

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 307/50 (2006.01)

C07D 307/48 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610044395.0

[43] 公开日 2006 年 11 月 8 日

[11] 公开号 CN 1858043A

[22] 申请日 2006.6.7

[21] 申请号 200610044395.0

[71] 申请人 济南圣泉集团股份有限公司

地址 250204 山东省济南市章丘市刁镇工业
开发区

[72] 发明人 高绍丰 魏丙栋 索炫伟 孟凡超
刘军伟 江成真

[74] 专利代理机构 济南诚智商标专利事务所有限公
司

代理人 王汝银

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种利用植物秸秆挤压制取糠醛的方法

[57] 摘要

一种利用植物秸秆挤压制取糠醛的方法，属于糠醛的制备领域，其特征在于：1) 将植物秸秆切割成 2~4cm 的颗粒段，然后打捆、储存；2) 将植物秸秆颗粒段混酸后再用螺旋挤压给料器连续的将植物秸秆挤压后装入水解釜中，挤压出来的稀酸重新返回到混酸机中进行混酸；在水解釜内通入水蒸气；3) 将水解过程中得到的糠醛原液引入后续工序，经初馏塔提取毛醛后在糠醛连续精制设备内精制最终得商品糠醛。本发明生产稳定可靠、降低了糠醛生产成本，提高了糠醛得率，保证了糠醛质量；扩大了糠醛生产原料范围；为工业化生产糠醛和植物秸秆的综合利用提供了现实途径。

1、一种利用植物秸秆挤压造粒制取糠醛的方法，包括植物秸秆的切断、挤压打包、输送、混酸、挤压装锅、水解、蒸馏，其特征在于：

1)、将整颗植物秸秆用切草机切割成 2~4cm 的颗粒段，然后用打包机压缩打捆后进行储存；

2)、将拆捆后的植物秸秆颗粒段用混酸机混酸后再用螺旋挤压给料器连续的根据 1: 0.3~0.8 的固液比、按 1: 2~1: 8 的压缩比将植物秸秆挤压后装入水解釜中，挤压出来的稀酸重新返回到混酸机中进行混酸；在水解釜内通入压力为 0.45~0.75MPa 的水蒸气，保持水解温度为 145~180℃，水解周期为 1.0~4 小时，挤压后植物秸秆的堆积密度约 260~350kg/m³；

3)、将水解过程中得到的糠醛原液引入后续工序，经初馏塔提取毛醛后在糠醛连续精制设备内精制最终得商品糠醛。

一种利用植物秸秆挤压制取糠醛的方法

技术领域

本发明涉及糠醛的制备领域，尤其是利用植物秸秆挤压制取糠醛的方法。

背景技术

糠醛是至今未能用化工原料合成而只能用农业废弃物等植物原料提取的一种有机化工产品。糠醛是一种优良的选择性溶剂，也是生产各种呋喃类化合物的原料。其在铸造用粘结剂、四氢呋喃、润滑油精制、有机合成、塑料、医药、化工防腐等方面都有广泛的用途。

糠醛在世界上早已形成工业化大生产，生产工艺方法有多种，但大都采用直接法。直接法是把含有聚戊糖原料放入一水解釜中，在催化剂—硫酸和热的作用下，使聚戊糖水解开成戊糖，同时戊糖又被脱水形成糠醛，然后经过提取粗醛、毛醛连续精制最终得成品糠醛。

提取糠醛的原料有很多种，从理论上讲凡聚戊糖含量较高的原料，如：玉米芯、玉米秸秆、葵花籽壳、棉秆、麦秆、棉籽壳、甘蔗渣、稻壳、阔叶材等都可以提取糠醛。但由于水解阶段存在着特殊的工艺困难，使得目前糠醛的工业化生产中使用的原料大多以颗粒状原料或易粉碎的原料为主，国内主要以玉米芯为主。而对于其他含聚戊糖的植物秸秆来说纤维长、不易粉碎、储存困难且堆积密度小，类似草质结构的植物秸秆原料尚未有稳定实用的工业化生产方法。这种客观情况，一方面，使得原料短缺成为制约糠醛生产发展的重要因素。另一方面，类似草质结构的植物秸秆原料被大量浪费，甚至产生环境污染。以玉米秸秆为例在华东地区玉米秸秆的收割非常集中，农户为了及时种上小麦一般在收获玉米后2~3天内将田地里的玉米秸秆从地里清除，而现在没有专门存放秸秆的场地植物秸秆利用较低一般家庭也不把秸秆作为燃料燃烧。因此大部分农户都在地里将秸秆就地燃烧，每到农忙季节田地里、道路周围到处“硝烟弥漫”给环境造成污染并且影响车辆的交通及飞机的起飞和降落。其他植物秸秆如：麦秆等草质秸秆也是如此。

