

(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 12 月 17 日 (17.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/248781 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 307/48 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/091130

(22) 国际申请日: 2020 年 5 月 20 日 (20.05.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910514763.0 2019年6月14日 (14.06.2019) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。

(72) 发明人: 王树荣(WANG, Shu Rong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。赵源(ZHAO, Yuan); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。朱玲君(ZHU, Ling Jun); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。王凯歌(WANG, Kai Ge); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。周劲松(ZHOU, Jin Song); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。骆仲泐(LUO, Zhong Yang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。倪明江(NI, Ming Jiang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。岑可法(CEN, Ke Fa); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。

(74) 代理人: 杭州中利知识产权代理事务所(普通合伙)(HANGZHOU ZHONGLI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国浙江

省杭州市拱墅区远洋国际中心 1 号楼 510 室-2, Zhejiang 310015 (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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FURFURAL BY CATALYSIS OF IONIC LIQUID

(54) 发明名称: 一种离子液体催化制取糠醛的方法

(57) Abstract: A method for preparing furfural by catalysis of an ionic liquid. The method comprises: mixing a carbohydrate, a composite solvent, and a Lewis/Brønsted acid bifunctional ionic liquid catalyst; and performing catalytic reaction on the mixture at 120-200 °C for 60-300 min to synthesize furfural. The carbohydrate is monosaccharide, disaccharide, polysaccharide or biomass rich in pentose monomers; the composite solvent is composed of water and a ketone organic solvent; and the Lewis/Brønsted acid bifunctional ionic liquid catalyst is a compound composed of metal halide anions having Lewis acidity and imidazolyl cations having Brønsted acidity.

(57) 摘要: 一种离子液体催化制备糠醛的方法, 将碳水化合物、复合溶剂和 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂混合; 混合物在 120~200℃ 条件下, 催化反应 60~300min, 合成糠醛。碳水化合物为富含五碳糖单体的单糖、双糖、多糖或生物质; 复合溶剂为水和酮类有机溶剂组成的复合溶剂; Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂为由显 Lewis 酸性的金属卤化物阴离子和显 Brønsted 酸性的咪唑基阳离子组成的化合物。

WO 2020/248781 A1

一种离子液体催化制取糠醛的方法

技术领域

本发明涉及糠醛的制备领域，尤其是一种离子液体催化制取糠醛的方法。

背景技术

生物质作为唯一可再生的碳基资源，可用于生产多种精细化学品或燃料，从而减少对石油和煤炭资源的依赖，这对中国的能源安全和环境保护具有重要的意义。生物质种类广泛，其中木质纤维素类生物质在分布和储量上均占据主要地位，也是目前研究的主要对象。

对于木质纤维素类生物质，纤维素、半纤维素和木质素是生物质的三大主要组分，也是植物细胞壁的主要组分。纤维素与半纤维素或木质素分子间的结合主要依赖于氢键，而半纤维素与木质素之间除氢键外，还存在着化学键的结合。

糠醛是一种可由木质纤维素类生物质碳水化合物中的半纤维素制取的平台化合物，通过糠醛可进一步合成一系列化学品或新型液体燃料。因此，糠醛是连接生物质资源和化学品、燃料的重要桥梁。

在生物质碳水化合物转化为糠醛过程中，采用水做溶剂具有较好的经济性和环保性，但水是一种强极性质子溶剂，很容易导致其他副反应的发生，并可能产生不溶性固体副产物 humin，使糠醛产率降低。采用离子液体作为反应溶剂也可达到较高的糠醛产率，但是离子液体昂贵的价格、高粘度以及产物难以分离的缺点限制了它的规模化应用（Bioresource Technology, 2016, 202: 181-191.）。

