# 超声波辅助离子液体组合物直接制备微藻生物柴油

苗长林，李惠文，吕鹏梅※，王忠铭，庄新姝，袁振宏
（中国科学院广州能源研究所，中国科学院可再生能源重点实验室，广州 510640）

**摘 要**：微藻生物柴油能够解决目前植物原料生物柴油面临的耕地不足、气候变化影响产量并引起农作物价格上涨等突出问题，但传统微藻生物柴油生产过程能源与化学品消耗大，将微藻油脂的提取-酯交换耦合成一个单元，具有较大应用潜力。该研究采用小球藻、甲醇为原料，离子液体组合物作为提取剂、催化剂，超声波辅助催化微藻直接提取-酯交换制备生物柴油。考察超声波频率、超声波功率、离子液体类型、离子液体用量、反应温度、反应时间、醇油摩尔比等因素对酯交换率的影响，并与传统水浴加热机械搅拌法比较，结果表明，超声波和离子液体对生物柴油的制备有协同促进作用，离子液体具有催化、提取与增溶的作用，能较好地消除醇油界面接触，超声波的引入强化了传质传热过程，与传统加热方式水浴加热机械搅拌法相比，可以缩短酯交换反应的时间，降低反应温度，减少离子液体、甲醇的用量。离子液体[BMIM][HCOO]为提取剂，微藻油脂提取率最高；酸性离子液体催化效果明显高于碱性离子液体，离子液体[$SO_3H$-BMIM][$HSO_4$]为催化剂，微藻油脂转化率最高。当超声波功率 240 W，频率 28 kHz，甲醇用量和藻粉质量比为 6∶1，离子液体组合物和藻粉质量比为 4∶1，离子液体[BMIM][HCOO]与[$SO_3H$-BMIM][$HSO_4$]体积比为 12∶1，反应温度为 50 ℃，超声反应时间 50 min 条件下，生物柴油的转化率可达 69.6%。该方法将离子液体溶解提取性能、催化性能及超声波的空化效应相结合，将油脂的提取与油脂的转酯化合二为一，不需先从微藻粉中提取油脂，缩短了工艺，能够实现含油微藻到生物柴油的一步转化。

**关键词**：超声波；生物柴油；催化；离子液体；微藻；耦合
doi：10.11975/j.issn.1002-6819.2017.17.033
**中图分类号**：TE667 **文献标志码**：A **文章编号**：1002-6819(2017)-17-0248-07

**苗长林，李惠文，吕鹏梅，王忠铭，庄新姝，袁振宏．超声波辅助离子液体组合物直接制备微藻生物柴油[J]．农业工程学报，2017，33(17)：248－254.** doi：10.11975/j.issn.1002-6819.2017.17.033 http://www.tcsae.org
Miao Changlin, Li Huiwen, Lü Pengmei, Wang Zhongming, Zhuang Xinshu, Yuan Zhenhong. Preparation of biodiesel from microalgae by direct transesterification under ultrasonic-assisted ionic liquid composite conditions[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(17): 248－254. (in Chinese with English abstract) doi：10.11975/j.issn.1002-6819.2017.17.033 http://www.tcsae.org

## 0 引 言

微藻生物柴油传统生产过程主要分为 2 个步骤：首先采用有机溶剂从微藻原料中提取油脂；再通过强酸或强碱进行酯交换反应[1-2]。然而由于大部分含油微藻细胞壁较厚，常规有机溶剂提取时，细胞内油脂难以渗出细胞壁，耗时长，且需要耗用大量有机提取剂，加大了分离难度[3-5]；其次，传统工艺采用酸碱催化剂制备生物柴油存在产物难回收，环境污染大等缺点[6-7]。而离子液体作为一种无污染绿色、催化性能良好的催化剂正受到广泛关注[8-10]。此外，离子液体对纤维素(细胞壁主要成分)具有较好溶解性，进而能够使胞内油脂渗出，是良好的提取剂[11-12]。因此，如若采用离子液体为微藻油脂提取剂和催化剂[13-14]，能够将油脂提取与酯交换反应 2 部分耦合成一个单元，避免了油脂的提取过程，对微藻生物柴油制备，具有一定意义[15-17]。

本研究将产油微藻油脂提取和生物柴油制备 2 个步骤合二为一[18-19]，并且在反应体系中引入超声波作为反应的辅助手段，利用它的空化效应，增加反应界面，强化传质过程，促进油脂的提取和转化，并考察离子液体种类、甲醇与小球藻粉质量比、反应时间，温度，超声波作用等对生物柴油转化率的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

小球藻藻粉，由中国科学院广州能源研究所佛山三水能源微藻培养示范基地提供。

离子液体[BMIM][Cl]、[BMIM][$BF_4$]、[BMIM][$PF_6$]、[BMIM][OAc]、[BMIM][HCOO]、[BMIM][DCA]、[$SO_3H$-BMIM][$HSO_4$]、[BMIM][$HSO_4$]、[BMIM][$NO_3$]、$H_2SO_4$、［BMIM］OH、[BMIM]IM，均为化学纯，上海成捷化学有限公司；其他试剂均为市售分析纯。

