



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102633886 A

(43) 申请公布日 2012.08.15

(21) 申请号 201110036116.7

(22) 申请日 2011.02.11

(71) 申请人 李翠花

地址 476400 河南省夏邑县翠园西区六号楼

(72) 发明人 陈洪章 王岚 于彬

(51) Int. Cl.

C08B 15/00 (2006.01)

C08H 7/00 (2011.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法。步骤如下：在酸水解的秸秆残渣中加入液化剂和催化剂，在 155℃～170℃下反应 1h～1.5h，其中秸秆残渣和液化剂的质量比为 1：1.5～1：2.5。反应结束后调节液化物 pH 至 6～7，过滤去除液化物中的残渣，得到的液体即为植物基聚醚多元醇。本发明的秸秆经过酸处理后，可以增加液化剂与纤维素和木质素的可及性，同时还去除了秸秆中的半纤维素，有利于液化反应的条件控制，提高液化效率和液化产物的品质。

1. 一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法,其特征在于:在酸水解的秸秆残渣中加入液化剂和催化剂,在 $155^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 下反应 $1\text{h}\sim 1.5\text{h}$,其中秸秆残渣和液化剂的质量比为 $1:1.5\sim 1:2.5$,反应结束后调节液化物 pH 至 $6\sim 7$,过滤去除液化物中的残渣,得到的液体即为植物基聚醚多元醇。

2. 根据权利要求 1 所述的一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法,其特征在于,所述的酸水解的秸秆残渣的制备为:在秸秆中加入 $0.5\%\sim 3\%$ 的稀酸溶液, $120^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 下中下水解 $1\text{h}\sim 1.5\text{h}$,过滤后得到的固形物经过干燥后即为酸水解的秸秆残渣。其中所用的秸秆的粒径小于 0.3mm ;所用的稀酸的体积与秸秆质量之比为 $50:1\sim 10:1$;所用的稀酸为稀硫酸,稀盐酸,稀磷酸,优选稀硫酸。

3. 根据权利要求 1 所述的一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法,其特征在于,所述的秸秆包括玉米秸秆,小麦秸秆,稻秆和玉米芯。

4. 根据权利要求 1 所述的一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法,其特征在于,所述的酸水解的秸秆残渣的含水量小于 3% ,半纤维素含量小于 10% 。

5. 根据权利要求 1 所述的一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法,其特征在于,所述的液化剂为聚乙二醇 200,聚乙二醇 400,聚乙二醇 600,聚乙二醇 800,聚乙二醇 1000,乙二醇,丙三醇,二乙二醇中的一种或几种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种汽爆秸秆纤维素和木质素液化制备生物质多元醇的方法,其特征在于,步骤(2)和步骤(3)中所述的催化剂是硫酸、盐酸以及磷酸中的一种,优选硫酸;催化剂与液化剂的质量比为 $1:100\sim 1:200$ 。

一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质综合利用领域,特别涉及一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法。

背景技术

[0002] 将废弃的生物质液化成化工原料,替代石油产品,可以减少废弃物对环境的污染,减少人类对石化资源的消耗与依赖,同时使大量废弃的生物质资源被增值转化。秸秆的主要化学成分是纤维素,半纤维素和木质素,三者占到秸秆质量的90%以上。虽然秸秆的成分比石油等化石资源复杂的多,但是也是含有大量羟基的碳氢化合物,可以通过液化的方法将其转变为可被利用的化工原料,用来合成各种高分子材料。采用多元醇作为液化剂处理木质纤维素类生物质后,得到的产物主要是木质纤维素类的醇解产物,由于木质纤维素类生物质的主化学结构中和多元醇液化剂中均含有羟基结构,可以和异氰酸酯反应制得性能优良又具有生物降解性的聚氨酯材料。

