

(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
2023年5月11日 (11.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/078361 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 307/46 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/129612

(22) 国际申请日: 2022年11月3日 (03.11.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111301873.2 2021年11月4日 (04.11.2021) CN

(71) 申请人: 浙江糖能科技有限公司
(**ZHEJIANG SUGAR ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国浙江省宁波市镇海区中官西路1818号, Zhejiang 315201 (CN)。

(72) 发明人: 张建 (**ZHANG, Jian**); 中国浙江省宁波市镇海区中官西路1818号, Zhejiang 315201 (CN)。杨勇 (**YANG, Yong**); 中国浙江省宁波市镇海区中官西路1818号, Zhejiang 315201 (CN)。金海涛 (**JIN, Haitao**); 中国浙江省宁波市镇海区中官西路1818号, Zhejiang 315201 (CN)。陈晨 (**CHEN, Chen**); 中国浙江省宁波市镇海区中官西路1818号, Zhejiang 315201 (CN)。方乾全 (**FANG, Qianquan**); 中国浙江省宁波市镇海区中官西路1818号, Zhejiang 315201 (CN)。卢国文 (**LU, Guowen**); 中国浙江省宁波市镇海区中官西路1818号, Zhejiang 315201 (CN)。

(74) 代理人: 北京元周律知识产权代理有限公司 (**PERIODIC LAW FIRM**); 中国北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心B座1701室, Beijing 100013 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL

(54) 发明名称: 一种制备5-羟甲基糠醛的方法

(57) **Abstract:** The present invention discloses a method for preparing 5-hydroxymethylfurfural. The method comprises: mixing materials containing a salt solution, a saccharide compound and a catalyst, and subjecting same to a reaction I so as to obtain 5-hydroxymethylfurfural, wherein the pressure of the reaction I is -0.1 to -0.015 MPa. In the preparation method of the present application, the yield of HMF can reach 99%; moreover, the adjustment of the pressure of a reaction system is beneficial to obtaining a relatively high conversion rate of reactants and a relatively high selectivity of a reaction product.

(57) **摘要:** 本发明公开了一种制备5-羟甲基糠醛的方法, 将含有盐溶液、糖类化合物和催化剂的物料混合, 反应I, 得到所述5-羟甲基糠醛; 所述反应I的压力为-0.1~-0.015Mpa。本申请的制备方法可以获得99%的HMF产率, 同时调整反应体系的压力, 有利于得到较高的反应物转化率和反应产物的选择性。



WO 2023/078361 A1

一种制备 5-羟甲基糠醛的方法

技术领域

本发明涉及一种制备 5-羟甲基糠醛的方法，属于化工材料领域。

背景技术

随着化石燃料的过度开采和利用，全球面临着严峻的能源危机和环境污染。为了缓解这些问题，开发出清洁、可循环利用的化石燃料替代品的生物质燃料是目前研究的一大热点。HMF，即 5-羟甲基糠醛作为一种平台化合物，在生物质能源领域具有重要地位，通过对其还原和氧化，能够得到大量衍生物，例如 DMF，BHMF 等，这些衍生物能充当化石燃料的替代品，从而缓解当前面临的能源危机。HMF 由生物质脱水生成，分子中含有一个羟甲基，一个醛基和一个呋喃环，其化学性质较活泼，可以通过缩合、氢化和氧化等反应制备多种衍生物。HMF 被认为是一种多用途的化学中间体，可以用来合成塑料，制药，精细化工和液体燃料。

目前，HMF 制备的主要方式是使用催化剂常压催化糖类脱水得到，常用水体系、有机溶剂体系或者水/有机溶剂双相体系中以及离子液体体系，反应基本上都在较高温度下进行，这种方式会更高可能的获得果糖向 HMF 的转化率，但不可避免地导致了不想获得的物质(包括胡敏素)的增加以及方法的复杂性和费用。WO2015113060A2 公开了一种将果糖、水、酸催化剂和至少一种其他溶剂在 80~180℃ 下 60min 内反应使 HMF 产率不超过 80%。当完成指定的转化率时，应立即冷却反应组分，以最大程度地减少不需要的副产物的形成。该文献中公开的方法在部分转化终点处获得相对低的指定 HMF 产率的步骤，并且此后在部分转化终点处使果糖向 HMF 的转化猝灭，将这种方法增加了操作的复杂性，除分离 HMF 外还包含 HMF 合成的原材料或副产物的产物混合物中分离出 HMF，并阻碍纯 HMF 的制备，造成产物复杂、难分离以及选择性低。为了避免使用高温所带来的弊端，人们开始尝试分子溶剂来进行生物质转化反应。但是这些体系所用溶

