

微藻生物燃油开发的下游加工技术现状与发展分析*

刘玉环¹ 王应宽² 王允圃³ 杨欢³ 巫小丹³ 阮榕生⁴

(1.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室,南昌 330047; 2.农业部规划设计研究院,北京 100125;

3.南昌大学生物质转化教育部工程研究中心,南昌 330047;

4.明尼苏达大学生物产品与生态系统工程系,圣保罗 MN55108)

摘要:全生命周期评价认为沿用微藻生物质干燥、破壁、提油、转酯化工艺制备的生物柴油,其能量净产出为负值。把高含水率的微藻生物质通过厌氧发酵制备甲烷、制氢或者用于燃料乙醇的生产,被认为是目前可以获得正能量输出的可行方法,其中包含沼液中营养物质的循环利用。通过超临界水热裂解方法制备合成气、生物燃油或微藻生物质经过干燥后采用常规热裂解、微波辅助热裂解等方法制备生物燃油均被广泛试验,尽管所收集得到的藻类生物燃油高热值高于木质纤维素类裂解所生产的生物燃油,但是其含氮量、含氧量、稳定性等仍不符合液态燃料的要求。亚临界水处理高含水率微藻生物质可以实现低能耗脱水、提油、脱氮、多糖分离提取、藻油原位转化生物柴油等多重目的,是近期内最可能取得突破的微藻生物燃油下游加工技术。微藻生物质湿法酶解提油的反应条件比亚临界水处理方法更温和,可以很好地分离油脂、细胞色素、蛋白质以及多糖等微藻组分,实现高附加值的综合利用,是未来微藻生物质高效综合利用最有前途和最具挑战性的研发方向;而微藻油脂或其脂肪酸皂化物微波极化脱羧成烃技术产业化研究是微藻生物燃油开发迈向成功的关键所在。

关键词:微藻生物质 生物柴油 下游加工 热裂解 亚临界水 微波极化脱羧成烃

中图分类号:S985.4; S216.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1298(2014)03-0158-10

引言

理论上估算,理想状态下微藻的光合作用能力是陆生植物的12万倍,微藻的年产油能力达到9 353~37 415 L/hm²,明显高于其他产油农作物(大豆、葵花籽、亚麻荠等)^[1]。微藻的养殖不占用传统耕地,山地、海洋、荒漠等边际土地均可以养殖微藻,或是通过对微藻光合反应器的革新而向空中发展微藻养殖。以市政废水、食品工业废水、养殖废水作为微藻规模化养殖培养基,以沼气发电废气、煤电厂烟道气、发酵工业废气作为微藻规模化养殖的CO₂气源时,更能进一步降低微藻生物能源的综合生产成本,并发挥显著的减排效果。综合以上优势,利用微藻生产第一代或第二代生物能源成为一个新的研究方向。对此,已经有文献做了比较全面的评述^[2],本文不再过多赘述。

但是微藻生物质如何进一步转化为生物质能源,由于涉及微藻生物质收获、微藻生物质干燥、微

藻提油、油脂转化燃油、微藻生物质功能性成分综合高效利用等诸多技术上的问题,研究工作艰巨,已有文献量也极大。本文总结20多年来关于微藻生物质能源开发的下游加工技术研究成果,力图理出微藻生物质能源开发的下游加工技术发展的正确方向。

1 微藻生物质气化

1.1 直接用于厌氧发酵产出甲烷、氢气

厌氧消化是处理酿造废水、畜禽粪尿、剩余活性污泥、厨余垃圾等劣质生物质最有效的方法。从20世纪60年代开始,厌氧消化和能源微藻规模化低成本养殖耦联的工艺就广受关注。把厌氧消化的主要产物之一——沼液导入藻类养殖跑道池中,其中的营养成分可以被微藻吸收利用,同时沼液得到净化,沼渣是很好的肥料,沼气可以用于热电联产或热水锅炉,沼气发电废气可以成为微藻养殖的CO₂气源。

近年来,有关以微藻为原料生产藻基生物燃油的方法中有许多关键技术已被提出。最常提到的是

收稿日期:2013-11-06 修回日期:2014-01-12

* 国家自然科学基金资助项目(21266022)、国际科技合作计划资助项目(2010DFB63750)、国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2012AA021704、2012AA101800)、江西省科技战略性新兴产业研发项目(2013AFC30044)、江西省教育厅科技落地计划资助项目(KJLD12011)、江西省科技重大专项资助项目(2012ABG04103)和食品科学与技术国家重点实验室专项资助项目(SKLF-ZZB-201312)

