

(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
2018 年 4 月 26 日 (26.04.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/072289 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 51/16 (2006.01) *B01J 31/34* (2006.01)
C07D 307/60 (2006.01) *C07C 57/145* (2006.01)
C07C 67/035 (2006.01) *C07C 69/60* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/109908
- (22) 国际申请日: 2016 年 12 月 14 日 (14.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610920732.1 2016 年 10 月 21 日 (21.10.2016) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国

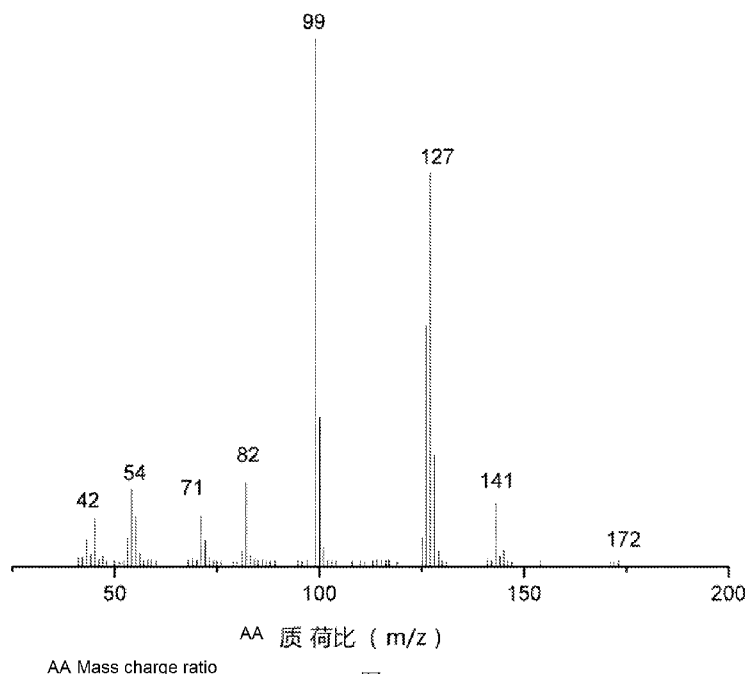
广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

- (72) 发明人: 李雪辉 (LI, Xuehui); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。蔡镇平 (CAI, Zhenping); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。黎英文 (LI, Yingwen); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。龙金星 (LONG, Jinxing); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。王乐夫 (WANG, Lefu); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

- (74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省广

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MALEATE BY SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION OF LIGNIN

(54) 发明名称: 一种木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a maleate by a selective catalytic oxidation of lignin. The method, by using a heteropolyacid functionalized ionic liquid as a catalyst and an alcohol-water solution as a reaction medium, achieves efficient selective catalytic conversion and ring-opening oxidation of biomass lignin under the conditions of a reaction temperature of 110-160 ° C, a reaction time of 1-6 h, and an oxygen pressure of 0.5-1.0 MPa, and the selectivity for the maleate is 47.83% or higher. The yield and selectivity of a single chemical derived from depolymerization of lignin in the present invention are much higher than those of the prior

州市天河区五山路381号物资大楼首层,
Guangdong 510640 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))。

art technologies, and the method of the present invention has significant advantages such as the ionic liquid catalyst can be recovered and recycled by means of simple temperature adjustments, etc. In the present invention, the reaction conditions are mild, the process is environmentally friendly and safe, the operation is simple, and batch production and continuous production can be achieved. The present invention provides a new environmentally friendly approach for preparing bulk chemicals such as maleates from reproducible raw materials such as lignin.

(57) 摘要: 本发明公开了一种木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法。该方法以杂多酸功能化离子液体为催化剂, 醇水溶液为反应介质, 在反应温度为110~160℃, 反应时间为1~6h, 氧气压力为0.5~1.0MPa的条件下, 实现了生物质木质素的高效选择性催化转化与开环氧化, 获得了47.83%以上的马来酸酯选择性。本发明源于木质素解聚的单一化学品收率和选择性远高于当前技术, 且具有离子液体催化剂可通过简单的温度调节实现回收和循环使用等显著优点; 本发明反应条件温和, 工艺绿色安全, 操作简单、可实现间断与连续式生产。本发明为从木质素等可再生原料制备马来酸酯等大宗化学品提供了一条新的绿色途径。

一种木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法

技术领域

本发明涉及马来酸酯，具体涉及一种杂多酸型功能化离子液体催化木质素选择性氧化开环制备马来酸酯的方法；属于生物质高值化利用技术领域。

背景技术

生物质是目前所发现的唯一含碳可再生资源。与化石能源相比，生物质具有含硫量低以及 CO_2 零排放等优点。生物质的主要组分包括纤维素、半纤维素及木质素。近年来，通过化学或生物等方法高效转化纤维素和半纤维素制备生物燃料和平台化合物得到了较好的发展。作为生物质的第二大组分，木质素分子含有羟基、醛基，羧基、酮基和碳碳双键等多种官能团。然而，也正是因为其结构的复杂性和不确定性，如何将木质素高选择性转化成为了木质素开发利用的主要技术难点。

