



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200810141023.9

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100562519C

[22] 申请日 2008.8.14

[21] 申请号 200810141023.9

[73] 专利权人 宏业生化股份有限公司

地址 457400 河南省南乐县城北二公里宏
业生化股份有限公司

[72] 发明人 陈志勇 周星奎 宋建德 石敬法
韩宝聚 刘刚 窦唯丽 郭俊英

[56] 参考文献

CN1803785A 2006.7.19

CN101113145A 2008.1.30

利用玉米芯制取糠醛的最佳工艺条件研究。
庄伟强, 刘爱军. 泰山学院学报, 第 25 卷第 3
期. 2003

审查员 黄超峰

[74] 专利代理机构 郑州科维专利代理有限公司

代理人 张国文

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

生物质清洁水解生产糠醛的方法

[57] 摘要

生物质清洁水解生产糠醛的方法是糠醛的一种生产方法，它是采用玉米芯 40% - 60%、玉米杆 20% - 30% 与麦杆 20% - 30%，催化剂稀硫酸 6% - 8% 制成的；其生产方法是：第一步拌料和装釜；第二步水解；第三步过滤粗馏；第四步冷凝中和；第五步精制；第六步废水、废渣处理，实现零排放；本发明的意义在于：1、该工艺改变了工艺原料配方，扩大了原料应用范围；2、改变现有传统工艺中醛汽首先冷凝成冷凝液，然后送入蒸馏塔经加热而进行蒸馏的工艺路线，而是将醛汽经旋风过滤器除杂直接送入袋式过滤器对醛汽进行过滤，除去所有固态杂质，然后将洁净醛汽送入粗馏塔，经粗馏，分离出粗醛去精制；3、改变传统工艺的废水处理方法。

1、生物质清洁水解生产糠醛的方法，其特征是：它是采用以下原料和催化剂制成的，玉米芯 40—60%、玉米秆 20%—30%与麦秆 20%—30%，催化剂稀硫酸 6—8%；其生产方法是：第一步拌料和装釜，原料经过除尘和加工成玉米芯 1—1.5 厘米颗粒，玉米秆 1—2 厘米颗粒，麦秆 2—3 厘米的条杆，然后以玉米芯 40—60%、玉米秆 20%—30%与麦秆 20%—30% 的比例混匀后提升到拌酸车中混酸，原料：稀硫酸=1:0.2—0.5，混酸后的原料经输送机送入水解釜内进行水解，稀硫酸的配酸方法为：用 98% 的浓硫酸加入 80℃以上的热水，搅拌均匀成 6—7%的稀硫酸；第二步水解，将原料与稀硫酸混合后送入水解釜，通入蒸汽进行蒸煮水解，拌料在水解釜内进行水解反应；这是制取糠醛的一道主要工序，原料中的多缩戊糖以酸作为水解剂，经过水解成戊糖，再经过脱水环化生成糠醛，反应温度为 160—200℃，通入热电项目提供的蒸汽，升压至 0.1MPa 时，打开排气阀排出空气一次，升压至 0.3MPa 时，再排出空气一次，每次 0.5min，然后继续升压至水解规定压力 0.5—0.6MPa；升压时间为 30min，水解时间 2—5h；第三步过滤粗馏，将从水解釜排出的醛汽送入旋风分离器，除去大颗粒杂质，然后再进入袋式过滤器除尘，洁净的醛汽进入粗馏塔进行精馏，粗馏塔自动控制，塔顶和塔底温度保持稳定，塔顶温度过高，则达不到流出物的浓度，太低则馏出量太少，保持醛水恒温度 97.9 ℃，塔底加热釜的温度保持在 102—104℃之间，进料温度控制在 120℃，

而且必须有回流，回流液的温度控制在 40—50℃；第四步冷凝中和，将粗糠醛经冷凝器冷却后再送入中和釜中和；冷凝器采用列管式，选用耐酸材料制作，冷凝液温度保持在 70℃；中和采用加碱中和法，将粗糠醛送入有搅拌的中和釜中，加入 10% 碳酸钠溶液，用量为粗糠醛的 3%，折合固体纯碱 0.3%，放入后，搅拌 10 分钟，静置 10 分钟后进行精制处理；第五步精制：连续精制采用塔式设备，在整个操作系统中，真空度为 17.3—18.7KPa，精糠醛的出口温度为 113—114℃，塔釜部位的温度为 115—116℃；精制后的糠醛纯度达到 99% 以上，含酸在 0.02% 以下，高沸物从塔底排出后送热电锅炉燃烧，不产生二次污染；第六步废水、废渣处理，实现零排放：糠醛生产工艺废水送入醋酸钠反应釜，进行中和沉淀，然后用泵打入废水蒸馏塔，废水通过废水蒸馏塔进行有效分离，蒸汽经冷凝后送入热电项目锅炉，蒸馏残液去醋酸钠精制工段，经过过滤、脱色、蒸发浓缩、结晶工序制得副产品醋酸钠；水解釜排出来的废渣，经过流化床气流干燥后进入热电锅炉去燃烧。