近年来,采用纯有机溶剂或水-有机溶剂组成的单相/两相溶剂体系越发受到重视,尤其是可再生有机溶剂的引入,更促进了绿色反应体系的发展 (Green Chemistry, 2014, 16: 2015-2026. RSC Advances, 2015, 5: 84014-84021.). 有研究表明 (Chemsuschem, 2011, 4: 535-541. Green Chemistry, 2016, 18: 2985-2994.), 采用非质子极性有机溶剂单相反应体系 (如 N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷, γ -戊内酯等) 和双相溶剂体系 (水-甲基异丁基酮, 水-丁醇), 均能有效提高糠醛的产率。

除了反应介质,催化剂则是糠醛制取过程中另一个需要重点关注的因素。均相酸 (有机酸, 无机酸, 盐)、固体酸 (酸性树脂, 分子筛, 金属氧化物等) 和酸性离子液体均可作为碳水化合物制取糠醛的催化剂, 然而这些酸性催化剂均存在一定的不足, 比如均相酸的回收和腐蚀问题和固体酸由于 humin 积聚造成的失活问题。因此, 有必要开发更为经济和环境友好的催化体系, 而离子液体作为催化剂具有良好的稳定性和低腐蚀性的优势。

专利公开号为 CN107954954A 公开了一种以壳聚糖为原料制备 5-羟甲基糠醛的方法, 该方法以壳聚糖为原料, 双酸性离子液体作为催化剂, 水作为反应溶剂, 在聚四氟乙烯水热反应釜中降解壳聚糖, 得到 5-羟甲基糠醛。其中以水为反应溶剂, 很容易导致其他副反应的发生, 并可能产生不溶性固体副产物 humin, 使糠醛产率降低。而且其使用的金属离子液体杂多酸催化剂, 在极性反应体系中, 金属离子极易脱落, 致使催化剂结构坍塌, 不利于催化反应。

发明内容

本发明的目的在于提供一种利用富含五碳糖单体的单糖、双糖、多糖

或生物质等碳水化合物，在简单、经济的反应体系下，高效制备糠醛的方法。

一种离子液体催化制取糠醛的方法，包括：

将碳水化合物、复合溶剂和 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂三者按投料比例为 1mol:1~10L:0.1~1mol 混合，得到混合物；混合物在 120~200 °C 的条件下催化反应 60~300 min，催化反应结束后冷却至室温，即得到糠醛。

由于所述的碳水化合物的分子量差异大，为了计量方便，本发明关于碳水化合物的用量以五碳糖单体的摩尔数计算。

优选的，所述的碳水化合物为富含五碳糖单体的单糖、双糖、多糖或生物质。

进一步优选，所述的单糖为木糖、阿拉伯糖等五碳糖；所述的双糖、多糖或生物质为木聚糖、软木、硬木或农业废弃生物质等富含五碳糖单体的碳水化合物。

所述的复合溶剂为水和酮类有机溶剂混合形成的复合溶剂，其中水与酮类有机溶剂的体积比为 1:1~1:9。

采用水和酮类有机溶剂配比的复合溶剂，不仅大幅降低了反应成本而且取得较好的糠醛制取效率，与现有技术所常用的离子液体溶剂或 γ -戊内酯溶剂相比，成本降低 5-10 倍。

优选的，所述酮类为链状单酮或环状单酮。

进一步优选，所述的酮类为丙酮、丁酮、甲基异丁酮或环戊酮中的一种或多种。

在水和酮类有机溶剂的复合溶剂中，酮类有机溶剂为极性非质子溶剂，能够提高碳水化合物在酸性条件下的脱水速度，同时阻碍糠醛产物分解反应的进行，从而提高糖的转化率和生成糠醛的选择性。这些有利效应随有机溶剂在混合溶剂中比例的提高是逐渐减弱的，即酮类有机溶剂比例过高不利于反应进行，但是这种效应对单糖和聚糖及生物质有差异。

优选的，所述的碳水化合物为单糖，则复合溶剂中水与酮类有机溶剂的体积比为 1:3~1:6；混合物的催化反应温度为 120~180°C，催化反应时间为 60~240min。