作者简介:刘玉环,研究员,博士生导师,主要从事生物质转化利用研究,E-mail:liuyuhuan@ncu.edu.cn

利用高油微藻提取甘油三脂后,再转化为生物柴油;微藻提油剩余物则被用于生产沼气,沼气再用于热电生产。微藻培养过程消耗的养分很大一部分通过沼液回收得到循环利用。然而高含油的微藻是以生长速率慢为代价的,其次微藻极性油脂较多,有相当部分的油脂残留在微藻提油剩余物中,导致提油效率低下;并且由于湿法提油工艺还不具有可行性,所以在进行提油之前还需要经历一个高耗能的微藻脱水过程。多种微藻不饱和油脂含量高,所生产生物柴油的氧化安定性比较差,达不到商品化要求^[3]。

藻基生物燃油的生产前期需要大量的肥料,微藻收获和油脂提取时消耗大量能源,这些能耗可能拖延微藻生物柴油的发展。全生命周期的评价结果表明:在所收获高湿度微藻生物质含水率高于85%和含油率小于40%(干基)的前提下,与传统的先把高含水率的微藻生物质干燥、用有机溶剂提取油脂、最后把油脂转化为生物柴油(脂肪酸甲酯)的工艺过程相比,对于所收获微藻生物质如何转化为生物质基可再生资源,选择直接用于沼气生产是最好的^[4-5]。

小球藻也可以被整合到一个丁酸梭菌利用糖类暗发酵生物制氢的兼养体系中,发挥吸收微生物暗发酵过程所释放的CO₂以及有机酸的作用,新增的小球藻生物质经过稀盐酸水解的产物又返回用于生物制氢。随着人们对微藻生物学特性认识水平的提高,以及从微藻中提炼微藻能源技术的进步,对微藻生物质能源开发的下游加工技术有了更新更好的选择。

1.2 热化学气化

微藻生物质气化是指微藻中含碳物质在气化炉中,在200~700℃下,与空气、水蒸气或氧气发生裂解或不完全燃烧的热化学转化过程。所产生的燃气中含H₂5%~56%、含CO9%~52%^[6-8]。一般情况下甲烷得率只有2%~25%^[7-8]。但是如果使用催化剂,并且在超临界水状态下水处理气化,微藻生物质中的能量有60%~70%可以以甲烷的形式得到回收^[9]。气化过程还产生0.1%~20%的焦油,其产生量和气化原料、催化剂、气化炉类型有关^[10]。

2 微藻生物质湿法酶解处理提油与综合利用

微藻与高等植物不同的特点是不含木质素。通过微藻选育种和培养技术改进,还可以使微藻细胞含油率明显提高。除了可以用于能源开发的油脂,微藻细胞中还含有多种细胞色素、细胞生长因子、蛋白质和多糖等生物活性物质。如果采用温和高效的

方法提取微藻细胞中的油脂,同时又不破坏微藻细胞中的生物活性物质,将会大大提高微藻生产的综合效益。

微藻生物质收获时含水率高达80%以上,干燥时能耗极大。绕过干燥过程直接采用酶解微藻细胞壁,促其释放油脂或便于溶剂提油的工艺开发吸引了大量的研究人员。微藻生物质湿法酶解处理提油另一个极大的优势是:生产过程可以在温和的条件下完成,微藻细胞色素、细胞生长因子、蛋白质和多糖等生物活性物质在加工过程得到保护,从而为微藻生物质综合高效利用提供基础。

采后含水率80%的小球藻藻泥分别使用直接酶解法、酸热法、热水预处理后酶解提取油脂,结果表明中性蛋白酶酶解底物质量浓度为25 g/L、酶量为4 g/L、pH值为7、反应温度为42℃、反应4 h的油脂提取率超过80%,提取效果好于纤维素酶和碱性蛋白酶。酶解中加入吐温-80,油脂提取率提高了5%,纤维素酶与蛋白酶(中性、碱性)的最佳配比为4:3和4:2^[11]。

通过90℃热水预处理1 h后,纤维素酶的酶量可降低到2 g/L,中性蛋白酶酶解油脂提取率提高5%,热水温度80℃以上,中性蛋白酶用量3.5 g/L时,油脂提取率超过85%;磷酸预处理浓度0.1 mol/L,酸反应温度50℃,反应处理30 min,中性蛋白酶用量2 g/L时,油脂提取率超过85%。可见,预处理可以大大降低酶解提油生产成本^[11]。

但是酶的成本还是行内关注的焦点。酶的固定化可以显著延长酶的使用寿命,从而大大降低酶的使用成本。如何激活微藻细胞内源酶的活性,促进微藻细胞自溶,减少外源酶的需要,也具有研究的价值。