剂并不绿色，而且 5-羟甲基糠醛产率不高，反应所需时间长。所以，开发热稳定性好、溶解性强、蒸汽压低、对环境污染小等优点的绿色高效可循环体系又能控制温度的工艺路线刻不容缓。

发明内容

本发明的目的在于提供一种简便的由含有六碳糖基本结构单元糖类压力制备 HMF 的方法，此过程条件温和、环境友好、催化剂可重复使用，以克服已有技术中成本高，能耗高，焦化严重，副产物多，HMF 选择性不好，产率不高等缺点。

根据本申请的一个方面，提供了一种制备 5-羟甲基糠醛的方法，将含有盐溶液、糖类化合物和催化剂的物料混合，反应 I，得到所述 5-羟甲基糠醛；所述反应 I 的压力为-0.1~-0.015Mpa，反应时间 0.5~8h。

优选地，反应 I 的压力为-0.08~-0.04Mpa，反应时间 1.5~5h。

可选地，所述反应 I 包括反应 II-1 和反应 II-2；

所述反应 II-1 的压力为-0.045~-0.015Mpa，反应时间 0~1.5h；

所述反应 II-2 的压力为-0.1~-0.045Mpa，反应时间 0.5~6.5h。

优选地，反应 II-1 的压力为-0.04~-0.025Mpa，反应时间 0.5~1.5h；

所述反应 II-2 的压力为-0.08~-0.065Mpa，反应时间 1~3.5h。

盐溶液作为一种绿色溶剂以及相转移催化剂，由于其本身具备沸点高，易萃取，易回收等特点，得到了广泛的研究和应用。特别是生物质制备 HMF 的反应应用到季铵盐类液体溶剂，是近年来研究的一大热点。常压反应温度高，焦化严重。因此，本发明通过反应过程中通过负压条件，控制体系中的物料反应，防止温度过高产生的焦化副产物；又优化工艺为分阶段减压，提高了反应效率以及目标产物的选择性；这一步骤对于实际生产过程中工艺路线的简化，成本的降低，以及生产的可持续性循环具有重大意义。

可选地，所述盐溶液的盐包括无机盐、有机盐中的一种或多种。

优选地，所述反应 I 的盐溶液为无机盐溶液。

可选地，所述无机盐为金属盐。

可选地，所述金属包括钠、钾、锂、镁、锌、钙中的至少一种。

可选地，所述金属盐包括金属的氯化盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐中的至少一种。

可选地，所述金属盐为金属的氯化盐。

可选地，所述金属的氯化盐包括氯化钠、氯化钾、氯化锂、氯化钙、氯化镁、氯化锌中的至少一种。

可选地，所述金属盐包括溴化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、硫酸氢钠、溴化钾、氯化钾、碳酸钾、溴化锂、硫酸镁中的至少一种。

优选地，所述反应 II 的盐溶液选自无机盐溶液；

可选地，所述有机盐包括咪唑类离子液体、吡啶类离子液体和季铵盐类离子液体中的至少一种。

可选地，所述有机盐包括卤化烷基铵盐、短链烷基咪唑类离子液体和烷基吡啶型离子液体中的至少一种。

可选地，所述盐溶液包括溶剂；所述溶剂包括水、有机溶剂中的至少一种。

可选地，所述有机溶剂包括醇类化合物、酮类化合物、砜类化合物、酯类化合物、卤化烷基类化合物以及酰胺类化合物中的至少一种。

可选地，所述有机溶剂包括 2,5-四氢呋喃二甲醇、甲基异丁基酮、二甲基亚砜、正丁醇、2-丁醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、N,N-二甲基乙酰胺、吡咯烷酮、氯仿、丙酮中的至少一种。