生物质清洁水解生产糠醛的方法

一、技术领域：本发明涉及糠醛的一种生产方法，尤其是生物质清洁水解生产糠醛的方法。

二、背景技术：我国目前糠醛生产装置的规模小且分散，15万t/a的能力分布在100多家工厂，最大的3000—5000t/a，最小的只有数百吨。由于规模小，规模效益差，而且由于不能配套烧渣及废水处理设施，能耗高，成本大，废水排放不达标，对周边环境有污染，同时由于不能回收醋酸钠等副产品。影响了装置的经济性。

糠醛生产使用原料单一，全部用玉米芯作为原料，造成原料竞争激烈，使许多农作物废弃物不能得到很好的利用。

三、发明内容：本发明的目的是提供产品收率高、纯度高，原料多样化，工艺先进的生物质清洁水解生产糠醛的方法，它克服了其它技术存在的缺点。本发明的目的是这样实现的：它是采用以下原料和催化剂制成的，玉米芯 40—60%、玉米杆 20%—30%与麦杆 20%—30%，催化剂稀硫酸 6—8%；其生产方法是：第一步拌料和装釜：原料经过除尘和加工成，玉米芯 1—1.5 厘米颗粒，玉米秆 1—2 厘米颗粒，麦桔 2—3 厘米的条杆，然后以玉米芯 40—60%、玉米杆 20%—30%与麦杆 20%—30% 的比例混匀后提升到拌酸车中混酸（原料：稀硫酸=1:0.2--0.5），混酸后的原料经输送机送入水解釜内进行水解。稀硫酸的配酸方法为：用

98%的浓硫酸加入 80℃以上的热水，搅拌均匀成 6--7%的稀硫酸。第二步水解：将原料与稀硫酸混合后送入水解釜，通入蒸汽进行蒸煮水解，拌料在水解釜内进行水解反应。这是制取糠醛的一道主要工序，原料中的多缩戊糖以酸作为水解剂，经过水解成戊糖，再经过脱水环化生成糠醛。反应温度为 160--200℃，通入热电项目提供的蒸汽，升压至 0.1MPa 时，打开排气阀排出空气一次，升压至 0.3MPa 时，再排出空气一次，每次 0.5min，然后继续升压至水解规定压力 0.5—0.6MPa；升压时间为 30min，水解时间 2--5h。第三步过滤粗馏：将从水解釜排出的醛汽送入旋风分离器，除去大颗粒杂质，然后再进入袋式过滤器除尘，洁净的醛汽进入粗馏塔进行精馏，粗馏塔自动控制，塔顶和塔低温度应保持稳定。塔顶温度过高，则达不到流出物的浓度，太低则馏出量太少，最好保持醛水恒温度 97.9℃，塔底加热釜的温度应保持在 102--104℃之间。进料温度应控制在 120℃左右。而且必须有回流，回流液的温度一般控制在 40--50℃。第四步冷凝中和：将粗醛经冷凝器冷却后再送入中和釜中和。冷凝器采用列管式，选用耐酸材料制作，冷凝液温度保持在 70℃左右为宜。中和采用加碱中和法，将粗糠醛送入有搅拌的中和釜中，加入 10%碳酸钠溶液，用量为粗糠醛的 3%（折合固体纯碱 0.3%）。放入后，搅拌 10 分钟，静置 10 分钟后进行精致处理。第五步精制：连续精制采用塔式设备。在整个操作系统中，真空度为 17.3—18.7 KPa。精糠

醛的出口温度为 113—114℃，塔釜部位的温度为 115—116℃。精致后的糠醛纯度要达到 99%以上，含酸在 0.02%以下。高沸物从塔底排出后送热电锅炉燃烧，不产生二次污染。第六步废水、废渣处理，实现零排放：糠醛生产工艺废水送入醋酸钠反应釜，进行中和沉淀，然后用泵打入废水蒸馏塔，废水通过废水蒸馏塔进行有效分离，蒸汽经冷凝后送入热电项目锅炉，蒸馏残液去醋酸钠精制工段，经过过滤、脱色、蒸发浓缩、结晶等工序制得副产品醋酸钠。水解釜排出来的废渣，经过流化床气流干燥后进入锅炉去燃烧。