近年来，氢解、液化、醇解和热解的技术广泛应用于转化木质素。例如，Xu 等利用甲酸为氢源，Pt/C 为催化剂在乙醇溶液中降解柳枝稷有机溶木质素。研究发现，该体系下可以促进高分子化合物转变成小分子液相产物，反应时间对产物的分布和液相产物的性质具有较大的影响，反应 4 h 后，21% 的木质素转变成 7 种主要产物，20 h 后，76% 的木质素的相对分子质量减小，通过元素分析发现液相产物中 O/C 比降低 50 %，而 H/C 比增加 10%。然而，这些转化过程往往需要较高的温度或压力的苛刻反应条件。相比之下，木质素催化氧化的条件较为温和。Partenheimer 等以 Co/Mn/Zr/Br 为催化剂在空气，醋酸水溶液体系中催化氧化木质素得到对羟基苯甲醛、对羟基苯甲酸、香草醛、香草酸、丁香醛和丁香酸等 18 种芳香化合物。然而，因为木质素是一种由石油烷基酚单元交联而成的具有空间网状结构的高聚物，所以使用固体催化剂降解木质素

时催化剂难以与底物接触，反应较难进行且解聚产物选择性差，因此，如何提高木质素的转化率与产物的选择性仍是当前木质素高值化利用过程的主要挑战。

马来酸及其酯是重要的大宗化工产品，其目前主要来源于石油化工，生产方式包括苯氧化和丁烷氧化两种方式，前者由于所采用的原料具有一定的毒性，逐渐被后者取代。但不管是苯氧化还是丁烷氧化，其原料均需要依赖化石资源，且反应条件较苛刻（例如丁烷法通常需要高温高压）。随着可持续发展理念的深入，温和条件下木质素等可再生资源的催化转化制备马来酸（酯）显得尤为重要。

发明内容

为了解决现有技术的缺点和不足之处，本发明的目的在于提供一种对环境无污染，可实现木质素的高效转化，催化剂可重复使用，回收率高的木质素选择性催化氧化开环制备马来酸酯的方法。

该方法采用的杂多酸型功能化离子液体催化剂克服了常规离子液体难以回收利用等缺点，并兼顾均相和多相催化剂的优点，具有很好的催化效果，且催化剂制备方法简单，回收率高，对环境无污染，可实现木质素的高效转化以及离子液体催化剂与产物分离。

本发明目的通过以下技术方案实现：

一种木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，包括以下步骤：将木质素、杂多酸功能化离子液体、醇水溶液加入到反应釜后，在 0.5~1.0 MPa 氧气条件下于 110~160℃ 反应 1~5 h；反应后，将反应液离心，分液，得马来酸酯和离子液体催化剂；

所述杂多酸功能化离子液体由阳离子和阴离子组成；以烷基或烷磺酸基咪唑类或吡啶类阳离子，以磷钨酸根、磷钼酸根、硅钨酸根和硅钼酸根阴离子的离子液体。

为进一步实现本发明目的，优选地，所述阳离子的烷基链长度为 C1-C6。

所述杂多酸功能化离子液体通过如下步骤制得：

优选地，（1）称取等摩尔量的 N-烷基咪唑与丁烷磺内酯在 30~50℃ 条件下

反应 12~24h；反应后用乙醚洗涤，真空干燥，得到白色固体的内盐；所述 N-烷基咪唑的碳链长度为 C1-C6；

(2) 将磷钨酸溶于去离子水中，搅拌至完全溶解；按碳酸盐与磷钨酸的摩尔质量为 1:2 的比例称取相应的碳酸盐，缓慢加入至磷钨酸溶液中，室温搅拌，得到均相溶液，除去溶剂，真空干燥 12~48h，得到杂多酸盐；

(3) 称取等摩尔量的杂多酸盐和所述内盐，分别用去离子水完全溶解后制得溶液，将内盐溶液边搅拌边滴加到杂多酸盐溶液中，室温下继续搅拌 12~48 h；

(4) 反应后旋蒸除去溶剂，所得固体真空干燥，即得杂多酸型功能化离子液体。

优选地，步骤 (1) 和 (2) 所述真空干燥的温度为 40~60℃；步骤 (4) 所述所得固体真空干燥是将所得固体置于 60~80℃ 的真空干燥箱中干燥 12~48。

优选地，所述木质素通过如下方法制得：将木质素原料充分干燥后粉碎至 40~60 目，并用去离子水将可溶性组分和灰分洗涤后充分干燥备用；将 1 质量份的 H_2SO_4 和 10-20 质量份的处理后的木质素原料充分混合，加入 50~200 质量份的体积浓度为 75% 乙醇水溶液，通入惰性气氛，反应温度为 100-120℃，反应后，通过分离和真空干燥；所述包括蔗渣、木薯、玉米芯和玉米秸秆。

优选地，所述室温搅拌的时间为 12~24h。

优选地，所述醇水溶液的醇为甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇，醇水溶液的体积浓度为 10~100%。

优选地，以每克木质素计，所述醇水溶液用量为 10~80mL，所述杂多酸功能化离子液体的用量为 0.5~3 毫摩尔。

优选地，得到的离子液体催化剂回收后继续使用。

201510778418X 公开了一种木质素催化氧化降解制备香兰素的方法，其中的固体酸催化剂为杂多酸及其盐或其水合物，该申请的主要产物为芳香族化合物，且以香兰素为主，与传统木质素氧化并无二致。本发明催化剂为是功能化离子液体，阳离子部分带有磺酸官能团，阴离子部分为杂多酸根；与

201510778418X 的催化剂完全不同；本发明目标产物是产物主要是马来酸酯（脂肪族二酸酯）；催化剂所起的作用在两者中完全不同；且本发明反应条件更加温和，氧气压力更低，产物的收率更高。