NewClassic 电子天平（上海梅特勒-托利多仪器有限公司）；DG 超声波发生器（多种频率，无锡华能超声电

收稿日期：2017-04-07 修订日期：2017-08-29
基金项目：国家自然科学基金项目（21506217，21576260）；中科院可再生能源重点实验室基金（Y707j91001）
作者简介：苗长林，黑龙江齐齐哈尔人，助理研究员，主要从事生物质生化转化研究。广州 中国科学院广州能源研究所，510640。
Email：miaocl@ ms.giec.ac.cn
※通信作者：吕鹏梅，研究员，博士生导师，主要从事生物质高品位能源化利用及发展战略方面的研究。广州 中国科学院广州能源研究所，510640。
Email：lvpm@ms.giec.ac.cn

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

子有限公司）；RE-52 型旋转蒸发仪（上海亚荣生化仪器厂）；GC－2010 气相色谱仪（日本岛津公司，配备岛津 GCsolution 色谱工作站，火焰离子检测器 FID（flame ionization detector）和毛细管柱（RTX-WAX 30 m×0.25 mm，0.25 μm，最高使用温度为 330℃）。

### 1.2　试验方法

#### 1.2.1　微藻油脂的提取

将干燥微藻粉除杂，取 1 g 干藻粉，加入 5 g 离子液体提取剂，6 g 甲醇，在超声波功率 240 W，频率 28 kHz，反应温度 65 ℃条件下，提取 2 h，反应完全后的物料，冷却至室温，添加石油醚和水，静止分层，使有机相和水相分离；取上层石油醚相进行减压蒸馏得粗油脂。

$$y=\frac{m_{油}}{m_{粉}\cdot\omega}\times100\% \qquad (1)$$

式中 $y$ 为微藻油脂提取率，%；$m_{油}$ 为提取得到的油脂质量，g；$m_{粉}$ 为小球藻藻粉的质量，g；$\omega$ 为小球藻含油率，%。

微藻含油率的测定采用 Bligh-Dyer 的快速油脂提取方法[20]，经测定本试验所用微藻的含油率为 11.07%。

#### 1.2.2　微藻生物柴油一步法制备

将一定量的微藻粉放入容量为 150 mL 的外接回流设备三口瓶中，按与微藻粉一定质量比，添加离子液体组合物，将装置置于超声波发生器中，开启超声与加热反应，反应完全后的物料，冷却至室温，经过滤后，滤液静止分层；上层溶液进行减压蒸馏得粗生物柴油。下层为离子液体、甘油和过量甲醇的混合物，离子液体相再生后可循环使用；上层为生物柴油相，用气相色谱测定其中脂肪酸甲酯的含量。

以小球藻总含油量为基准，计算微藻粗生物柴油的收率为

$$X=\frac{m_{粗}}{m_{粉}\cdot\omega}\times100\% \qquad (2)$$

式中 $X$ 为粗生物柴油收率，%；$m_{粗}$ 为反应得到的粗生物柴油质量，g；$m_{粉}$ 为小球藻藻粉的质量，g；$\omega$ 为小球藻含油率，%。

### 1.3　产物的分析

收集上清液装入试管中静置分层，用移液枪小心吸取上层酯类产物，利用旋转蒸发仪干燥去除残余甲醇，产物用气相色谱仪进行定性定量分析，检测条件为：FFAP 毛细柱长 30 m，He 载气，流速 1.0 mL/min；$H_2$ 流速 40 mL/min；空气流速 30 mL/min；进样口温度 280℃；检测器温度 300℃；程序升温，起始温度 170 ℃，保持 1 min，以 12 ℃/min 升温至 250℃，停留 2 min；分流进样，分流比 1∶20，进样量 1 μL[21]。

以小球藻总含油量为基准，计算微藻生物柴油的转化率为

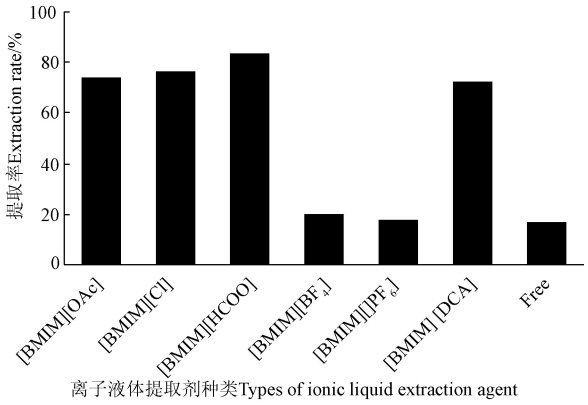
$$z=C\cdot X=C\cdot\frac{m_{粗}}{m_{粉}\cdot\omega}\times100\% \qquad (3)$$

式中 $z$ 为生物柴油转化率，%；$C$ 为生物柴油中甲酯含量，%。

## 2　结果与分析

### 2.1　离子液体提取剂选择

首先分别考察由 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子（$[BMIM]^+$）和 $Cl^-$，$BF_4^-$，$PF_6^-$，$OAc^-$，$HCOO^-$，$DCA^-$ 阴离子构成的离子液体[BMIM][Cl]、[BMIM][$BF_4$]、[BMIM][$PF_6$]、[BMIM][OAc]、[BMIM][HCOO]、[BMIM][DCA]为提取剂，对微藻油脂提取的影响。结果如图 1 所示。




注：Free 代表空白对照，不加离子液体，下同。
Note: Free represents blank control, without ionic liquids, the same below.

