



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103030710 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201310001904. 1

(22) 申请日 2013. 01. 05

(73) 专利权人 广西大学

地址 530004 广西壮族自治区南宁市大学路  
100 号

(72) 发明人 陈丛瑾 廖丹葵 童张法 黎跃  
李志霞

(74) 专利代理机构 广西南宁汇博专利代理有限  
公司 45114

代理人 邹超贤

(51) Int. Cl.

C08B 37/00(2006. 01)

C01B 31/12(2006. 01)

C07G 99/00(2009. 01)

C10G 1/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101961427 A, 2011. 02. 02, 说明书第  
5-21 段.

CN 101332992 A, 2008. 12. 31, 全文.

CN 101618871 A, 2010. 01. 06, 全文.

CN 102210786 A, 2011. 10. 12, 全文.

CN 102746867 A, 2012. 10. 24, 全文.

CN 1102399 A, 1995. 05. 10, 全文.

CN 101744948 A, 2010. 06. 23, 全文.

CN 101560266 A, 2009. 10. 21, 全文.

CN 102002381 A, 2011. 04. 06, 全文.

CN 101870881 A, 2010. 10. 27, 全文.

庄瑞林.“中国油茶”.《中国油茶》. 2008, 第  
352-355 页.

陈斌.“天然药物提取分离技术”.《天然药  
物提取分离技术》. 2012, 第 1-5 页.

李海滨等.“现代生物质能利用技术”.《现  
代生物质能利用技术》. 2012, 第 326-329 页.

审查员 郑琼娟

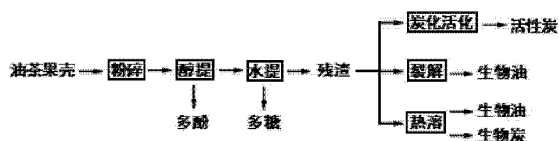
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种油茶果壳资源化利用的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种油茶果壳资源化利用的方法,先将油茶果壳直接用醇提+水提方法提取活性成分多酚和多糖,或者将油茶果壳经微波预处理再用醇提+水提方法提取活性成分多酚和多糖,然后再将残渣添加助剂,在微波炉或高温炉中热解制备活性炭或热解制备生物油产品或水热处理制备生物油和生物炭产品。本方法实现了多学科交叉综合利用油茶果壳中非细胞壁少量活性成分和细胞壁大量组分,使油茶果壳资源得以高效利用,实现油茶果壳资源化利用,具有较好的经济效益和社会效益。



1. 一种油茶果壳资源化利用的方法,其特征在于:先将油茶果壳直接用醇提+水提方法提取活性成分多酚和活性成分多糖,或者将油茶果壳经微波预处理再用醇提+水提方法提取活性成分多酚和活性成分多糖,然后再将滤渣添加助剂,高温热解制备活性炭或热解制备生物油产品或水热处理制备生物油和生物炭产品,主要工艺步骤为:

(1) 粉碎:将油茶果壳粉碎至40目至60目;

(2) 醇提:将粉碎的油茶果壳直接醇提或微波预处理再醇提油茶果壳中的活性成分多酚;

(3) 水提:将步骤(2)的滤渣用微波预处理后或直接用水提取油茶果壳中的活性成分多糖;

(4) 热解:将步骤(3)的滤渣在微波炉或高温炉中采用助剂氯化锌活化制备活性炭或助剂碱活化制备活性炭,或者直接快速热裂解制备生物油或水热溶剂热技术制备生物油和生物炭;

所述的醇提是用乙醇直接回流提取,方法是将粉碎的油茶果壳用体积浓度95%的乙醇浸提,乙醇的用量与油茶果壳的重量比为8~14 L/kg,控制回流温度为55~65℃,每次回流时间为20~40 min,过滤,滤渣再用上述条件重复醇提3~5次,合并滤液,减压浓缩,得到醇溶活性成分多酚产品,乙醇回收使用;或者是将粉碎的油茶果壳经微波预处理后再用乙醇回流提取,方法是将体积浓度为40~70%的乙醇水溶液与粉碎的油茶果壳的质量比为1~5 L/kg混合后,在功率为800~1000 W的微波炉中辐照20~50 s;再加入体积浓度为95%的乙醇,乙醇的用量与油茶果壳的质量比为8~14 L/kg,控制提取温度为55~65℃,每次回流时间为20~40 min,过滤,滤渣再用上述条件重复醇提3~5次,合并滤液,减压浓缩,得到醇溶活性成分多酚产品,乙醇回收使用。