本发明与现有技术相比，具有如下的优点及有益效果：

- (1) 首次直接从木质素出发高选择性获得单一化学品；
- (2) 木质素转化率和产物选择性高：本发明所用的催化剂具有很好的催化活性，木质素的转化率和马来酸（酯）产物的选择性分别为 92% 和 73.21%；
- (3) 催化剂制备方法简单：催化剂的制备可利用简单的离子交换法在常温下即可制得；
- (4) 催化剂易回收：本发明所用的催化剂可直接通过温度调节实现催化剂的回收，因此过程简单，且催化剂极易与产品分离。
- (5) 反应条件温和，工艺绿色安全，操作简单、可实现间断与连续式生产。

附图说明

图 1 为实施例 1 中 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体催化剂循环使用性能情况图。

图 2 为实施例 1 木质素催化氧化产物气质联用图。

图 3 为实施例 1 木质素催化氧化主要产物马来酸二乙酯质谱图。

具体实施方式

为更好地理解本发明，下面结合实施例对本发明作进一步描述，但本发明的实施方式不限于此。

实施例 1

1、离子液体 $\text{BSmimCuPW}_{12}\text{O}_{40}$ 的制备：

(1) 称取等摩尔量的 N-甲基咪唑与 1,4-丁烷磺内酯在 50℃ 条件下反应 24h；反应后用乙醚洗涤，60℃ 下真空干燥，得到白色固体内盐；

(2) 将磷钨酸溶于去离子水中，搅拌至磷钨酸完全溶解；按碱式碳酸铜：磷钨酸的摩尔质量为 1:2 的比例称取相应摩尔量的碱式碳酸铜，缓慢加入至磷钨酸溶液中，在室温下搅拌 24h，得到浅蓝色溶液，在 80℃ 下用旋转蒸发仪除

去溶剂, 60℃下真空干燥 12h, 得到杂多酸 $\text{CuHPW}_{12}\text{O}_{40}$;

(3) 称取等摩尔量的杂多酸 $\text{CuHPW}_{12}\text{O}_{40}$ 和步骤(1)所制备的内盐, 将杂多酸 $\text{CuHPW}_{12}\text{O}_{40}$ 和内盐分别用去离子水溶解后, 将内盐溶液边搅拌边滴加到杂多酸 $\text{CuHPW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中, 室温下反应 48h;

(4) 反应后旋蒸除去溶剂后得到蓝色固体, 60℃下真空干燥 48h, 即得杂多酸型功能化离子液体, 即 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体 ($\text{BSmimCuPW}_{12}\text{O}_{40}$)。

2、蔗渣木质素的制备:

(1) 农业废弃物的预处理: 将蔗渣充分干燥后采用机械粉碎的方法将其粉碎至 60 目以下, 并用去离子水将其可溶性组分和灰分洗涤后充分干燥备用;

(2) 有机溶木质素的提取: 将 1 质量份的 H_2SO_4 和 15 质量份的蔗渣充分混合, 通入惰性气氛, 反应温度为 120℃, 反应后, 通过分离和真空干燥, 即得到高纯度的蔗渣木质素。

3、用于木质素选择性催化氧化的方法:

准确称取 0.25g 蔗渣木质素, 20 mL 80%(体积浓度)乙醇水, 0.9 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体($\text{BSmimCuPW}_{12}\text{O}_{40}$)加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.8 MPa, 160℃下反应 5 h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60℃真空干燥 24h, 用于催化剂循环性能测试, 催化剂循环使用 5 次后, 活性未见明显降低(附图 1)。清液定容至 25ml, 取 10ml 加入 25ml 去离子水析出未反应的木质素。木质素转化率通过加入的木质素原料与未反应的木质素之间的质量差与木质素原料质量之间的比值计算获得。木质素催化氧化产物通过气质联用进行定性分析(图 2 和图 3), 采用气相色谱进行定量分析。马来酸二乙酯选择性由气相色谱所得质量与所有产物质量之间的比值获得。经测试: 木质素转化率为 90.7 %, 马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 153.60 mg/g 和 59.32 %。

本发明方法首次报道了直接从木质素催化氧化获得马来酸酯的技术, 相对于当前木质素处理过程, 其具有反应条件温和, 反应工艺绿色安全, 原料转化

率高、产物收率与选择性高（目前木质素催化解聚产物主要是酚类化合物，最高收率为 23%，单一化合物选择性低于 30%），催化剂易于回收，且具有高回收率，重复利用性好，可实现间断式和连续式生产等显著优势。

实施例 2

本实施例 2 与实施例 1 的不同之处在于：

1、离子液体 1-(4-磺酸丁基)-3-乙基咪唑磷钨酸镍盐（BSeimNiPW₁₂O₄₀）的制备

（1）称取等摩尔量的 N-乙基咪唑与 1,4-丁烷磺内酯在 30℃ 条件下反应 18h；反应后用乙醚洗涤，50℃ 下真空干燥，得到白色固体内盐；

（2）将磷钨酸溶于去离子水中，搅拌至磷钨酸完全溶解；按碳酸镍:磷钨酸的摩尔质量为 1:2 的比例称取相应摩尔量的碳酸镍，缓慢加入至磷钨酸溶液中，室温下搅拌 18h 后在 70℃ 下用旋转蒸发仪除去溶剂，50℃ 下真空干燥 48h，得到杂多酸 NiHPW₁₂O₄₀；

（3）称取等摩尔量的杂多酸 NiHPW₁₂O₄₀ 和步骤（1）所制备的内盐，将杂多酸 NiHPW₁₂O₄₀ 和内盐分别用去离子水溶解后，将内盐溶液边搅拌边滴加到杂多酸 NiHPW₁₂O₄₀ 溶液中，室温下反应 48h；