优选的，所述的碳水化合物为双糖、多糖或生物质，则复合溶剂中水

与酮类有机溶剂的体积比为 1:4~1:9；混合物的催化反应温度为 160~200℃，催化反应时间为 180~300min。

所述的 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂为由显 Lewis 酸性的金属卤化物阴离子和显 Brønsted 酸性的咪唑基阳离子组成的化合物。

所述的金属卤化物阴离子为具有强 Lewis 酸性的 $[MCl_4]^-$ ，所述的 M 为 Pearson 绝对电负性大于 35 的三价金属阳离子。

所述的 Pearson 绝对电负性是指根据 Pearson 给出的阳离子的绝对电负性 (Inorg. Chem., 1988, 27(4): 734-740. Table I)。其值越高代表对应离子的 L 酸酸性越强，能够有效催化碳水化合物的异构化反应，从而促进糠醛的生成。

优选的，所述的 M 为第四周期和第五周期三价过渡金属阳离子以及第 IIIA 金属阳离子。

优选的，所述的金属卤化物阴离子为 $[CrCl_4]^-$ 、 $[FeCl_4]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[GaCl_4]^-$ 、 $[InCl_4]^-$ 中的一种或多种。

所述的显 Brønsted 酸性的咪唑基阳离子为 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子 ($[emim]^+$) 或 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子 ($[bmim]^+$)。

优选的，所述的 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂为 $[emim]Cl/CrCl_3$ 、 $[bmim]Cl/CrCl_3$ 、 $[emim]Cl/FeCl_3$ 、 $[bmim]Cl/FeCl_3$ 、 $[emim]Cl/AlCl_3$ 或 $[bmim]Cl/AlCl_3$ 。

在此反应条件下，糠醛的产率可达到 75.4%。

与现有技术相比，本发明具有如下优点：

(1) 在本发明所提供的反应体系的作用下，半纤维素更容易从纤维素、木质素中剥离并溶解，有效提高了原料转化效率与糠醛产率。

(2) 多种类型的木质纤维素类生物质碳水化合物均适用本发明所提供的反应体系，以实现高产率制备糠醛的目的。

(3) 与现有技术所常用的咪唑类、季铵盐类双酸性离子液体相比，本发明所使用强 Lewis 酸性组分能够进一步促进生物质原料的转化。

(4) 在本发明所提供的反应体系的作用下，糠醛的产率可达到 75.4%。

(5) 本发明采用由水和酮类溶剂组成的低沸点双相溶剂体系作为反应溶剂，所选用的酮类溶剂可通过生物基化学品合成而具有较好的可再生性，使得反应溶剂成本降低的同时提高了环境友好性。

(6) 与现有技术所常用的纯水溶剂相比，酮类有机溶剂能够强化反应物的质子化脱水反应，从而大幅提升反应物转化率，提升幅度可达4倍以上。

(7) 与现有技术所常用的离子液体溶剂或 γ -戊内酯溶剂相比，采用酮类有机溶剂大幅降低了反应成本，降幅达5-10倍。

(8) 本发明采用的酮类有机溶剂能够有效降低碳水化合物转化为糠醛所需的活化能，使得整个反应过程得以快速进行；同时它提高了糠醛降解所需要的活化能，有效减缓了副反应的发生，这使得整个反应体系更具经济效益。

具体实施方式

以下的实施例是对本发明的进一步说明，但不仅限于本发明所列出的具体实施例描述的实施方案。

实施例1

将100mmol木糖、500mL水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为1:3，50mmol催化剂[bmim]Cl/FeCl₃加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度140℃，反应时间90min，搅拌速率600转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为52.8%。

实施例2

将100mmol木糖、500mL水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为1:4，50mmol催化剂[bmim]Cl/FeCl₃加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度140℃，反应时间90min，搅拌速率600转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为60.0%。

实施例3

将100mmol木糖、500mL水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为1:6，50mmol催化剂[bmim]Cl/FeCl₃加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度140℃，反应时间90min，搅拌速率600转/分钟。