可选地，所述水与所述有机溶剂的体积比为 5~10:1。

可选地，所述盐溶液中盐：溶剂=1~10:1。

可选地，所述糖类化合物包括单糖、二糖、低聚糖和多糖中的至少一种。

可选地，所述单糖、所述二糖、所述低聚糖和所述多糖独立地包括六碳糖基本结构单元。

可选地，以质量计，盐溶液：糖类化合物：催化剂=5~40:1~30:0.1。

可选地，所述催化剂包括酸催化剂中的至少一种。

可选地，所述酸催化剂选自固体酸催化剂。

可选地，所述固体酸催化剂选自酸性离子交换树脂。

可选地，所述酸性离子交换树脂选自 Nafion-H、Nafion NR50、

Dowex 50W-X8、Amberlite-IR 120、Amberlyst-15、Amberlyst-70 酸性离子交换树脂。

可选地，所述催化剂经过焙烧后可重复使用。

本方法中，一步法压力条件下，工艺方法操作简单，HMF 产率已达到 60~99%。但是反应过程中所需能耗大，压力条件严苛，反应进度不好控制。优选地，所述压力反应条件可缩小至-0.08~-0.04Mpa，经不断尝试此压力范围反应产率稳定在 90~99%，副产物较少。可选地，压力条件分梯度进行，根据控制压力来控制反应的进度。低压力时，分馏出少量水；增加压力，分馏出包含低沸点副产物的酸性水溶液；高压力时，抑制反应内液温度的急剧上升，防止腐黑物胡敏素的产生。反应过程中利用盐溶液增加氢离子浓度或者作为相转移催化剂加速将目标产物和反应体系分别处于互不相溶的两种溶剂（液-液两相体系或固-液两相体系）中，避免了 HMF 在水相中被水合消耗，抑制副反应的生成，真正做到高效催化果糖脱水高效转化 5-羟甲基糠醛。

本申请中具体的制备方法如下：

方案 1 在反应器中将盐溶液加热、搅拌，加入糖类、催化剂。体系物料量之比，盐溶液：糖类：催化剂=5~40:1~30:0.1，反应过程中搅拌使体系物料充分接触，调整反应体系的压力为-0.1~-0.015MPa，反应温度为 50~100℃，反应时间为 0.5~8h。

方案 2 在反应器中将盐溶液加热、搅拌，加入糖类、催化剂。体系物料量之比，盐溶液：糖类：催化剂=5~40:1~30:0.1，反应过程中搅拌使体系物料充分接触，调整反应体系的压力为-0.045~-0.015MPa，以使所述一种起始糖类或所述两种或更多种起始糖类中的至少一种转化形成 HMF 并由此形成产物混合物，其中反应温度为 50~100℃，反应时间为 0.5~1.5h。

调整第二阶段反应体系的压力为-0.1~-0.045MPa，其中反应温度为 50~150℃，反应时间为 0.5~6.5h。检测糖类转化率和 HMF 反应产率。

反应完的催化剂分离洗净后，350~850℃焙烧 3~12h。焙烧后按

照质量比液体溶剂：糖类：催化剂=5~40:1~30:0.1 对焙烧后的催化剂进行催化性能评价。

相对于现有技术，本发明具有如下有益效果：

1 与传统常压脱水制备 HMF 的方法相比，本发明通过控制压力来控制反应的进度，及时分馏出水以及低沸点副产物，又针对一步减压、二步减压法区别匹配盐溶液的种类，提高产物在反应相与水相中的分配比，避免 HMF 在水相中与水发生水合作用而降解，也减少了腐黑素等副产物的产生，从而减少了催化剂的失活，对 HMF 有很好的选择性，减少副产物，易于分离，提高了反应物的转化率和 HMF 收率。对环境友好，不易造成设备腐蚀。

2 反应中以盐与天然溶剂水、有机溶剂或水与有机溶剂的混合物作为反应介质，提高催化剂酸密度，强化催化剂的电离度，又使分别处于互不相溶的两种溶剂(液-液两相体系或固-液两相体系)中的物质发生反应。过程绿色无污染，操作条件温和、工艺简单成本低。

3 本发明可以直接以生物质原料作为反应物，直接制备生物质能源或生物质材料的关键中间体，过程绿色、收率高，且生产工艺与现行的石油化工工艺有很大相似性，具有很大的工业化前景和战略意义。