（4）反应后旋蒸除去溶剂后所得固体 70℃ 下真空干燥 36h，即得杂多酸型功能化离子液体 BSmeimNiPW₁₂O₄₀。

（2）木质素选择性催化氧化

准确称取 0.5 g 蔗渣木质素，50mL70%（体积浓度）甲醇水，1.8mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-乙基咪唑磷钨酸镍盐离子液体（BSeimNiPW₁₂O₄₀）加入到 100 mL 高压反应釜中，密封，用高纯氧气置换 5 次后，加压至 0.8 MPa，160℃ 下反应 5h。反应后，冷却，将反应液离心分离，得到析出的离子液体催化剂，60℃ 真空干燥 24h，用于下一次使用。清液定容至 25 ml，取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出，计算得到转化率为 77.9 %。另取 10 ml 定容清液进行成分分析，计算方式与实施例 1 相同，测定马来酸二甲酯的产率和选择性分别为 71.61 mg/g 和 58.84 %。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的不同之处在于：

1、离子液体 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸锰盐 ($\text{BSmimMnPW}_{12}\text{O}_{40}$) 的制备

(1) 称取等摩尔量的 N-甲基咪唑与 1, 4-丁烷磺内酯在 50°C 条件下反应 24h；反应后用乙醚洗涤， 60°C 下真空干燥，得到白色固体内盐；

(2) 将磷钨酸溶于去离子水中，搅拌至磷钨酸完全溶解；按碳酸锰:磷钨酸的摩尔质量为 1:2 的比例称取相应摩尔量的碳酸锰，缓慢加入至磷钨酸溶液中，室温下搅拌 24 h 后用旋转蒸发仪除去溶剂， 80°C 下真空干燥 30h，得到杂多酸 $\text{MnHPW}_{12}\text{O}_{40}$ ；

(3) 称取等摩尔量的杂多酸 $\text{MnHPW}_{12}\text{O}_{40}$ 和上述所制备的内盐，将杂多酸 $\text{MnHPW}_{12}\text{O}_{40}$ 和内盐分别用去离子水溶解后，将内盐溶液边搅拌边滴加到杂多酸 $\text{MnHPW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中，室温下反应 48h；

(4) 反应后旋蒸除去溶剂后所得固体 60°C 下真空干燥 12 h，即得杂多酸型功能化离子液体 $\text{BSmimMnPW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

2、木质素的选择性催化氧化

准确称取 0.25 g 玉米秸秆木质素，20 mL 30%(体积浓度)乙醇水，0.9 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸锰盐离子液体 ($\text{BSmimMnPW}_{12}\text{O}_{40}$) 加入到 100 mL 高压反应釜中，密封，用高纯氧气置换 5 次后，加压至 1.0 MPa, 140°C 下反应 5 h。反应后，冷却，将反应液离心分离，得到析出的离子液体催化剂， 60°C 真空干燥 24 h，用于下一次使用。清液定容至 25 ml，取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出，计算得到转化率为 80.9 %。另取 10 ml 定容清液进行成分分析，计算方式与实施例 1 相同，测定马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 87.65 mg/g 和 67.36 %。

实施例 4

本实施例与实施例 1 的不同之处在于：

1、离子液体 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸钠盐 ($\text{BSbimNa}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 的制备

(1) 称取等摩尔量的 N-丁基咪唑与 1,4-丁烷磺内酯在 40°C 条件下反应

24 h; 反应后用乙醚洗涤, 60℃下真空干燥, 得到白色固体内盐;

(2) 将磷钨酸溶于去离子水中, 搅拌至磷钨酸完全溶解; 按碳酸钠:磷钨酸的摩尔质量为 1:2 的比例称取相应摩尔量的碳酸钠, 缓慢加入至磷钨酸溶液中, 室温下搅拌 24 h 后用旋转蒸发仪除去溶剂, 60℃下真空干燥 36 h, 得到杂多酸 $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$;

(3) 称取等摩尔量的杂多酸 $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 和上述所制备的内盐, 将杂多酸 $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 和内盐分别用去离子水溶解后, 将内盐溶液边搅拌边滴加到杂多酸 $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中, 室温下反应 48 h;

(4) 反应后旋蒸除去溶剂后所得固体 80℃下真空干燥 14 h, 即得杂多酸型功能化离子液体 $\text{BSbimMnPW}_{12}\text{O}_{40}$ 。

2、木质素的选择性催化氧化

准确称取 0.25g 高纯度的蔗渣木质素, 20mL 70% (体积浓度) 乙醇水溶液, 0.9 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-丁基咪唑磷钨酸钠盐离子液体 ($\text{BSbimNa}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.8 MPa, 加热至 160℃下反应 5h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60℃真空干燥 24h, 用于下一次使用。清液定容至 25ml, 取 10ml, 加入 25ml 去离子水使未反应的木质素析出, 计算得到转化率为 81.3%。另取 10ml 定容清液进行成分分析, 计算方式与实施例 1 相同, 测定马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 53.62mg/g 和 77.50 %。

实施例 5

本实施例与实施例 1 的不同之处在于:

木质素的选择性催化氧化过程为:

准确称取 1.0 g 蔗渣木质素, 20 mL 80% (体积浓度) 乙醇水, 0.9 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体 ($\text{BSmimCuPW}_{12}\text{O}_{40}$) 加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.5 MPa, 150 °C 下反应 5 h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60 °C 真空干燥 24 h, 用于下一次使用。清液定容至 25 ml, 取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出, 计算得到转化率为 83.2 %。另取 10 ml 定容

清液进行成分分析, 计算方式与实施例 1 相同, 测定马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 38.38 mg/g 和 48.33 %。

