

# 水生微藻制备生物燃料的方法综述

黄远星, 张道方, 陶红, 李亮

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

**摘要:** 近年来,将生物质能转化为生物燃料的研究发展迅速。本文介绍了以微藻为原料制造两种生物燃料 - 生物柴油和生物油的技术,并重点介绍了从微藻细胞体内提取微生物油脂的几种细胞破碎工艺。微生物油脂提取工艺的高成本对其工业化生产造成了阻碍,因此亟待研发新的高效廉价的微生物油脂提取技术。另外,一些技术瓶颈限制了由微藻细胞通过热化学法直接制取生物油的规模化应用,为改进微藻制油技术,仍需做大量细致的研究。

**关键词:** 微藻; 生物柴油; 生物油; 细胞破碎

中图分类号: TV213.9

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)02-0006-07

## Overview of method on biofuel production made from microalgae

HUANG Yuanxing, ZHANG Daofang, TAO Hong, Li Liang

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** In recent years, the research transferring biomass energy into biofuels has developed quickly. This paper introduced the technologies of producing biodiesel and bio oil by microalgae, and emphasized the microalgae cell disruption techniques to extract oil from microalgae. However, the high cost as well as some technique bottlenecks hampered its application, it's technology needs further improvement, thus more research effort is necessary for making biofuel from microalgae.

**Key words:** microalgae; biodiesel; bio oil; cell disruption

## 1 概述

随着世界范围内化石燃料的加速消耗以及由此带来的各种环境问题,可再生的生物能源日益得到人们的重视。在各项政策的鼓励和支持下,2010年全世界生物燃料(包括生物柴油,生物油和生物乙醇等)的产量已经达到了约350亿L<sup>[1]</sup>。欧洲主要以菜籽油为原料生产生物柴油,日本以废弃的煎炸油等为原料,美国主要以大豆油为原料,近年则大力发展能源藻类。

在我国,从原料来源的广泛程度、对粮食生产的影响和对土地资源的需求等多方面来看,以微藻为原料生产生物柴油具有广阔的前景。生物油是由生物质通过热化学法制取的液体燃料,成分非常复杂,理化性质受到原料种类、生产条件等多方面的影响,以微藻为原料制取生物油是近几年新兴的研究热点<sup>[2]</sup>,并在生物能源的开发利用领域占有着越来越多的比重。

## 2 生物柴油简介

生物柴油是以生物油脂(包括植物脂肪,动物脂肪等)与醇类物质(通常为甲醇,乙醇)为原料,通过酯交换反应得到的长链脂肪酸甲酯,图1所示为生物柴油的制造反应方程式<sup>[3]</sup>:甲醇在一定温度下,与生物油脂中的甘油三酯发生酯交换反应,生成甘油和脂肪酸甲酯,甘油被分离后,得到的脂肪酸甲酯就是生物柴油。在酯交换反应中,可以用酸、碱或酶做催化剂进行催化<sup>[4]</sup>。

生物柴油可取代由石油提取的柴油应用于现有的柴油机中,其结构稳定、使用安全,在燃烧过程中比传统的柴油排放出更少的大气污染物如硫氧化物、芳香烃化合物、碳氧化合物、颗粒物等,并具备无毒无害、可生物降解等优点,应用前景非常具有潜力<sup>[5]</sup>。数据表明,等量的生物柴油在燃烧过程中平均要比传统柴油少释放53%~69%的颗粒物,79%~83%的飞灰,45%~67%的碳氢化合物<sup>[6]</sup>。在自

收稿日期:2011-10-15; 修回日期:2011-12-19

基金项目:上海市科学技术委员会资助“三维电极同步再生法控制氨氮面源污染研究”(11JC1408700);上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“晨光计划”资助(11CG52)