总之，本发明的负压反应过程 HMF 具有高选择性外，所用盐溶液对环境友好，操作条件温和，工艺简单，催化剂的重复使用降低了成本，为从生物质糖源出发工业化生产 HMF 提供了新途径，有利于推动以生物质为原料制备石油基化学品和替代燃料，具有很强的工业化意义。

因此，本发明通过反应过程中通过减压条件，控制体系中的物料反应，防止温度过高产生的焦化副产物；又优化工艺为分阶段减压，提高了反应效率以及目标产物的选择性；这一步骤对于实际生产过程中工艺路线的简化，成本的降低，以及生产的可持续性循环具有重大意义。

基于此，本发明提供了一种新型减压制备 HMF 的工艺方法。本方法条件温和，副产物少，糖类转化率 70~100%，HMF 反应产率 75~99%。由于在反应减压过程中分别分馏出少量水、包含低沸点副产物的酸性

水溶液以及通入惰性载气带出易挥发的副产物；同时利用盐溶液增加氢离子浓度；催化果糖脱水高效转化 5-羟甲基糠醛。通过高负压，抑制反应内温度的急剧上升，使反应点减缓，有效防止腐黑物胡敏素的产生。为了提高糖类的选择性，本发明优选使用盐与水、有机溶剂、水以及有机溶剂的混合物中形成的液体流动性好、分散性好、提高催化剂酸密度，强化催化剂的电离度，使得在糖类脱水反应时转化率可达 100%。还具有沸点高、易回收、易萃取可循环使用的优点。以及作为液体溶剂对环境无污染，利于产品后续分离，从而简化工艺路线，提高目标产物的收率。

具体实施方式

下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

如无特别说明，本申请的实施例中的糖类原料和化学药品均通过商业途径购买。

糖类原料	纯度规格	产地
结晶果糖	≥99.5%	山东西王糖业有限公司
葡萄糖	≥99.5%	山东西王糖业有限公司
蔗糖	≥99.5%	上海阿拉丁工业生化科技股份有限公司
果葡糖浆 F-90	≥99.5%	山东西王糖业有限公司
菊粉	≥99.5%	上海阿拉丁工业生化科技股份有限公司
纤维素	≥99.5%	上海阿拉丁工业生化科技股份有限公司

实施例中，催化剂样品的 X 射线粉末衍射采用 D8 ADVANCE 型粉末衍射仪。

采用 Agilent 公司的 1260 型高效液相色谱仪对 5-羟甲基糠醛合成反应中的产物进行分析，采用外标法进行定量。

5-羟甲基糠醛转化率基于碳摩尔数进行计算：

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

$$\text{转化率} = \frac{\text{反应的量}}{\text{总量}} \times 100\%$$

$$\text{选择性} = \frac{\text{产率}}{\text{转化率}} \times 100\%$$

实施例 1

在反应器中将配置好的氯化钾：水=3:1 的盐溶液投入反应釜中，加热至 80℃、搅拌均匀，加入结晶果糖：盐溶液：Nafion-H 固体酸催化剂=10:3:0.1。反应过程中加热、搅拌使体系物料充分接触。

调整反应体系的压力，反应温度为 80℃，反应时间为 5h。

压力	糖类转化率	HMF 反应产率
-0.015	100%	78.3%
-0.025	100%	78.5%
-0.035	100%	79.8%
-0.045	100%	85.5%
-0.04	100%	92.3%
-0.065	100%	97.5%
-0.075	100%	95.7%
-0.08	100%	90.8%
-0.085	100%	87.3%
-0.095	100%	83.1%
-0.1	100%	80.1%

实施例 2

在反应器中将配置好的氯化钾：水=3:1 的盐溶液投入反应釜中，加热至 80℃、搅拌均匀，加入结晶果糖：盐溶液：Nafion-H 固体酸催化剂=10:3:0.1。反应过程中加热、搅拌使体系物料充分接触。

调整第一阶段反应体系的压力，反应温度为 80℃，反应时间为 1h。

调整第二阶段反应体系的压力，其中反应温度为 80℃，反应时间为 4h。检测糖类转化率和 HMF 反应产率。

第一阶段压力	第二阶段压力	糖类转化率	HMF 反应产率
-0.015	-0.045	100%	79.1%
-0.025	-0.055	100%	79.5%
-0.035	-0.065	100%	94.6%
-0.045	-0.075	100%	84.1%
-0.045	-0.08	100%	84.9%
-0.045	-0.095	100%	82.5%
-0.025	-0.065	100%	90.7%
-0.035	-0.075	100%	98.3%
-0.025	-0.08	100%	94.1%
-0.04	-0.075	100%	96.7%
-0.04	-0.08	100%	97.0%