2. 根据权利要求1所述的一种油茶果壳资源化利用的方法,其特征在于:所述的水提是将醇提滤渣按水与油茶果壳的质量比为8~12 L/kg,控制温度为90~100℃,每次回流时间为30~40 min,过滤,滤渣再用上述条件重复水提3~5次,合并滤液,减压浓缩,得到粗活性成分多糖糖浆产品;或者用微波预处理醇提滤渣则先用800~1000 W的功率微波处理1~5 min后再用上述条件提取,得到粗活性成分多糖糖浆产品。

3. 根据权利要求1所述的一种油茶果壳资源化利用的方法,其特征在于:所述的助剂氯化锌活化制备活性炭的方法是无水氯化锌与气干后的水提滤渣质量比为2:1~4:1,无水氯化锌先溶于水使质量浓度为45~65%,然后用盐酸调节pH值为1~3,再与气干后的水提滤渣混合均匀,静置8~24 h,然后再放置在微波炉中炭化活化,控制功率为800~1000 W,活化时间为20~30 min,最后酸洗,水洗,干燥得到活性炭产品。

4. 根据权利要求1所述的一种油茶果壳资源化利用的方法,其特征在于:所述的助剂碱活化制备活性炭的方法是先将提取的水提滤渣气干,炭化,再以助剂碱与炭的质量比为2:1~4:1混合,研磨均匀后置于微波炉或马弗炉中,控制活化温度为500~900℃,活化时间为20~60 min,水洗,干燥得到活性炭产品;

所述的助剂碱主要是碳酸钾、氢氧化钾和氢氧化钠中的一种以上。

5. 根据权利要求1所述的一种油茶果壳资源化利用的方法,其特征在于:所述的直接快速热裂解制备生物油的方法是将水提滤渣气干,用流化床在氮气保护,快速升温,控制热解温度为500~600℃,然后将热解产生的气体快速冷凝冷却,得到粗生物油,精制后获得

生物油产品。

6. 根据权利要求 1 所述的一种油茶果壳资源化利用的方法,其特征在于:所述的水热溶剂热技术制备生物油和生物炭的方法是将水提滤渣加入 5 ~ 10 倍质量的添加有碳酸钠或碳酸钾的水溶液于反应器中,以 3 ~ 5 °C /min 的升温速度加热反应物至 200 ~ 300 °C,保持 15 ~ 60 min 后降温泄压,真空抽滤,滤液调节 pH 值至 1 ~ 2,用乙醚萃取获得乙醚相,剩余为水相,乙醚相真空蒸发除去乙醚即获得到部分生物油产品;滤渣用少许蒸馏水洗涤,再用丙酮或乙醚抽提滤渣 12 ~ 24 h,抽提液真空蒸发除去溶剂即得到部分生物油产品,抽提后的滤渣在 105 °C 干燥得到生物炭。

## 一种油茶果壳资源化利用的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于林业废弃物资源利用和化工技术领域,涉及一种油茶果壳资源化利用的方法,具体涉及一种萃取-热化学转化利用油茶果壳资源的方法。

### 背景技术

[0002] 油茶是我国主要木本油料,也是世界四大木本食用油料。油茶果壳是油茶果外壳,是油茶生产的主要副产品,资源丰富。油茶果壳主要化学成分是木质素、高聚糖和多酚等天然物质,是提取茶皂素、鞣质、生产活性炭、木糖、糠醛等重要化工产品的原料,价格低廉,用途广泛,应用价值高。目前,油茶果壳大多被农民直接燃烧,少数作为工业资源利用但方法单一,如制备活性炭或提取抗氧化物质或提取多糖或提取茶皂素等,很少综合利用。因此,有必要开发一种综合利用油茶果壳资源制备高附加值产品的方法。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的为克服已有油茶果壳利用方法单一,提供一种综合型的油茶果壳资源化利用的方法。

[0004] 本发明是这样实现的:

[0005] 一种油茶果壳资源化利用的方法,其特征在于:先将油茶果壳直接用醇提+水提方法提取活性成分多酚和多糖,或者将油茶果壳经微波预处理再用醇提+水提方法提取活性成分多酚和多糖,然后再将残渣添加助剂,高温热解制备活性炭或热解制备生物油产品或水热处理制备生物油和生物炭产品,主要工艺步骤为:

[0006] (1) 粉碎:将油茶果壳粉碎至 40 目至 60 目;

[0007] (2) 醇提:将粉碎油茶果壳直接醇提或微波预处理再醇提油茶果壳中的多酚类活性成分;

[0008] (3) 水提:将步骤(2)滤渣用微波预处理后或直接用水提取油茶果壳中的多糖类活性成分;

[0009] (4) 热解:将步骤(3)滤渣在微波炉或高温炉中采用助剂氯化锌或碱活化制备活性炭,或者直接快速热裂解制备生物油或水热溶剂热技术制备生物油和生物炭。

[0010] 以上所述的助剂碱主要是碳酸钾、氢氧化钾和氢氧化钠一种以上。

[0011] 以上所述的醇提是乙醇直接回流提取,方法是将粉碎油茶果壳用体积浓度 95 % 的乙醇浸提,乙醇的用量与油茶果壳重量比为 8 ~ 14 L/kg,控制回流温度 55 ~ 65 °C,每次回流时间 20 ~ 40 min,过滤,重复醇提 3 ~ 5 次,合并滤液,减压浓缩,得到醇溶多酚产品,乙醇回收使用;或者是经微波预处理再用乙醇回流提取,方法是将体积浓度 40 ~ 70 % 的乙醇水溶液与粉碎油茶果壳质量比为 1 ~ 5 L/kg 混合后,在功率为 800 ~ 1000 W 微波炉中辐照 20 ~ 50 s;再加入体积浓度 95 % 的乙醇,乙醇的用量与油茶果壳质量比为 8 ~ 14 L/kg,控制提取温度 55 ~ 65 °C,每次回流时间 20 ~ 40 min,过滤,重复醇提 3 ~ 5 次,合并滤液,减压浓缩,得到醇溶多酚产品,乙醇回收使用。

[0012] 以上所述的水提是将醇提滤渣按水与油茶果壳质量比为 8 ~ 12 L/kg, 控制温度 90 ~ 100 °C, 每次回流时间 30 ~ 40 min, 过滤, 重复水提 3 ~ 5 次, 合并滤液, 减压浓缩, 得到粗多糖糖浆产品; 没有用微波预处理醇提滤渣则先用 800 ~ 1000 W 的功率微波处理 1 ~ 5 min 后再用上述条件提取。

[0013] 以上所述的氯化锌微波活化制备活性炭方法是无水  $ZnCl_2$  与绝干油茶果壳质量比为 2:1 ~ 4:1,  $ZnCl_2$  溶于水使质量浓度为 45 ~ 65 %, 用盐酸调节 pH 值为 1 ~ 3, 与水提气干后的滤渣混合均匀, 静置 8 ~ 24 h, 然后在微波炉中炭化活化, 控制功率 800 ~ 1000 W, 时间 20 ~ 30 min, 酸洗, 水洗, 干燥得到活性炭产品。

[0014] 以上所述的碱活化制备活性炭方法是先将提取残渣气干炭化, 以碱与炭的质量比为 2:1 ~ 4:1 混合, 研磨均匀后置于微波炉或马弗炉中, 控制活化温度 500 ~ 900 °C, 时间 20 ~ 60 min, 水洗, 干燥得到活性炭产品。

[0015] 以上所述的直接快速热裂解制备生物油的方法是将水提滤渣气干, 用流化床在氮气保护, 快速升温, 控制热解温度 500 ~ 600 °C, 然后将热解产生的气体快速冷凝冷却, 得到粗生物油, 精制后获得生物油产品。

[0016] 以上所述的水热溶剂热技术制备生物油和生物炭的方法是将水提滤渣加入 5 ~ 10 倍质量的添加有碳酸钠或碳酸钾的水溶液于反应器中, 以 3 ~ 5 °C/min 的升温速度加热反应物至 200 ~ 300 °C, 保持 15 ~ 60 min 后降温泄压, 真空抽滤, 滤液调节 pH 值至 1 ~ 2, 用乙醚萃取获得乙醚相, 剩余为水相, 乙醚相真空蒸发除去乙醚即获得到部分生物油产品。滤渣用少许蒸馏水洗涤, 再用丙酮或乙醚抽提滤渣 12 ~ 24 h, 抽提液真空蒸发除去溶剂即得到部分生物油产品, 抽提后的滤渣在 105 °C 干燥得到生物炭。

