

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.04.004

千吨级玉米秸秆水解生产乙酰丙酸乙酯联产糠醛中试系统分析

杨延涛, 曲 霞, 沈钊琳, 宋 磊, 雷廷宙

(常州大学 城乡矿山研究院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以挤压成型后的农业废弃物玉米秸秆为原料, 在 1 000 t/a 的生物质水解生产乙酰丙酸乙酯联产糠醛中试系统上进行运行试验。该系统采用两级水解反应, 经高温高压酸水解后, 得到含糠醛和乙酰丙酸的水解原液。水解液经过分离提纯工艺, 可得到纯度为 98.70% 的糠醛和 98.67% 的乙酰丙酸产品, 其中的乙酰丙酸产品继续与乙醇进行酯化反应, 合成乙酰丙酸乙酯。运行结果表明: 糠醛收率为 62.57%, 乙酰丙酸收率为 51.07%, 乙酰丙酸乙酯酯化收率为 90.76%。

关键词: 千吨级; 生物质; 糠醛; 乙酰丙酸

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)04-0021-06

Design analysis of 1 000-tons scale synthesis for producing levulinic acid and furfural from corn straw hydrolysis

YANG Yantao, QU Xia, SHEN Yilin, SONG Lei, LEI Tingzhou

(Institute of Urban & Rural Mining, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The experiment was carried out on the 1 000-tons scale of biomass hydrolysis of ethyl propionate and the production of furfural from the agricultural waste. The system uses two hydrolysis reaction, with high temperature and high pressure after acid hydrolysis, the hydrolysis solution is obtained containing furfural and levulinic acid. Hydrolysate after separation and purification process, the purity for 98.70% of furfural and purity for 98.67% of levulinic acid products were obtained, and the levulinic acid products continued its esterification reaction to ethanol, synthesized ethyl levulinate. The results showed that the yield of furfural was 62.57%, the yield of acetic acid was 51.07%, and the esterification yield of ethyl levulinic acid was 90.76%.

Key words: 1 000-tons scale; biomass; furfural; levulinic acid

收稿日期: 2023-02-20。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4201901)。

作者简介: 杨延涛(1981—), 男, 河南汝州人, 博士, 副研究员。通信联系人: 雷廷宙(1963—), E-mail: china_newenergy@163.com

引用本文: 杨延涛, 曲霞, 沈钊琳, 等. 千吨级玉米秸秆水解生产乙酰丙酸乙酯联产糠醛中试系统分析[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(4): 21-26.

生物质是唯一可替代化石资源的可再生能源,基于生物质的醇类液体燃料和化学品均可以直接替代化石燃料及其衍生物^[1],但是目前生物质资源的转化、利用和开发仍然存在着许多技术难点,尤其是生物质废弃物中的木质纤维素的转化和利用,更是存在很大的技术瓶颈,这些技术难点的存在直接影响了生物质资源开发利用产业的大规模生产和应用。大力开发生物质液体燃料和化学品,对缓解中国对进口石油的过度依赖,减少化石能源的消耗,降低 CO₂ 的排放有巨大作用。绿色能源的开发利用能够减轻化石能源带来的生态环境污染问题,对经济的可持续发展具有重要的现实意义。

目前中国生物质液体燃料的生产能力远远低于预期,其根本原因就是缺乏可持续供应的原料资源和经济可行的转化技术,特别是缺乏具有中国自主知识产权的核心技术或关键技术^[2]。因此有必要结合中国农业大国的国情,立足于中国大量农业资源沦为废弃物的现状,开发出生物质废弃物转化为液体燃料和化学品的新技术或新工艺,在此基础上对配套的系统进行工艺优化,以开发大规模生物质转化为能源联产技术^[3-4],大幅度提升中国生物质炼制技术水平,为生物质能源和化学品炼制这一新兴战略产业发展提供可靠的技术保障。

在实验室小试的基础上,以农业废弃物玉米秸秆为原料,加入液体催化剂,通过热化学转化的方法,逐步扩大试验规模,生产乙酰丙酸乙酯产品的同时^[5],联产副产物糠醛,实现了废弃物玉米秸秆中纤维素和半纤维素的同时转化利用的规模化试验,农产品废弃物的综合利用和传统产业规模化经营也符合《当前国家重点鼓励发展的产业、产品和技术目录》政策引导。本项目的研究目标以玉米秸秆为原料,分两步水解生产乙酰丙酸,联产糠醛,产生的木质素则用作生产过程中的燃料,同时实现秸秆组分的合理、高效利用,提高经济效益,将生产的乙酰丙酸进一步酯化制备乙酰丙酸乙酯,以用作柴油的替代品。