实施例 3

在反应器中将配置好的盐：水=3:1 的盐溶液投入反应釜中，加热至 80℃、搅拌均匀，加入结晶果糖：盐溶液：Nafion-H 固体酸催化剂=10:3:0.1。反应过程中加热、搅拌使体系物料充分接触。

调整反应体系的压力为-0.035MPa，反应温度为 80℃，反应时间为 1h。

调整第二阶段反应体系的压力为-0.075MPa，其中反应温度为 80℃，反应时间为 4h。

盐	糖类转化率	HMF 反应产率
氯化钠	100%	97.50%
氯化钙	100%	90.50%
硫酸钠	100%	91.30%
溴化钾	100%	94.10%
硫酸镁	100%	94.30%
碳酸锂	100%	92.20%
四乙基溴化铵	100%	95.60%
四丁基氯化铵	100%	95.90%
溴化 1-乙基-3-甲基咪唑	100%	94.70%
2-吡啶乙酸盐	100%	96.10%
4-吡啶乙酸盐	100%	95.00%

实施例 4

在反应器中将配置好的氯化钠：水：溶剂=6:1:1 的盐溶液投入反应釜中，加热至 80℃、搅拌均匀，加入结晶果糖：盐溶液：Nafion-H 固体酸催化剂=10:3:0.1。反应过程中加热、搅拌使体系物料充分接触。

调整反应体系的压力为-0.035MPa，反应温度为 80℃，反应时间为 1h。

调整第二阶段反应体系的压力为-0.075MPa，其中反应温度为 80℃，反应时间为 4h。

溶剂	糖类转化率	HMF 反应产率
2,5-四氢呋喃二甲醇	100%	97.80%
甲基异丁基酮	100%	94.70%
二甲基亚砜	100%	93.30%
正丁醇	100%	92.40%
2-丁醇	100%	92.10%
乙酸乙酯	100%	93.70%
二氯甲烷	100%	94.50%
N,N-二甲基乙酰胺	100%	91.60%
吡咯烷酮	100%	94.10%
氯仿	100%	93.70%
丙酮	100%	94.30%

实施例 5

在反应器中将配置好的氯化钠：水=3:1 的盐溶液投入反应釜中，加热至 80℃、搅拌均匀，加入结晶果糖：盐溶液：催化剂=10:3:0.1。反应过程中加热、搅拌使体系物料充分接触。

调整反应体系的压力为-0.035MPa，反应温度为 80℃，反应时间为 1h。

调整第二阶段反应体系的压力为-0.075MPa，其中反应温度为 80℃，反应时间为 4h。

催化剂	糖类转化率	HMF 反应产率
Nafion NR50	100%	97.70%
Dowex 50 W-X8	100%	96.30%
Amberlite-IR 120	100%	96.10%
Amberlyst_x005f-15	100%	97.50%
Amberlyst_x005f-70	100%	98.00%

本发明通过控制反应过程中的压力，应用到催化糖类制备 HMF 的方法中，解决了常压反应温度高，焦化严重，控制了反应过程中副反应的发生，提高了目标产物的选择性和产率。

以上所述，仅是本申请的几个实施例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于技术方案范围内。

权利要求

1. 一种制备 5-羟甲基糠醛的方法，其特征在于，将含有盐溶液、糖类化合物和催化剂的物料混合，反应 I，得到所述 5-羟甲基糠醛；
所述反应 I 的压力为-0.1~-0.015Mpa，反应时间 0.5~8h；
以质量计，盐溶液：糖类化合物：催化剂=5~40:1~30:0.1；
所述固体酸催化剂选自酸性离子交换树脂。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应 I 的压力为-0.08~-0.04Mpa，反应时间 1.5~5h。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应 I 包括反应 II-1 和反应 II-2；
所述反应 II-1 的压力为-0.045~-0.015Mpa，反应时间 0.5~1.5h；
所述反应 II-2 的压力为-0.1~-0.045Mpa，反应时间 0.5~6.5h。
4. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述反应 II-1 的压力为-0.04~-0.025Mpa，反应时间 0.5~1.5h；所述反应 II-2 的压力为-0.08~-0.065Mpa，反应时间 1~3.5h。
5. 根据权利要求 1~4 任一所述的方法，其特征在于，所述盐溶液的盐包括无机盐、有机盐中的一种或多种。
6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述无机盐包括金属盐。
7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述金属包括钠、钾、锂、镁、锌、钙中的至少一种。
8. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述金属盐包括金属