图 1　不同离子液体提取效果
Fig.1　Extraction effects of different ionic liquid

从图 1 中可以看出，在没有添加任何离子液体的情况下，微藻油脂的提取率为 16.66%，在加入离子液体后，可以看到在阳离子相同的情况下，不同阴离子的离子液体提取效果相差比较大。[BMIM][HCOO]提取率最高，为 89.66%；[BMIM][$PF_6$]提取率最低，为 17.52%。阴离子对油脂提取率影响大小是 $HCOO^-$>$Cl^-$>$OAc^-$>$DCA^-$>$BF_4^-$>$PF_6^-$，阴离子为 $Cl^-$、$OAc^-$、$HCOO^-$的离子液体的油脂提取率明显高于 $BF_4^-$、$PF_6^-$，其原因可能是较难溶解在传统有机溶剂中的微藻细胞，能够溶解到阴离子为 $Cl^-$、$OAc^-$、$HCOO^-$的离子液体中，这主要是因为离子液体的溶解能力与阴离子的吸电子能力有较大关系，$Cl^-$、$OAc^-$、$HCOO^-$阴离子的电负性强，能够与微藻细胞壁碳水化合物分子上的羟基形成氢键，从而破坏微藻细胞壁碳水化合物分子间或分子内的氢键作用，并最终使其溶解，促进油脂的提取释放[22]。另外，油脂的提取率和离子液体的黏度有关，较低黏度的离子液体使得在溶解过程中阴离子呈现出更强的氢键接受能力，更有利于其与微藻细胞壁碳水化合物分子中的活性羟基形成氢键进而达到溶解细胞壁的目的。而离子液体中含有阴离子 $BF_4^-$或 $PF_6^-$时，则不能溶解微藻细胞壁碳水化合物分子，可能是这 2 种阴离子与微藻细胞壁碳水化合物分子羟基质子形成氢键的能力低，或者说这 2 种阴离子打开微藻细胞壁碳水化合物分子内部氢键，促进纤维素溶解的能力低[23]。故[BMIM][HCOO]被用于后面的优化酯化合成反应。

### 2.2　离子液体催化剂选择

考察了 [$SO_3H$-BMIM][$HSO_4$]，[BMIM][$HSO_4$]，

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[BMIM][$NO_3$]，$H_2SO4$，［BMIM］OH，[BMIM]IM 对生物柴油转化影响。反应条件为：上述方法提取的微藻油脂 1 g，甲醇用量和油脂质量比为 6∶1，离子液体用量为油脂质量的 12%，超声波功率 240 W，频率 28 kHz，反应温度为 50℃，反应时间为 2 h。反应完成后，将反应液冷却至室温，加入一定量的正己烷分层，收集上层正己烧相，进气相检测。结果如图 2 所示。

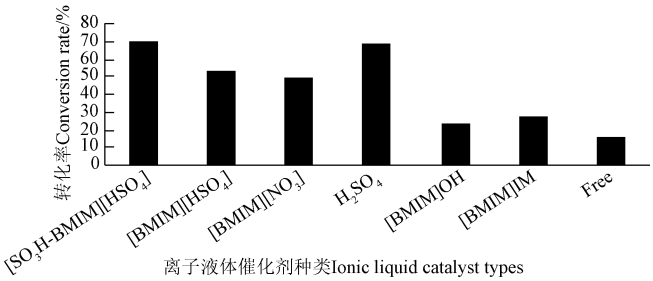



图 2 不同离子液体催化反应效果

Fig.2 Catalytic reaction effects of different ionic liquid

从图 2 中我们可以看出，酸性离子液体催化效果明显高于碱性离子液体，这是因为小球藻细胞中含较多的棕榈酸、亚油酸和 $\alpha$-亚麻酸，酸度较高，游离的脂肪酸较多，如果采用碱做催化剂的话会发生严重的皂化反应，必然会使生物柴油的产率下降。酸性离子液体[$SO_3$H-BMIM][$HSO_4$]的催化效果明显优于离子液体[BMIM][$HSO_4$]、[BMIM][$NO_3$]的催化效果，具有和与浓硫酸相比拟的催化活性，这是因为，对于酯交换反应而言，离子液体酸性越强，提供氢质子能力越强，越有利于其催化酯交换反应，生物柴油收率越大[24-25]；离子液体[$SO_3$H-BMIM][$HSO_4$]含有磺酸基和硫酸氢根 2 个强酸性官能团，从而体现较强的 B 酸性；[BMIM][$HSO_4$]阴离子硫酸氢根比硝酸根多一氢质子，故[BMIM][$HSO_4$]催化活性高于[BMIM][$NO_3$]。[$SO_3$H-BMIM][$HSO_4$]催化活性接近于浓硫酸，且反应结束后，能和酯化产物自动分相，分相不仅简化了分离过程，也有利于平衡向酯化反应方向进行，这是浓硫酸催化体系所不能比拟的，故选用[$SO_3$H-BMIM][$HSO_4$]进行下面反应条件的优化。