作者简介:黄远星(1977-),女,讲师,河北定州人,主要从事废弃物资源化,包括固体废弃物的回收利用以及藻类的能源化等。

通讯作者:李亮(1983-),男,江苏沭阳人,副教授,主要研究方向为能源与环境污染控制。

然环境中,绝大部分生物柴油可在 21 ~ 28 d 之内降解,降解速度为传统柴油的 4 倍<sup>[7]</sup>。表 1 为生物柴

油和传统柴油的对比,可见生物柴油与传统柴油性质相近,然而其含硫量和灰分均低于传统柴油。

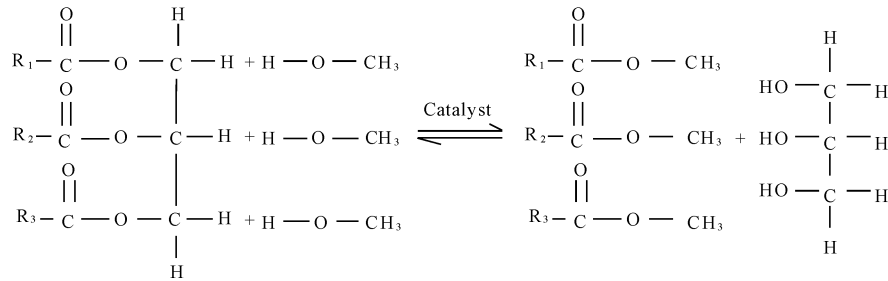


图 1 制造生物柴油的酯交换反应<sup>[3]</sup>

表 1 生物柴油和传统柴油的性能比较<sup>[8]</sup> kg/L, K, MJ/kg

参数	生物柴油	2 号柴油
比重	0.87 ~ 0.89	0.84 ~ 0.86
十六烷值	46 ~ 70	47 ~ 55
浊点	262 ~ 289	256 ~ 265
流点	258 ~ 286	237 ~ 243
闪点	408 ~ 423	325 ~ 350
含硫量(重量百分比)	0.0000 ~ 0.0024	0.04 ~ 0.01
灰分(重量百分比)	0.002 ~ 0.010	0.06 ~ 0.01
动粘度(313 K)	3.7 ~ 5.8	1.9 ~ 3.8
高发热值	39.3 ~ 39.8	45.3 ~ 46.7

表 2 常见微藻的油脂含量<sup>[1, 13]</sup> %

微藻种类	含油量(干藻体)
针形纤维藻 <i>Ankistrodesmus</i> sp.	24 ~ 31
布朗葡萄藻 <i>Botryococcus braunii</i>	25 ~ 75
小球藻 <i>Chlorella</i> sp.	28 ~ 32
隐甲藻 <i>Cryptocodinium cohnii</i>	20 ~ 51
筒柱藻 <i>Cylindrotheca</i> sp.	16 ~ 37
杜氏藻 <i>Dunaliella</i> sp.	18 ~ 67
等鞭金藻 <i>Isochrysis</i> sp.	25 ~ 33
单肠藻 <i>Monallanthus salina</i>	20
拟球藻 <i>Nannochloris</i> sp.	20 ~ 35
富油新绿藻 <i>Neochloris oleoabundans</i>	35 ~ 54
菱形藻 <i>Nitzschia</i> sp.	45 ~ 47
巴夫藻 <i>Pavlova lutheri</i>	36
三角褐指藻 <i>Phaeodactylum tricornutum</i>	18 ~ 57
紫球藻 <i>Porphyridium cruentum</i>	19 ~ 61
斜生栅藻 <i>Scenedesmus obliquus</i>	11 ~ 55
裂壶藻 <i>Schizochytrium</i> sp.	50 ~ 77
中肋骨条藻 <i>Skeletonema costatum</i>	14 ~ 51
干扁藻 <i>Tetraselmis sueica</i>	15 ~ 23

### 3 微藻及微生物油脂

以植物油脂、废弃的烹调用油和动物油脂为原料制取生物柴油的实践已经有超过 50 a 的历史,但其生产规模和数量已经难以满足巨大的需求。以微生物油脂为原料制取生物柴油的研究也有着近 30 年的历史,然而只是在最近才受到重视,其中微藻是微生物油脂的主要来源。绝大部分微藻生长在水环境中,可以在水池、封闭系统和光化学反应器中养殖,其生长速度快,生物质产量高,在生长的同时可通过新陈代谢降低水中的氮、磷污染,固定大气中的二氧化碳,相比于动植物而言更适合作为生物燃料的生产原料<sup>[9-10]</sup>。

微生物油脂是微藻等利用碳水化合物合成的甘油酯,其脂肪酸组成与植物油相近,主要为甘油三酯。不同微藻的油脂含量差别很大,常研究的种类有小球藻、绿藻、葡萄藻等。微藻细胞油脂的含量可以达到干重的 20% ~ 50%,也有文献报道其含量一般大于 40% ~ 50%<sup>[6]</sup>。通过自然筛选或诱变可以富集出高含油藻株,一些经过基因工程改良的微藻细胞中的油脂含量甚至可达 80% 以上<sup>[11]</sup>。以微生物油脂为原料,经过精炼,酯交换,分离纯化等过程,可生产出优质的生物柴油<sup>[12]</sup>。表 2 为常见微藻的油脂含量。

表 3 为不同作物的油脂产量以及占地面积比较,微藻与单位面积的大豆、油菜籽等传统油料作物相比,其单位面积的年产油量可高出数十至数百倍。培育微藻,提取微生物油脂,可大大节约土地的使用,最低限度地减少对生态环境的破坏。微藻的增殖极为迅速,在几天之内即可完成一个生长周期,在合适的生长环境和充足的营养供应下,一些微藻可以在 24 h 内达到成倍增长<sup>[13]</sup>。人工培育的微藻每 5 ~ 7 d 就可以收获一次<sup>[6]</sup>。控制好温度和光照等条件,可使微藻在全年都不断地生长繁殖。

