



(21) 申请号 202011320044.4

CN 101289817 A, 2008.10.22

(22) 申请日 2020.11.23

JP 2007020555 A, 2007.02.01

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2012040411 A1, 2012.02.16

申请公布号 CN 114524882 A

WO 2009134631 A1, 2009.11.05

(43) 申请公布日 2022.05.24

Yu Su等. Accelerated cellulose

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

depolymerization catalyzed by paired

地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山

metal chlorides in ionic liquid solvent.

路457-41号

《Applied Catalysis A: General》. 2010, 第391卷第436-442页.

(72) 发明人 张宗超 杨祎文

Jae-An Chun等. Direct conversion of

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

公司 21002

starch to hydroxymethylfurfural in the

专利代理师 马驰

presence of an ionic liquid with metal

(51) Int. Cl.

C08B 15/02 (2006.01)

chloride. 《Starch》. 2013, 第62卷第326-330页.

(56) 对比文件

CN 108796135 A, 2018.11.13

Yao-Bing Huang等. Hydrolysis of

cellulose to glucose by solid acid

catalysts. 《Green Chemistry》. 2010, 第15卷第

1095-1111页.

审查员 李椰

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种提升糖类聚合物在含二价铜盐溶液中水解速率的方法

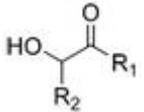
(57) 摘要

本发明揭示一种提升糖类聚合物在含二价铜盐溶液中水解速率的方法,属于生物质高值转化利用技术领域。所述方法具体是:糖类聚合物在含二价铜盐的溶液中的水解反应前,将含邻位羟基的酮类化合物加入到含有二价铜盐的溶液中,糖类聚合物水解速率显著提高。本发明的有益效果是:采用含邻位羟基的酮类化合物作为助剂,大幅提升二价铜盐催化糖类聚合物水解的速率。

1. 一种提升糖类聚合物在含二价铜盐溶液中水解速率的方法，具体步骤如下：

a) 将二价铜盐在20°C~150°C下溶于溶剂中，得到均匀溶液A；

b) 将含邻位羟基的酮类化合物和/或其二聚体和/或其互变异构体中的一种或二种以上加入到溶液A中，得到溶液B，其中酮类化合物中羰基与二价铜的物质的量的比为0.1~20；

含邻位羟基的酮类化合物的母体结构为 ，其中R₁=C1-C30的烷基、羟基取代的C1-C30的烷基、C1-C30的卤代烷基；R₂= H、C1-C30的烷基、羟基取代的C1-C30的烷基、C1-C30的卤代烷基；卤素为F、Cl、Br、I中的一种或二种以上；

c) 将糖类聚合物和水加入到溶液B中，在70°C~180°C加热0.1h~10h，即可得到水解产物。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(b)中含邻位羟基的酮类化合物包括1,3-二羟基丙酮、1,3-二羟基丙酮二聚体、1-羟基丙酮、1,4-二羟基-2-丁酮中的一种或二种以上。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(b)中含邻位羟基的酮类化合物中羰基与二价铜的物质的量的比为0.1~15。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(a)中二价铜的总浓度为10mmol/(kg溶剂)~600 mmol/(kg溶剂)。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：糖类聚合物为纤维素，纤维二糖，淀粉，糊精，半纤维素中的一种或者它们二种以上的组合。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(a)所述的溶剂中含有大量氯离子和/或溴离子。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤(c)中糖类聚合物的加入量为溶剂质量的0.1wt%~20wt%。

8. 根据权利要求1或7所述的方法，其特征在于：步骤(c)中水的加入量为溶剂质量的0.1wt%~50wt%。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：水解产物为葡萄糖，甘露糖，木糖，半乳糖。

10. 根据权利要求4所述的方法，其特征在于：步骤(a)中二价铜的总浓度为20mmol/(kg溶剂)~200mmol/(kg溶剂)。

11. 根据权利要求6所述的方法，其特征在于：步骤(a)所述的溶剂中为氯离子和/或溴离子的咪唑盐或季铵盐或季磷盐或吡啶盐中的一种或二种以上。

12. 根据权利要求11所述的方法，其特征在于：

所述咪唑盐为咪唑环的N上带有取代烷基的咪唑盐，烷基为C1-C10的烷基，季铵盐上与季铵基团的N相连的烷基为C1-C10的烷基，季磷盐上与季磷基团的P相连的烷基为C1-C10的烷基，吡啶盐上与吡啶环的N相连的烷基为C1-C10的烷基。

13. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于：步骤(c)中糖类聚合物的加入量为溶剂质量的1wt%~10wt%。

14. 根据权利要求8所述的方法，其特征在于：步骤(c)中水的加入量为溶剂质量的

0.5wt%~20wt%。

一种提升糖类聚合物在含二价铜盐溶液中水解速率的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质高值转化利用技术领域,具体涉及含二价铜盐溶液中糖类聚合物的水解。

背景技术

[0002] 随着社会经济的不断发展进步,煤、石油、天然气等化石资源面临枯竭,环境破坏严重,因此,可再生资源的利用受到了科研工作者的广泛关注。糖类聚合物是自然界中存量巨大的可再生含碳资源,主要包括纤维素,半纤维素,几丁质,淀粉,麦芽糖糊精等。它们都是糖类聚合物,由单糖通过糖苷键连接而成的,糖苷键的水解是糖类聚合物转化为燃料和高值化学品的基础。在糖类聚合物中,纤维素是自然界中最丰富的糖类聚合物也是最难转化的一类聚合物,它的水解转化利用更是备受关注。

[0003] 纤维素的化学本质是由脱水葡萄糖单元以 β -1,4糖苷键连接而成的长链高分子多聚糖,长链高分子通过大量的分子内和分子间的氢键形成致密稳定的空间网络,使得纤维素非常的稳定难以水解,而要利用纤维素,必须将纤维素水解成葡萄糖等单糖小分子产物,进而才能转化为乙醇、乳酸、谷氨酸、葡糖二酸、5-羟甲基糠醛(5-HMF)、乙酰丙酸等其他能源分子或高附加值化学品。

[0004] 铜作为一种非贵金属,相对廉价易得,在化学工业里被广泛用作催化剂活性组分。在糖类聚合物转化中,负载型铜基催化剂作为氧化催化剂,加氢催化剂,酸性催化剂得到广泛的应用。二价铜盐是一种弱碱盐,铜离子的金属中心是一种Lewis酸,而溶于水中还会产生一定的Bronsted酸,有催化糖类聚合物水解的潜力。Matteo Mariani等人(Catalysis Communications,2014,44,19-23)报道了一系列负载型的 CuO_2 催化剂用于纤维素的转化,以水作为反应溶剂,反应温度为 180°C 下,反应24h,可还原糖的收率只有10%,不同载体对 CuO_2 催化水解速率的影响并不显著,但是会改变产物的选择性。单独的铜组分对在糖类聚合物水解反应中活性较低,需要配合其他酸性催化剂如其他金属盐(Appl. Catal. A-Gen. 2011, 391 (1-2), 436-442) 酸性离子液体(Science China-Chemistry 2016, 59 (5), 564-570), 磺化后的活性炭(Industrial&Engineering Chemistry Research 2013, 52 (33), 11537-11543), 才能催化糖类聚合物的高效转化。这些方法虽然技术成熟,但是存在纤维素利用率低、耗能大、污染严重、对设备要求高等缺点。

[0005] W02009134631A1揭示了一种糖类聚合物制备高值化学品的的方法,具体应用两种金属盐的组合 $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ 在咪唑型离子液体中催化糖类聚合物高效转化,反应温度为 120°C ,反应0.5h,水解产物的总收率可达60%以上,然而单组份的二价铜盐催化活性很低。另外相比于 CuCl_2 , PdCl_2 成本高,如果可以使用单金属组分Cu盐作为催化剂可以降低成本。因此,如何通过非金属助剂提高单组份二价铜盐催化糖类聚合物水解的活性是亟待解决的问题。