### 2.3 离子液体组合物催化酯化反应的影响因素

#### 2.3.1 离子液体体积比对酯化反应的影响

在复合离子液体组合物中，[BMIM][HCOO]离子液体用于微藻油脂的提取，[$SO_3$H-BMIM][$HSO_4$]离子液体用于油脂的转化，复合离子液体组合物体积比会影响生物柴油的转化率，图 3 为在甲醇与藻粉质量比为 6∶1，离子液体组合物与藻粉质量比为 4∶1，超声波功率 240 W，频率 28 kHz，反应温度为 50 ℃，反应时间为 1 h 的条件下，不同复合离子液体组合物体积比对转化反应的影响。

由图 3 可知，随着[BMIM][HCOO]与[$SO_3$H-BMIM][$HSO_4$]体积比的增大，转化率先增大后减少。但总体而言当两者的体积比较高时，生物柴油的转化率较大。这主要是因为在油脂提取过程中，需要大量的液固比，当溶剂量越大，提取率越高，故当[BMIM][HCOO]体积较小时，[BMIM][HCOO]与小球藻粉接触反应少，不利于微藻油脂的提取，进而不利于酯交换反应向正方向进行，所以生物柴油转化率比较低；当[BMIM][HCOO]体积不断增加时，提取率提高，有利于酯交换反应，因此生物柴油转化率也不断增加，但当[BMIM][HCOO]体积比增加到一定程度后，反而稀释了[$SO_3$H- BMIM][$HSO_4$]催化作用，低浓度的催化剂导致生物柴油转化率增加比较缓慢。综合考虑，选择[BMIM][HCOO]与[$SO_3$H-BMIM][$HSO_4$]体积比为 12∶1 为宜。

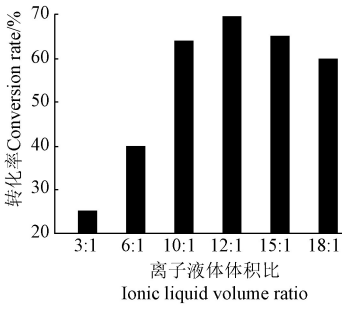



图 3 不同离子液体体积比的催化反应效果

Fig.3 Catalytic reaction effects of different ionic liquid volume ratio

#### 2.3.2 离子液体组合物用量对酯化反应的影响

在甲醇与藻粉质量比为 6∶1，超声波功率 240 W，频率 28 kHz，反应温度为 50 ℃，反应时间为 1 h 的条件下，考察了离子液体组合物用量对反应的影响。

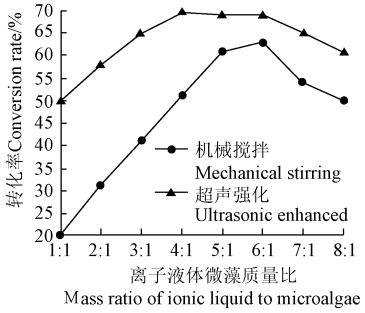



图 4 离子液体质量比对催化反应的影响

Fig.4 Catalytic reaction effects of ionic liquid mass ratio

结果如图 4 所示，随时离子液体组合物用量的增加，生物柴油转化率迅速增加，机械搅拌作用下和超声强化作用下分别在离子液体与藻粉质量比为 6∶1 和 4∶1 时，生物柴油转化率达到最高，再增加离子液体的用量，生物柴油转化率趋于平缓，催化效果不再明显提高。这可能是过多的离子液体稀释了反应物的浓度，降低了反应速率，也不利于反应平衡向正反应进行；另外，过多的离子液体使反应体系的黏度增大，也可能使反应速率降低。再有对比机械搅拌（200 r/min）作用下和超声强化作用下生物柴油转化率可知，超声强化酯交换反应可以降低催化剂的用量。这是因为，超声空化作用，强化了醇油两相的传质和乳化，提高了醇油两相的混合程度，使得较少的催化剂用量即可达到适宜的催化效果，因此，超声强化作用下，离子液体组合物与藻粉质量比为 4∶1 时为宜。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3.3　超声波频率对酯化反应的影响

在甲醇与藻粉质量比为 6∶1，离子液体组合物与藻粉质量比为 4∶1，超声波功率 240 W，反应温度为 50 ℃条件下，考察了超声频率对反应的影响。

从图 5 可见，在反应前 20 min，无论频率高低，转化率都不高，这主要是因为，微藻细胞壁还未大量破碎，溶液未进入细胞中，油脂释放量少，故转化率不高；另外，反应初期，超声频率较低时，固液两相仍处于分层状态，相界面处仅有微冲流现象，反应体系混合效果差，微藻油脂的提取和油脂的转化反应进行缓慢。在反应 20 min 后，随着超声频率的提高，反应体系乳化状态越明显，反应速率较快，反应时间明显缩短。但超声频率也不是越大越好，由图可以看出，在反应>20～50 min 之间，28 kHz 超声波频率下，转酯化反应速率明显高于 40 kHz，这是由于超声波频率过高，空化气泡的存在周期变短，空化核有可能来不及增长为空化泡，即使空化泡形成，声波的压缩相时间短，空化泡可能来不及发生崩溃。因此，频率过高将使空化效应减弱。所以在能够完全乳化醇油体系的前提下，低频超声效果较好。在反应 80 min 以后，不同频率的转酯化率和机械搅拌的转酯化率相差不大，反应体系的最终平衡也没有受到影响，酯交换反应的速率无明显差别，但机械搅拌条件下，需要更长的时间达到反应平衡，表明超声波辅助只能加速反应的速率，但不能提高最终的转酯化率，在低频率超声波下，更有利于在反应初期迅速地发生酯交换反应，故超声波频率采用 28 kHz 为宜[26]。