[0003] 专利 200810198719.5 公开了一种植物纤维基聚醚多元醇及其制备方法。该方法利用未经预处理植物纤维原料液化生产聚醚多元醇。所生产的聚醚多元醇可用于生产保温隔热作用的聚氨酯硬泡。但是由于植物秸秆细胞壁结构非常紧密,液化试剂很难渗透到植物纤维原料。因此,该方法需要分批补料液化,以提高液化产物得率,从而使反应时间增加。专利 201010232937.3 公开了一种植物纤维基多元醇及其制备方法和应用。该方法利用高温高压反应或者常温碱处理的方式去除植物纤维原料中的半纤维素,使植物纤维原料更加疏松,有利于液化剂的渗透,降低所得的液化产物组成复杂性。然而,植物纤维原料在高温高压条件下,其半纤维素降解并不完全,而在常温碱处理条件下,也会使一部分木质素溶解到碱液中,降解了植物纤维作为液化原料的利用率。

[0004] 目前,木质纤维素类生物质液化的研究依然存在很多问题。首先,植物秸秆细胞壁结构非常紧密,液化试剂很难进入,造成液化速度比较慢,液化效果不够充分。其次,木质纤维素原料组成复杂,其中的纤维素、半纤维素和木质素等组分与液化试剂反应行为有较大差异,要获得使三种主要成分都能有效降解和溶解的反应条件,具有一定的难度;而且,液化产物更为复杂,对未经分离的植物纤维原料进行液化,不能有效控制液化产物相对分子质量以及可反应官能团的含量。另外,植物纤维原料中的半纤维素作为低分子的化合物,在液化时很容易发生氧化反应,形成羧酸,从而使目标产物组成变得复杂,不利于后续利用。

[0005] 本发明采用稀酸处理秸秆,可以有效的去除秸秆中半纤维素,同时还破坏了纤维素和半纤维素的致密结构,有利于提高秸秆液化制备植物聚醚多元醇的得率和液化产物的品质。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法。即利用酸水解的秸秆残渣作为液化原料,一方面酸水解去除秸秆中的半纤维素,避免了半纤维素在液

化时发生氧化反应,形成羧酸,影响液化产品的品质。另一面,秸秆经过酸处理后,破坏了秸秆中纤维素、半纤维素和木质素的复杂的交联结构,增加了液化剂与纤维素和木质素的可及性,有利于液化剂的渗透反应,提高液化效率。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 本发明提供一种秸秆液化制备植物基聚醚多元醇的方法,其步骤如下:

[0009] (1) 秸秆的预处理

[0010] 将秸秆先粉碎成 2-3cm,然后除石、除沙,在 80-100℃温度下将秸秆的水分烘至 5%以下,最后将烘干的玉米秸秆用粉碎机二次粉碎至粒径 0.3mm 以下备用。在粉碎的秸秆中加入 0.5%~3%的稀酸溶液,120℃~130℃下中下水解 1h~1.5h,过滤后得到的固形物经过干燥后即即为酸水解的秸秆残渣。

[0011] 其中,所述的秸秆为玉米秸秆,小麦秸秆,稻秆和玉米芯;所述的稀酸体积与秸秆质量之比为 50:1~10:1;所述的稀酸为稀硫酸,稀盐酸,稀磷酸,优选稀硫酸。

[0012] (2) 秸秆的液化

[0013] 将液化剂加入三口烧瓶中,并升温至 120℃,然后加入秸秆残渣和催化剂,开动磁力搅拌浆混合物料,并继续升温至 155-170℃,保温 1h~1.5h。反应结束后,将三口烧瓶放入冷水中,将液化后的物料冷却至 120℃,然后加入 1-3%的碱,将物料的 pH 值调至 6-7,继续用冷水冷却至 40-50℃,最后用 80-100 目的筛子过滤后即得成品聚醚多元醇。

[0014] 其中所述的液化剂为聚乙二醇 200,聚乙二醇 400,聚乙二醇 600,聚乙二醇 800,聚乙二醇 1000,乙二醇,丙三醇,二乙二醇中的一种或几种。

[0015] 所述的秸秆残渣质量和液化剂的质量比为 1:1.5~1:2.5;

[0016] 所述的催化剂为硫酸、盐酸以及磷酸中的一种;催化剂与液化剂的质量比为 1:100~1:200。

[0017] 所述的碱是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙中的一种。

[0018] 本发明具有下述优点:首先,本发明用酸水解去了秸秆中的半纤维素,避免了半纤维素在液化时发生氧化反应,形成羧酸,影响液化产品的品质。其次,秸秆经过酸处理后,增加了液化剂与秸秆中纤维素和木质素的接触面积,有利于液化剂的渗透反应,提高液化效率。下面通过实施例进一步描述本发明。

