



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104357213 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201410589116. 3

(22) 申请日 2014. 10. 29

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 马晓茜 彭晓为 许志斌 林有胜

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍

(51) Int. Cl.

C11B 1/10(2006. 01)

C11C 3/10(2006. 01)

C11C 1/10(2006. 01)

C10L 1/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物
柴油制取方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法。该方法以含油微藻为原料。催化剂为石灰粉末，将微藻加入有机溶液，超声波辅助破解，离心得到含油脂有机溶液。再将石灰加入含油脂有机溶液，超声波辅助乳化，使得发生酯交换反应。通过离心作用，将石灰回收重复使用。含生物柴油有机溶液通过蒸馏得到生物柴油，有机溶液回收再用。本发明方法，一方面贝壳煅烧石灰作为催化剂实现了废弃物资源化利用，同时石灰可回收重复使用，原料为湿微藻，省去干燥所需能耗。另一方面，超声波不仅在油脂提取阶段起到了破坏细胞，提高油脂提取率，同时在酯交换反应阶段起到乳化作用，减少了有机溶液和催化剂的添加量。

1. 一种超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1)将废弃贝壳研磨成粉末状,然后在800℃~1000℃空气气氛中煅烧3~4小时,制得石灰粉末;

(2)将微藻与有机溶液按质量体积比1:3~1:6 g:mL混合,设定温度为60℃~100℃,在超声频率为20kHz~30kHz,声能密度为0.3W/mL~0.5W/mL下密闭超声破解0.5h~1.5h,得到固液混合相a;所述微藻的含水率为70%~80%;

(3)将固液混合相a离心分离,除去藻渣,静置得到液相上层含油脂有机溶液;

(4)将步骤(1)所得的石灰粉末加入含油脂有机溶液中,设定温度为60℃~100℃,并在超声频率为20kHz~30kHz,声能密度为0.3W/mL~0.5W/mL下超声辐射1h~2h,得到固液混合相b;

(5)将固液混合相b离心分离,石灰回收再用,液相通过减压蒸馏去除有机溶液,得到生物柴油粗产品。

2. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,步骤(2)中有机溶液为氯仿和甲醇混合液,其中氯仿和甲醇体积比为1:1;所述微藻为栅藻。

3. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,步骤(2)中,微藻与有机溶液的料液比为1:3~1:6 g:mL。

4. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,步骤(2)中,微藻与有机溶液的料液比为1:4~1:5 g:mL。

5. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,步骤(4)中,所述石灰粉末的加入质量为微藻质量的5%~9%。

6. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,步骤(4)中,所述石灰粉末的加入质量为微藻质量的5%~6%。

7. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,步骤(5)中所述石灰回收再用中,重复使用次数不超过7次。

8. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,步骤(5)所述有机溶液回收利用。

9. 根据权利要求1所述的超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法,其特征在于,所述方法中步骤(4)中的石灰粉末还能于步骤(2)中与微藻同时加入。

一种超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物化工技术领域，尤其涉及一种超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法。

背景技术

[0002] 随着社会快速发展，人类对石油的依赖越来越强烈，石油供应与消费的平衡关系制约着各国乃至全世界的经济发展。目前，全球石油资源逐渐减少，面临枯竭的危机。因而，大力发展可再生的清洁燃料具有重要的战略意义，也是一个必然的趋势。生物柴油是未来值得大规模推广的可再生能源产品，也是我国能源战略的重要发展领域。目前，用于生产生物柴油的主要原料有棕榈、大豆、油菜籽等油料植物和粮食作物，同时食用废油（地沟油）也是重要原料之一。然而，陆生的油料植物和粮食作物生长周期长、栽种成本高，使得生物柴油价格高于或接近传统柴油，同时也存在“与粮争地”、“与人争粮”的问题。对于地沟油，我国目前仍缺少相关政策和技术手段，地沟油的收集也是一个难题。微藻具有光合作用效率高、生长周期短、生物产量高等特点。同时中国拥有广阔的海岸线，为微藻的生长提供了广阔的生长基地。从长远发展来看，微藻是我国生物柴油的理想原料。