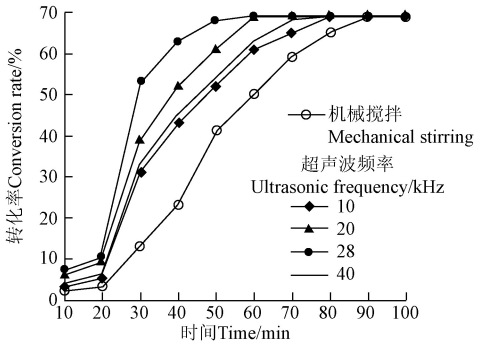



图 5　超声波频率对催化反应的影响

Fig.5　Catalytic reaction effects of ultrasonic frequency

2.3.4　超声波功率对酯化反应的影响

在甲醇与藻粉质量比为 6∶1，离子液体组合物与藻粉质量比为 4∶1，超声波频率 28 kHz，反应温度为 50 ℃条件下，考察了超声功率对反应的影响[27]。

从图 6 可见，超声波功率由 50 W 向 240 W 增加时，反应 20 min 后，转化率随功率的增加而增大，表明此超声波功率范围内，超声波能量的提高有助于提高分子之间相互作用和进一步强化反应体系中质量传递作用。当超声波功率由 240 W 向 300 W 增加时，酯交换反应转化率随功率的增加反而降低，这样可能是因为，功率越大导致反应体系中的甲醇大量气化，一方面减少了液相反应体系中甲醇的含量，另一方面减少了反应的有效接触面积，进而影响了反应的总速率。另外，与机械搅拌（200 r/min）反应相比，超声强化酯交换能够大大缩短反应时间，这可能是因为在反应体系中，超声波功率的改变会影响到超声波能量，能量剧烈的超声波会加速分子间的相互运动，加快反应体系的混合程度，尤其是反应初期，超声波的空化作用产生了更细小的液滴，增大了反应接触面积，超声空化产生的微射流、冲击流等对界面有冲击、剥离、侵蚀作用，进而使相界面得以更新，从而有效地强化了传质和乳化，使得反应速度明显加快。再有，不同超声功率对酯交换反应的影响表明，转化率随时间的增加逐渐相同，表明超声波辅助只能加速酯交换反应的速率，但是不能提高最终的转酯化率。综上所述，在 28 kHz 超声波频率下，超声波功率采用 240 W 为宜。

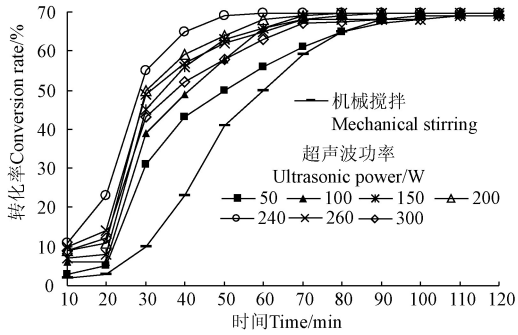



图 6　超声波功率比对催化反应的影响

Fig.6　Catalytic reaction effects of ultrasonic power

2.3.5　甲醇用量对酯化反应的影响

在离子液体组合物与藻粉质量比为 4∶1，超声波功率 240 W，超声波频率 28 kHz，反应温度为 50 ℃条件下，反应时间为 1 h 的条件下，考察了甲醇用量对酯化反应的影响。

理论上[28]，1 mol 油脂与 3 mol 甲醇反应生成 3 mol 脂肪酸甲酯及 1 mol 甘油，但该反应为可逆反应，因此更多的甲醇会促进反应向正方向进行从而促进生物柴油的生成。另外甲醇在催化剂表面的吸附，形成酯交换反应的活性物——氧基负离子 $CH_3O^-$，酯交换反应速率受到甲氧基负离子形成速率的影响，当醇油比增大甲醇在液相主体中的催化剂的作用下形成更多的甲氧基负离子，从而推动反应的正向进行。再有离子液体在甲醇中的溶解性较好，适量增大甲醇含量，能促进离子液体在反应体系中的分散。而且，过量甲醇能够使微藻细胞蛋白缓慢脱水、变性、沉淀，能够在细胞表面蛋白未完全变性前，逐渐不断地向细胞内部渗入，因而增强了微藻细胞渗透性，有利于油脂的渗出。从图 7 可见，甲醇和微藻粉质量比在 3∶1 至 6∶1 时，随着质量比的增加，微藻油脂转化率呈上升趋势。而质量比增加到 7∶1 时，由于甲醇的稀释作用，使反应物的浓度降低，从而减少微藻与离子液体之间的接触机率，进而离子液体的提取作用和催化效应下降，导致转化率降低，而且甲醇用量过多增加了产物分离的难度。在本实验中，考虑甲醇后续的回收负荷、能耗及经济成本的因素，选择以甲醇与藻粉质量比 6∶1 为宜。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