具体实施方式

[0019] 实施例 1

[0020] 将玉米秸秆先粉碎成 2-3cm,然后除石、除沙,在 80-100℃温度下将秸秆的水分烘至 5%以下,最后将烘干的玉米秸秆用粉碎机二次粉碎至粒径 0.3mm 以下备用。在粉碎的秸秆中加入 0.5%的稀硫酸在 120℃~130℃下水解 1h,所用的稀硫酸体积 (ml) 和秸秆质量 (g) 之比为 50:1;反应结束后,过滤得到的固形物经过干燥后即即为酸水解的秸秆残渣。秸秆残渣的质量是原始秸秆的 90%,测得秸秆残渣中的半纤维素含量为 10%。

[0021] 称取 150g 聚乙二醇 400 和 150g 甘油倒入三口烧瓶中,并升温至 120℃,然后加入 200g 秸秆残渣和 3g 硫酸,开动磁力搅拌浆混合物料,并继续升温至 155℃,保温 1h。反应结束后,将三口烧瓶放入冷水中,将液化后的物料冷却至 120℃,然后加入 3%的 NaOH 溶液,将物料的 pH 值调至 6-7,继续用冷水冷却至 45℃,最后用 80-100 目的筛子过滤后即得成品聚

醚多元醇。测得秸秆液化产物的质量占物料添加量的 78%。液化产物的羟值为 430mg 氢氧化钾 /g, 粘度为 2200mPa · s。

[0022] 实施例 2

[0023] 本实施例中秸秆的预处理步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处在于: 玉米秸秆用 2% 的稀硫酸在 125℃ 下水解 1.25h, 所用的稀硫酸体积 (ml) 和玉米秸秆质量 (g) 之比为 30 : 1。玉米秸秆残渣的质量是原始秸秆的 85%, 测得玉米秸秆残渣中的半纤维素含量为 8% (见表 1)。

[0024] 本实施例中秸秆的液化步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处在于: 玉米秸秆残渣与液化剂的质量之比为 1 : 2, 催化剂与液化剂的质量比为 1 : 150; 液化温度 165℃, 液化时间 1.25h。测得秸秆液化产物的质量占物料添加量的 85% (详见表 2)。

[0025] 实施例 3

[0026] 本实施例中秸秆的预处理步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处在于: 玉米秸秆用 3% 的稀硫酸在 130℃ 下水解 1.5h, 所用的稀硫酸体积 (ml) 和玉米秸秆质量 (g) 之比为 10 : 1。玉米秸秆残渣的质量是原始秸秆的 70%, 测得玉米秸秆残渣中的半纤维素含量为 7% (详见表 1)。

[0027] 本实施例中秸秆的液化步骤与实施例 1 基本相同, 不同之处在于: 玉米秸秆残渣与液化剂的质量之比为 1 : 2.5, 催化剂与液化剂的质量比为 1 : 200; 液化温度 170℃, 液化时间 1.5h。测得秸秆液化产物的质量占物料添加量的 95% (见表 2)。

[0028] 比较实施例 1

[0029] 将玉米秸秆先粉碎成 2-3cm, 然后除石、除沙, 在 80-100℃ 温度下将秸秆的水分烘至 5% 以下, 最后将烘干的玉米秸秆用粉碎机二次粉碎至粒径 0.3mm 以下备用。称取 150g 聚乙二醇 400 和 150g 甘油倒入三口烧瓶中, 并升温至 120℃, 然后加入 200g 秸秆残渣和 3g 硫酸, 开动磁力搅拌浆混合物料, 并继续升温至 155℃, 保温 1h。反应结束后, 将三口烧瓶放入冷水中, 将液化后的物料冷却至 120℃, 然后加入 3% 的 NaOH 溶液, 将物料的 pH 值调至 6-7, 继续用冷水冷却至 45℃, 最后用 80-100 目的筛子过滤后即得成品聚醚多元醇。测得秸秆液化产物的质量占物料添加量的 53%。液化产物的羟值为 190mg 氢氧化钾 /g, 粘度为 1720mPa · s。