反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 54.4%。

实施例 4

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:9，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 140°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 37.2%。

实施例 5

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 120°C，反应时间 240min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 50.4%。

实施例 6

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 160°C，反应时间 120min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 61.2%。

实施例 7

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 180°C，反应时间 60min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 58.6%。

实施例 8

将 100mmol 木糖、500mL 水-丙酮复合溶剂，水-丙酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 160°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 54.8%。

实施例 9

将 100mmol 木糖、500mL 水-甲基异丁酮复合溶剂，水-甲基异丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 160°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 65.0%。

实施例 10

将 100mmol 木糖、500mL 水-环戊酮复合溶剂，水-环戊酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 160°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 50.1%。

实施例 11

将 300mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 150°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 55.0%。

实施例 12

将 500mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，

反应条件为：反应温度 150°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 53.7%。

实施例 13

将 50mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 150°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 57.3%。

实施例 14

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/CrCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 140°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 74.9%。

实施例 15

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[emim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 160°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 62.2%。

实施例 16

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/AlCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 140°C，反应时间 90min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 75.4%。

实施例 17

将 100mmol 阿拉伯糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 160°C，反应时间 180min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 50.7%。

实施例 18

将 15g 木聚糖、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 160°C，反应时间 180min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 51.2%。

实施例 19

将 15g 铁杉、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:4，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 180°C，反应时间 240min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 36.1%。

实施例 20

将 15g 柳桉、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:6，50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中，均匀混合，进行催化反应，反应条件为：反应温度 200°C，反应时间 240min，搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温，由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率，可得到糠醛的产率为 42%。

实施例 21

将 15g 玉米秸秆、500mL 水-丁酮复合溶剂，水-丁酮体积比为 1:9，

50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中, 均匀混合, 进行催化反应, 反应条件为: 反应温度 200°C, 反应时间 300min, 搅拌速率 600 转/分钟。反应结束后风冷降至室温, 由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率, 可得到糠醛的产率为 55.1%。

对比例 1

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂, 水-丁酮体积比为 1:0, 50mmol 催化剂[bmim]Cl/FeCl₃ 加入到反应瓶中, 均匀混合, 进行催化反应, 反应条件为: 催化反应温度 140°C, 催化反应时间 90min, 搅拌速率 600 转/分钟。催化反应结束后风冷降至室温, 由高效液相色谱测定糠醛含量并计算产率, 可得到糠醛的产率为 4.6%。

对比例 2

将 100mmol 木糖、500mL 水-丁酮复合溶剂, 水-丁酮体积比为 1:0, 50mmol 催化剂[emim]Cl/CrCl₃ 加入到反应瓶中, 均匀混合, 进行催化反应, 反应条件为: 反应温度 140°C, 反应时间 90min, 搅拌速率 600 转/分钟。催化反应结束后风冷降至室温, 由高效液相色谱测定木糖含量并计算木糖转化率, 可得到木糖的转化率为 18.8%。

权 利 要 求 书

1. 一种离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，包括：将碳水化合物、复合溶剂和 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂三者按投料比例为 1mol:1~10L:0.1~1mol 混合，得到混合物；混合物在 120~200℃ 的条件下催化反应 60~300min，催化反应结束后冷却至室温，即得到糠醛。

2. 根据权利要求 1 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的碳水化合物包括富含五碳糖单体的单糖、双糖、多糖或生物质。

3. 根据权利要求 1 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的复合溶剂为水和酮类有机溶剂混合形成的复合溶剂，水和酮类有机溶剂的体积比为 1:1~1:9。

4. 根据权利要求 3 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的酮类为链状单酮或环状单酮。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的碳水化合物为单糖，则复合溶剂中水与酮类有机溶剂的体积比为 1:3~1:6，混合物的催化反应温度为 120~180℃，催化反应时间为 60~240min。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的碳水化合物为双糖、多糖或生物质，则复合溶剂中水与酮类有机溶剂的体积比为 1:4~1:9，混合物的催化反应温度为 160~200℃，催化反应时间为 180~300min。