从微藻中提取微生物油脂有望成为未来大规模生产生物柴油的唯一可行策略,然而成本高是其一个主要限制因素,通常制造每一升微生物油脂的成本为 2.4 美元,为制造植物油成本的 3 到 4 倍<sup>[6]</sup>。

从藻体细胞中提取微生物油脂的成本约占制造生物柴油全部成本的50%，设法降低这一成本将有效降低整个工艺的成本。

表3 不同作物的油脂产量以及占地面积比较<sup>[1, 13]</sup>

作物	L/(hm <sup>2</sup> ·a), m <sup>2</sup> /kg	
	油脂产量	占地面积 (生物柴油)
玉米	172	66
大豆	446	18
亚麻荠	915	12
油菜籽	1190	11
葵花籽	1070	11
蓖麻籽	1307	9
麻风树	1892	15
椰子油	2689	10
油棕榈	5950	2
藻类(按30%产油率计)	58700	0.2
藻类(按50%产油率计)	97800	0.1
藻类(按70%产油率计)	136900	0.1

## 4 从微藻中提取微生物油脂的方法

从微藻中提取微生物油脂一般包括干燥、微藻细胞破碎和微生物油脂萃取等几个步骤。

### 4.1 干燥

微藻主要生长在水环境中,藻体的细胞之间和细胞内部均含有大量水分,在破坏其细胞之前要先对其进行干燥处理。将微藻从培养器中收获后,首先利用重力沉降法或机械过滤法等加以浓缩,再对浓缩后的藻体与水的混合物进行干燥处理。常用的干燥技术包括喷雾干燥<sup>[14]</sup>,滚筒干燥,冷冻干燥<sup>[15]</sup>等。

喷雾干燥是利用干热气体如空气、氮气等对喷成雾状的液体进行快速干燥的技术,利用喷雾干燥,可获得粉末或颗粒状的成品。喷雾干燥法效率高,但投资和运行成本也较高,一般不用于制造价值较低的产品,当从微藻中提取的目标产物为微生物油脂时,喷雾干燥法很少被采用。图2为喷雾干燥法的流程示意。

在滚筒干燥过程中,热量由滚筒的内壁传到外壁,把附在滚筒外壁面上物料中的水分蒸发。滚筒干燥的载热体一般为热蒸汽,有时为了节省能耗,也使用热风炉或烟道气作为载热体。滚筒干燥是一种连续式干燥法,其热效率高、操作灵活、处理能力较大、成本低于喷雾干燥,用于大量藻体的干燥时属于较合适的选择。

冷冻干燥法是首先将湿的物料冷冻成固态,然

后减压,制造真空环境,使得冷冻物料中的冰直接升华为水蒸气而去除,达到干燥的目的。

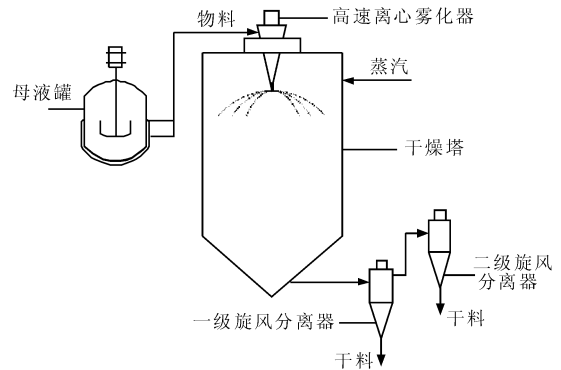


图2 喷雾干燥法流程示意图

冷冻干燥成本最高,但是脱水彻底(脱水率可达95%以上),脱水物料的物理和化学结构变化极小,且在干燥的同时可以打破细胞,使得最后的成品为松散的细粉末状,从而省略了后续一些加工步骤。

### 4.2 细胞破碎

微藻细胞破碎的目的为破坏其细胞壁和细胞膜,释放出内含物。利用一些物理方法、化学方法或生物化学方法,可有效地破坏微藻的细胞壁和细胞膜,使其内部的油脂、蛋白质、叶绿素等内含物流出,以供后续提取。这些方法包括匀浆器破碎<sup>[16]</sup>、玻璃珠研磨机研磨<sup>[17]</sup>、超声波破碎<sup>[18]</sup>、微波破碎<sup>[19]</sup>、高压釜加温加压破碎<sup>[20]</sup>、反复冻融法破碎<sup>[21]</sup>、有机溶剂裂解<sup>[22]</sup>、渗透压冲击、酶裂解等。在实际生产中,人们会根据不同的藻类种属、藻类生长状态、不同的加工要求和不同的目标提取物而选用合适的细胞破碎技术。理想的细胞破碎方法应该既能有效地将细胞破碎,也不对所需提取的内含物产生过大的破坏作用,同时还应使得两者后续的分选过程易于进行。常用的方法可概括如图3所示。