[0003] 微藻制取生物柴油的关键步骤是酯交换反应，而酯交换反应需要催化剂进行催化反应。常用的酯交换反应催化剂主要是碱（NaOH、KOH 等）和酸（硫酸、磷酸等）。此类酸碱催化剂容易腐蚀设备，无法回收再使用，同时产生大量废水，增加了生物柴油的生产成本。石灰（CaO）是自然界广泛存在，成本低且催化性能良好的温和催化剂。自然界中有丰富的生物钙基原料，比如鸡蛋壳、贝壳、蟹壳、蜗牛壳、鱼骨等等。我国拥有丰富的海洋资源，贝类养殖是我国海水养殖业的主要部分，每年高达 1100 万吨左右。然而，我国目前对于贝类的利用仅仅局限于可食用部分，对于占贝类质量 60% 以上的贝壳部分却很少加工利用，产生的大量废弃贝壳逐年堆积所造成的环境污染越来越严重，已成为环境一大公害。若能结合沿海地域优势，将废弃贝壳煅烧加工成石灰作为微藻生物柴油催化剂，不仅变废为宝，而且石灰催化剂能够重复使用，相比常规酸碱催化，既降低了生产成本又保护了环境。

[0004] 超声波具有独特的生物效应，按其作用机理可分为：机械效应、热效应、弥散效应、空化效应及触变效应等。超声机械振动引起组织细胞质快速震荡、旋转、摩擦，改变细胞膜渗透性，促使细胞液流出。超声波产生的空化效应在空化泡破裂时产生高速微声流，对周围物质产生剪切作用，破坏大分子以至于细胞，迫使细胞液进一步析出。另外，超声波产生的乳化、弥散、扩散等效应能使微藻油脂与有机溶液和催化剂充分接触，减少了催化剂以及有机溶液需求量，加速化学反应速率。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种绿色、高效的微藻生物柴油制取新方法，即提供一种超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法。

[0006] 为了避免现有技术中强酸碱催化剂带来的腐蚀以及环保问题，本发明提供了一种

超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法。一方面利用废弃贝壳煅烧成石灰作为酯交换反应催化剂，合理变废为宝，同时石灰可回收重复利用，减少排污，微藻为湿微藻，省去干燥过程，减少能耗，降低生产成本；另一方面，利用超声波对微藻细胞壁的破坏作用，提高微藻油脂提取率，同时在酯交换反应阶段起到乳化作用，减少了有机溶液和催化剂的添加量。

[0007] 本发明一种超声波辅助贝壳煅烧石灰的湿微藻生物柴油制取方法，包括如下步骤：

(1) 将废弃贝壳研磨成粉末状，然后在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中煅烧 $3\sim 4$ 小时，制得石灰粉末；

(2) 将微藻与有机溶液按质量体积比 $1:3\sim 1:6 \text{ g:mL}$ 混合，设定温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，在超声频率为 $20\text{kHz} \sim 30\text{kHz}$ ，声能密度为 $0.3\text{W/mL} \sim 0.5\text{W/mL}$ 下密闭超声破解 $0.5\text{h} \sim 1.5\text{h}$ ，得到固液混合相 a；所述微藻的含水率为 $70\% \sim 80\%$ ；

(3) 将固液混合相 a 离心分离，除去藻渣，静置得到液相上层含油脂有机溶液；

(4) 将步骤(1)所得的石灰粉末加入含油脂有机溶液中，设定温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，并在超声频率为 $20\text{kHz} \sim 30\text{kHz}$ ，声能密度为 $0.3\text{W/mL} \sim 0.5\text{W/mL}$ 下超声辐射 $1\text{h} \sim 2\text{h}$ ，得到固液混合相 b；