7. 根据权利要求 1 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂为由显 Lewis 酸性的金属卤化物阴离子和显 Brønsted 酸性的咪唑基阳离子组成的化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的金属卤化物阴离子为具有强 Lewis 酸性的 $[\text{MCl}_4]^-$ ；所述的 M 为第四周期和第五周期三价过渡金属阳离子以及第 IIIA 族金属阳离子。

9. 根据权利要求 7 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂中的显 Lewis 酸性的金属卤化物阴离子为 $[\text{CrCl}_4]^-$ 、 $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{GaCl}_4]^-$ 、 $[\text{InCl}_4]^-$ 中的一种或多种；所述的显 Brønsted 酸性的咪唑基阳离子为 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子($[\text{emim}]^+$)或 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子($[\text{bmim}]^+$)。

10. 根据权利要求 1 或 7 所述的离子液体催化制取糠醛的方法，其特征在于，所述的 Lewis/Brønsted 酸双功能离子液体催化剂为 $[\text{emim}]\text{Cl}/\text{CrCl}_3$ 、 $[\text{bmim}]\text{Cl}/\text{CrCl}_3$ 、 $[\text{emim}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ 、 $[\text{bmim}]\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ 、 $[\text{emim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 或 $[\text{bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/091130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 307/48(2006.01)i; B01J 31/02(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)

C07D; B01J

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; DWPI; SIPOABS; CJFD; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; STN-REGISTRY; STN-CAPLUS; PATENTICS; 超星读秀; ISI-Web of Science; 浙江大学, 王树荣, 赵源, 朱玲君, 王凯歌, 周劲松, 骆仲洪, 倪明江, 岑可法, 离子液体, 离子溶液, 离子 2w 液, 糠醛, 呋喃甲醛, 路易斯酸, 布朗斯泰德酸, 酮, 丁酮, 水, ion liquid, inoic liquid, furfural, FF, 5-hydroxymethylfurfural, HMF, lewis, bronsted, ketone, butanone, water

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110256377 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 20 September 2019 (2019-09-20) claims 1-10	1-10
PX	ZHAO, Yuan et al. "Experimental and Kinetic Study of Arabinose Conversion to Furfural in Renewable Butanone–Water Solvent Mixture Catalyzed by Lewis Acidic Ionic Liquid Catalyst" <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , Vol. 58., No. 36, 13 August 2019 (2019-08-13), ISSN: 1520-5045, pp. 17088-17097	1-10
PX	ZHAO, Yuan et al. "Enhanced Furfural Production from Biomass and its Derived Carbohydrates in the Renewable Butanone–water Solvent System" <i>Sustainable Energy Fuels</i> , Vol. 3, No. 11., 12 September 2019 (2019-09-12), ISSN: 2398-4902, pp. 3208-3218	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