的氯化盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐中的至少一种。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述金属的氯化盐包括氯化钠、氯化钾、氯化锂、氯化钙、氯化镁、氯化锌中的至少一种。

10. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述金属盐包括溴化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、硫酸氢钠、溴化钾、氯化钾、碳酸钾、溴化锂、硫酸镁中的至少一种。

11. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述有机盐包括咪唑类离子液体、吡啶类离子液体和季铵盐类离子液体中的至少一种。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述有机盐包括卤化烷基铵盐、短链烷基咪唑类离子液体和烷基吡啶型离子液体中的至少一种。

13. 根据权利要求 1~4 任一所述的方法，其特征在于，以质量计，所述盐溶液中盐：溶剂=1~10:1。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/129612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07D 307/46(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) C07D307/- 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) CNTXT, CNKI: 羟甲基, 糠醛, 催化, 离子液体		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101333200 A (HUAIBEI MINSHENG CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 31 December 2008 (2008-12-31) embodiment 1, and claims 2-3	1-13
Y	CN 101367783 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 18 February 2009 (2009-02-18) description, pages 5-6	1-13
PX	CN 113861139 A (ZHEJIANG TANGNENG TECHNOLOGY CO., LTD.) 31 December 2021 (2021-12-31) claims 1-10	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 10 January 2023		Date of mailing of the international search report 18 January 2023
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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2022/129612

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101333200	A	31 December 2008	CN	101333200	B	09 May 2012
CN	101367783	A	18 February 2009	US	2012172607	A1	05 July 2012
				CN	101619051	A	06 January 2010
CN	113861139	A	31 December 2021	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/129612

<p>A. 主题的分类 C07D 307/46(2006.01) i</p> <p>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</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D307/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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)) CNTXT, CNKI: 羟甲基, 糠醛, 催化, 离子液体</p>														
<p>C. 相关文件</p> <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>Y</td> <td>CN 101333200 A (淮北市生化工科技有限公司) 2008年12月31日 (2008 - 12 - 31) 实施例1、权利要求2-3</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101367783 A (中国科学技术大学) 2009年2月18日 (2009 - 02 - 18) 说明书第5-6页</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 113861139 A (浙江糖能科技有限公司) 2021年12月31日 (2021 - 12 - 31) 权利要求1-10</td> <td>1-13</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	Y	CN 101333200 A (淮北市生化工科技有限公司) 2008年12月31日 (2008 - 12 - 31) 实施例1、权利要求2-3	1-13	Y	CN 101367783 A (中国科学技术大学) 2009年2月18日 (2009 - 02 - 18) 说明书第5-6页	1-13	PX	CN 113861139 A (浙江糖能科技有限公司) 2021年12月31日 (2021 - 12 - 31) 权利要求1-10	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
Y	CN 101333200 A (淮北市生化工科技有限公司) 2008年12月31日 (2008 - 12 - 31) 实施例1、权利要求2-3	1-13												
Y	CN 101367783 A (中国科学技术大学) 2009年2月18日 (2009 - 02 - 18) 说明书第5-6页	1-13												
PX	CN 113861139 A (浙江糖能科技有限公司) 2021年12月31日 (2021 - 12 - 31) 权利要求1-10	1-13												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 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</p>														
<p>国际检索实际完成的日期 2023年1月10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2023年1月18日</p>												
<p>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</p>		<p>授权官员 杨轶 电话号码 86-(010)-62086352</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/129612

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	101333200	A	2008年12月31日	CN	101333200	B	2012年5月9日
CN	101367783	A	2009年2月18日	US	2012172607	A1	2012年7月5日
				CN	101619051	A	2010年1月6日
CN	113861139	A	2021年12月31日	无			