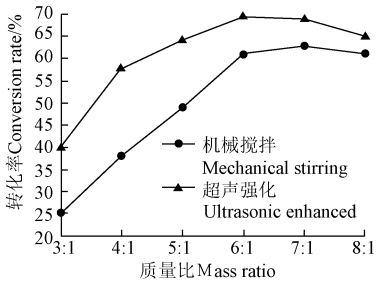



图 7 甲醇与藻粉质量比对催化反应的影响

Fig.7 Catalytic reaction effects of methanol and algal powder mass ratio

2.3.6 温度对酯化反应的影响

在甲醇与藻粉质量比为 6∶1，离子液体组合物与藻粉质量比为 4∶1，超声波功率 240 W，超声波频率 28 kHz，反应时间为 1 h 的条件下，考察反应温度对酯化反应的影响。

由图 8 可知，随着温度的升高，生物柴油的转化率也在不断的升高。当温度在 30～50 ℃之间时，生物柴油的转化率提高的很快，这是由于所参与反应分子基本达到了需要的活化能，酯交换反应顺利进行，因而生物柴油的转化率得到大幅的提高。而当温度超过 55 ℃时，小球藻生产生物柴油的转化率不升反降。这是因为当温度很高时，超声强化作用下，加速了甲醇的蒸发，降低了参与酯交换反应甲醇的量，使甲醇不能与微藻充分接触，反应速率变缓。机械搅拌作用下，转化率随着温度的升高而增加，反应温度为 65 ℃，转化率含到最高。相对于机械搅拌[29]，超声强化酯交换反应所需温度较低，这是因为超声空化作用强化了传质和乳化，故在较低温度下，能够获得较高的转化率，故本文选择 50 ℃为宜。

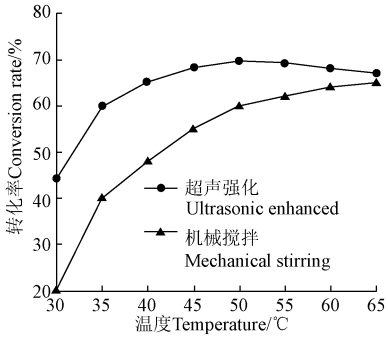



图 8 反应温度对催化反应的影响

Fig.8 Catalytic reaction effects of temperature

2.3.7 反应时间对酯化反应的影响

在甲醇与藻粉质量比为 6∶1，离子液体组合物与藻粉质量比为 4∶1，超声波功率 240 W，超声波频率 28 kHz，反应温度为 50 ℃的条件下，考察反应时间对酯化反应的影响。

从图 9 可见，前阶段，随着超声时间的不断增加，生物柴油的产率也在不断的增加。与机械搅拌相比，在超声波辅助条件下，反应达到基本平衡所需时间更短，在反应前 30 min，超声波辅助条件下酯交换反应速率远高于机械搅拌，这是因为当小球藻细胞未超声破壁时，单独依靠离子液体提取油脂，需要较长时间，甲醇很难与油酯进行反应，从而导致了生物柴油的转化率不高。而当超声和离子液体协同作用一段时间后，小球藻细胞破碎，细胞内的油脂能够进入到甲醇中，且甲醇也能进入到部分破碎的细胞内，从而极大地加速了酯交换反应过程。因此，生物柴油转化率得到很大提高。当超声时间在>50～60 min 之间时，生物柴油转化率增加比较缓慢。这是因为小球藻细胞经过一段时间超声破碎，大部分细胞已经破碎，而只有少部分细胞没有破碎。因此进一步增加超声时间对生物柴油的转化率没有前段时间增加的迅速。最后，当超声时间在>60～90 min 之间时，小球藻生产生物柴油的转化率基本没有提高。这是因为，小球藻细胞基本已经完全破碎，生物柴油转化率的基本达到平衡。到反应>100 min 时，转化率呈现下降趋势，这可能是因为提取时间过长，导致植物基质中的其他成分也溶出增加，引起溶液黏度增加，降低目标物的溶出，进而引起转化率降低。考虑到实际工艺需要，反应时间定为 50 min[30]。

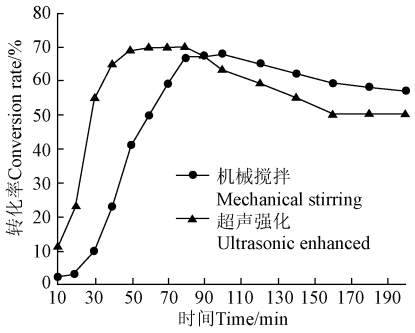



图 9 反应时间对催化反应的影响

Fig.9 Catalytic reaction effects of time

## 3 结 论

1）本研究直接以微藻粉为原料，利用离子液体的破壁效应和催化作用，结合超声波对微藻细胞增透破碎作用和超声振动乳化作用，能够同时实现微藻油脂的提取与微藻油脂的酯化或转酯化工艺制备生物柴油。