(5) 将固液混合相 b 离心分离，石灰回收再用，液相通过减压蒸馏去除有机溶液，得到生物柴油粗产品。

[0008] 上述方法中，步骤(2)中有机溶液为氯仿和甲醇混合液，其中氯仿和甲醇体积比为 $1:1$ ；所述微藻优选栅藻。

[0009] 上述方法中，步骤(2)中，微藻与有机溶液的料液比为 $1:3\sim 1:6 \text{ g:mL}$ ，优选 $1:4\sim 1:5 \text{ g:mL}$ 。

[0010] 上述方法中，步骤(4)中，所述石灰粉末的加入质量为微藻质量的 $5\% \sim 9\%$ ，优选 $5\% \sim 6\%$ 。

[0011] 上述方法中，步骤(5)中所述石灰回收再用中，重复使用次数不超过 7 次。

[0012] 上述方法中，步骤(5)所述有机溶液回收利用。

[0013] 上述方法中，步骤(4)中的石灰粉末还能于步骤(2)中与微藻同时加入。

[0014] 本发明的优点是，催化剂来自废弃贝壳煅烧石灰，变废为宝且可重复使用。原料为湿微藻，省去干燥所需能耗。利用超声波对微藻细胞壁的破坏作用，提高微藻油脂提取率，同时在酯交换反应阶段起到乳化作用，加快反应速率，减少了有机溶液和催化剂的添加量。本发明方法不仅工艺过程简单、清洁环保，而且能耗较低，有效降低生产成本。

附图说明

[0015] 图 1 是本发明方法工艺流程图。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例对本发明作进一步地具体详细描述，但本发明的实施方式不限于此，对于未特别注明的工艺参数，可参照常规技术进行。

[0017] 以下实施例的工艺流程如图 1 所示。

[0018] 实施例 1

将 5g 废弃贻贝壳研磨成粉末，在 900℃ 空气气氛中煅烧 4h 制得石灰粉末。将 10g 湿栅藻（含水率为 80%）加入到 40ml 氯仿 / 甲醇有机溶液（体积比 1:1）中，升温至 60℃，在超声频率为 20kHz，声能密度为 0.4 W/ml 下作用 1h 后，离心分离藻渣，液相静置分层，取液相上层得到含油脂有机溶液。将 0.5g 石灰加入含油脂有机溶液中，设定反应温度为 60℃，在超声频率为 20kHz，声能密度为 0.4 W/ml 下作用 1h 后，离心分离石灰，并回收再用。液相通过蒸馏除去有机溶液，得到粗制生物柴油产品 0.51g。

[0019] 实施例 2

将 5g 废弃贻贝壳研磨成粉末，在 900℃ 空气气氛中煅烧 4h 制得石灰粉末。将 10g 湿栅藻（含水率为 80%）加入到 50ml 氯仿 / 甲醇有机溶液（体积比 1:1）中，升温至 80℃，在超声频率为 20kHz，声能密度为 0.4 W/ml 下作用 0.7h 后，离心分离藻渣，液相静置分层，取液相上层得到含油脂有机溶液。将 0.6g 石灰加入含油脂有机溶液中，设定反应温度为 80℃，在超声频率为 20kHz，声能密度为 0.4 W/ml 下作用 1h 后，离心分离石灰，并回收再用。液相通过蒸馏除去有机溶液，得到粗制生物柴油产品 0.63g。

[0020] 实施例 3

将 5g 废弃贻贝壳研磨成粉末，在 900℃ 空气气氛中煅烧 4h 制得石灰粉末。将 10g 湿栅藻（含水率为 80%）和 0.6g 石灰加入到 50ml 氯仿 / 甲醇有机溶液（体积比 1:1）中，升温至 70℃，在超声频率为 20kHz，声能密度为 0.4 W/ml 下作用 1.5h 后，离心分离藻渣和石灰，石灰不回收。液相静置分层，取液相上层得到含生物柴油有机溶液，通过蒸馏除去有机溶液，得到粗制生物柴油产品 0.72g。

[0021] 以上所述为本发明的较佳实施例而已，但本发明不应该局限于该实施案例所公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的原理下完成的等效或修改，都落入本发明保护的范围。

