氢化催化剂和氢接触,直至糖完全转化成多元醇;条件是 60℃ 至 160℃ 的温度和 1.0 至 20MPa 的压力和 0.05 至 10h⁻¹ 的 LHSV。

[0041] c) 脱水:提高无机熔盐水合物组合物和多元醇混合物的温度,以使多元醇完全脱水成脱水产物;条件是 0.1 至 10MPa 的压力、160 至 320℃ 的温度和 0.1 至 10h⁻¹ 的 LHSV。

[0042] d) 回收:使脱水多元醇脱水产物和过量水与水合无机熔盐组合物分离,将回收步骤 d) 后的水合无机熔盐送往步骤 a)。

[0043] 所述熔盐水合物组合物是例如至少包含 Zn、Ca 或 Li 卤化物或其混合物的熔盐水合物,所述组合物中盐含量为 40 至 80 重量%。

[0044] 在一个优选实施方案中,向熔盐水合物溶液中加入附加的过渡金属盐。在步骤 c) 之前,附加盐与多元醇的摩尔比为 0.01 至 5。优选的附加过渡金属盐是铜或镍的盐,优选 NiCl₂ 或 CuCl₂。

[0045] 在水解后,氢化前,优选除去至少 50% 的无机可溶酸。

[0046] 在一个优选实施方案中,工艺原料是含有纤维素、半纤维素和木质素的木质纤维材料,在步骤 a) 之前通过本领域已知的任何方式（例如用热水萃取）除去半纤维素,在水解步骤 a) 之后分离木质素,主产物是 1,4:3,6 二脱水 -D- 葡萄糖醇（异山梨醇）。

[0047] 在另一优选实施方案中,工艺原料是含有纤维素、半纤维素和木质素的木质纤维材料,其中在第一 a) 水解步骤后分离木质素,且产物是 C5 和 C6 多元醇的脱水产物。

[0048] 在另一优选实施方案中,工艺原料是纤维素,且主产物是 1,4 :3,6 二脱水-D-葡萄糖醇。

[0049] 附图简述

[0050] 图 1 是该方法的优选实施方案的图,包括在熔盐水合物介质中的纤维素溶解和水解、葡萄糖氢化成山梨糖醇和脱水成异山梨醇的综合步骤。

[0051] 图 2 是显示根据实施例 2 的提高 ZnCl_2 熔盐水合物介质中的盐浓度对纤维素水解的影响的图。

[0052] 图 3 是显示根据实施例 3 的时间对 ZnCl_2 70 重量%熔盐水合物介质中的纤维素水解的影响的图。

[0053] 图 4 是显示根据实施例 5 的盐酸对纤维素水解成葡萄糖的影响和根据实施例 6 的盐酸对葡萄糖氢化成山梨糖醇的影响的图。

[0054] 图 5 是显示根据实施例 6 的提高 ZnCl_2 熔盐水合物介质中的盐浓度对葡萄糖氢化成山梨糖醇的影响的图。

[0055] 图 6 是显示根据实施例 11 的反应时间对于山梨糖醇在 ZnCl_2 熔盐水合物介质中在氯化铜存在下的脱水的影响的图。

[0056] 图 7 是显示根据实施例 12 的附加盐 (CuCl_2) 的不同浓度对 ZnCl_2 熔盐水合物介质中的山梨糖醇脱水的影响的图。

[0057] 示例性实施方案的描述

[0058] 本发明涉及多糖(例如木质纤维材料组分)转化成糖、然后转化成多元醇、最后转化成某些脱水产物的方法,这些转化步骤在无机熔盐水合物介质中实施。

[0059] 更具体地,本发明涉及纤维素和淀粉转化成山梨糖醇和然后转化成脱水产物。除纤维素外,半纤维素也是可能的原料。纤维素和淀粉是分别通过 β 糖苷键和 α 键连接的葡萄糖单元的聚合物。半纤维素是 C6 糖(包括葡萄糖、甘露糖、半乳糖和鼠李糖)和 C5 糖(例如木糖和阿拉伯糖)的聚合物。

[0060] 优选地,先从木质纤维材料中除去半纤维素,因为用热水处理或水相稀酸水解容易从生物质中分离半纤维素部分。半纤维素可进一步发酵产生乙醇。

[0061] 合适的木质纤维材料的实例尤其包括木浆、蔗渣(特别是甘蔗渣)、锯屑、棉绒、禾茎饲料、玉米、稻草、草、纸、林业残留物、糖甜菜浆、农业残留物、藻类。通常,具有至少 20 重量%、优选 40 重量%纤维素的任何原料都是合适的。

[0062] 优选地,预处理木质纤维材料以确保与熔盐水合物介质的良好接触。预处理可包括通过切割、碾碎、研磨和/或锉磨实现的粉碎。优选使用碾碎机,然后是研磨机。在优选实施方案之一中,在与熔盐水合物介质接触之前,在第一步骤中实施木质纤维生物质材料的粉碎。在另一优选实施方案中,在与熔盐水合物介质接触的过程中实施该粉碎。

[0063] 根据本发明,无机熔盐水合物介质和木质纤维生物质材料的混合物的水含量为:混合物中的总水含量使得纤维素材料可溶于无机熔盐水合物介质。因此,在木质纤维材料具有相当大的水含量的情况下,可能有必要加入含较少水的无机熔盐水合物介质。在另一优选实施方案中,在与盐水合物介质接触之前降低木质纤维材料的水含量。

[0064] 优选的无机熔盐水合物介质在添加多糖之前具有至少 40 重量% ZnCl_2 ,更优选 60 重量% ZnCl_2 。不考虑生物质含量,盐水合物介质中的优选盐含量在 60 至 85 重量%的范围

内。可以提高盐含量以补偿具有高的水含量的未干燥木质纤维材料。 ZnCl_2 介质中高于 85 重量%的盐含量不优选,因为盐含量可能超过饱和浓度,这导致 ZnCl_2 从盐介质中沉淀。

[0065] 尽管 70 重量% ZnCl_2 是优选的无机熔盐水合物,但可以单独或与 ZnCl_2 结合使用其它无机熔盐水合物,例如其它卤化(溴化、碘化)锌,和已知溶解或溶胀纤维素的其它金属的卤化物,例如 CaCl_2 和 LiCl 。

[0066] 无机熔盐水合物中可以存在至少一种过渡金属盐,以增强糖醇脱水步骤中的脱水。优选的金属盐是过渡金属卤化物,优选氯化物。可用的过渡金属盐是 Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V 和 Ti 的氯化物。优选的附加金属盐是 CuCl_2 和 NiCl_2 。

[0067] 无机熔盐水合物介质与多糖或生物质的比率优选为 1 至 50wt/wt,更优选 5 至 20wt/wt。

[0068] 无机熔盐水合物在与木质纤维材料接触之前的温度可以高于水解步骤中的所需温度。或可以在混合后加热木质纤维生物质和无机熔盐水合物的混合物。本领域已知的传热方式可用于获得本发明的几种模式所需的条件。所需温度是针对水解优化的温度。在水解步骤中,如下实施例所示,合意的是添加无机酸。可以使用许多种无机酸,例如盐酸、氢氟酸、硫酸、磷酸等。盐酸是优选的酸,因为其容易通过闪蒸或用氮汽提或本领域已知的其它合适方式从熔盐水合物介质中除去。

[0069] 优选地,酸重量摩尔浓度(每 1000 克无机熔盐水合物和酸混合物的酸的摩尔)高于 0.2molal 和低于 2molal,更优选为 0.4 至 0.8molal。高于 2molal 的浓度可能促进葡萄糖降解成不合意的化合物。