2）离子液体组合物具有良好协同作用，微藻细胞壁被溶解，油脂被释放的同时，立即进行下一步的酯化反应，能够促进反应正向平衡移动，有助于微藻的提取和转化。超声波对离子液体组合物催化酯交换反应有显著的影响，相对于机械搅拌，超声强化催化酯交换反应迅速，缩短了反应时间，降低了催化剂的消耗，在较低的反应温度也可以得到较高转化率。

3）以离子液体[BMIM][HCOO]为提取剂，离子液体[$SO_3H$-BMIM][$HSO_4$]为催化剂，超声条件下催化微藻粉直接合成生物柴油，试验结果表明，甲醇用量和藻粉质量比为 6∶1，离子液体组合物（[BMIM][HCOO]与[$SO_3H$-BMIM][$HSO_4$]体积比为 12∶1）和藻粉质量比为 4∶1，超声波功率 240 W，超声波频率 28 kHz，反应温度为 50 ℃，酯交换反应时间为 50 min 条件下，生物柴油的转化率可达 69.6%。本方法制备生物柴油无需从微藻原

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

料中提取油脂，缩短了工艺，实现了微藻原料到生物柴油的一步转化。经实验验证，该方法实用可靠。

［参　考　文　献］


[1] Bhaskar Singh, Abhishek Guldhe, Ismail Rawat et al. Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae[J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2014, 29(1): 216－245.

[2] Wang Jinghan, Yang Haizhen, Wang Feng et al. Mixotrophic cultivation of microalgae for biodiesel production: status and prospects[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2014, 172(7): 3307－3329.

[3] Wang Songmei, Zhu Johnny, Dai Lingmei, et al. A novel process on lipid extraction from microalgae for biodiesel production[J]. Energy, 2016, 115: 963－968.

[4] Wu Jingcheng, MdAsraful Alam, PanYing, et al. Enhanced extraction of lipids from microalgae with eco-friendly mixture of methanol and ethyl acetate for biodiesel production[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 71: 323－329.

[5] Marc Veillette, Anne Giroir-Fendler, Nathalie Faucheux, et al. Biodiesel Production and Unsaponified Lipids Extraction from Microalgae: An Experimental Study[J]. Current Biotechnology, 2015, 4(4): 514－522(9).

[6] Moradi G R, Dehghani S, Khosravian F, et al. The optimized operational conditions for biodiesel production from soybean oil and application of artificial neural networks for estimation of the biodiesel yield[J]. Renewable Energy, 2013, 50(3): 915－920.

[7] 石文英，李红宾，程发，等. 新型生物柴油制备方法的研究进展[J]. 石油与天然气化工，2016(1)：1－7.
Shi Wenying, Li Hongbin, Cheng Fa, et al. Research progress of preparation methods for novel biodiesel[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2016(1): 1－7. (in Chinese with English abstract)

[8] Wu Qin, Wan Hualin, Li Hansheng, et al. Bifunctional temperature-sensitive ampiiiphiiic acidic ionic liquids for preparation of biodiesel[J]. Catalysis Today, 2013, 200(1): 74－79.

[9] Andreani L, Rocha J D. Use of ionic liquids in biodiesel production: A review[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2012, 29(1): 1－13.

[10] Guo F, Fang Z, Tian X F, et al. One-step production of biodiesel from Jatropha oil with high-acid value in ionic liquids[J]. Bioresource Technology: Biomass, Bioenergy, Biowastes, Conversion Technologies, Biotransformations, Production Technologies, 2011, 102(11): 6469－6472.

[11] Kim Y H, Choi Y K, Park J, et al. Ionic liquid-mediated extraction of lipids from algal biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, 109(4): 312－315.

[12] Kim Younghoo, Park Saerom, Kim Minhoo, et al. Ultrasound-assisted extraction of lipids from Chlorella vulgaris using [BMIM][$MeSO_4$][J]. Drug Development Research, 2014, 53(2/3): 148－157.

[13] Gregory Young, Franz Nippgen, Sebastian Titterbrandt, et al. Lipid extraction from biomass using co-solvent mixtures of ionic liquids and polar covalent molecules[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72(1): 118－121.

[14] Olkiewicz, Magdalena, Caporgno, et al. A novel recovery process for lipids from microalgae for biodiesel production using a hydrated phosphonium ionic liquid[J]. Green chemistry, 2015, 17(5): 2813－2824.

[15] Lars Rehmann. Ionic liquid based extraction of lipids from micro-algae[C]//Bioenergy-IV: Innovations in Biomass Conversion for Heat & Power, Fuels and Chemicals, 2013: 607－616.

[16] Gregory Young, Michael J. Cooney. Lipid extraction from biomass using co-solvent mixtures of ionic liquids and polar covalent molecules[J]. Separation & Purification Technology, 2010 , 72(1): 118－121.

[17] Cheng J, Yu T, Li T, et al. Using wet microalgae for direct biodiesel production via microwave irradiation[J]. Bioresource Technology, 2013, 131(2): 531－535.

[18] Takisawa K, Kanemoto K, Miyazaki T, et al. Hydrolysis for direct esterification of lipids from wet microalgae[J]. Bioresource Technology, 2013, 144(6): 38－43.

[19] Hidalgo P, Toro C, Ciudad G, et al. Advances in direct transesterification of microalgal biomass for biodiesel production[J]. Reviews in Environmntal Science and Biotechnology, 2013, 12(2): 179－199.