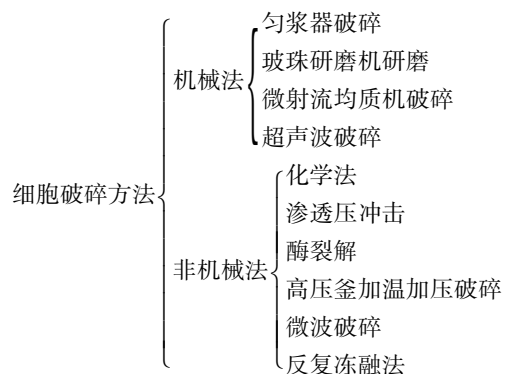


图3 常用的细胞破碎方法

4.2.1 匀浆器破碎 匀浆器破碎是用匀浆器把细胞打碎,研磨成均匀糊状物的技术。匀浆器产生的

机械剪切力可破碎掉绝大部分的微生物细胞,可用于较大批物料的破碎。Manton Gaulin 匀浆器是较典型的、在工业上常用的破碎细胞的匀浆器。它利用液体剪切作用来破碎细胞,具有一个高压位移泵和一个排出阀,排出阀具有狭窄的孔隙。微生物体悬浮液被加压至 55 MPa 后,在高压下通过孔隙,射向撞击环,细胞体在巨大的撞击力作用下被粉碎,释放出细胞内含物<sup>[23]</sup>。

X - press 法是一种改进的利用高压匀浆器破碎微生物细胞的方法,该方法是将浓缩的微生物体悬浮液冷却至  $-25^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ ,使其冻结形成冰晶体,再在匀浆器中用 500 MPa 以上的高压冲击,将冷冻的细胞从高压阀的孔隙中挤出。在这一过程中,细胞破碎由冰晶体的磨损以及包埋在冰中细胞的变形所导致。该方法的破碎率高,细胞碎片的粉碎程度低且细胞活性的保留率高<sup>[24]</sup>。图 4 为高压匀浆器的阀结构。

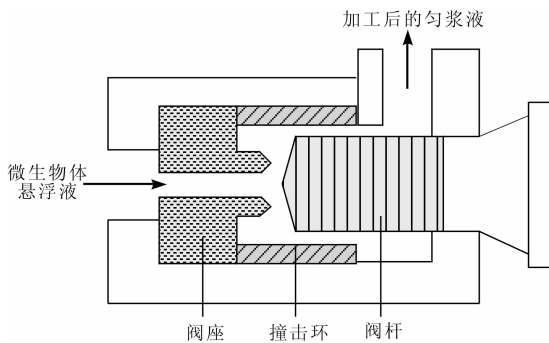


图 4 高压匀浆器的阀结构示意图

4.2.2 玻璃珠研磨机研磨 利用玻璃珠研磨机粉碎藻体细胞时,物料在旋转研磨圆盘的搅动作用下与研磨介质混合并旋转,经与研磨介质之间及与研磨室各部分之间产生的磨擦剪切而粉碎。研磨介质可采用天然沙粒、玻璃珠、硅酸锆珠、氧化锆珠、陶瓷珠、氧化铝颗粒等。研磨方式通常为湿式研磨。根据玻璃珠研磨机的使用性能可分为立式砂磨机、卧式砂磨机、篮式砂磨机等。其中卧式砂磨机更适合用于细胞的破碎。玻璃珠研磨机已经成功地被用于细菌、微藻等细胞的破碎。在研磨过程中,研磨介质珠的材质、尺寸和装载量对研磨效果均有影响。对于微藻细胞来说,最理想的研磨介质粒径为 0.5 mm 左右,而硅酸锆珠的研磨效果又优于玻璃珠,用硅酸锆珠取代玻璃珠可将研磨速率提高约 50%。提高研磨介质珠的装载量也可以提高研磨效率,一般来讲,研磨介质珠的体积至少要达到物料体积的一半<sup>[23]</sup>。提高搅拌机的转速、改进研磨圆盘的安装方式也可提高研磨效率。图 5 所示