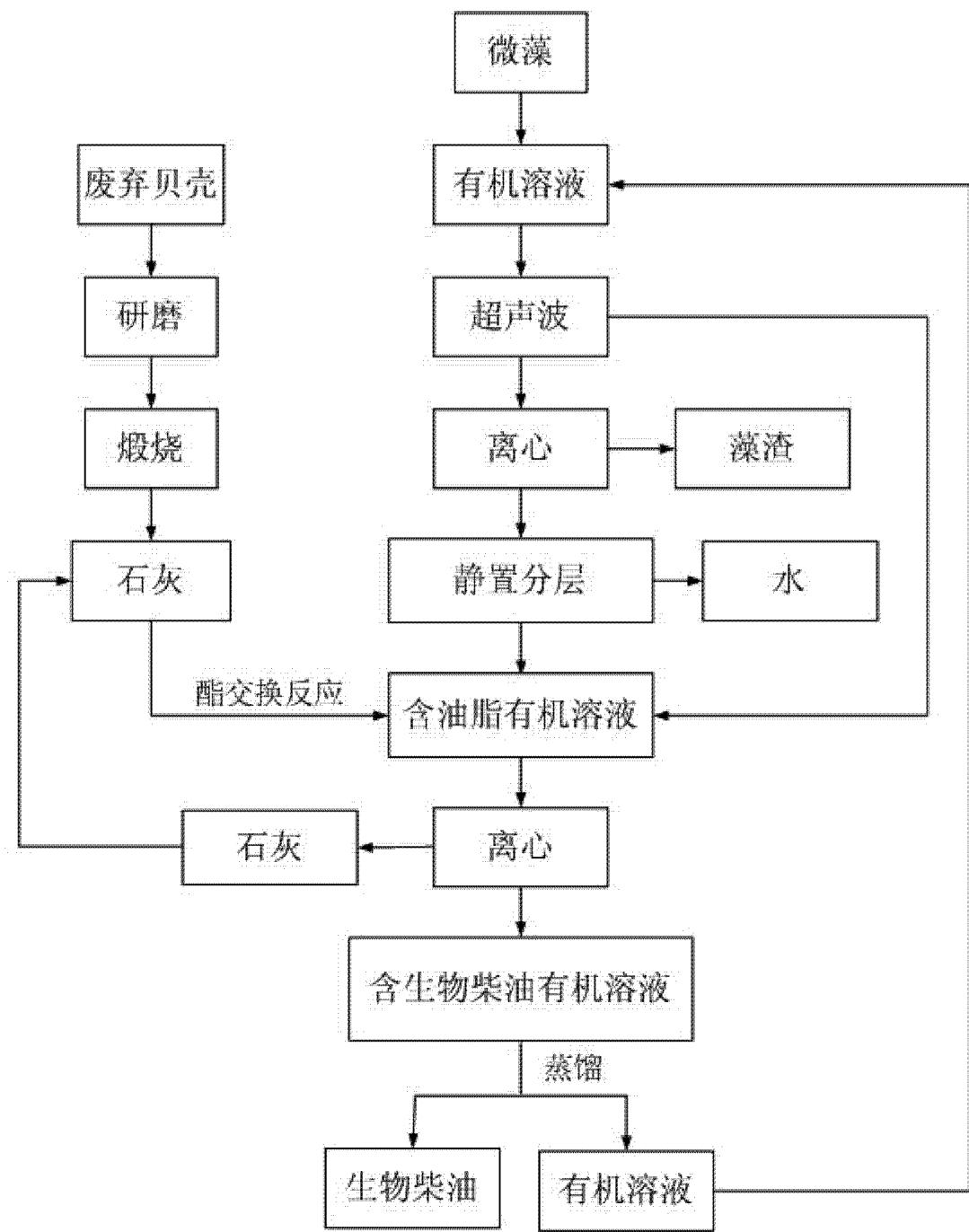


图 1