[0070] 水解温度为获得高水解速率但使葡萄糖较少降解成不想要的化合物的温度。实践中,优选温度高于 70°C 和低于 150°C,更优选高于 90°C 和低于 120°C。为了确保水解步骤中的所需温度,可以向反应系统中加入外加气体、优选无氧气体作为传热介质。水解时间或在木质纤维材料和熔盐水合物和无机酸接触的装置中的停留时间为获得多糖、例如纤维素和半纤维素(如果存在的话)的完全水解的时间。实践中,停留时间应该为 10 至 180 分钟,优选 30 至 60 分钟。

[0071] 实施水解的设备可以是分批反应器、连续搅拌釜反应器(CSTR)或两个或更多个 CSTRs 的序列、连续管式反应器、流化床反应器(悬浮的生物质粒子,其纤维素被溶解)、螺杆反应器、带有或不带球磨的旋转反应器、或使相接触的任何合适装置。在是分批反应器的情况下,可以使用几个并列反应器,以便之后的均相工艺步骤可保持连续。整个工艺程序也可以以分批方式进行,但连续法是优选的。连续法优于分批法的优点是本领域技术人员公知的。

[0072] 溶解和水解将可水解的多糖材料(纤维素和/或半纤维素或淀粉)转化成 C6(和 C5)单糖(己糖醇和戊糖醇糖)。在水解步骤后,可以将木质素完全与无机熔盐水合物和糖溶液分离。将不可溶木质素与熔盐水合物和糖溶液分离的合适方式是过滤、离心、滗析、使用水力旋流器、沉降、气体浮选、添加有机相(木质素优选与其形成界面)、或这些方法的组合。优选方法是离心或使用水力旋流器,附加过滤以防止任何固体被送往进一步催化氢化。在进一步使用之前优选进一步洗涤木质素,以除去固体滤饼中仍存在的盐。

[0073] 木质素可用作该方法的热源,和用于制造后继工艺步骤中使用的氢。可以通过本领域已知的任何合适的方法生成氢,例如木质素热解、蒸汽重整、或由燃烧木质素产生的电

电解水。

[0074] 在本发明方法的一个优选实施方案中,在氢化之前除去酸。如实施例所示,酸对葡萄糖氢化成山梨糖醇具有抑制作用。在现有技术的水解法中,难以分离挥发性酸,例如盐酸,因为其与形成共沸物。幸好该共沸物在无机熔盐水合物溶液、例如本发明的方法中优选的 ZnCl_2 浓溶液中被破坏,因而容易通过闪蒸、蒸馏、并流或对流汽提分离盐酸。

[0075] 在足以提供盐酸的显著气相逸度的温度下进行水解。可以通过化学处理,优选形成不可溶化合物来除去其它非挥发性酸,例如硫酸或磷酸。

[0076] 由于非挥发性酸的额外化学消耗成本,挥发性盐酸是此处使用的优选酸。可以在与除去木质素相同的步骤中除去盐酸,例如如果利用浮选除去木质素(使用氮气或空气,优选氮气,充当汽提气体和浮选剂)。

[0077] 也可以在与氢化相同的步骤中除去盐酸,例如通过实施对流氢化,其中将氢送入反应器底部,并预先将盐酸、葡萄糖和熔盐水合物的混合物送入催化剂床区域——在这种情况下,也可存在带有合适的物料接触设备的在先物料接触区。在反应器顶部与氢一起除去盐酸。可以将氢/盐酸混合物鼓泡通过水,以除去盐酸。在反应区上游的合适的对流接触设备可以是泡罩塔盘、拉西环、结构化填料、或接触和反应结构的组合,例如内部翅片式整料(IFM)。

[0078] 氢化温度为获得高氢化速率但使葡萄糖较少降解成不想要的化合物的温度。实践中,优选温度高于 70°C 和低于 150°C ,更优选高于 90°C 和低于 120°C 。实践中优选在高于 10 巴、优选高于 30 巴、更优选高于 50 巴的压力和低于 120°C 的温度操作。高于 200 巴的压力在经济上不利。

[0079] 氢化可以在 0.05 至 5h^{-1} 的 LHSV 进行,氢相对于糖(单糖)的摩尔过量折算为至少 2 倍,优选至少 3 倍。

[0080] 反应通过使该熔盐水合物和糖溶液与催化剂接触而进行。优选接触方式是固定床催化剂。另一接触方式是浆料反应器、膨胀床、移动床——其更容易连续或间断地补充催化剂(和活性)。优选反应器是滴流床(或浸注床)反应器,因为高催化剂容纳量和所用条件不会造成显著的催化剂失活。

[0081] 或者,当催化剂失活显著时,可以使用并列反应器,或可以按需要更换或再生催化剂。也可以使用本领域已知的在反应中除热的方式。实践中,当使用本发明的无机熔盐水合物与生物物质的比率时,无机熔盐水合物可吸收葡萄糖氢化过程中释放的相当大部分的热。也可以使用其它程序,例如产物再循环、高的气体/进料比,以使葡萄糖氢化引起的热升高最小化。

[0082] 合适的氢化催化剂是糖氢化过程中公知的催化剂,例如 Ru/C 、阮内镍或阮内铜、负载在碳或氧化铝上的 Ni 。活性催化剂组分优选选自 Ru 、 Rh 、 Pd 和 Pt 系列的贵金属,或 Cu 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Fe 系列的过渡金属。优选催化剂是 Ru/C ,因为其已知较不容易浸出。合适的载体材料包括活性炭、氧化铝、水滑石、硅酸盐、钛酸盐、锆酸盐和其它金属氧化物,例如 SnO_2 、 Bi_2O_5 、 Sb_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 ,混合氧化物,例如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$,金属盐,例如 AlPO_4 、 FePO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ 、 $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ 。也可以使用碱性氧化物,例如 MgO 、 BeO 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 SmO_2 、 ZrO_2 。也可以使用均相非负载型催化剂,但它们在脱水步骤所需的温度(优选高于 200°C)通常不稳

定。

[0083] 合意的反应产物是可用于转化成山梨糖醇或相应糖醇的、存在至少 98 重量%葡萄糖或单糖的产物。C6 糖被氢化成己糖醇，C5 糖被氢化成戊糖醇。

[0084] 本发明的另一可能的实施方案是水解和氢化的一罐式组合，因为甚至在水解必需的酸存在下也可以将葡萄糖氢化成山梨糖醇。在这种情况下，可能需要在木质纤维材料与熔盐水合物、酸和氢化催化剂接触之前除去木质素（因为难以将固体催化剂与固体木质素分离）。由于未转化的纤维素在水合熔盐中的溶液的高粘度，在不实施附带水解的情况下通过仅溶解木质纤维材料来除去木质素是不实际的。

[0085] 在葡萄糖氢化成山梨糖醇、或其它单糖氢化成相应的糖醇后，进行脱水以制造所需异山梨醇或相应的（二）脱水糖醇。可以由原料糖醇进行一次或两次脱水，以先形成脱水糖醇，最后形成二脱水糖醇。

[0086] 将无机熔盐水合物和糖醇溶液送入另一反应器，以使糖醇（山梨糖醇）脱水成异山梨醇或相应的脱水糖醇。可以使用 160 至 320℃、优选 220 至 280℃ 的温度。0.1 至 10MPa 的压力是合适的，优选 2 至 6MPa。优选使用氢气氛，因为其有利地提高异山梨醇的收率。其它条件是 0.1 至 5h⁻¹ 的 LHSV。