30 June 2020

Date of mailing of the international search report

14 August 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	ZHAO, Yuan et al. "Dehydration of Xylose to Furfural in Butanone Catalyzed by Brønsted-Lewis Acidic Ionic Liquids" <i>Energy Science & Engineering</i> , Vol. 7, No. 5, 18 August 2019 (2019-08-18), ISSN: 2050-0505, pp. 2237-2246	1-10
X	陈景平 (CHEN, Jingping). "离子液体催化半纤维素五碳糖制取糠醛研究 (Catalytic Conversion of Hemicellulose-Pentose into Furfural by Ionic Liquid)" <i>中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑 (Science-Engineering (A), China Master's Theses Full-Text Database)</i> , No. 6, 15 June 2017 (2017-06-15), ISSN: 1674-0246, page 34 lines 1-11, page 36 line 5- page 37 line 2	1, 2, 7-10
X	WANG, Shurong et al. "Conversion of C5 Carbohydrates into Furfural Catalyzed by a Lewis Acidic Ionic Liquid in Renewable γ -Valerolactone" <i>Green Chem.</i> , Vol. 19, No. 16, 18 July 2017 (2017-07-18), ISSN: 1463-9270, page 3870 right-hand column paragraphs 1, 2, page 3873 right-hand column paragraph 3 to page 3874 left-hand column paragraph 1	1, 2, 7-10
Y	陈景平 (CHEN, Jingping). "离子液体催化半纤维素五碳糖制取糠醛研究 (Catalytic Conversion of Hemicellulose-Pentose into Furfural by Ionic Liquid)" <i>中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑 (Science-Engineering (A), China Master's Theses Full-Text Database)</i> , No. 6, 15 June 2017 (2017-06-15), ISSN: 1674-0246, page 34 lines 1-11, page 36 line 5- page 37 line 2	3-6
Y	WANG, Shurong et al. "Conversion of C5 Carbohydrates into Furfural Catalyzed by a Lewis Acidic Ionic Liquid in Renewable γ -Valerolactone" <i>Green Chem.</i> , Vol. 19, No. 16, 18 July 2017 (2017-07-18), ISSN: 1463-9270, page 3870 right-hand column paragraphs 1, 2, page 3873 right-hand column paragraph 3 to page 3874 left-hand column paragraph 1	3-6
Y	MORAS, Ana Rita C. et al. "A Green and Efficient Approach to Selective Conversion of Xylose and Biomass Hemicellulose into Furfural in Aqueous Media Using High-pressure CO ₂ as a Sustainable Catalyst" <i>Green Chem.</i> , Vol. 18, No. 10, 25 February 2016 (2016-02-25), ISSN: 1463-9270, page 2987 right-hand column paragraphs 4-7	3-6
A	CN 105238434 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 January 2016 (2016-01-13) entire document	1-10
A	CN 105924414 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 07 September 2016 (2016-09-07) entire document	1-10
A	CN 105272950 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 27 January 2016 (2016-01-27) entire document	1-10
A	ZHOU, Cunshan et al. "Properties and Catalytic Activity of Magnetic and Acidic Ionic Liquids:Experimental and Molecular Simulation" <i>Carbohydrate Polymers</i> , Vol. 105, 31 January 2014 (2014-01-31), ISSN: 0144-8617, pp. 300-307	1-10
A	LI, Changzhi et al. "Direct Conversion of Glucose and Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquid under Microwave Irradiation" <i>Tetrahedron Letters</i> , Vol. 50, No. 38,, 15 July 2009 (2009-07-15), ISSN: 0040-4039, pp. 5403-5405	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/091130

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110256377	A	20 September 2019	None			
CN	105238434	A	13 January 2016	CN	105238434	B	08 March 2017
CN	105924414	A	07 September 2016	CN	105924414	B	06 July 2018
CN	105272950	A	27 January 2016	CN	105272950	B	24 August 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/091130

A. 主题的分类 C07D 307/48(2006.01)i; B01J 31/02(2006.01)i 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		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D; B01J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 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)) CNABS;DWPI;SIPOABS;CJFD;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;STN-REGISTRY;STN-CAPLUS;PATENTICS;超星读秀;ISI-Web of Science;浙江大学, 王树荣, 赵源, 朱玲君, 王凯歌, 周劲松, 骆仲泐, 倪明江, 岑可法, 离子液体, 离子溶液, 离子 2w 液, 糠醛, 呋喃甲醛, 路易斯酸, 布朗斯泰德酸, 酮, 丁酮, 水, ion liquid, inoic liquid, furfural, FF, 5-hydroxymethylfurfural, HMF, lewis, bronsted, ketone, butanone, water		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110256377 A (浙江大学) 2019年 9月 20日 (2019 - 09 - 20) 权利要求1-10	1-10
PX	ZHAO, Yuan 等. "Experimental and Kinetic Study of Arabinose Conversion to Furfural in Renewable Butanone-Water Solvent Mixture Catalyzed by Lewis Acidic Ionic Liquid Catalyst" Ind. Eng. Chem. Res., 第58卷, 第36期, 2019年 8月 13日 (2019 - 08 - 13), ISSN: 1520-5045, 第17088-17097页	1-10
PX	ZHAO, Yuan 等. "Enhanced Furfural Production from Biomass and its Derived Carbohydrates in the Renewable Butanone - water Solvent System" Sustainable Energy Fuels, 第3卷, 第11期, 2019年 9月 12日 (2019 - 09 - 12), ISSN: 2398-4902, 第3208-3218页	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "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) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "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 "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 "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 "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 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 6月 30日		国际检索报告邮寄日期 2020年 8月 14日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		授权官员 王茜 电话号码 (86-512) 88996833