[0017] 本发明的有益效果:

[0018] 本发明一种油茶果壳资源化利用的方法, 将油茶果壳运用萃取 - 热解联合提取分离和热化学技术, 先将油茶果壳用溶剂萃取活性成分多酚和多糖, 然后再将残渣添加助剂热解制备活性炭或热解制备生物油产品或水热处理制备生物油和生物炭, 多学科交叉综合利用油茶果壳中非细胞壁少量活性成分和细胞壁大量组分, 使油茶果壳资源得以高效利用, 实现油茶果壳资源化利用, 具有较好的经济效益和社会效益。

## 附图说明

[0019] 图 1: 油茶果壳资源化利用工艺流程示意图。

## 具体实施方式

[0020] 通过下面给出的具体实施例, 可以进一步清楚地了解本发明, 但它们不是对本发明的限定。

[0021] 实施例 1:

[0022] 油茶果壳粉碎至过 60 目筛后称取 10 g, 加入 50 % 乙醇 20 ml 混合均匀后静置 1 h, 在微波炉中控制功率 1000 W 处理 30 s, 再每次加入 95 % 乙醇 100 ml (液固比为 10 ml/g) 在 60 °C 下回流提取多酚 30 min, 提取 4 次, 多酚提取率 89.7 %; 然后再用水提取多糖, 提取条件为液固比为 10 ml/g, 每次回流提取时间 30 min, 提取温度 95 °C, 提取 4 次, 水溶性多糖提取率为 94.6 %。提取残渣气干后 20 g (干基), 用无水  $ZnCl_2$  与无水油茶果壳质

量比为 3:1,  $\text{ZnCl}_2$  溶液质量浓度 50 %,  $\text{ZnCl}_2$  溶液 pH 值为 2, 浸渍时间为 20 h, 微波功率为 1000 W 辐照时间为 25 min 条件下, 制备活性炭得率为 35 %, 制得的活性炭的亚甲基蓝脱色力为 202.1 mg/g, 碘吸附值为 1012.9 mg/g, 苯酚吸附值为 168.8 mg/g, 对水中  $\text{Cr}^{6+}$  吸附量为 9.5 mg/g。

[0023] 实施例 2:

[0024] 油茶果壳粉碎至过 40 目筛后称取 10 g, 每次加入 95 乙醇 100 ml (液固比为 10 ml/g), 在 60℃ 下回流提取多酚 30 min, 提取 4 次, 多酚提取率 78.4 %; 提取多酚后的油茶果壳用微波功率 900 W 处理 2 min, 再用水提取多糖, 提取液固比为 10 ml/g, 每次回流提取时间 30 min, 提取温度 95℃, 提取 4 次, 水溶性多糖提取率为 97.8%。提取残渣 20 g (干基) 在无水磷酸与无水油茶果壳质量比为 2:1, 磷酸浓度 60 %, 浸渍时间 20 h, 微波功率 1000W 辐照时间为 27 min 条件下, 制备活性炭得率为 38.4%, 制得的活性炭的亚甲基蓝脱色力为 193.8 mg/g, 碘吸附值为 1011.7 mg/g, 苯酚吸附值为 97.6 mg/g, 对水中  $\text{Cr}^{6+}$  吸附量为 8.1 mg/g。

[0025] 实施例 3:

[0026] 油茶果壳粉碎至过 40 目筛后称取 10 g, 每次加入 95 乙醇 100 ml (液固比为 10 ml/g), 在 60℃ 下回流提取多酚 30 min, 提取 4 次, 多酚提取率 78.4 %; 提取多酚后的油茶果壳用微波功率 900 W 处理 2 min, 再用水提取多糖, 提取液固比为 10 ml/g, 每次回流提取时间 30 min, 提取温度 95℃, 提取 4 次, 水溶性多糖提取率为 97.8%。将提取残渣气干炭化, 炭化物 20 g 与 40 g 氢氧化钠(氢氧化钠与炭质量比为 2:1) 混合, 研磨均匀后置于马弗炉中, 在 700 °C 下活化 30 min 后冷却水洗至中性后干燥即得活性炭产品, 得率 23.5%, 制得的活性炭的碘吸附值为 1032.5 mg/g, 苯酚吸附值为 175.6 mg/g。