[0087] 优选将氢化步骤的产物——无机熔盐水合物和糖醇溶液，以及剩余的氢送往脱水反应器。可以使用传统方法将温度提高至所需温度范围。可以使用例如与反应产物热交换、炉、反应器中的加热设备、管式反应器、添加热的再循环流之类的方法，只要使用所公开的压力、温度、停留时间（LHSV）即可。在所公开的条件下实现了山梨糖醇的完全转化。

[0088] 优选地，与无机熔盐水合物和山梨糖醇或多元醇溶液一起使用过渡金属盐。附加的盐阳离子与多元醇的摩尔比为 0.01 至 5，优选 0.1 至 1.0，更优选 0.2 至 0.5。无机熔盐水合物介质和该附加过渡金属盐的组合提高了选择性和转化率。脱水步骤中氢的存在也被认为进一步提高脱水活性和选择性。在此步骤中可能形成一定量的还原金属。此类金属可通过过滤分离并可以通过与酸接触再转化成盐。无论如何，优选的附加盐、压力和温度将还原金属的形成减至最低。

[0089] 在脱水后，可以通过已知分离技术将所得异山梨醇或同等的脱水糖醇与熔盐水合物介质分离。优选的分离技术是在高于 100℃ 的温度下用烃（异山梨醇在其中的溶解度相当大）萃取。然后冷却该烃，并通过沉淀回收异山梨醇或同等的脱水糖醇。用于实施该分离的优选烃是二甲苯。另一优选分离技术涉及异山梨醇的气化，其蒸气压明显高于山梨糖醇或脱水山梨糖醇。

[0090] 可以用水蒸气或空气在低压高温下汽提。在这种情况下，需要在高于该（熔）盐的熔融温度的温度操作，因为水也被除去。对 ZnCl₂ 而言，熔点为 275℃。

[0091] 在汽提所需化合物后，可以向无机熔盐水合物介质中再加入水。也可以在水合无机熔盐中使用附加盐，例如 KCl，以降低无水熔盐 ZnCl₂ 的熔点。

[0092] 在每个葡糖苷基团的水解中消耗一个水分子以在葡糖苷键断裂时形成葡萄糖，但在山梨糖醇脱水中生成两个水分子，因此需要从熔盐水合物中连续除去水，以连续维持所需熔盐水合物组成。这可以通过加热和用惰性气体或氧气汽提水合熔盐以除去所需量的水来实现。这可以与异山梨醇的去除一起进行，例如在通过该化合物的气化将其去除时，或在无机熔盐水合物的再生步骤（如果必要的话）中。

[0093] 戊糖醇（源自半纤维素的水解）脱水仅产生单酐，其更难分离，因此优选在使纤维素原料与无机熔盐水合物介质接触之前先除去半纤维素。

[0094] 也可能需要从该无机熔盐水合物中除去未转化的可溶化合物、低聚物和碳质材料，或甚至单酐。这可能是再生步骤中的情况。实施这种再生的方式之一包括在水中稀释以使低聚物不可溶，然后除去水。实施这种再生的另一方式与 ZnCl_2 用作煤加氢裂化中的溶剂时用于再生 ZnCl_2 的方法类似：通过在较高温度下与空气接触将有机材料氧化——可能需要在燃烧周期中添加 HCl 以防止形成 ZnO ，然后补充除去的水。

[0095] 在分离后将水合无机熔盐再循环到该方法开头。为了使本公开的连续性质更明显，下面参照图 1 描述本发明的优选模式的工艺步骤。

[0096] 线路 1 代表木质纤维生物质材料流。在本发明的优选实施方案中，考虑其已经先与半纤维素分离。将该木质纤维材料 (1) 与无机熔盐水合物混合物 (2) 混合，并一起或分别送往反应器 (10) 以实现溶解，并与盐酸 (3) 一起进行水解。

[0097] 从该水解反应器中排出无机熔盐水合物、葡萄糖和酸的混合物，并送去进行与木质素 (4)（木质素用在本方法的其它地方）的分离 (20)，并除去盐酸 (3) 以再循环到水解步骤。可能需要少量补充盐酸 (17) 以补偿损耗。

[0098] 将无机熔盐水合物和葡萄糖的混合物 (5) 与再循环的氢 (8) 和补充的氢 (18) 混合，并送往氢化反应器 (30)。在氢化反应器 (30) 中，将葡萄糖转化成山梨糖醇。没有显示向反应器进料和从反应器产物传热和回收热的步骤，但这些是本领域技术人员显而易见的。

[0099] 将无机熔盐水合物和山梨糖醇的混合物 (6) 送往脱水反应器 (40)，在此在适当的较高温条件下，将山梨糖醇转化成异山梨醇。将无机熔盐水合物、异山梨醇和氢的混合物 (7) 送往分离器。没有显示向反应器进料和从反应器产物传热和回收热的步骤，但这些是本领域技术人员公知的。在分离器 (50) 中将回收的氢 (8) 与无机熔盐水合物和异山梨醇混合物 (9) 分离。将无机熔盐水合物和异山梨醇混合物 (9) 送往分离步骤 (60)，在此将异山梨醇和脱水糖醇 (11) 与水合熔盐混合物 (12) 分离。

[0100] 尽管其它方式可用于将异山梨醇与无机熔盐水合物分离，但 (60) 中公开的程序包括在合适的接触设备 (62) 中在高于 120°C 的温度使无机熔盐水合物和异山梨醇混合物 (9) 与二甲苯或类似的烃接触。分离非极性烃 / 山梨糖醇相 (61)，并送往处于低温的接触设备 (64)。

[0101] 异山梨醇晶体在低于 60°C 的温度沉淀。可以选择 (62) 和 (64) 处的温度、压力、接触时间和接触阶段数、以及 (61) 和 (63) 的流速，以便从无机熔盐水合物中除去所有异山梨醇。

[0102] 水解 (10) 中消耗水，但在 (40) 中在山梨糖醇脱水中生成 2 个水分子，因此需要在 (70) 处从无机熔盐水合物中连续除去水，产生回收的水流 (13)，以持续维持所需的无机熔盐水合物组成 (14)。

[0103] 部分无机熔盐水合物的再生可能是有用的，这在 (80) 处由无机熔盐水合物主流的一部分 (15) 进行，从而产生再生的无机熔盐水合物 (16)，再送回主无机熔盐水合物再循环物 (2) 中。可能需要少量补充无机熔盐水合物 (19)，例如，由从木质素燃烧中流失和回收的盐补充。然后将具有所需组成的无机熔盐水合物 (2) 连续添加到木质纤维材料 (1) 中，实现完全连续法。

[0104] 本领域技术人员显而易见的是,可以在不偏离本发明范围的情况下改动工艺方案。

[0105] 本发明方法的其它要求保护的变动是加工产生蔗糖的特定生物质,例如甘蔗或糖甜菜。在这种情况下,先将蔗糖与生物质分离,并在除去半纤维素后与生物质合并,并施以水解。蔗糖会水解成葡萄糖和果糖。将葡萄糖和果糖进一步氢化成山梨糖醇和甘露糖醇的混合物。山梨糖醇和甘露糖醇的双重脱水分别产生异山梨醇和异二缩甘露醇(双脱水甘露糖醇或 1,4:3,6-二脱水-D-甘露糖醇)。异二缩甘露醇可以以与异山梨醇相同的方式进一步分离。

[0106] 不希望将本发明的权利要求局限于改进的由纤维素材料制造异山梨醇的机制,但相信,纤维素的溶解和完全水解可能归因于:

[0107] (a) 水合无机熔盐离子与羟基相互作用,产生可酸解的溶解材料;