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	ZHAO, Yuan 等. "Dehydration of Xylose to Furfural in Butanone Catalyzed by Brønsted - Lewis Acidic Ionic Liquids" Energy Science & Engineering, 第7卷, 第5期, 2019年 8月 18日 (2019 - 08 - 18), ISSN: 2050-0505, 第2237-2246页	1-10
X	陈景平. "离子液体催化半纤维素五碳糖制取糠醛研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技 I 辑, 第6期, 2017年 6月 15日 (2017 - 06 - 15), ISSN: 1674-0246, 第34页第1-11行、第36页第5行-第37页第2行	1、2、7-10
X	WANG, Shurong 等. "Conversion of C5 Carbohydrates into Furfural Catalyzed by a Lewis Acidic Ionic Liquid in Renewable γ -Valerolactone" Green Chem., 第19卷, 第16期, 2017年 7月 18日 (2017 - 07 - 18), ISSN: 1463-9270, 第3870页右栏第1、2段, 第3873页右栏第3段-第3874页左栏第1段	1、2、7-10
Y	陈景平. "离子液体催化半纤维素五碳糖制取糠醛研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技 I 辑, 第6期, 2017年 6月 15日 (2017 - 06 - 15), ISSN: 1674-0246, 第34页第1-11行、第36页第5行-第37页第2行	3-6
Y	WANG, Shurong 等. "Conversion of C5 Carbohydrates into Furfural Catalyzed by a Lewis Acidic Ionic Liquid in Renewable γ -Valerolactone" Green Chem., 第19卷, 第16期, 2017年 7月 18日 (2017 - 07 - 18), ISSN: 1463-9270, 第3870页右栏第1、2段, 第3873页右栏第3段-第3874页左栏第1段	3-6
Y	MORAS, Ana Rita C. 等. "A Green and Efficient Approach to Selective Conversion of Xylose and Biomass Hemicellulose into Furfural in Aqueous Media Using High-pressure CO ₂ as a Sustainable Catalyst" Green Chem., 第18卷, 第10期, 2016年 2月 25日 (2016 - 02 - 25), ISSN: 1463-9270, 第2987页右栏第4-7段	3-6
A	CN 105238434 A (昆明理工大学) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 全文	1-10
A	CN 105924414 A (浙江大学) 2016年 9月 7日 (2016 - 09 - 07) 全文	1-10
A	CN 105272950 A (浙江大学) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 全文	1-10
A	ZHOU, Cunshan 等. "Properties and Catalytic Activity of Magnetic and Acidic Ionic Liquids: Experimental and Molecular Simulation" Carbohydrate Polymers, 第105卷, 2014年 1月 31日 (2014 - 01 - 31), ISSN: 0144-8617, 第300-307页	1-10
A	LI, Changzhi 等. "Direct Conversion of Glucose and Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquid under Microwave Irradiation" Tetrahedron Letters, 第50卷, 第38期, 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15), ISSN: 0040-4039, 第5403 - 5405页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/091130

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	110256377	A	2019年 9月 20日	无	
CN	105238434	A	2016年 1月 13日	CN	105238434 B 2017年 3月 8日
CN	105924414	A	2016年 9月 7日	CN	105924414 B 2018年 7月 6日
CN	105272950	A	2016年 1月 27日	CN	105272950 B 2018年 8月 24日