[0027] 实施例 4:

[0028] 油茶果壳粉碎至过 60 目筛后称取 10 g, 加入 50 % 乙醇 20 ml 混合均匀后静置 1 h, 在微波炉中控制功率 1000 W 处理 30 s, 再每次加入 95 % 乙醇 100 ml (液固比为 10 ml/g) 在 60 °C 下回流提取多酚 30 min, 提取 4 次, 多酚提取率 89.7 %; 然后再用水提取多糖, 提取条件为液固比为 10 ml/g, 每次回流提取时间 30 min, 提取温度 95 °C, 提取 4 次, 水溶性多糖提取率为 94.6 %。将提取残渣气干炭化, 炭化物 20 g 与 80 g 氢氧化钾(氢氧化钾与炭的质量比为 4:1) 混合, 并研磨均匀后置于马弗炉中, 在 900 °C 下活化 30 min 后冷却水洗至中性后干燥即得活性炭产品, 得率 29.7%, 制得的活性炭的亚甲基蓝脱色力为 298.5 mg/g, 碘吸附值为 1738.5 mg/g。

[0029] 实施例 5:

[0030] 油茶果壳粉碎至过 40 目筛后称取 10 g, 每次加入 95 % 乙醇 100 ml (液固比为 10 ml/g) 在 60℃ 下回流提取多酚 30 min, 提取 4 次, 多酚提取率 78.4 %, 提取多酚后的油茶果壳用微波功率 800W 处理 1min, 再用水提取多糖, 提取条件为液固比为 10 ml/g, 每次回流提取时间 30 min, 提取温度 95 °C, 提取 5 次, 水溶性多糖提取率为 98.3 %。干燥的提取残渣 10 g (干基) 在先预热流化床 450 °C, 在流量 3.5L/min 氮气保护下, 在 550 °C 快速热裂解, 热解产物经过滤器过滤除炭粉, 在冷凝器内快速冷却获得粗生物油 4.7 g, 得率为 47 %。

[0031] 实施例 6:

[0032] 油茶果壳粉碎至过 60 目筛后称取 10 g, 加入 50 % 乙醇 20ml 混合均匀后静置 1 h, 在功率为 1000W 微波炉中处理 30 s, 再每次加入 95 % 乙醇 100 ml (液固比为 10 ml/g) 在 60 °C 下回流提取多酚 30 min, 提取 4 次, 多酚提取率 89.7 %; 后再用水提取多糖, 提取条件为液固比为 10 ml/g, 每次回流提取时间 30 min, 提取温度 95 °C, 提取 4 次, 水溶性多糖提取率为 94.6 %。提取残渣 10 g (干基), 1 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 60 ml 加入反应器中, 以 3 °C / min 的升温速度加热反应物至 280 °C, 保持 30 min 后降温泄压, 将反应物真空抽滤, 将滤液调节 pH 值(用浓盐酸)至 1~2 后, 用等体积的乙醚分 3 次萃取酸化滤液获得乙醚相, 剩余为水相, 乙醚相旋转真空蒸发除去乙醚, 获得产品生物油约 0.42 g, 得率为 4.2 %; 滤渣用蒸馏水 100 ml 洗涤后在索氏抽提器中用丙酮抽提 18 h, 抽提液旋转真空蒸发除去丙酮即获得产品生物油约 0.54 g, 得率为 5.4 %。滤渣在 105 °C 干燥得到生物炭 4.2 g, 得率为 42 %。总生物油的得率为 9.6 %。

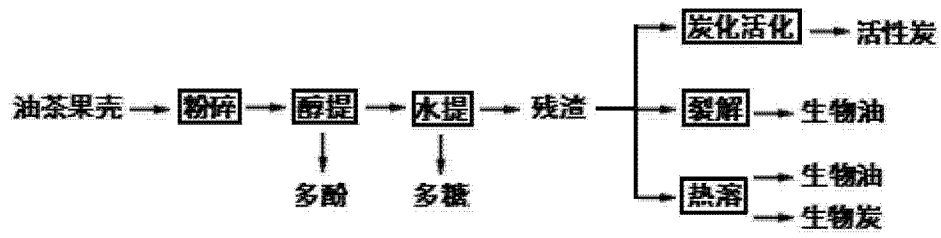


图 1