[0108] (b) 该水合无机熔盐介质(包括附加的过渡金属盐)是电子受体——与羟基强烈地相互作用,弱化了 C-O 键,并使分子内亲核取代成为可能,由此催化山梨糖醇分子内部脱水成第一和第二脱水(异山梨醇)产物;

[0109] (c) 氢的存在被认为有利于在无机熔盐水合物介质中形成 +1 带电阻离子,其具有显著的极性和电子受体能力;

[0110] (d) 在不存在外加酸的情况下发生脱水,因此不会促进降解和焦油化;

[0111] (e) 由于羟基与无机熔盐水合物阳离子的相互作用,山梨糖醇分子构型更有利于该山梨糖醇中的 1,4 和 3,6 脱水而非 1,5 或 2,5 脱水;

[0112] (f) 通过无机熔盐水合物的作用稀释山梨糖醇也不利于产生低聚产物;

[0113] 为了例证本发明的用途——使用无机熔盐水合物介质实施纤维素材料的相继溶解、水解、氢化和脱水,通过下述实施例和附图的结果阐述该无机熔盐水合物的作用。

[0114] 异山梨醇或类似脱水多元醇的性质和提高收率的机制的进一步解释不改变通过下述实施例例证的本发明的新颖性,这些实施例不应被视为限制权利要求。

实施例

[0115] 实施例 1- 无机熔盐水合物对纤维素溶解的作用——与在其它溶剂中的纤维素稳定性进行比较

[0116] 在不同溶剂中混合纤维素,长纤维,以形成 5 重量%含量的混合物,并立即送往光学显微术控制的加热池。在加热步骤后,将溶液以 5°C / 分钟从 25°C 加热到直到 130°C,并在此条件下保持 10 分钟。

[0117] 表 1 显示了观察到的结果。

[0118] 表 1

[0119] 溶剂	情况
[0120]	在温度达到 65°C 后在 8
[0121] ZnCl ₂ , 70%, 在水中	分钟内完全溶解
[0122]	分钟内完全溶解
[0123] BMIM Cl (1-丁基 -3- 甲基氯化咪唑鎓)	无变化
[0124] 已知溶解纤维素的有机离子液体溶剂在相同时间范围内未造成材料变化,即使在	

130℃下 10 分钟后也如此。另一方面,纤维素快速完全溶解在 ZnCl_2 中。此实施例表明,溶解在短时间范围内完成。

[0125] 实施例 2- 不同盐浓度在纤维素水解中的影响

[0126] 在搅拌反应器中,将 0.5 克纤维素添加到 6.0 克不同浓度的盐溶液中。向各溶液中加入浓盐酸以产生 0.4molal HCl 。水解时间在 100℃为 30 分钟。图 2 显示了参照最大葡萄糖收率的 HPLC 结果。可以看出,在低于 50 重量%的盐浓度,没有生成葡萄糖。提高盐含量增进了水解,在 67 重量%以上,只有小的进一步提高。

[0127] 不想通过任何解释限制本发明的范围,但相信,至少 65 重量%的盐浓度对确保快速完全溶解而言是必要的。在更高的盐浓度下,未获得额外增益。

[0128] 实施例 3- 时间对水解的影响

[0129] 在搅拌反应器中,将 0.5 克纤维素添加到温度为 100℃的 6.0 克含 70 重量% ZnCl_2 且盐酸含量为 0.4molal 的盐溶液中。该反应重复四种不同时间。结果显示在图 3 中。可以看出,通过本发明可以将纤维素完全水解成葡萄糖,从而产生糖和无机熔盐水合物的溶液。在 HPLC 中检出的糖低聚物峰也在 90 分钟时消失。在更长时间中可能形成少量分解产物。

[0130] 实施例 4- 木质纤维生物质在无机熔盐介质中的水解

[0131] 将经过球磨的松木样品 (0.5 克) 与 6.0 克含 70 重量% ZnCl_2 且盐酸含量为 0.4molal 的盐溶液混合。该反应实施 30、60 和 90 分钟。将产物超速离心,顶部的黑色 / 紫色材料木质素和底部的清澈盐 / 糖溶液完全分离。当将盐溶液溶解在 10 倍水重量中时,在 30 分钟产物中一些纤维素沉淀,在 60 和 90 分钟产物中没有发生沉淀。在 30 分钟,在 HPLC 中观察到葡萄糖低聚物、葡萄糖以及 C5 和更低糖的峰。在 60 和 90 分钟,获得相同的 HPLC 峰面积,高于在 30 分钟中的峰面积,且没有看见低聚物,意味着已发生完全水解。

[0132] 结果表明,在本发明的方法的第一水解步骤中,可以由实际生物质使纤维素和半纤维素完全转化成相应的单糖和将木质素与糖分离。

[0133] 实施例 5- 酸含量对水解的影响

[0134] 将纤维素 (0.5 克) 和 6.0 克具有不同盐酸含量 (0、0.2、0.4 和 0.8molal) 的 70 重量% ZnCl_2 的水合无机熔盐溶液混合,并在 100℃水解 1 小时。结果列在图 4 中。

[0135] 可以看出,在无附加酸的情况下,不实现水解,仅发生溶解。仅 0.2molal 的重量摩尔浓度是不足的,但在 0.4 以上,在这些条件下发生完全水解。

[0136] 实施例 6- 酸含量对本发明的在水合无机熔盐介质中的葡萄糖氢化的影响

[0137] 将葡萄糖 (0.5 克) 与 0.25 克 Ru/C 催化剂和 6.0 克具有不同盐酸含量 (无酸、0.2、0.4 和 0.8molal) 的 70 重量% ZnCl_2 的水合无机熔盐溶液混合,并在 100℃在 50 巴氢化 1 小时。结果列在图 4 中。可以看出,附加的酸抑制了葡萄糖氢化成山梨糖醇。根据本发明,优选在本实施方案的氢化步骤之前除去酸。

[0138] 实施例 7- 水合无机熔盐浓度对本发明的糖氢化成多元醇的步骤的影响

[0139] 将葡萄糖 (0.5 克) 与 0.25 克 Ru/C 催化剂和 6.0 克具有不同 ZnCl_2 含量且无盐酸的水合无机熔盐溶液混合,并在 100℃在 50 巴氢化 1 小时。转化成山梨糖醇的结果列在图 5 中。

[0140] 无 ZnCl_2 时,氢化较快,明显在 30 分钟内完成,因为在此时间后反应器压力状况没有进一步改变。进一步添加 ZnCl_2 抑制了反应,但小浓度的 ZnCl_2 (10 重量%) 与较高浓度

溶液 (70 重量%) 一样抑制该反应。

[0141] 根据本发明,可以在水合无机熔盐和葡萄糖混合物中使葡萄糖氢化成山梨糖醇,但较不有效(需要用更高的 LHSV- 时间和 / 或催化剂补偿)。

[0142] 除了盐的抑制作用外,在氢化之前稀释该溶液或试图部分除去该盐没有任何增益。

[0143] 实施例 8- 在水合无机熔盐中在较高温度下的催化山梨糖醇氢解

[0144] 将含 0.25 克 Ru/C 催化剂的山梨糖醇 (0.5 克) 与 6.0 克水或具有不同 ZnCl_2 浓度的水合无机熔盐溶液在 220°C、50 巴和 1 小时反应时间下混合。使用水时,表现出显著转化成氢解(异构化和生成较低分子量多元醇)产物。随着盐含量提高,氢解被强烈抑制,在 70 重量% ZnCl_2 无机熔盐介质下,仅留下少量的 2 种产物:脱水葡萄糖醇,少一个水分子(脱水山梨糖醇)或两个水分子(异山梨醇)的山梨糖醇脱水产物。结果表明,水合无机熔盐介质在氢化条件下抑制氢解产物并有利于形成脱水产物。