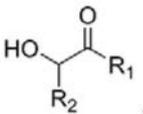
发明内容

[0006] 本发明的目的是解决单组份二价铜盐催化糖类聚合物水解活性低的问题,提供了

一种添加含邻位羟基的酮类化合物来提升糖类聚合物在含二价铜盐溶液中水解速率的方法。具体方法如下：

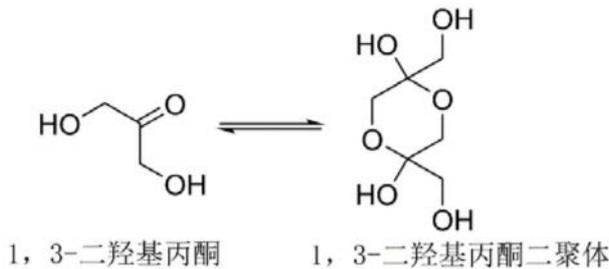
[0007] (a) 将二价铜盐在20℃~150℃下溶于溶剂中,得到均匀溶液A。所述的溶剂中含有大量氯离子或溴离子,优选氯离子或溴离子的咪唑盐或季铵盐或吡啶盐或季磷盐。二价铜盐可以为但不限于氯化铜,溴化铜,硫酸铜,硝酸铜。二价铜盐的总浓度为10mmol/(kg溶剂)~600mmol/(kg溶剂),优选20mmol/(kg溶剂)~200mmol/(kg溶剂)。

[0008] (b) 将含邻位羟基的酮类化合物加入到溶液A中,得到溶液B,其中酮类化合物中羰基与二价铜盐的物质的量比为0.1~20,优选0.1~15。其中含邻位羟基的酮类化合物的母

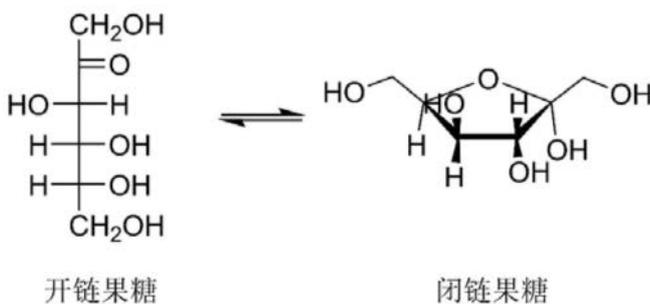
体结构为  其中R₁=烷基、羟基取代的烷基、卤代烷基,R₂=H、烷基、羟基取代的烷

基、卤代烷基。含邻位羟基的酮类化合物结构还可以为母体结构的二聚体形式或其互变异构体形式(式1)。所述含邻位羟基的酮类化合物包括但不限于1,3-二羟基丙酮、1,3-二羟基丙酮二聚体、1-羟基丙酮、1,4-二羟基-2-丁酮、果糖。

[0009] (c) 将糖类聚合物和水加入到溶液B中,在70℃~180℃加热0.1h~10h,即可得到水解产物,通过液相色谱分析产物。糖类聚合物可以为纤维素,纤维二糖,淀粉,糊精,半纤维素中的一种或者它们的组合。糖类聚合物的加入量为溶剂质量的0.1wt%~20wt%。水的加入量为溶剂质量的0.1wt%~50wt%。水解产物包括但不限于葡萄糖,甘露糖,木糖,半乳糖。



[0010]



[0011] 式1邻位羟基酮类的二聚体形式或互变异构体具体示例

[0012] 本发明的有益效果是:采用含邻位羟基的酮类化合物作为助剂,大幅提升二价铜盐催化糖类聚合物水解的速率。

具体实施方式

[0013] 对照例1:(1)称取0.0747g无水氯化铜,10.0080g1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)于20mL的玻璃瓶中,于120℃下,400rpm,溶解3.5h,BMIMCl作为溶剂,其密度约为

1g/mL, 制得氯化铜浓度为55mmol/(kg溶剂), 命名为溶液A。

[0014] (2) 称取0.5g溶液A, 称取45mg微晶纤维素, 并量取50微升的纯净水加入溶液B, 在120℃, 400rpm, 加热搅拌4h, 用流水对反应瓶降温0.5h。

[0015] (3) 对反应液进行液相色谱分析, 获得的纤维二糖收率2.1%, 葡萄糖收率为8.3%, 甘露糖收率为1%。

[0016] 实施例1: (1) 称取0.0747g无水氯化铜, 10.0080g 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)于20mL的玻璃瓶中, 于120℃下, 400rpm, 溶解3.5h, BMIMCl作为溶剂, 其密度约为1g/mL, 制得氯化铜浓度为55mmol/(kg溶剂), 命名为溶液A。