为卧式玻璃珠研磨机的结构。

4.2.3 超声波破碎 利用超声波产生的能量破碎细胞的技术也在尝试和发展中。研究表明,对微生物细胞的悬浊液以频率为 20 kHz 的超声波进行处理可产生足够打破细胞的剪切力。高能量的声波在液体中不同的成核点制造许多微气泡,这些微气泡随着超声波的激荡而产生,继而膨胀和内爆(气穴或空化现象),在此过程中会在其附近产生剧烈的冲击波,产生巨大的剪切力和挤压力,使得细胞变形乃至破碎。在悬浊液中加入不锈钢珠或玻璃珠会加强这一作用,提高超声波对细胞的破碎效率。超声波技术适合在小型容器中以连续运行的方式操作,超声波的细胞破碎效率与其频率和声能有关,也与微生物细胞的种类和细胞悬浊液浓度有关。据报导,已经有科研人员成功地利用超声波粉碎技术从微藻中提取出了蛋白质和油脂<sup>[23]</sup>。

4.2.4 化学法 使用强碱如氢氧化钠等可溶解掉细胞膜上的脂类物质,对微生物细胞进行碱性裂解处理以提取细胞内含物的方法经济有效,然而应用这一方法的前提是目标提取物要对强碱有高度的耐受性,在高 pH 的环境下不变性。就这一特性而言,碱性裂解处理可用于从微生物细胞中提取油脂。酸处理可以通过使细胞膜上的蛋白质水解成为氨基酸而达到破坏细胞膜的目的。甲苯、烷烃和醇类等有机溶剂可渗透入微生物的细胞膜,溶解掉其中的脂类,使细胞膜溶胀破裂并释放出细胞内含物。根据不同的目标提取物,可选择合适的有机溶剂进行细胞裂解操作<sup>[23]</sup>。此外,还有研究人员尝试使用抗生素、螯合剂、离液剂、表面活性剂和次氯酸盐等多种化学药剂来破坏微生物细胞的细胞膜与细胞壁,其效果视不同的微生物种类、菌悬液浓度、操作条件和目标提取物而定<sup>[22]</sup>。

#### 4.2.5 其它细胞破碎方法

(1)微射流均质机。微射流均质机是一种利用湿法粉碎原理对物料进行处理的装置,经其处理后悬浮液中的颗粒直径可达纳米范围。其工作原理如下:将物料悬浊液以亚声速或声速以上的高速射流射出,当高速射流与金刚石靶板或相反方向的射流进行碰撞时,悬浊液中的微生物细胞等目标物被撞击粉碎,从而完成料液中悬浮颗粒的超微粉碎<sup>[25]</sup>。微射流均质机工作效率极高,物料的停留时间仅为 25 ~ 40 ms。与匀浆器相比,微射流均质机可将微生物细胞破裂为稍大的碎片,从而使得后续的分选工序更为容易一些<sup>[22]</sup>。微射流均质机的工作原理如图 6 所示。

(2) 渗透压冲击。应用渗透压冲击技术破碎微生物细胞时,首先将细胞置于高渗溶液中,这时由于渗透压作用,细胞内的水分向胞外渗出,细胞发生收缩,当这一过程达到平衡后,将高渗溶液快速稀释或将细胞转移入水或缓冲液中,此时由于渗透压发生突然变化,胞外的水分会迅速渗入胞内,使细胞快速膨胀而破裂<sup>[22]</sup>。渗透压冲击法作用较温和,适用于细胞壁较薄弱的细胞。

(3) 酶裂解。酶裂解分为细胞自溶和使用细胞溶解酶促使细胞裂解两种方式。酶裂解的优势在于具备选择性且形式温和,但是尚有通用性差、难以确定最佳溶解条件等不足之处。细胞自溶是利用生物体自身产生的酶来溶胞,一般可通过控制细胞的生长环境如温度、pH 值等来实现。在实际操作中,也使用添加抗生素等手段来激发细胞自溶。细胞溶解酶可使生物的细胞壁或细胞膜受到部分或完全的破坏,常用的酶有溶菌酶、纤维素酶、酯酶、蛋白酶、葡聚糖酶、甘露糖酶、糖苷酶、肽链内切酶、壳多糖酶等<sup>[26]</sup>。使用蛋白酶和葡聚糖酶等裂解酵母菌的技术已经被广泛地研究使用,这两种酶可有效地破坏酵母菌的细胞壁。溶解酵素是另一种常用的酶,它单独使用或与螯合剂联用可有效破坏一些细菌的细胞膜<sup>[22]</sup>。细胞壁溶解酶是几种酶的复合物,可用来溶解细胞的细胞壁。

(4) 高压釜加温加压破碎。高压釜加温加压破碎实际上是一种应用广泛的灭菌方法,又叫高压蒸汽灭菌法。将需灭菌的物品放在高压釜内加热,高压釜内的蒸汽压可达 1.0 ~ 1.5 MPa,温度可达 120 ~ 130℃,灭菌的时间根据需要可设定在 15 ~ 30 min 之间,此过程可杀灭包括芽胞在内的所有微生物。除灭菌外,高压釜加温加压还可以用来破碎微生物的细胞,据报导,在 125℃ 的温度和 1.5 Mpa 的蒸汽压下保持 5 min,就可有效地破坏微藻细胞,提取微生物油脂<sup>[27]</sup>。