提取糠醛的水解工艺阶段主要分为四道工序，即原料粉碎、输送、拌酸、水解。用植物秸秆为原料制取糠醛在水解阶段的四道工序中，存在的主要工艺困难有以下几点。一是植物秸秆的切割、粉碎，由于植物秸秆纤维长、质地柔软，无法直接粉碎或挤压，必须先用切草机进行切割后再进行粉碎或挤压，并且在粉碎时必须控制植物秸秆的水分不能太大，否则会影响粉碎效果从而影响后续工序。二是植物秸秆的储存，每生产一吨糠醛约需 16~22 吨的植物秸秆，如此大的储存量需要非常大的场地并且由于透气性较好经过雨淋后不会像玉米芯那样只表面一层发霉，植物秸秆由于可燃性较好如此大的植物秸秆堆场给场地防火带来很大压力。三是粉碎后的植物秸秆堆积密度小约 $95\sim 105\text{kg/m}^3$ ，同体积的水解釜所装原材料量少设备利用率低，从而导致蒸汽消耗高使糠醛生产成本大幅度提高。四是由于植物秸秆密度小在水解釜内容易随蒸汽带入管道及下道工序，从而堵塞管道和影响下道工序的操作很难在工业化装置中生产。

发明内容

本发明的目的在于提供一种利用植物秸秆挤压制取糠醛的方法，该方法解决了用植物秸秆直接粉碎生产糠醛时存在的以上四个难题，同时解决部分地区由于燃烧植物秸秆造成的大气污染问题。

本发明的技术方案是：该种利用植物秸秆挤压造粒制取糠醛的方法，包括植物秸秆的切断、挤压打包、输送、混酸、挤压装锅、水解、蒸馏，其特征在于：

1)、将整颗植物秸秆用切草机切割成 2~4cm 的颗粒段，然后用打包机压缩打捆后进行储存；

2)、将拆捆后的植物秸秆颗粒段用混酸机混酸后再用螺旋挤压給料器连续的根据 1:0.3~0.8 的固液比、按 1:2~1:8 的压缩比将植物秸秆挤压后装入水解釜中，挤压出来的稀酸重新返回到混酸机中进行混酸；在水解釜内通入压力为 0.45~0.75MPa 的水蒸气，保持水解温度为 145~180℃，水解周期为 1.5~4 小时，挤压后植物秸秆的堆积密度约 $260\sim 350\text{kg/m}^3$ ；

3)、将水解过程中得到的糠醛原液引入后续工序，经初馏塔提取毛醛后在糠醛连续精制设备内精制最终得商品糠醛。

本发明的技术效果是：

本发明与现有玉米芯糠醛生产技术相比其特点、优点及积极效果主要体现在以下几方面。

一是使生产稳定可靠，能够连续操作运行，适合于工业化生产。

二是改进了制浆造纸行业连蒸系统使用的螺旋给料器，使之更适用于植物秸秆的挤压给料，并且能够使物料混酸均匀一致更利于原料的水解，提高糠醛得率。

三是用优选了适合于植物秸秆颗粒的水解工艺条件，扩大了糠醛生产原料范围，降低了糠醛生产成本，提高了糠醛得率，保证了糠醛质量。

四是植物秸秆价格便宜，并且能多产生近 75% 的糠醛渣，用植物秸秆渣烧锅炉发电比单纯用玉米芯渣烧锅炉发电可多产生近四分之三的蒸汽及电力并可多节约 30~35% 左右的煤。能够综合利用植物秸秆，清洁生产，对国民经济所作出的贡献是巨大的。

五是随着农村经济水平的提高植物秸秆不再作为燃料进行燃烧而是在田地里就地燃烧或堆放在野外烂掉，不仅造成大量污染而且在干燥天气给防火带来很大的压力。本发明的实现可解决废弃物的环保问题，变废为宝，提供了一种现实途径，并使大量植物秸秆得以综合利用取得经济效益增加农民收入。