1 工艺流程及试验方法

千吨级生物质水解生产乙酰丙酸乙酯联产糠醛中试研究采用的工艺流程如图 1 和图 2 所示,采用两级水解串联工艺,通过控制不同的水解条件控制秸秆水解产物的选择性,同时通过反应釜的切换实现工业的半连续生产。整套中试系统包括 3 部分:水解系统、分离精馏系统和酯化系统。所需的热源蒸汽来自蒸发量为 2.0 t/h,蒸汽压力为 2.5 MPa,饱和蒸汽温度为 223.99 °C 的锅炉。

玉米秸秆原料运进料场,用除土筛将其中泥砂杂物除去,送粉碎机将其粉碎至粒度 2 cm 左右,用生物质成型机将密度提高到 200 kg/m³,由提升机将物料提升至装置顶层,用于物料装填。装填物料以后,启动反应釜的高压喷淋装置,将配置的液体酸催化剂均匀喷洒在玉米秸秆压块上。

1.1 水解系统

水解系统所采用的生物质原料为来自河南郑州周边县市的玉米秸秆,经过挤压成型后作为水解反应釜的水解原料。如图 1 所示,该水解系统共 4 个水解反应釜,釜径 220 mm,堰高 25 mm,板距 200 mm,孔径 4 mm,板厚 3 mm。生物质水解系统主要采用二级水解串联工艺,2 个反应釜为一组,其中一组进行反应的时候,另外一组处于备用状态,2 组反应釜轮流切换进行反应,保证整个反应系统的半连续状态。同时通过反应器切换实现工业的半连续生产,即采用间隙装卸秸秆原料和排放水解后残渣,进行连续水解试验^[6]。

反应时,通过调节水解反应条件以控制水解产物的选择性。在第 1 个反应釜通 0.8~1.0 MPa 的蒸汽,反应温度为 170~180 °C,反应时间为 30 min,生成约含 3.5% 糠醛的液体;在第 2 个反应釜通 2.0~2.5 MPa 的蒸汽,反应温度为 210~230 °C,反应时间为 30 min,生成约含有 2% 乙酰丙酸的液体。分别将 2 个反应釜的高温液体引入双效冷却系统,将余热转移至精馏分离系统,减少精馏系统

的能耗,提升热能的综合利用效率,冷凝后得到水解原液。

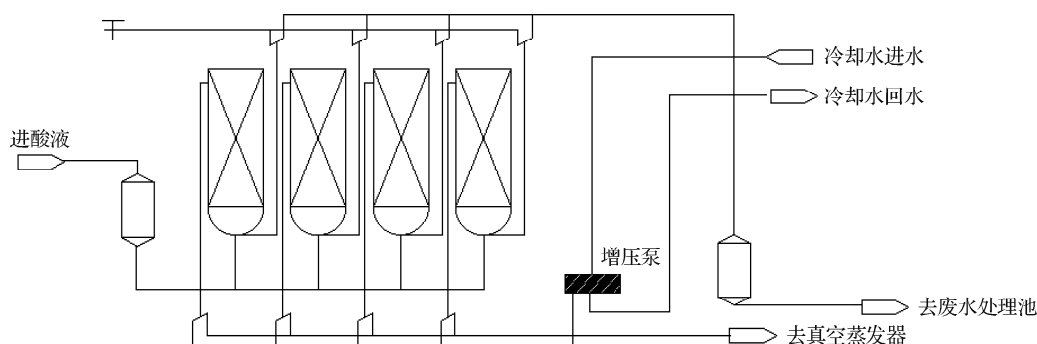


图1 水解工艺流程

Fig.1 Process flow diagram of hydrolysis

1.2 分离精馏系统

分离精馏系统的工艺流程如图2所示,将上述得到的水解原液中和至pH为5左右,进入初馏塔,利用混合液体中各组分沸点不同来实现对各个组分的分离,分馏出90%~92%的粗糠醛,经脱水塔分离出水分和低沸点的有机物组合,生产出纯度为98.5%左右的糠醛。精馏塔底残存的乙酰丙酸及其余高沸点有机物进入蒸馏塔内进行真空蒸发浓缩,浓缩后的残液采用萃取剂进行萃取提取乙酰丙酸,再减压蒸馏得到乙酰丙酸产品,乙酰丙酸收率为51.07%。