(5) 微波破碎。利用微波产生的能量也可以破碎微生物细胞,微波破碎简便易行且高效。研究发现,在微波炉中以约 100℃ 的温度和 2450 MHz 的频率处理 5 min,微藻 *Botryococcus* sp., *Chlorella vulgaris*, 和 *Scenedesmus* sp. 的细胞就可被有效地破坏,相比之下,微波对细胞的破碎效率要高于超声波破碎、高压釜加温加压破碎和渗透压冲击等方法<sup>[27]</sup>。

(6) 反复冻融法。反复冻融法是利用细胞内冰晶的形成和细胞液浓度增高而引起细胞溶胀而破碎细胞的方法。在冷冻条件下,细胞膜的疏水键结构

破裂,细胞的亲水性能增加,另外每次冻结都可在细胞内外的不同部位生成细小的冰晶体,这些冰晶体产生膨胀压,对其附近的细胞壁和细胞膜造成机械损坏作用,同时未发生冻结的胞内残存液由于冰晶的析出而浓缩,电解质浓度增高,渗透压改变,引起细胞的溶胀破裂<sup>[28]</sup>。多次冻融可提高破碎效果,细胞破碎率随着冻结温度的降低而增大。

#### 4.3 微生物油脂的萃取

藻体细胞破碎的后续步骤是对流出的微生物油脂进行收集,一般的收集方法是用有机溶剂进行萃取。在选择溶剂时要注意以下几点原则:首先,要能够快速有效地萃取出目标提取物;其次,对目标提取物的破坏以及降解作用微小;再次,要对非目标提取物有较低的溶解能力;最后,溶剂应该价格便宜,易于获得。例如,在萃取细胞中的脂类时,可首先用 96% 的乙醇萃取出其中的脂类,与此同时,其它一些杂质如糖类、氨基酸、蛋白质、色素等也被乙醇萃取出,为去除这些杂质,得到的乙醇萃取液要用三氯甲烷、己烷或乙醚等对这些杂质溶解性更小的非极性溶剂进行二次处理,以得到纯化的脂类<sup>[23]</sup>。除有机溶剂外,还有研究人员利用超临界二氧化碳从微藻细胞中萃取油脂,超临界萃取的效率要远远高于以己烷为溶剂的索氏提取法,美中不足的是其成本高,操作复杂<sup>[29]</sup>。

至此,以微藻油脂制备生物柴油的流程可以归纳为:干燥 - 细胞破碎 - 油脂萃取 - 酯化反应。该工艺所得产品的性能与传统柴油基本相当,是目前国内外以微藻为原料制备生物柴油最常用的方法。但是,该方法仅能利用微藻细胞内的脂类部分,产物性能受到脂类组成影响较大,并存在生产步骤多、效率低等缺点,因此现有的生产技术尚有待改进。

## 5 生物油(bio oil)的热化学制备法

生物油是生物质如木材、秸秆、剩余污泥等在快速加热的条件下,短时间内裂解反应生成低分子有机物蒸气,再经快速冷却制得的液体燃料<sup>[30]</sup>。近年来,用热化学方法从微藻中制备生物油以生产过程简单、细胞组分利用率高等优点得到了高度关注<sup>[31]</sup>。按操作方式可把热化学方法分为热解法和液化法两大类。热解法需先将原料干燥粉碎,液化法则无需原料的干燥粉碎,在液相中就可直接进行反应。至今为止,已有研究者利用热化学法以多种微藻为原料成功制得了生物油<sup>[32-33]</sup>。

### 5.1 热解法

热解是指有机物在高温下进行热化学无氧分解的过程,其典型的操作温度大于 $430^{\circ}\text{C}$ ,原理如图7所示。按照升温速度、反应时间等将之分为快热解和慢热解两种,快热解的油产量更高,受到藻类能源化研究者的青睐。热解法的操作温度范围多在 $300\sim$

$800^{\circ}\text{C}$ 之间,升温速率在 $10\sim 600^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ,油产量在 $18\%\sim 43\%$ 之间,针对不同微藻进行热解实验得出的最佳条件也不相同。本方法反应迅速,成本较低,是目前最具潜力的生物质能利用技术之一。对于微藻而言,较高的含水率使得其干燥脱水的预处理时间增加,从而使得热解技术的应用受到了一定限制<sup>[32-33]</sup>。