[0145] 实施例 9- 在水合无机熔盐介质中的山梨糖醇脱水法和附加盐的作用,以及与在氢和氮气氛中在水介质中的脱水比较

[0146] 将山梨糖醇 (0.5 克) 与 6.0 克 ZnCl_2 70 重量%或水混合。在一些试验中,以每摩尔山梨糖醇 1 摩尔的量添加 CuCl_2 作为附加盐。反应温度为 250°C,反应时间 1 小时, H_2 或 N_2 的压力为 50 巴。HPLC 结果显示仅 3 个峰,归属于山梨糖醇、脱水山梨糖醇(山梨糖醇酐)和异山梨醇(1,4:3,6- 二脱水山梨糖醇)。

[0147] 标称化的 HPLC 结果列在表 2 中。

[0148] 表 2

[0149]	试验	介质	附加盐	气氛	山梨糖醇 mol%	脱水山梨糖醇 mol%	异山梨醇 mol%
[0150]							
[0151]	1	水	$\text{Cu} 1 : 2$ 山梨糖醇	氢	6.5	48.52	44.97
[0152]	2	ZnCl_2 70 重量%	无	氢	2.5	25.26	72.25
[0153]	3	ZnCl_2 70 重量%	$\text{Cu} 1 : 2$ 山梨糖醇	氢	0.6	4.47	94.93
[0154]	4	水	$\text{Cu} 1 : 2$ 山梨糖醇	氮	24.44	9.39	66.16
[0155]	5	ZnCl_2 70 重量%	无	氮	12.4	47.53	40.06
[0156]	6	ZnCl_2 70 重量%	$\text{Cu} 1 : 2$ 山梨糖醇	氮	1.74	13.85	84.41

[0157] 水合无机熔盐能够实现山梨糖醇的脱水,并出乎意料地在氢气气氛而非氮气气氛中在较高程度上脱水。可以看出,附加 CuCl_2 盐的添加提高脱水活性。最佳结果是在本发明的氢气气氛中用溶解在 ZnCl_2 水合无机熔盐中的附加盐获得的。

[0158] 实施例 10- 本发明的在不同水合无机熔盐介质和几种附加盐中的山梨糖醇脱水法

[0159] 将山梨糖醇 (0.5 克) 与 6.0 克不同的盐 (ZnCl_2 70 重量%或 CaCl_2 42.7 重量%或 LiCl 45.4 重量%) 和附加盐以 0.1 的阳离子 / 山梨糖醇比率混合。反应压力为 50 巴氢气气氛,温度 230°C,时间 1 小时。

[0160] 在每种盐介质和附加盐的情况下的山梨糖醇转化结果列在表 3 中。

[0161] 表 3

[0162]	山梨糖醇转化	ZnCl_2	CaCl_2	LiCl
[0163]	$\text{RuCl}_3 1 : 10$	21.9	11.7	7.7

[0164]	CoCl ₂ 1 : 10	42.4	0.1	1.3
[0165]	CuCl ₂ 1 : 10	88.7	7.6	7.4
[0166]	NbCl ₅ 1 : 10	64.7	13.5	5
[0167]	NiCl ₂ 1 : 10	84.2	5.6	8

[0168] 可以看出, CuCl₂和 NiCl₂是最具活性的盐。山梨糖醇的转化只有在 ZnCl₂水合无机熔盐介质中才显著。CaCl₂和 LiCl 水合无机熔盐介质对山梨糖醇转化而言不有效, 尽管这些盐在现有技术中被报道为在纤维素的水合无机熔盐水解中优于 ZnCl₂。已知较容易还原的盐, 例如 RuCl₃(还原成 RuO), 没有表现出高的山梨糖醇转化, 因此原位 HCl 的形成不是本发明的通过脱水转化山梨糖醇的主要机制。

[0169] 实施例 11- 时间对无机熔盐水合物中的脱水的影响

[0170] 将 ZnCl₂70 重量%的无机熔盐水合物(6.0 克)与 0.5 克山梨糖醇和质量当量为每 2 摩尔山梨糖醇 1 摩尔的 CuCl₂混合。反应温度为 235℃且压力为 50 巴。几种反应时间的产物分析结果列在图 6 中。

[0171] 该图显示了下述产物状况: 山梨糖醇脱水成第一脱水产物(脱水山梨糖醇), 然后脱水山梨糖醇进一步脱水成异山梨醇。第一脱水的主产物是 1,4 和 3,6 脱水山梨糖醇, 没有 2,5 或 1,5 脱水产物-它们根据现有技术不发生进一步脱水。

[0172] 实施例 12- 附加盐含量对在无机熔盐水合物中的脱水的影响

[0173] 将 ZnCl₂70 重量%的无机熔盐水合物(6.0 克)与 0.5 克山梨糖醇和不同含量的 CuCl₂(每摩尔山梨糖醇, 0 至 1 摩尔 Cu)混合。反应时间为 1 小时, 温度 235℃, 压力 50 巴。结果显示在图 7 中。

[0174] 可以看出, 提高的附加盐含量造成提高的脱水活性。在进料中 0.5 摩尔 Cu/ 摩尔山梨糖醇的情况下实现了脱水活性的主增益。在 235℃在 1 小时反应时间内可以完全转化山梨糖醇和主要产生异山梨醇。

[0175] 参考文献名单

[0176] [1] WERPY, T. ; PETERSEN, G. ; ADEN, A. ; BOZELL, J. ; HOLLADAY, J. ; WHITE, J. MANHEIM, A. Top value added chemicals from biomass. Vol. I ; Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. USA DOE (Department of Energy) Report, 2004.

[0177] [2] HEINZE, T. ; LIEBERT, T. , Unconventional methods in cellulose functionalization, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE 26(9) (2001) 1689-1762.

[0178] [3] EL SEOUD, O. A. ; HEINZE, T. , Organic esters of cellulose : New perspectives for old polymers. Advances in Polymer Science, vol. 186, (2005), p. 103-149.

[0179] [4] LEHMANN, C. G. Physiological Chemistry, vol. I, Blanchard & Lea, Philadelphia, 1855, p. 267 ("Moreover, chloride of zinc converts cellulose first into a matter which is colored blue by iodine, then into sugar, and lastly into a humus-like substance").

[0180] [5] N. J. CAO, Q. XU, L. F. CHEN, Acid-hydrolysis of cellulose in zinc-chloride solution, APPLIED BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY 51-2 (1995) 21-28.

[0181] [6] P. L. RAGG, P. R. FIELDS, The development of a process for the hydrolysis

of lignocellulosic waste, PHILOSOPHICALTRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDONSERIES A-MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERINGSCIENCES 321(1561) (1987)537-547.

[0182] [7] **FLÈCHE**, G. ;HUCHETTE, M. , Isosorbide-preparation, propertiesand chemistry. Starch/**Stärke**, vol. 38, n 1, (1986), S 26-30.

[0183] [8]STOSS, P. ;HEMMER, R. , 1,4 :3,6-dianhydrohexytols. Advances inCarbohydrate Chemistry and Biochemistry, vol. 49(1991), p. 93-173.

[0184] [9]BOCK, K. ;PEDERSEN, C. ;THOGERSEN, H. Acid catalyzeddehydration of alditols. Part I-D-glucitol and D-mannitol. ActaChemica Scandinavica B, vol. 35(1981), p. 441-449.