具体实施方式

以下给出几个实施例，对本发明予以详细叙述。

本发明螺旋挤压给料器采用制浆造纸行业连蒸系统中使用的螺旋给料器，并对其结构及操作参数进行改动使之更能适合于植物秸秆颗粒。改动后的螺旋进料器由进料螺旋、锥形壳体 and 料塞管等部件组成，它的作用是连续均匀的送料，并挤压出多余的稀酸，使得原料逐步压缩成密实的料塞而进入水解锅中，从而增加原料的堆积密度。料塞管的长度和压缩比是该螺旋进料器的重要参数，一般要根据不同的原料通过实验来确定，料塞管的长度一般在 5~15cm，压缩段较长的螺旋适应性较强。压缩比的选择主要根据原料的自然堆积密度和可压缩性（即物料密度的变化率）。对于植物秸秆来说压缩比一般采用 1: 2~1: 8。其余设备同现有技术。

实施例 1：

原料使用春天风干后的玉米芯，其水含量为 23%。玉米芯经过振动筛除尘后用锤式粉碎机粉碎成 1~1.5cm 的玉米芯颗粒，然后由提升机输送到拌酸车中进行拌酸，酸浓在 5~10%，用酸量保持在以特定的固液比上，经过皮带输送机送入水解釜中，水解釜容积为 10 立方米，玉米芯装填密度为 150~180kg/m³，采用双釜串联操作，装满水解釜后通入压力为 0.45~0.75MPa 的水蒸汽，水解温度为 145~180℃，水解 2 小时到 4 小时。将水解得到的糠醛原液引入后续工序，经过提取毛醛，毛醛连续精制得商品糠醛。糠醛质量检测指标详见表 1。本例糠醛得率为 9~10%，各项单耗详见表 2。

实施例 2:

原料使用经切割、粉碎、造粒后的玉米秸秆颗粒，其颗粒水含量为 27%。由提升机输送到拌酸车中进行拌酸，酸浓在 5~20%，用酸量保持在以特定的固液比上，经过皮带输送机送入水解釜中，水解釜容积为 10 立方米，采用双釜串联操作，玉米秸秆颗粒的装填密度在 300~420kg/m³，装满水解釜后通入压力为 0.45~0.75MPa 的水蒸汽，水解温度为 145~180℃，水解 2 小时到 4 小时。将水解得到的糠醛原液引入后续工序，经过提取毛醛，毛醛连续精制得商品糠醛。本例糠醛质量检测指标详见表 1。本例糠醛得率为 5.5~6.5%，各项消耗详见表 2。

实施例 3:

原料使用经切割后的玉米秸秆，其水含量为 22%。经连续拌酸、挤压设备进行处理，酸浓在 5~10%，用酸量保持在以特定的固液比上，连续送入水解釜中，水解釜容积为 10 立方米，采用双釜串联操作，玉米秸秆经挤压后的装填密度在 280~300kg/m³，装满水解釜后通入压力为 0.45~0.75MPa 的水蒸汽，水解温度为 145~180℃，水解 2 小时到 4 小时。将水解得到的糠醛原液引入后续工序，经过提取毛醛，毛醛连续精制得商品糠醛。本例糠醛质量检测指标详见表 1。本例糠醛得率为 5.5~6.0%，各项消耗详见表 2。

表 1: 实施例糠醛质量检验结果与 GB 1926.1-88 规定指标对比一览表

指标 指标名称	GB 1926.1-88 优级品质量指标	第一实施例 检测值	第二实施例 检测值	第三实施例 检测值
密度, ρ_{20} g/cm ³	1.159~1.161	1.161	1.161	1.161
折光率, (n_D^{20})	1.524~1.527	1.525	1.524	1.525
水分含量, % $\leq$	0.05	0.025	0.021	0.016
酸度, mol/l $\leq$	0.008	0.0029	0.0028	0.0026
糠醛含量, % $\geq$	99.0	99.04	99.06	99.05
初馏点, °C	155	156.6	155.9	156.4
158°C前馏份, ml $\leq$	2	0.8	0.97	1.06
总馏出量, % $\geq$	99.0	99.0	99.1	99.0
终馏点, °C $\leq$	170	170	169	170
残留物, % $\leq$	1.0	0.45	0.46	0.44

表 2：实施例糠醛生产成本对比表

成本项目		单位	原材料 单价	实施例 1		实施例 2		实施例 3	
				单耗	金额	单耗	金额	单耗	金额
直接材料	玉米芯	t	360	11	3960				
	玉米秸秆	t	100			16.5	1650	16.1	1610
	硫酸	kg	0.3	623	186.9	858.8	257.64	620.6	186.18
	碱粉	kg		4.000		3.943		4.05	
动力费用	电量	kW·h	0.53	160.5	85.07	256.7	136.05	218.6	115.86
	蒸汽	t		21.5		21.3		21.7	