实施例 6

本实施例与实施例 1 的不同之处在于:

木质素的选择性催化氧化过程为:

准确称取 0.25 g 蔗渣木质素, 20 mL 80%(体积浓度)乙醇水, 0.9 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体($\text{BSmimCuPW}_{12}\text{O}_{40}$)加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.8 MPa, 160 °C 下反应 4 h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60 °C 真空干燥 24 h, 用于下一次使用。清液定容至 25 ml, 取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出, 计算得到转化率为 88.3 %。另取 10 ml 定容清液进行成分分析, 计算方式与实施例 1 相同, 测定马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 133.41 mg/g 和 60.18 %。

实施例 7

本实施例与实施例 1 的不同之处在于:

木质素的选择性催化氧化过程为:

准确称取 0.25 g 蔗渣木质素, 20 mL 80%(体积浓度)乙醇水, 1.5 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体($\text{BSmimCuPW}_{12}\text{O}_{40}$)加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.8 MPa, 160 °C 下反应 6 h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60 °C 真空干燥 24 h, 用于下一次使用。清液定容至 25 ml, 取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出, 计算得到转化率为 93.1 %。另取 10 ml 定容清液进行成分分析, 计算方式与实施例 1 相同, 测定马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 142.31 mg/g 和 61.25%。

实施例 8

本实施例与实施例 1 的不同之处在于:

木质素的选择性催化氧化过程为:

准确称取 0.25 g 木薯木质素, 20 mL 100%(体积浓度)乙醇, 0.9 mmol 1-(4-

磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体(BSmimCuPW₁₂O₄₀)加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.8 MPa, 160 °C 下反应 5 h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60 °C 真空干燥 24 h, 用于下一次使用。清液定容至 25 ml, 取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出, 计算得到转化率为 82.3 %。另取 10 ml 定容清液进行成分分析, 计算方式与实施例 1 相同, 测定马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 95.71 mg/g 和 47.83 %。

实施例 9

本实施例与实施例 1 的不同之处在于:

木质素的选择性催化氧化过程为:

准确称取 0.25 g 脱碱木质素, 20 mL 100% (体积浓度) 乙醇, 0.9 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体(BSmimCuPW₁₂O₄₀)加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.8 MPa, 160 °C 下反应 5 h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60 °C 真空干燥 24 h, 用于下一次使用。清液定容至 25 ml, 取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出, 计算得到转化率为 92.3 %。另取 10 ml 定容清液进行成分分析, 计算方式与实施例 1 相同, 测定马来酸二乙酯的产率和选择性分别为 162.22 mg/g 和 73.21%。

实施例 10

本实施例与实施例 1 的不同之处在于:

木质素的选择性催化氧化过程为:

准确称取 0.25 g 玉米秸秆木质素, 20 mL 100% (体积浓度) 乙醇, 0.9 mmol 1-(4-磺酸丁基)-3-甲基咪唑磷钨酸铜盐离子液体 (BSmimCuPW₁₂O₄₀) 加入到 100 mL 高压反应釜中, 密封, 用高纯氧气置换 5 次后, 加压至 0.8 MPa, 160 °C 下反应 5 h。反应后, 冷却, 将反应液离心分离, 得到析出的离子液体催化剂, 60 °C 真空干燥 24 h, 用于下一次使用。清液定容至 25 ml, 取 10 ml 加入 25 ml 去离子水使未反应的木质素析出, 计算得到转化率为 86.5 %。另取 10 ml 定容清液进行成分分析, 计算方式与实施例 1 相同, 测定马来酸二乙酯产物的

产率和选择性分别为 147.33 mg/g 和 57.15 %。

本发明的实施方式并不受上述实施例的限制, 其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化, 均应为等效的置换方式, 都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于包括以下步骤：将木质素、杂多酸功能化离子液体、醇水溶液加入到反应釜后，在 0.5~1.0 MPa 氧气条件下于 110~160℃ 反应 1~5 h；反应后，将反应液离心，分液，得马来酸酯和离子液体催化剂；

所述杂多酸功能化离子液体由阳离子和阴离子组成；以烷基或烷磺酸基咪唑类或吡啶类阳离子，以磷钨酸根、磷钼酸根、硅钨酸根和硅钼酸根阴离子的离子液体。

2、根据权利要求 1 所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，所述阳离子烷基链长度为 C1-C6。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，所述杂多酸功能化离子液体通过如下步骤制得：

(1) 称取等摩尔量的 N-烷基咪唑与丁烷磺内酯在 30~50℃ 条件下反应 12~24h；反应后用乙醚洗涤，真空干燥，得到白色固体的内盐；所述 N-烷基咪唑的碳链长度为 C1-C6；

(2) 将磷钨酸溶于去离子水中，搅拌至完全溶解；按碳酸盐与磷钨酸的摩尔质量为 1:2 的比例称取相应的碳酸盐，缓慢加入至磷钨酸溶液中，室温搅拌，得到均相溶液，除去溶剂，真空干燥 12~48h，得到杂多酸盐；

(3) 称取等摩尔量的杂多酸盐和所述内盐，分别用去离子水完全溶解后制得溶液，将内盐溶液边搅拌边滴加到杂多酸盐溶液中，室温下继续搅拌 12~48 h；

(4) 反应后旋蒸除去溶剂，所得固体真空干燥，即得杂多酸型功能化离子液体。

5、根据权利要求 4 所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，步骤 (1) 和 (2) 所述真空干燥的温度为 40~60℃；步骤 (4) 所述所得固体真空干燥是将所得固体置于 60~80℃ 的真空干燥箱中干燥 12~48。