[0185] [10]MONTASSIER, C. ;DUMAS, J. M. ;GRANGER, P. ;BARBIER, J. Deactivation of supported copper based catalysts during polyolconversion in aqueous phase. Applied Catalysis A :General, vol. 121(1995), p. 231-244.

[0186] [11]MONTASSIER, C. ; **MÉNÉZO**, J. C. ;NAJA, J. ;GRANGER, P. ;BARBIER, J. ;SARRAZIN, P. ;DIDILLON, B. Polyol conversion intofuranic derivatives on bimetallic catalysts ;nature of the catalyticsites. Journal of Molecular Catalysis, vol. 91(1994), p. 119-128

[0187] [12]MONTASSIER, **MÉNEZO**, J. C. ;NAJA, J. ;BARBIER, J. ;DOMINGUEZ, J. M. ;SARRAZIN, P. ;DIDILLON, B. Preparationand characterization of copper based bimetallic catalysts. Journal ofMolecular Catalysis, vol. 91(1994), p. 107-117

[0188] [13]DUCLOS, A. ;FAYET, C. ;GELAS, J. A simple conversion of polyolsinto anhydroalditols. Synthesis, October 1994, p. 1087-1090.

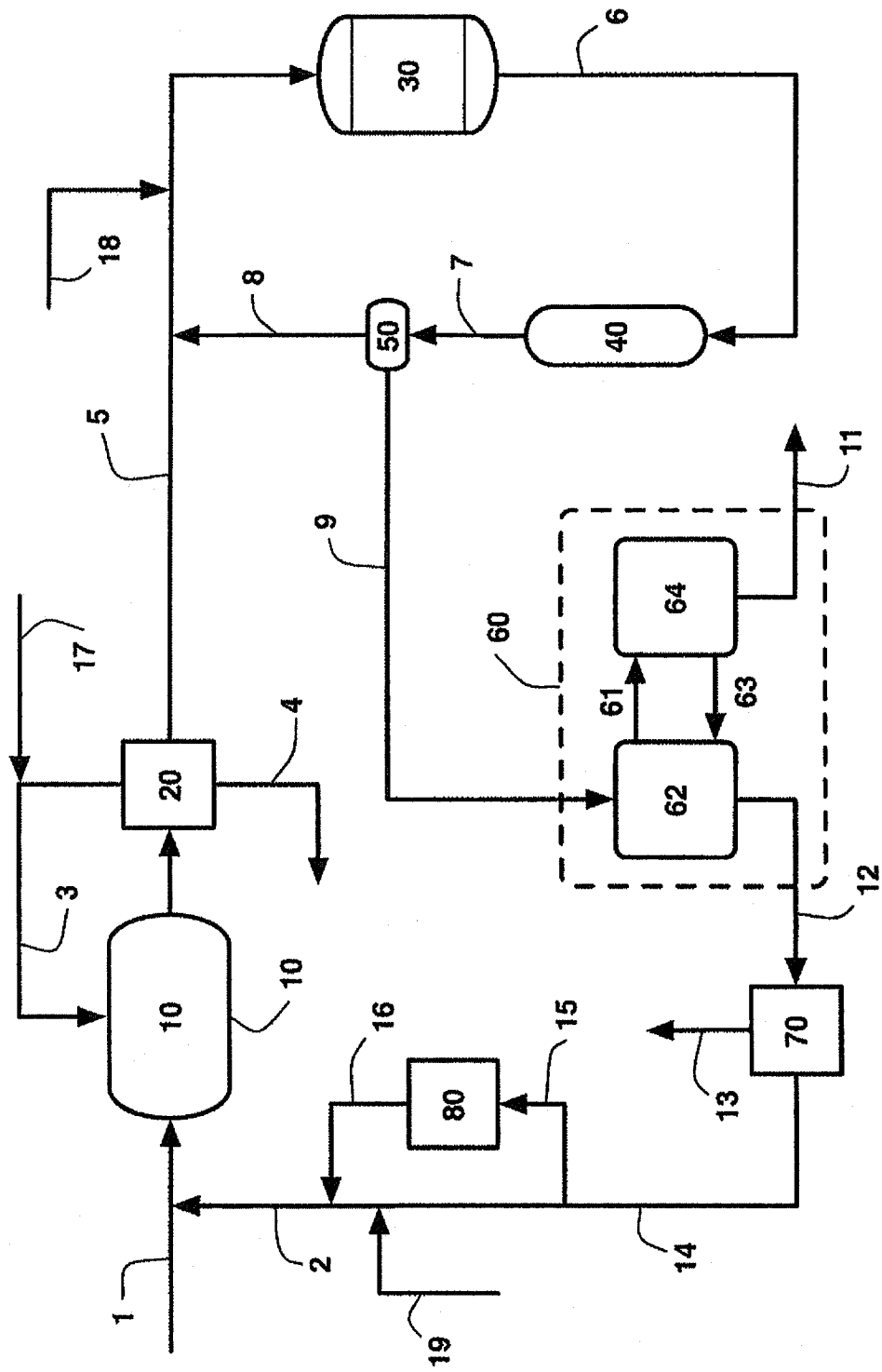


图 1

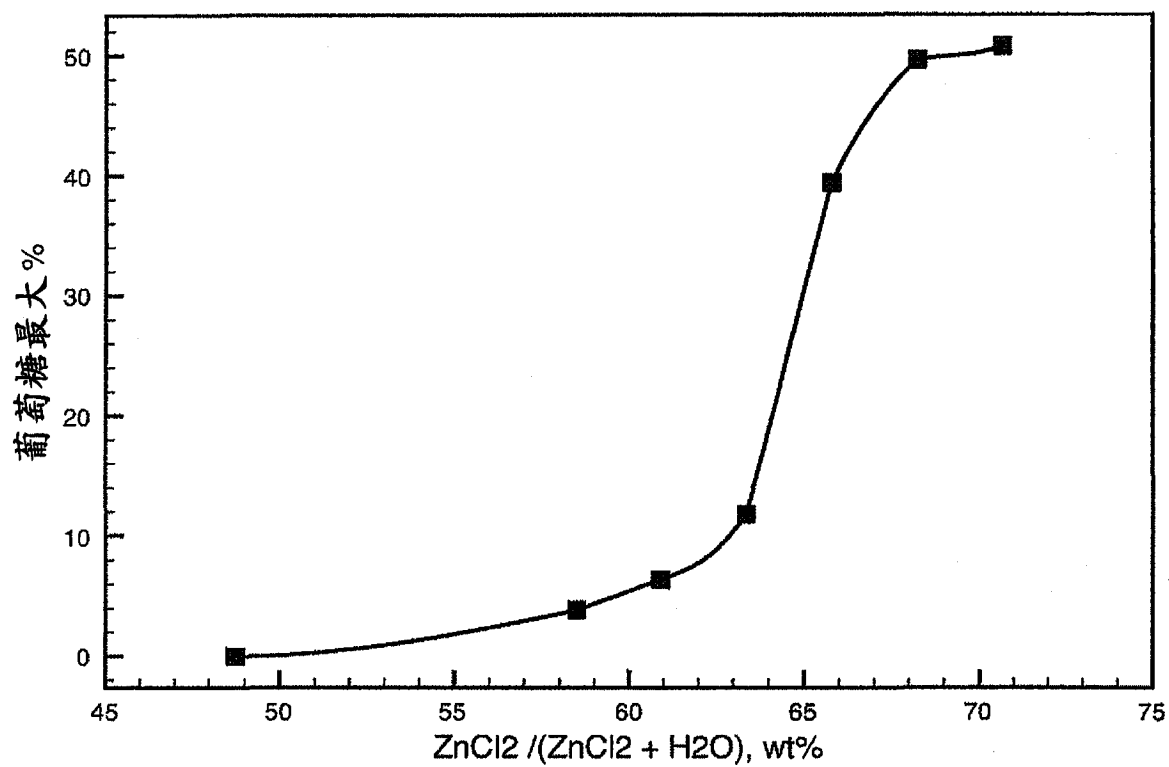


图 2

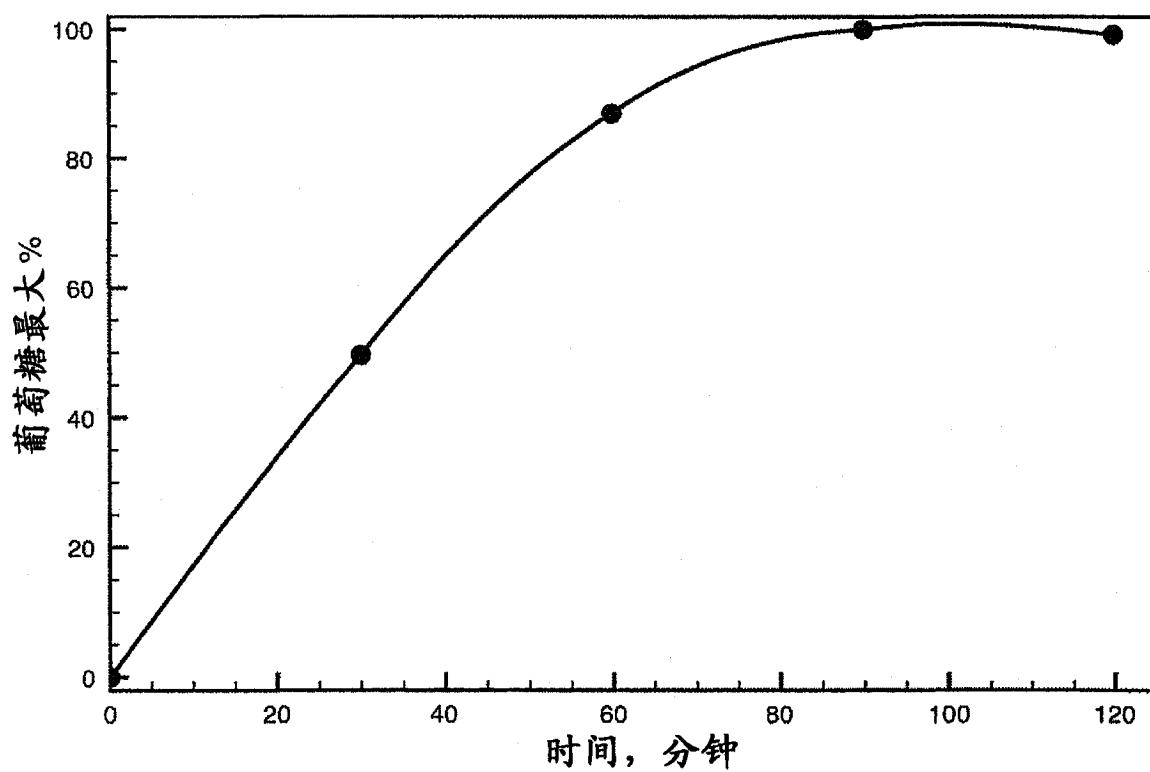


图 3

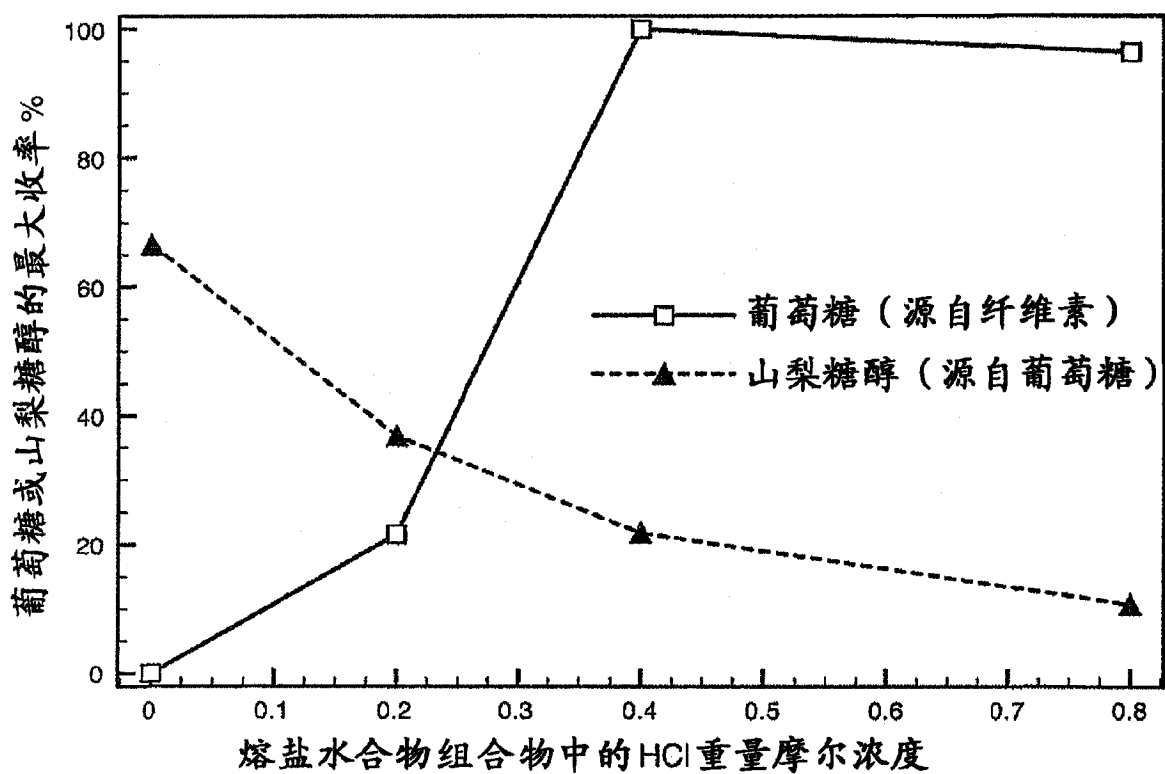


图 4

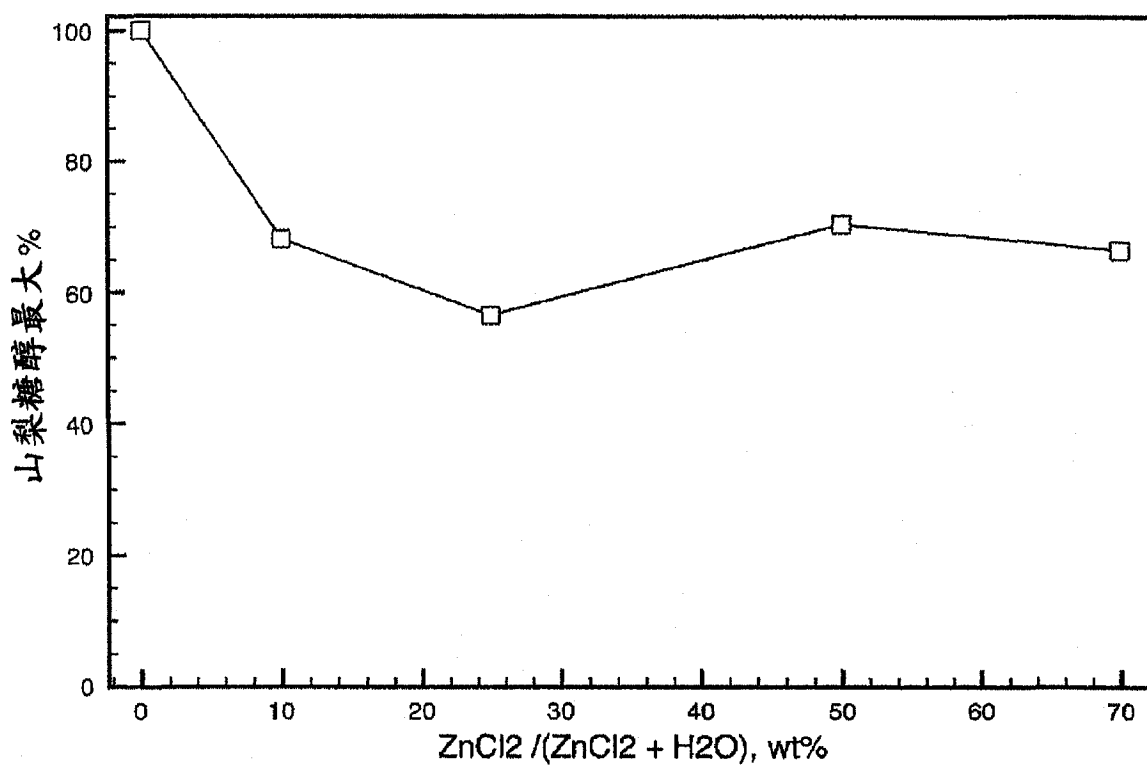


图 5

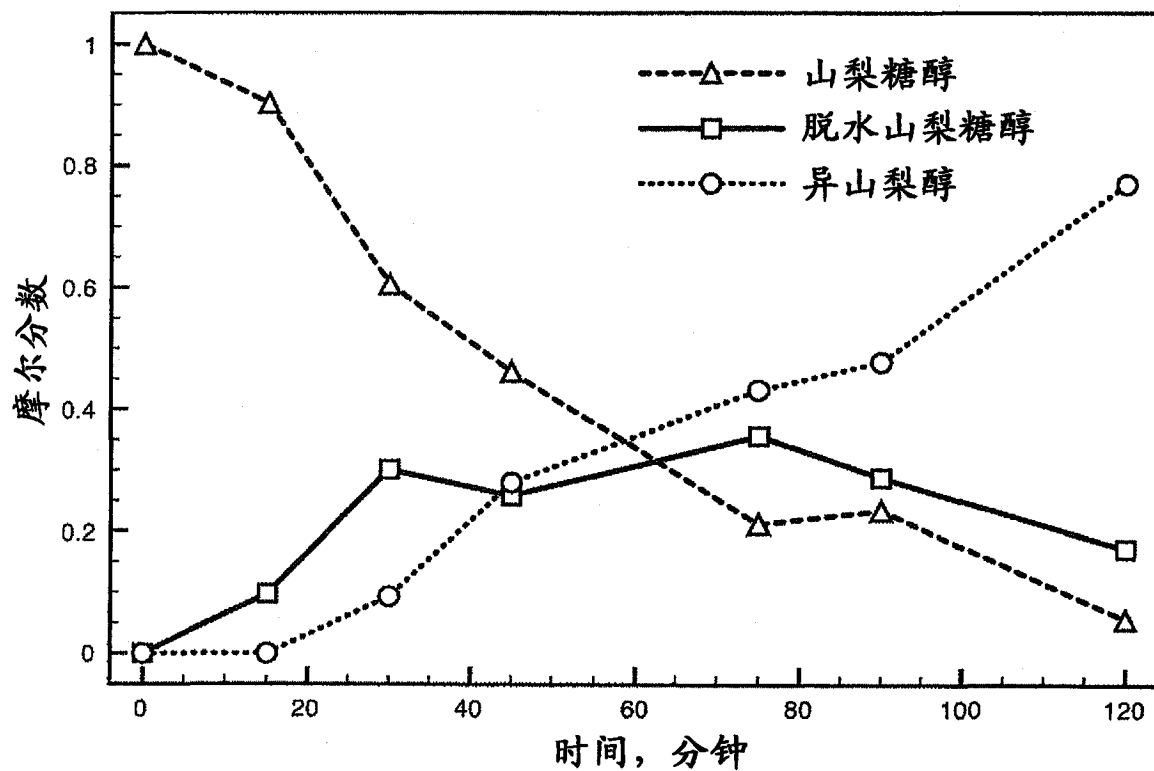


图 6

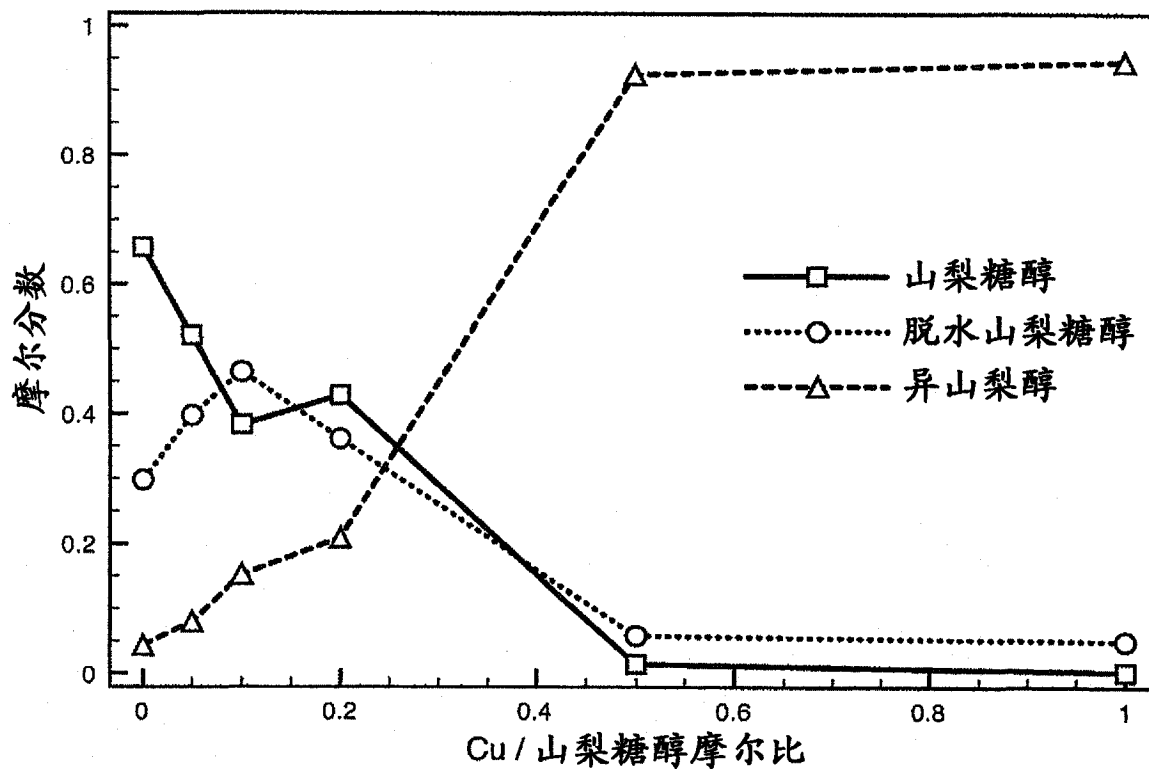


图 7