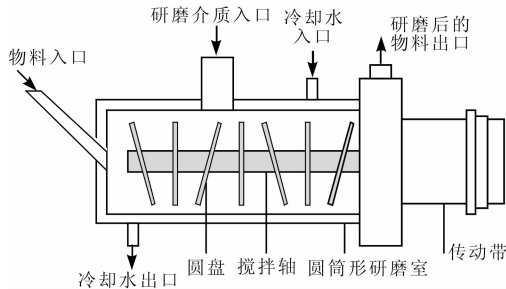


图5 卧式玻璃珠研磨机的结构示意图

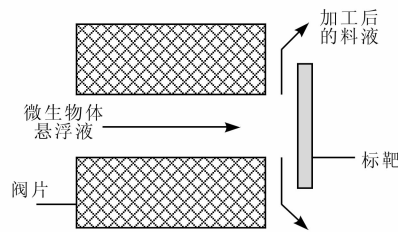


图6 微射流均质机射流阀工作原理

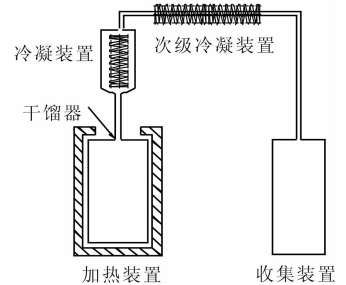


图7 热解的基本原理

### 5.2 液化法

液化法是指在一定的压力、中等或高的温度、有催化剂以及介质存在的条件下,生物质发生反应而生成液体产物的过程。液化法采用的压力一般在 $5\sim 25\text{ MPa}$ ,温度在 $250^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 之间,催化剂有碳酸钠、甲酸、乙酸、氢氧化钾等,保护气体采用氮气,介质有水、甲醇、乙醇、丙酮、水-异丙醇混合物等<sup>[34]</sup>。微藻在不同条件下产油的成分和产率各不相同,文献报道的油产率介于 $16\%\sim 64\%$ 之间,温度超过 $374^{\circ}\text{C}$ 更有利于气体产物的生成<sup>[35]</sup>,温度在 $300^{\circ}\text{C}\sim 315^{\circ}\text{C}$ 之间则利于液体油产物的生成<sup>[36]</sup>。压力的提高有利于两相之间的物质与能量传递,可增强介质的穿透力,提高生物油转化的效率<sup>[37]</sup>。液化法的操作涉及到高压气体和溶剂,对于生产设备有较高要求,但是无需脱水干燥等耗时步骤,对于处理微藻来说是个优势。除了热解和液化法,近年来还出现了超临界液化、催化液化、微波裂解液化等新兴微藻能源化技术,为提高生物油产率,降低能耗和成本开辟了新的途径<sup>[38-39]</sup>。

## 6 存在的问题及展望

在石油日益短缺的今天,生物燃料作为一种可再生的清洁能源逐渐凸显出来。其原料大致有植物、动物、废弃的烹饪用油和微生物等,其中前三种原料的来源有限,无法满足现有需求。微藻的油脂产量高,在其生命周期内可以达到碳平衡,有利于减少因为化石燃料的使用而产生的二氧化碳排放,是值得期待的绿色能源。以微藻为原料制备生物燃料的路线可总结为两大类,一类是用传统方法制备

生物柴油,另一类是用热化学反应法制备生物油。前一类方法生产工艺成熟,所得产品性能优异,其缺点在于步骤多,难以充分利用微藻体内的非脂类成分。热化学反应法则可以实现微藻细胞内所有组分能源化,但是由于技术条件所限,暂时难以实现大规模应用。因此,微藻生物能源制备技术的发展仍有很大空间。

### 参考文献:

- [1] Mata T M, Martins A A, Caetano N S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2010,14(1):217-232.
- [2] Shuping Z, Yulong W, Mingde Y, et al. Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake [J]. *Energy*, 2010,35(12):5406-5411.
- [3] Helwani Z, Othman M R, Aziz N, et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review [J]. *Fuel Process Technol*, 2009,90(12):1502-1514.
- [4] 王萌,陈章和. 藻类生物柴油研究现状与展望[J]. *生命科学*, 2011,23(1):121-126.
- [5] Singh S P, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2010,14(1):200-216.
- [6] Janaun J, Ellis N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2010,14(4):1312-1320.
- [7] Atadashi I M, Aroua M K, Aziz A A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2010,14(7):1999-2008.