6、根据权利要求4所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，所述木质素通过如下方法制得：将木质素原料充分干燥后粉碎至40~60目，并用去离子水将可溶性组分和灰分洗涤后充分干燥备用；将1质量份的 H_2SO_4 和10-20质量份的处理后的木质素原料充分混合，加入50~200质量份的体积浓度为75%乙醇水溶液，通入惰性气氛，反应温度为100-120℃，反应后，通过分离和真空干燥；所述包括蔗渣、木薯、玉米芯和玉米秸秆。

7、根据权利要求4所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，所述室温搅拌的时间为12~24h。

8、根据权利要求1所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，所述醇水溶液的醇为甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇，醇水溶液的体积浓度为10~100%。

9、根据权利要求1所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，以每克木质素计，所述醇水溶液用量为10~80mL，所述杂多酸功能化离子液体的用量为0.5~3毫摩尔。

10、根据权利要求1所述的木质素选择性催化氧化制备马来酸酯的方法，其特征在于，得到的离子液体催化剂回收后继续使用。

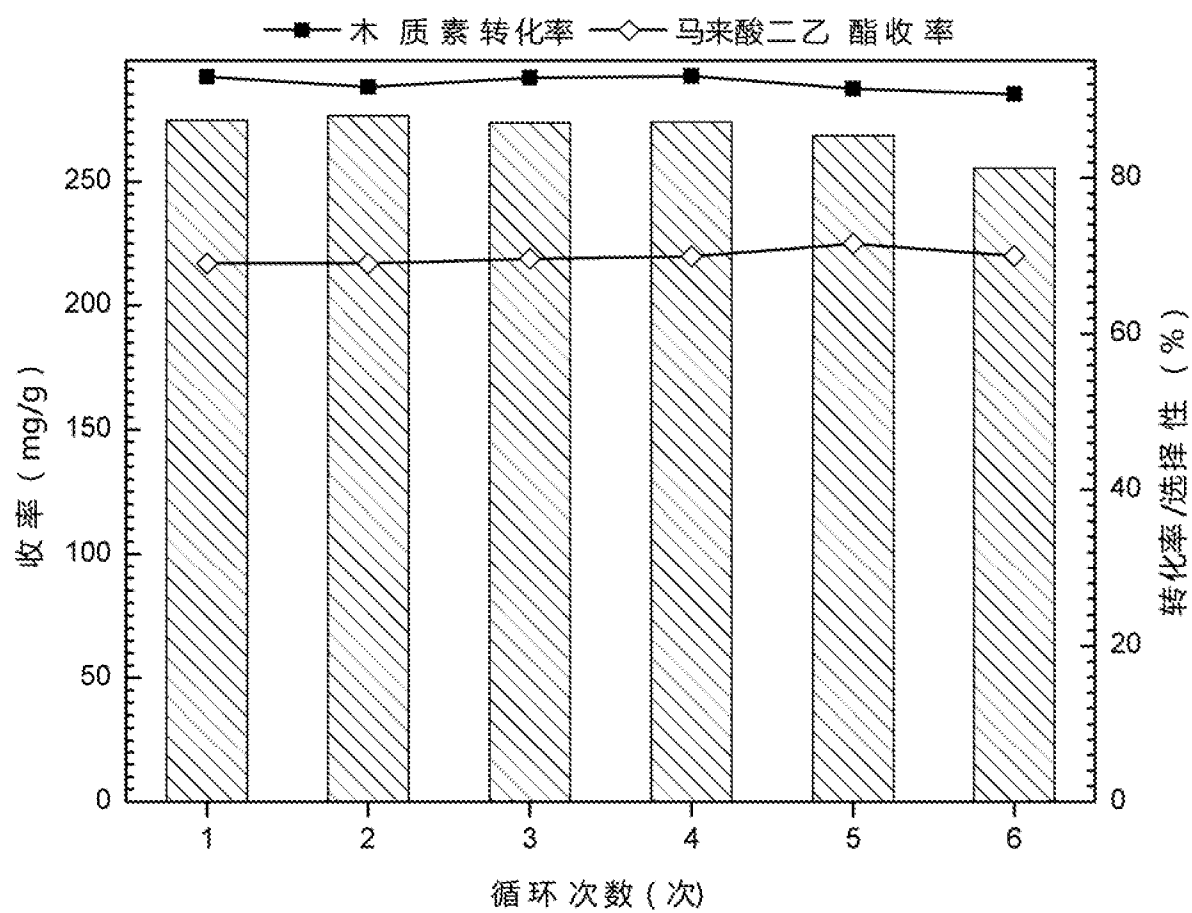


图 1

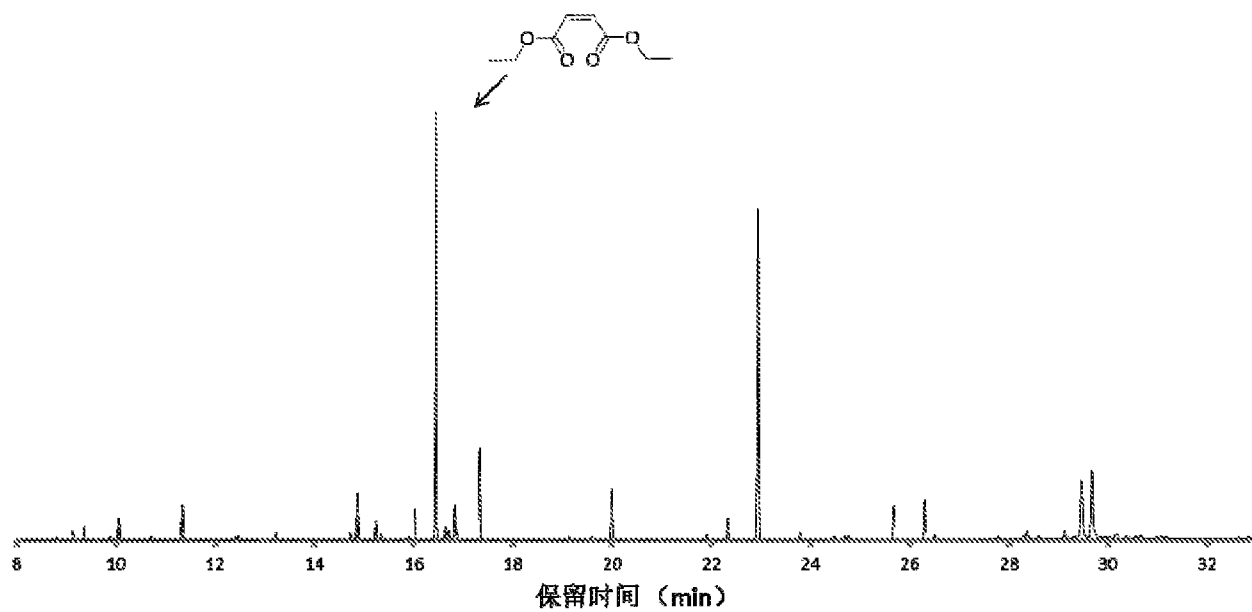


图 2

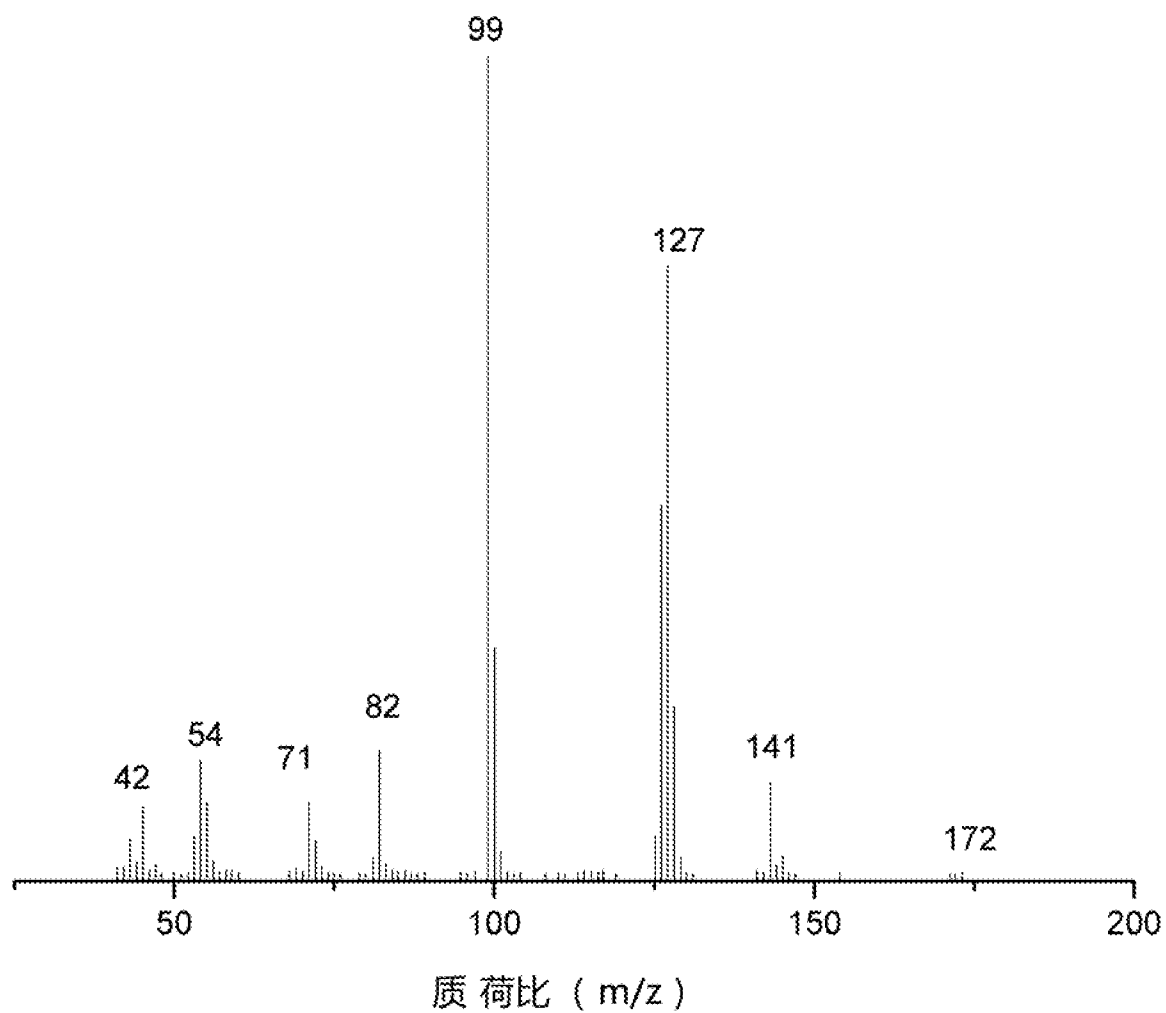


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/109908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 51/16 (2006.01) i; C07D 307/60 (2006.01) i; C07C 67/035 (2006.01) i; B01J 31/34 (2006.01) i; C07C 57/145 (2006.01)n; C07C 69/60 (2006.01)n