[0030] 表 1 实施例 1 ~ 3 的秸秆的预处理工艺参数

[0031]

实施例 编号	预处理条件				秸秆残渣的得 率 (%)	秸秆残渣中的 半纤维素含量 (%)
	酸浓度	酸液和秸秆比 例 (ml:g)	水解温 度	酸解时间		
1	0.5 %硫酸	50:1	120℃	1h	90%	10 %
2	2 %硫酸	30:1	125℃	1.25h	85%	8 %
3	3%硫酸	10:1	130℃	1.5h	70 %	7 %

[0032] 表 1 实施例 1 ~ 3 的秸秆的液化工艺参数

[0033]

实施例 编号	秸秆残渣与液化 剂质量之比	液化剂（聚乙 二醇 400 与甘 油的质量比）	催化剂（硫酸）与液化 剂的质量比	液化 温度	液化时 间	液化产物得率 （%）
1	1:1.5	1:1	1:100	155℃	1h	78%
2	1:2	1:3	1:150	165℃	1.25h	85%
3	1:2.5	1:6	1:200	170℃	1.5h	95%

[0034] 通过比较实施例 1 与实施例 1 ~ 3 可知,酸处理秸秆可以去除半纤维素,使得秸秆液化产物的得率(78%~95%)高于未经处理的秸秆(53%)。而且酸处理秸秆得到的液化产物的羟值和粘度也高于未经处理的秸秆的液化产物。

[0035] 实施例 4

[0036] 本实施例在于说明小麦秸秆液化制备植物基多元醇的方法,小麦秸秆的预处理过程同实施例 2。测得小麦秸秆残渣的质量是原始秸秆的 80%,小麦秸秆残渣的半纤维素含量为 7%。称取 150g 聚乙二醇 400 和 150g 甘油倒入三口烧瓶中,并升温至 120℃,然后加入 200g 小麦秸秆残渣和 3g 硫酸,开动磁力搅拌浆混合物料,并继续升温至 165℃,保温 1h。反应结束后,将三口烧瓶放入冷水中,将液化后的物料冷却至 120℃,然后加入 3%的 NaOH 溶液,将物料的 pH 值调至 6-7,继续用冷水冷却至 45℃,最后用 80-100 目的筛子过滤后即得成品聚醚多元醇。测得秸秆液化产物的质量占物料添加量的 90%。

[0037] 实施例 5

[0038] 本实施例在于说明稻秆液化制备植物基多元醇的方法,稻秆的预处理过程同实施例 2。测得小麦秸秆残渣的质量是原始秸秆的 80%,小麦秸秆残渣的半纤维素含量为 7%。

[0039] 称取 150g 聚乙二醇 400 和 150g 甘油倒入三口烧瓶中,并升温至 120℃,然后加入 200g 小麦秸秆残渣和 3g 硫酸,开动磁力搅拌浆混合物料,并继续升温至 170℃,保温 1h。反应结束后,将三口烧瓶放入冷水中,将液化后的物料冷却至 120℃,然后加入 3%的 NaOH 溶液,将物料的 pH 值调至 6-7,继续用冷水冷却至 45℃,最后用 80-100 目的筛子过滤后即得成品聚醚多元醇。测得秸秆液化产物的质量占物料添加量的 90%。

[0040] 实施例 6

[0041] 本实施例在于说明玉米芯液化制备植物基多元醇的方法,玉米芯的预处理过程同实施例 3。测得玉米芯残渣的质量是原始秸秆的 85%,小麦秸秆残渣的半纤维素含量为 10%。

[0042] 称取 150g 聚乙二醇 400 和 150g 甘油倒入三口烧瓶中,并升温至 120℃,然后加入 200g 小麦秸秆残渣和 3g 硫酸,开动磁力搅拌浆混合物料,并继续升温至 170℃,保温 1.5h。反应结束后,将三口烧瓶放入冷水中,将液化后的物料冷却至 120℃,然后加入 3%的 NaOH 溶液,将物料的 pH 值调至 6-7,继续用冷水冷却至 45℃,最后用 80-100 目的筛子过滤后即得成品聚醚多元醇。测得秸秆液化产物的质量占物料添加量的 85%。