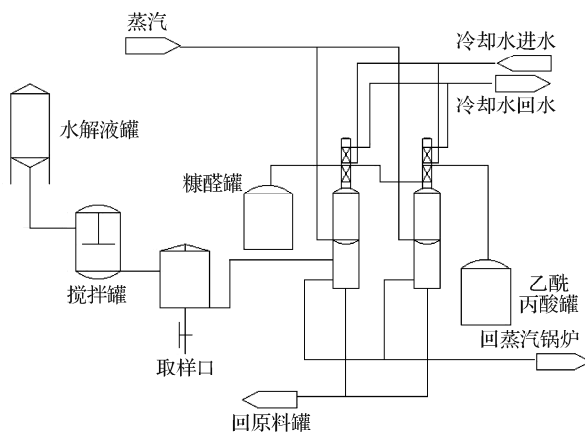


图2 分离工艺流程

Fig.2 Process flow diagram of separation

1.3 酯化系统

将乙酰丙酸产品引入酯化反应系统^[7-10],在固体酸^[11-13]NaHSO₄催化剂的催化作用下,控制酯化反应釜温度维持在100~110℃,固定醇酸体积比为1.2:1与乙醇发生酯化反应。酯化反应后的液体引入静置罐,液体在静置罐内自然分层,分层后将上层的水排出,下层含少量水的乙酰丙酸乙酯溶液经过脱水,最终得到纯度为90.1%左右的乙酰丙酸乙酯。该酯化工艺简单,工艺流程如图3所示,反应条件温和、副反应少、无腐蚀、无污染、反应后的催化剂可再生后进行重复利用。

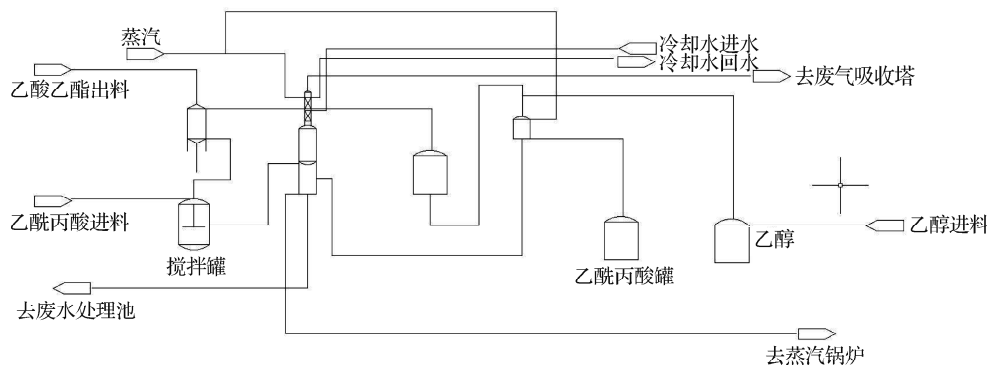


图3 酯化工艺流程

Fig.3 Process flow diagram of esterification

2 结果与分析

2.1 原料反应前后物性分析

中试系统试验采用的工况条件为：每釜装填玉米秸秆压块原料 280 kg，蒸汽进料速率 1 t/h，催化剂质量为 150 kg，设定高压水解温度为 200 ℃，低压水解温度为 160 ℃，酸质量分数为 8%。

对中试试验所使用的玉米秸秆压块原材料反应前后进行组分分析，结果见表 1。

从表 1 中可以看出，水解反应后的残渣中半纤维素的含量为 0，基本上可以确定在该工况条件下，原料玉米秸秆压块中的半纤维素已完全转化，原料中的半纤维素完全转化为糠醛，糠醛的收率达 62% 左右^[11]。同时，从出料的残渣来看，全部为泥浆状，没有纤维丝状物，说明生物质压块中含的纤维素^[12]基本被破坏，原料玉米秸秆中的纤维素已经完全转化为乙酰丙酸，乙酰丙酸的收率可达 51% 左右。从而说明原材料秸秆中半纤维素转化为糠醛，纤维素转化为乙酰丙酸的反应进行的比较完全。进一步证明了该中试系统工艺设计合理，能够达到预期目的。

从表 2 中可以看出，经水解系统反应后直接从水解原液取样测试^[13-14]，水解原液中糠醛的含量为 1.46%，乙酰丙酸的含量为 1.55%。含量都较低，主要原因可能是整套体系靠内部通入蒸汽加热，蒸汽带来大量水分，导致水解原液中水含量很大，产品中浓度下降，同时增加后期分离的工作量。将水解原液引入分离系统，根据糠醛和乙酰丙酸沸点的差异，将 2 种组分进行粗分离，再分别引入常压精馏塔和减压精馏塔进行提纯，最终得到纯度为 98.70% 左右的产物糠醛，以及纯度为 98.67% 左右的中间产品乙酰丙酸。最后将中间产品乙酰丙酸引入酯化反应系统，经过固体酸催化生成纯度为 90.63% 左右的乙酰丙酸乙酯产品。