[0017] (2) 称取0.5g溶液A, 1.25mg 1,3-二羟基丙酮于4mL的反应瓶中, 形成溶液B。

[0018] (3) 称取45mg微晶纤维素, 并量取50微升的纯净水加入溶液B, 在120℃, 400rpm, 加热搅拌4h, 用流水对反应瓶降温0.5h。

[0019] (4) 对反应液进行液相色谱分析, 产物的收率见表1。获得的纤维二糖收率3.3%, 葡萄糖收率为39.2%, 甘露糖收率为7.3%, 1,6-脱水葡萄糖收率2.7%, 5-羟甲基糠醛收率10.3%, 甲酸收率为3.8%。

[0020] 实施例2: (1) 称取0.0747g无水氯化铜, 10.0080g 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)于20mL的玻璃瓶中, 于120℃下, 400rpm, 溶解3.5h, BMIMCl作为溶剂, 其密度约为1g/mL, 制得氯化铜浓度为55mmol/(kg溶剂), 命名为溶液A。

[0021] (2) 称取0.5g溶液A, 2.5mg果糖于4mL的反应瓶中, 形成溶液B。

[0022] (3) 称取45mg微晶纤维素, 并量取50微升的纯净水加入溶液B, 在120℃, 400rpm, 加热搅拌4h, 用流水对反应瓶降温0.5h。

[0023] (4) 对反应液进行液相色谱分析, 获得的纤维二糖收率4.2%, 葡萄糖收率为35.3%, 甘露糖收率为6.2%, 1,6-脱水葡萄糖收率3.0%, 5-羟甲基糠醛收率12.0%, 甲酸收率为3%。

[0024] 实施例3: (1) 称取0.0747g无水氯化铜, 10.0080g 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)于20mL的玻璃瓶中, 于120℃下, 400rpm, 溶解3.5h, BMIMCl作为溶剂, 其密度约为1g/mL, 制得氯化铜浓度为55mmol/(kg溶剂), 命名为溶液A。

[0025] (2) 称取0.5g溶液A, 1.25mg 1,3-二羟基丙酮二聚体于4mL的反应瓶中, 形成溶液B。

[0026] (3) 称取45mg微晶纤维素, 并量取50微升的纯净水加入溶液B, 在120℃, 400rpm, 加热搅拌4h, 用流水对反应瓶降温0.5h。

[0027] (4) 对反应液进行液相色谱分析, 获得的纤维二糖收率3.2%, 葡萄糖收率为36.3%, 甘露糖收率为5.6%, 1,6-脱水葡萄糖收率2.5%, 5-羟甲基糠醛收率9.4%, 甲酸收率为2.0%。

[0028] 实施例4: (1) 称取0.0747g无水氯化铜, 10.0080g 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)于20mL的玻璃瓶中, 于120℃下, 400rpm, 溶解3.5h, BMIMCl作为溶剂, 其密度约为1g/mL, 制得氯化铜浓度为55mmol/(kg溶剂), 命名为溶液A。

[0029] (2) 称取0.5g溶液A, 0.35mg 1,3-二羟基丙酮于4mL的反应瓶中, 形成溶液B。

[0030] (3) 称取45mg微晶纤维素, 并量取50微升的纯净水加入溶液B, 在120℃, 400rpm, 加热搅拌4h, 用流水对反应瓶降温0.5h。

[0031] (4) 对反应液进行液相色谱分析,获得的纤维二糖收率2.2%,葡萄糖收率为20.8%,甘露糖收率为2.1%,1,6-脱水葡萄糖收率1.5%,5-羟甲基糠醛收率3.4%,甲酸收率为1.3%。

[0032] 对比实施例1~4和对照例1可发现在含有二价铜盐的离子液体BMIMCl中,含邻羟基的酮的加入,即1,3-二羟基丙酮,果糖,1,3-二羟基丙酮二聚体的加入,葡萄糖收率明显提升,且观测到可还原糖的深度转化产物,说明二价铜盐催化纤维素水解的活性显著提高。