本发明的意义在于：1、该工艺改变了工艺原料配方，扩大了原料应用范围，采用 40—60%的玉米芯，20%—30%的玉米杆与 20%—30%的麦杆混合配料。催化剂采用稀硫酸，使原料资源范围大大扩展，充分利用了当地农作物废弃物资源。2、改变现有传统工艺中醛汽首先冷凝成冷凝液，然后送入蒸馏塔经加热而进行蒸馏的工艺路线，而是将醛汽经旋风过滤器除杂直接送入袋式过滤器对醛汽进行过滤，除去所有固态杂质，然后将洁净醛汽送入粗馏塔，经粗馏，分离出粗醛去精制。这样可节余大量热能，同时粗醛纯度可达 95%以上，减少高沸物的排放，提高了产品收率，工艺简单，自动操作。3、改变传统工艺的废水处理方法，废水通过废水蒸馏塔进行有效分离处理，水蒸汽通过冷凝输送到 2 × 12MW 热电工程锅炉，实现糠醛废水的回收利用。蒸馏残渣经过过滤、

脱色、蒸发浓缩、结晶等工序得到副产品醋酸钠，生产过程不产生废水。整个过程达到了废水零排放，循环利用，不产生二次污染。

四、具体实施方式：本发明是采用以下原料和催化剂制成的，玉米芯 40—60%、玉米杆 20%—30%与麦杆 20%—30%，催化剂稀硫酸 6—8%；其生产方法是：第一步拌料和装釜：原料经过除尘和加工成，玉米芯 1—1.5 厘米颗粒，玉米杆 1—2 厘米颗粒，麦桔 2—3 厘米的条杆，然后以玉米芯 40—60%、玉米杆 20%—30%与麦杆 20%—30%的比例混匀后提升到拌酸车中混酸（原料：稀硫酸=1:0.2—0.5），混酸后的原料经输送机送入水解釜内进行水解。稀硫酸的配酸方法为：用 98%的浓硫酸加入 80℃以上的热水，搅拌均匀成 6—7%的稀硫酸。第二步水解：将原料与稀硫酸混合后送入水解釜，通入蒸汽进行蒸煮水解，拌料在水解釜内进行水解反应。这是制取糠醛的一道主要工序，原料中的多缩戊糖以酸作为水解剂，经过水解成戊糖，再经过脱水环化生成糠醛。反应温度为 160—200℃，通入热电项目提供的蒸汽，升压至 0.1MPa 时，打开排气阀排出空气一次，升压至 0.3MPa 时，再排出空气一次，每次 0.5min，然后继续升压至水解规定压力 0.5—0.6MPa；升压时间为 30min，水解时间 2—5h。第三步过滤粗馏：将从水解釜排出的醛汽送入旋风分离器，除去大颗粒杂质，然后再进入袋式过滤器除尘，洁净的醛汽进入粗馏塔进行精馏，粗馏塔自动控制，塔顶和塔低温度应保持稳定。塔顶温度过

高，则达不到流出物的浓度，太低则馏出量太少，最好保持醛水恒温度 97.9℃，塔底加热釜的温度应保持在 102—104℃之间。进料温度应控制在 120℃左右。而且必须有回流，回流液的温度一般控制在 40—50℃。第四步冷凝中和：将粗醛经冷凝器冷却后再送入中和釜中和。冷凝器采用列管式，选用耐酸材料制作，冷凝液温度保持在 70℃左右为宜。中和采用加碱中和法，将粗糠醛送入有搅拌的中和釜中，加入 10% 碳酸钠溶液，用量为粗糠醛的 3%（折合固体纯碱 0.3%）。放入后，搅拌 10 分钟，静置 10 分钟后进行精致处理。第五步精制：连续精制采用塔式设备。在整个操作系统中，真空度为 17.3—18.7 KPa。精糠醛的出口温度为 113—114℃，塔釜部位的温度为 115—116℃。精致后的糠醛纯度要达到 99% 以上，含酸在 0.02% 以下。高沸物从塔底排出后送热电锅炉燃烧，不产生二次污染。第六步废水、废渣处理，实现零排放：糠醛生产工艺废水送入醋酸钠反应釜，进行中和沉淀，然后用泵打入废水蒸馏塔，废水通过废水蒸馏塔进行有效分离，蒸汽经冷凝后送入热电项目锅炉，蒸馏残液去醋酸钠精制工段，经过过滤、脱色、蒸发浓缩、结晶等工序制得副产品醋酸钠。水解釜排出来的废渣，经过流化床气流干燥后进入锅炉去燃烧。