表 1 原料反应前后干基组分质量分数测定

Table 1 Determination of content in raw material before and after reaction %

组分	原料	残渣
ω (半纤维素)	26.15	0
ω (纤维素)	34.43	17.90
ω (木质素)	16.88	44.83
ω (其他)	14.12	14.88
ω (灰分)	8.42	22.39

表 2 各组分体积分数测试结果

Table 2 Test results of the content of each component %

物料	组分	反应时间/h									平均
		80	160	240	320	400	480	560	640	720	
水解原液	φ (糠醛)	1.45	1.48	1.49	1.42	1.46	1.45	1.44	1.49	1.46	1.46
	φ (乙酰丙酸)	1.54	1.55	1.54	1.56	1.55	1.54	1.56	1.55	1.56	1.55
产品	φ (糠醛)	98.82	98.64	98.71	98.68	98.55	98.68	98.64	98.75	98.83	98.70
	φ (乙酰丙酸)	98.61	98.84	98.52	98.66	98.51	98.68	98.59	98.77	98.84	98.67
	φ (乙酰丙酸乙酯)	90.87	90.88	89.99	89.92	90.87	91.02	90.56	90.45	91.11	90.63

2.2 反应温度对主产物乙酰丙酸收率的影响

反应温度是玉米秸秆压块水解生成乙酰丙酸的重要制约因素，从图 4 可以看出，乙酰丙酸的收率随着反应温度的提升而增加，乙酰丙酸的收率在反应温度为 150 ℃时只有 35.20%，而在反应温度为 230 ℃时候达 71.30%，增幅为 102.56%，这是因为高温条件下促进了反应体系中电子的转移，高温

也抑制了部分副反应的进行,使反应朝着更有利于生成目标产物乙酰丙酸的方向进行。

随着反应温度的进一步升高,乙酰丙酸的收率开始呈现下降趋势,这可能是因为过高的反应温度引起乙酰丙酸的分解,导致乙酰丙酸收率的下降。同时,在过高的温度条件下,反应器里面的酸催化剂会对反应容器内壁产生强烈的腐蚀作用^[15-17],缩短反应容器的使用寿命,高温环境对反应容器的抗腐蚀性能要求更高,综合考虑,以210℃作为玉米秸秆压块水解制备乙酰丙酸的较适宜的中试反应温度。

2.3 中试系统稳定性测试

以玉米秸秆压块为原料,每釜装填280 kg原料,蒸汽进量1 t/h,催化剂装填量150 kg,高压水解反应温度为210℃,低压水解反应温度为170℃。水解工段的4个水解反应釜,每个反应釜反应2 h,然后切换至下一个反应釜进行反应,反应后的水解釜进行卸料填料,保证水解反应的连续运转,4个反应釜全部反应完需要8 h,以10个反应过程,共80 h为一个测试周期进行测试,持续运行9个测试周期共计720 h。

从图5中可以看出,在连续运行的720 h中,目标产物中糠醛和乙酰丙酸的收率基本趋于稳定,糠醛的收率维持在61.0%~63.5%,乙酰丙酸的收率维持在51%~53%,达到了预期的目标,说明该千吨级生物质水解生产乙酰丙酸乙酯联产糠醛中试系统工艺运行稳定可靠。

3 结 论

试验通过对生物质玉米秸秆酸高温催化两级水解反应,经过精馏分离提纯后,制备了附加值较高的糠醛、乙酰丙酸、乙酰丙酸乙酯等化学品。通过对千吨级生物质水解生产乙酰丙酸乙酯联产糠醛中试系统的研究,优化了水解、分离以及酯化过程的工艺参数。

以玉米秸秆压块为原料,建立了两步法水解生产制备乙酰丙酸,联产糠醛的新工艺;进行了生物质半纤维素气相水解条件及工艺方法的研究,实现了半纤维素的有效水解;糠醛收率达62.57%,乙酰丙酸收率达51.07%,乙酰丙酸乙酯收率达90.76%。

整个中试系统进行了连续720 h的稳定性试验,运转过程中总体稳定可靠,产品质量纯度完全达标,表明整个千吨级生物质水解生产乙酰丙酸乙酯联产糠醛中试系统设计合理,工艺稳定,为进一步的工业扩大化再生产提供了合理的工艺参数和试验数据。

参考文献:

[1] 胡徐腾. 纤维素乙醇研究开发进展[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 137-143.