[0033] 表1各实施例1~4与对照例1的产物收率

产物收率/%	对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
[0034] 纤维二糖	2.1	3.3	4.2	3.2	2.2
葡萄糖	8.3	39.2	35.3	36.3	20.8
[0035] 甘露糖	1.0	7.3	6.2	5.6	2.1
1,6-脱水葡萄糖	0	2.7	3.0	2.5	1.5
5-羟甲基糠醛	0	10.3	12.0	9.4	3.4

[0036] 对照例2: (1) 称取0.0980g无水溴化铜,10.0000g1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(EMIMBr)于20mL的玻璃瓶中,于120℃下,400rpm,溶解3.5h,EMIMBr作为溶剂,其密度约为1g/mL,制得溴化铜浓度为44mmol/(kg溶剂),命名为溶液A。

[0037] (2) 称取0.5g溶液A,称取45mg微晶纤维素,并量取50微升的纯净水加入溶液A,在120℃,400rpm,加热搅拌3h,用流水对反应瓶降温0.5h。

[0038] (3) 对反应液进行液相色谱分析,获得的纤维二糖收率2.3%,葡萄糖收率为8.2%,甘露糖收率为1.3%。

[0039] 实施例5: (1) 称取0.0980g无水溴化铜,10.0000g1-乙基-3-甲基咪唑溴盐(EMIMBr)于20mL的玻璃瓶中,于120℃下,400rpm,溶解3.5h,EMIMBr作为溶剂,其密度约为1g/mL,制得溴化铜浓度为44mmol/(kg溶剂),命名为溶液A。

[0040] (2) 称取0.5g溶液A,2.5mg果糖于4mL的反应瓶中,形成溶液B。

[0041] (3) 称取45mg微晶纤维素,并量取50微升的纯净水加入溶液B,在120℃,400rpm,加热搅拌3h,用流水对反应瓶降温0.5h。

[0042] (4) 对反应液进行液相色谱分析,获得的纤维二糖收率3.3%,葡萄糖收率为32.2%,甘露糖收率为4.3%,1,6-脱水葡萄糖收率1.7%,5-羟甲基糠醛收率8.3%,甲酸收率为3.4%。

[0043] 对比实施例5和对照例2,可发现在含有溴化铜的离子液体EMIMBr中,含邻羟基的酮的加入,即果糖加入,使得实施例5的葡萄糖收率是对照例2的4倍,且观测到可还原糖的深度转化产物,说明在EMIMBr中CuBr₂催化纤维素水解的活性显著提高。

[0044] 对照例3: (1) 称取0.0887g无水硫酸铜,10.0000g1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)于20mL的玻璃瓶中,于120℃下,400rpm,溶解3.5h,BMIMCl作为溶剂,其密度约为1g/mL,制得硫酸铜浓度为55mmol/(kg溶剂),命名为溶液A。

[0045] (2) 称取0.5g溶液A,称取50mg纤维二糖,并量取50微升的纯净水加入溶液B,在120

℃,400rpm,加热搅拌20min,用流水对反应瓶降温0.5h。

[0046] (3) 对反应液进行液相色谱分析,获得的葡萄糖收率为5.3%,

[0047] 实施例6: (1) 称取0.0887g无水硫酸铜,10.0080g 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)于20mL的玻璃瓶中,于120℃下,400rpm,溶解3.5h,BMIMCl的作为溶剂,其密度,制得硫酸铜浓度为55mmol/(kg溶剂),命名为溶液A。

[0048] (2) 称取0.5g溶液A,1.25mg 1,3-二羟基丙酮于4mL的反应瓶中,形成溶液B。

[0049] (3) 称取50mg纤维二糖,并量取50微升的纯净水加入溶液B,在120℃,400rpm,加热搅拌20min,用流水对反应瓶降温0.5h。

[0050] (4) 对反应液进行液相色谱分析,产物的收率见表1。获得的葡萄糖收率为53.2%,甘露糖收率为4.3%,1,6-脱水葡萄糖收率1.2%,5-羟甲基糠醛收率6.3%,甲酸收率为1.8%。

[0051] 对比实施例6和对照例3,可发现在含有硫酸铜的离子液体BMIMCl中,含邻羟基的酮的加入,即1,3-二羟基丙酮加入,使得实施例6的葡萄糖收率是对照例的10倍,且观测到可还原糖的深度转化产物,说明在BMIMCl中硫酸铜催化纤维素水解的活性显著提高。