- [8] Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2008, 12(2): 542 – 552.
- [9] 孙俊楠, 张建安, 杨明德, 等. 利用微藻热解生产生物燃料的研究进展[J]. *科技导报*, 2006, 24(6): 26 – 28.
- [10] DEMIRBAS A. Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: A solution to pollution problems [J]. *Appl Energ*, 2011, 88(10): 3541 – 3547.
- [11] Amaro H M, Guedes A C, Malcata F X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel[J]. *Appl Energ*, 2011, 88(10): 3402 – 3410.
- [12] 杨建斌, 汤世华, 任佩峰, 等. 微生物柴油的研究[J]. *武汉工业学院学报*, 2007, 26(4): 25 – 28.
- [13] Chisti Y. Biodiesel from microalgae[J]. *Biotechnol Adv*, 2007, 25(3): 294 – 306.
- [14] Leach G, Ooiveira G, Morais R. Spray – drying of *Dunaliella salina* to produce a  $\beta$ -carotene rich powder[J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 1998, 20(2): 82 – 85.
- [15] Mcgrath M S, Daggett P M, Dilworth S. Freeze – drying of algae: chlorophyta and chrysophyta [J]. *J Phycol*, 1978, 14(4): 521 – 525.
- [16] Kleinig A R, Middelberg A P J. The correlation of cell disruption with homogenizer valve pressure gradient determined by computational fluid dynamics [J]. *Chem Eng Sci*, 1996, 51(23): 5103 – 5110.
- [17] Doucha J, L Vansk K. Influence of processing parameters on disintegration of *Chlorella* cells in various types of homogenizers[J]. *Appl Microbiol Biot*, 2008, 81(3): 431 – 440.
- [18] Furuki T, Maeda S, Imajo S, et al. Rapid and selective extraction of phycocyanin from *Spirulina platensis* with ultrasonic cell disruption [J]. *J Appl Phycol*, 2003, 15(4): 319 – 324.
- [19] Balasubramanian S, Allen J D, Kanitkar A, et al. Oil extraction from *Scenedesmus obliquus* using a continuous microwave system – design, optimization, and quality characterization [J]. *Bioresource Technol*, 2011, 102(3): 3396 – 3403.
- [20] Kita K, Okada S, Sekino H, et al. Thermal pre – treatment of wet microalgae harvest for efficient hydrocarbon recovery[J]. *Appl Energ*, 2010, 87(7): 2420 – 2423.
- [21] Viskari P J, Colyer C L. Rapid extraction of phycobiliproteins from cultured cyanobacteria samples[J]. *Anal Biochem*, 2003, 319(2): 263 – 271.
- [22] Geciova J, Bury D, Jelen P. Methods for disruption of microbial cells for potential use in the dairy industry – a review[J]. *Int Dairy J*, 2002, 12(6): 541 – 553.
- [23] Richmond A. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology [M]. Blackwell Science Ltd, 2004.
- [24] 李艳. 发酵工程原理与技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [25] 吴雪, 刘斌, 冯涛. 微射流均质机的超微粉碎机理分析[J]. *机械与设计*, 2009, 25(3): 65 – 68.
- [26] 修志龙, 姜炜, 苏志国. 细胞破碎技术的研究进展和发展方向[J]. *化工进展*, 1994(1): 15 – 21.
- [27] Lee J Y, Yoo C, Jun S Y, et al. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae [J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101(1): 75 – 77.
- [28] 王雪青, 苗惠, 翟燕. 微藻细胞破碎方法的研究[J]. *天津科技大学学报*, 2007, 22(1): 21 – 25.
- [29] Halim R, Gladman B, Danquah M K, et al. Oil extraction from microalgae for biodiesel production [J]. *Bioresource Technol*, 2011, 102(1): 178 – 185.
- [30] 刘荣厚, 黄彩霞, 蔡均猛, 等. 生物质热裂解生物油精制的研究进展[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(3): 308 – 312.
- [31] Goyal H, Seal D, Saxena R. Bio – fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2008, 12(2): 504 – 517.
- [32] Lid D, Chen L, Yi X, et al. Pyrolytic characteristics and kinetics of two brown algae and sodium alginate [J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101(18): 7131 – 7136.
- [33] Shuping Z, Yulong W, Mingde Y, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer [J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101(1): 359 – 365.
- [34] Demirba A. Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass [J]. *Energ Convers Manag*, 2000, 41(15): 1601 – 1607.
- [35] Zhong C, WEI X. A comparative experimental study on the liquefaction of wood [J]. *Energy*, 2004, 29(11): 1731 – 1741.
- [36] Zhou D, Zhang L, Zhang S, et al. Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio – oil [J]. *Energ Fuel*, 2010, 24(7): 4054 – 4061.
- [37] Akhtar J, Amin N A S. A review on process conditions for optimum bio – oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2011, 15(3): 1615 – 1624.
- [38] Zou S, Wu Y, Yang M, et al. Thermochemical Catalytic Liquefaction of the Marine Microalgae *Dunaliella tertiolecta* and Characterization of Bio – oils [J]. *Energ Fuel*, 2009, 23(7): 3753 – 3758.
- [39] Yu F, Deng S, Chen P, et al. Physical and chemical properties of bio – oils from microwave pyrolysis of corn stover [J]. *Appl Biochem Biotech*, 2007, 140(12): 957 – 970.