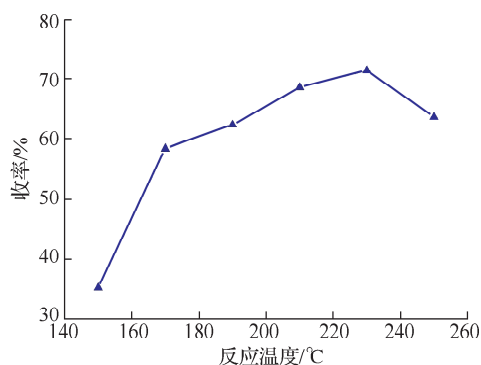


图4 反应温度对乙酰丙酸收率的影响

Fig.4 Change of yield of levulinic acid with reaction temperature

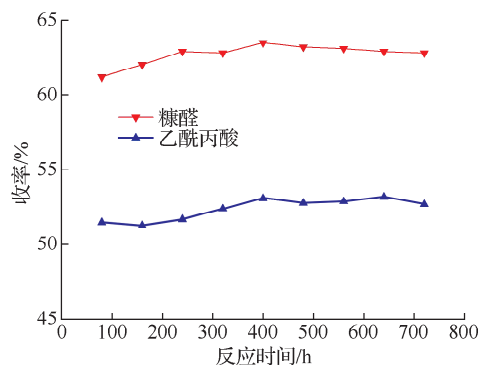


图5 反应的稳定性测试

Fig.5 Stability test of reaction

- [2] 钱伯章. 太阳能技术与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [3] SUKUMARAN R K, SINGHANIA R R, MATHEW G M, et al. Cellulase production using biomass feed stock and its application in lignocellulose saccharification for bio-ethanol production[J]. *Renewable Energy*, 2009, 34(2): 421-424.
- [4] PERALES V A L, REYES V C, OLLERO P, et al. Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification[J]. *Energy*, 2011, 36(7): 4097-4108.
- [5] 周长俊, 孙岩峰, 张玉苍, 等. 稻草“两步法”酸水解制备乙酰丙酸的研究[J]. *可再生能源*, 2010, 28(1): 44-48.
- [6] REN S X, XH H Y, LEI T Z, et al. Study on production of furfural from rice husk[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2012, 33(6): 893-898.
- [7] 彭林才, 林鹿, 李辉. 生物质转化合成新能源化学品乙酰丙酸酯[J]. *化学进展*, 2012, 24(5): 801-809.
- [8] 林鹿, 薛培俭, 庄军平, 等. 生物质基乙酰丙酸化学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [9] 常春, 马晓建, 岑沛霖. 生物质制备新型平台化合物乙酰丙酸[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(4): 380-384.
- [10] DHARNE S, BOKADE V V. Esterification of levulinic acid to *n*-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20(1): 18-24.
- [11] 李利军, 刘焘, 刘柳, 等. 固体超强酸催化剂 $S_2O_8^{2-}$ /聚乙二醇- TiO_2 - M_2O_3 ($M=Al, Cr$) 制备乙酰丙酸[J]. *工业催化*, 2012, 20(5): 64-68.
- [12] 任素霞, 徐海燕, 杨延涛, 等. 固体超强酸催化微晶纤维素水解制备乙酰丙酸[J]. *可再生能源*, 2015, 33(3): 468-472.
- [13] 杨延涛, 雷廷宙, 任素霞, 等. 工业糠醛气相色谱分析方法改进[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(7): 1660-1663.
- [14] 冯广荣, 鲁厚芳, 梁斌, 等. 高效液相色谱法同时测定油菜秸秆水解液中的糠醛和 5-羟甲基糠醛[J]. *可再生能源*, 2017, 35(7): 949-956.
- [15] SEN S M, HENAO C A, BRADEN D, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fuels: process development and technoeconomic evaluation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 67(1): 57-67.
- [16] LI M Z, WEI J N, YAN G H, et al. Cascade conversion of furfural to fuel bioadditive ethyl levulinate over bifunctional zirconium-based catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2020, 147: 916-923.
- [17] 卿青, 郭琪, 周琳琳, 等. $SnCl_4$ 催化玉米芯高效制备乙酰丙酸的工艺研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2018, 30(2): 14-22.

(责任编辑: 谭晓荷)