[20] Bligh E G, Dyer W J. A rapid method for total lipid extraction and purification[J]. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, 1959, 37(8): 911－917.

[21] 梅帅，赵凤敏，曹有福，等. 三种小球藻生物柴油品质指标评价[J]. 农业工程学报，2013，29(15)：229－235.
Mei Shuai, Zhao Fengmin, Cao Youfu, et al. Evaluation of quality items for biodiesel made from three kinds of Chlorella vulgaris[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(15): 229－235. (in Chinese with English abstract)

[22] Gregory Young, Franz Nippen, Sebastian Titterbrandt, et al. Extraction of microalgae using an ionic liquid co-solvent system[C]//2009 AIChE Annual Meeting. 2009: 1－10.

[23] Gregory Young, Franz Nippen, Sebastian Titterbrandt, et al. Direct transesterification of biomass using an ionic liquid co-solvent system[J]. Biofuels, 2011, 2(3): 261－266.

[24] Zhao H, Baker G A. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review (Review)[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88(1): 3－12.

[25] 李颖，胡双岚，程建华，等. 酸性离子液体催化油酸酯化合成生物柴油[J]. 催化学报，2014(3)：396－406.
Li Ying, Hu Shuanglan, Cheng Jianhua, et al. Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014(3): 396－406. (in Chinese with English abstract)

[26] Ramachandran K, Suganya T, Nagendra Gandhi N, et al. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 22(1): 410－418.


?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[27] Kang Yongfeng, Shi Huajin, Yang Linge, et al. Biodiesel production through direct transesterification of microalgae with alcohol via ultrasonic wave[C]//Materials science and engineering II:Selected, peer reviewed papers from the 2nd International Conference on Materials Science and Engineering, March 8-10, 2013, Jiujiang, China. 2013: 157－161.

[28] Santander C, Robles P A, Cisternas L A, et al. Technical-economic feasibility study of the installation of biodiesel from microalgae crops in the Atacama Desert of Chile[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 125: 267－276.

[29] Olmstead I L D., Kentish S E, Scales P J, et al. Low solvent, low temperature method for extracting biodiesel lipids from concentrated microalgal biomass[J]. Bioresource Technology, 2013, 148(7): 615－619.

[30] Jonathan R McMillan, Ian A Watson, Mehmood Ali, et al. Evaluation and comparison of algal cell disruption methods: Microwave, waterbath, blender, ultrasonic and laser treatment[J]. Applied Energy, 2013, 103(1): 128－134.

# Preparation of biodiesel from microalgae by direct transesterification under ultrasonic-assisted ionic liquid composite conditions

Miao Changlin, Li Huiwen, Lü Pengmei※, Wang Zhongming, Zhuang Xinshu, Yuan Zhenhong

(*Key Laboratory of Renewable Energy*, *Guangzhou Institute of Energy Conversion*, *Chinese Academy of Sciences*, *Guangzhou* 510640, *China*)

**Abstract:** Microalgae biodiesel can solve these problems of plants materials, such as shortage of arable land, impact of climate change on production and high crop prices. But the production of microalgae biodiesel traditionally involves multiple stages, including oil extraction, purification and subsequent esterification or transesterification, and so on, which cost large quantities of energy and chemicals. The extraction of microalgae oil and the grease ester exchange in the preparation of biodiesel were coupled to a single unit, which was a biodiesel preparation method with great application potential. In this paper, biodiesel from Chlorella was prepared via in-situ ultrasonic assisted transesterification method using ionic liquids as extraction agent and catalyst. The effects of mass ratio of methanol to microalgae powder, reaction temperature, reaction time, ionic liquid type, ionic liquid dosage, ultrasonic power and frequency on the transesterification were investigated, and at the same time, this method was compared with traditional water bath heating mechanical agitation method. The results showed that ultrasonic wave and ionic liquid had synergetic effect on transesterification. Ionic liquid had the effects of catalysis, extraction and solubilization, which could eliminate the interface of methanol and oil, and also could reduce the saponification. The introduction of ultrasound enhanced the transfer process of mass transfer, which could shorten the time of the reaction of esters, decrease the reaction temperature and the dosage of ionic liquid and methanol. When the extractant was ionic liquid [BMIM][HCOO], the extraction rate of microalgae was the highest. The catalytic effect of acidic ionic liquid was significantly higher than that of alkaline ionic liquids. When the catalyst was ionic liquid [$SO_3H$-BMIM][$HSO_4$], the conversion rate of microalgae was the highest. Under the conditions of mass ratio of methanol to microalgae powder of 6:1, mass ratio of ionic liquid to microalgae powder of 4:1, ultrasonic power of 240 W, ultrasonic frequency of 28 kHz, reaction temperature of 50 ℃ and reaction time of 50 min, the yield of fatty aid methyl ester reached 69.6%. Preparation of biodiesel from microalgae by direct transesterification under ultrasonic assisted ionic liquid conditions does not need to extract oil from microalgae powder, thus reducing the process cost, and shortening the process, which can make oil-containing microalgae transformed into biodiesel directly by esterification.

**Keywords:** ultrasonic; biodiesel; catalyzation; ionic liquids; microalgae; coupling

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net