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)

C07C 57, C07C 51, C07D 307, C07C 69, C07C 67, B01J 31

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)

CNKI, CPRSABS, CNABS, SIPOABS, DWPI: 木质素, 氧化, 马来酸, 丁烯二酸, 马来酸酯, 杂多酸, 离子液体, lignin, oxidation, maleic acid, butenedioic acid, maleate, polyoxometalate, ionic liquid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014273104 A1 (PARIPATI, P. et al.), 18 September 2014 (18.09.2014), entire document, especially claims 1-28	1-10
A	CN 103910699 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 09 July 2014 (09.07.2014), entire document, especially claims 1-6	1-10
A	CN 105618139 A (LIAONING SHIHUA UNIVERSITY), 01 June 2016 (01.06.2016), entire document, especially claims 1-10	1-10
A	CN 102089293 A (ARKEMA FRANCE), 08 June 2011 (08.06.2011), entire document, especially claims 1-14	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 15 February 2017	Date of mailing of the international search report 27 February 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer JIA, Xiao Telephone No. (86-10) 62084571

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/109908

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2014273104 A1	18 September 2014	EP 2971190 A1	20 January 2016
		CA 2906734 A1	18 September 2014
		WO 2014144588 A1	18 September 2014
		US 2016017540 A1	21 January 2016
		CN 105518158 A	20 April 2016
		AU 2014228977 A1	08 October 2015
		MX 2015012776 A	28 April 2016
		IN 201503388 P2	18 March 2016
CN 103910699 A	09 July 2014	CN 103910699 B	26 August 2015
CN 105618139 A	01 June 2016	None	
CN 102089293 A	08 June 2011	WO 2010007327 A3	26 August 2010
		FR 2933978 A1	22 January 2010
		US 2012015411 A1	19 January 2012
		JP 2011528340 A	17 November 2011
		FR 2933978 B1	21 December 2012
		US 8394973 B2	12 March 2013
		EP 2318386 A2	11 May 2011
		BR PI0916246 A2	04 August 2015
		WO 2010007327 A2	21 January 2010
		IN 201100211 P1	23 December 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/109908

A. 主题的分类 C07C 51/16(2006.01)i; C07D 307/60(2006.01)i; C07C 67/035(2006.01)i; B01J 31/34(2006.01)i; C07C 57/145(2006.01)n; C07C 69/60(2006.01)n 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) C07C 57, C07C 51, C07D 307, C07C 69, C07C 67, B01J 31 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)) CNKI, CPRSABS, CNABS, SIPOABS, DWPI: 木质素, 氧化, 马来酸, 丁烯二酸, 马来酸酯, 杂多酸, 离子液体, lignin, oxidation, maleic acid, butenedioic acid, maleate, polyoxometalate, ionic liquid																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 2014273104 A1 (PARIPATI PRAVEEN等) 2014年 9月 18日 (2014 - 09 - 18) 全文, 尤其是权利要求1-28</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103910699 A (华中科技大学) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 全文, 尤其是权利要求1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105618139 A (辽宁石油大学) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 全文, 尤其是权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102089293 A (阿克马法国公司) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文, 尤其是权利要求1-14</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	US 2014273104 A1 (PARIPATI PRAVEEN等) 2014年 9月 18日 (2014 - 09 - 18) 全文, 尤其是权利要求1-28	1-10	A	CN 103910699 A (华中科技大学) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 全文, 尤其是权利要求1-6	1-10	A	CN 105618139 A (辽宁石油大学) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 全文, 尤其是权利要求1-10	1-10	A	CN 102089293 A (阿克马法国公司) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文, 尤其是权利要求1-14	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	US 2014273104 A1 (PARIPATI PRAVEEN等) 2014年 9月 18日 (2014 - 09 - 18) 全文, 尤其是权利要求1-28	1-10															
A	CN 103910699 A (华中科技大学) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 全文, 尤其是权利要求1-6	1-10															
A	CN 105618139 A (辽宁石油大学) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 全文, 尤其是权利要求1-10	1-10															
A	CN 102089293 A (阿克马法国公司) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文, 尤其是权利要求1-14	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 2017年 2月 15日		国际检索报告邮寄日期 2017年 2月 27日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(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		受权官员 贾晓 电话号码 (86-10)62084571															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/109908

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)
US	2014273104	A1	2014年 9月 18日	EP	2971190	A1	2016年 1月 20日
				CA	2906734	A1	2014年 9月 18日
				WO	2014144588	A1	2014年 9月 18日
				US	2016017540	A1	2016年 1月 21日
				CN	105518158	A	2016年 4月 20日
				AU	2014228977	A1	2015年 10月 8日
				MX	2015012776	A	2016年 4月 28日
				IN	201503388	P2	2016年 3月 18日
CN	103910699	A	2014年 7月 9日	CN	103910699	B	2015年 8月 26日
CN	105618139	A	2016年 6月 1日	无			
CN	102089293	A	2011年 6月 8日	WO	2010007327	A3	2010年 8月 26日
				FR	2933978	A1	2010年 1月 22日
				US	2012015411	A1	2012年 1月 19日
				JP	2011528340	A	2011年 11月 17日
				FR	2933978	B1	2012年 12月 21日
				US	8394973	B2	2013年 3月 12日
				EP	2318386	A2	2011年 5月 11日
				BR	PI0916246	A2	2015年 8月 4日
				WO	2010007327	A2	2010年 1月 21日
				IN	201100211	P1	2011年 12月 23日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)