3 微藻生物质热裂解

3.1 传统热裂解

裂解过程中有10%~25%的微藻生物质转化为生物焦(多孔碳颗粒),10%~30%转化为不可冷凝气体^[12],微藻裂解产生的不可冷凝气体热值为1.2~4.8 MJ/kg^[13]。

3.1.1 无催化剂的微藻生物质热裂解

(1) 慢速热裂解

文献显示微藻是裂解制备生物油的良好原料,当裂解温度介于300~600℃之间时,微藻裂解40%~87%^[14],热值为30.7~41 MJ/kg,动力粘度大约为0.06 Pa·s^[15],其稳定性也相对高于木质纤维素类生物油^[16]。小球藻的裂解条件为无氧、350~750℃,液化条件为无氧、200~350℃。产物有生物油、裂解

气和生物焦。微藻生物油高热值 (HHV) 为 20.5 ~ 27.0 MJ/kg, 高于木质纤维素类生物油的高热值 (21 MJ/kg)。微藻生物物质中不含木质素, 因此微藻生物油品质大大优于木质纤维素类生物油。慢速裂解小球藻的生物油得率为 52%^[17]。

(2) 快速热裂解

异养小球藻快速热裂解的裂解条件为无氧、500℃, 裂解蒸汽停留时间小于 2 s, 并快速冷却^[18]。产物有生物油、裂解气和生物焦。微藻生物油高热值为 41 MJ/kg, 与石化原油高热值类似 (42 MJ/kg), 微藻生物油含氧量、密度 (0.92 kg/L)、动力粘度 (0.02 Pa·s) 均与石化原油相似。快速热裂解异养小球藻生物油得率达到 57.9%。

在相同的快速热裂解条件下, 自养小球藻生物油得率只有 16.6%。两者的气态裂解产物数量相当, 但是自养小球藻的生物焦得率达 53.8%, 比异养小球藻生物焦得率 11.2% 高了 4.8 倍。可见, 微藻生物物质中高的含油量是非常重要的。

综上所述, 快速裂解小球藻生物物质生物油得率为 57.9%, 同时由于慢速裂解能耗大, 生物油很粘稠, 几乎不流动, 所以还是快速裂解为好^[17]。

3.1.2 有催化剂的微藻生物物质热裂解

在不用催化剂的情况下, 制得的生物油带有腐臭的气味, 呈深棕色, 粘度高^[19], 催化裂解可以比直接裂解获得更多的生物油和更低的含氧量^[20]。前者含氧量为 19.5%, 显著低于后者的 30.1%^[21]; 使用 Na₂CO₃ 为催化剂的裂解, 能量回收率可以达到 40%, 其中 Na₂CO₃ 可以循环利用^[22]。

在微藻生物油生产过程中, 常使用 Na₂CO₃、活性碳、HZSM-5 分子筛等催化剂, 提高微藻生物油的稳定性, 防止聚合沉淀、减少酸度、降低含氧量等。这些催化剂同时也会造成微藻生物油生产过程中气体产物增加、液态生物油减少, 原因是: ①非均相催化剂促进生物物质裂解气化为不可冷凝气体。②促进生物油蒸汽的二次裂解气化为不可冷凝气。虽然生物油得率减少, 但是高热值提高了。

为了进一步减少生物油中游离脂肪酸含量, 用水滑石 MG63, 生物油/水滑石 (质量比例为 20:1), 在 350 ~ 400℃ 裂解 3 h, C16、C18 有机酸分别被转化为 C15、C17 烃类。然而这些催化剂并不能彻底使生物油脱氧, 酚类、酯类的脱氧可能需要别的催化剂。

为了更好了解微藻生物物质中碳水化合物、蛋白质和油脂 3 组分的裂解规律, 文献[23]以纤维素、蛋清蛋白和菜籽油为模型化合物, 使用 HZSM-5 分子筛作为催化剂, 进行了催化裂解试验。结果表明,

在分子筛催化剂与反应物的质量比从 1:1 上升到 5:1 时, 可以显著提高芳香烃的含量, 其中蛋清蛋白转化为芳香烃的数量最少, 虽然油脂含量只占微藻生物物质的 12.33%, 但其转化的芳香烃的得率却高达 40%。

3.2 微波辅助微藻生物物质热裂解

3.2.1 无催化剂的微藻生物物质微波辅助热裂解

万益琴等^[24]以含油率约为 20% 的小球藻干粉为试材, 按相当于每克微藻干粉初始微波辐射功率 5 W 裂解 30 min, 冷凝收集所得的裂解液态产物由直接收集的生物油 (水相和油相) 和用酒精洗涤管道所得重油构成, 总质量占干小球藻质量的 44.79%, 其中水相 26.07%、油相 11.29%、重油 7.43%。生物油在自然条件下可分为油层和水层, 可用分液漏斗直接进行分离。热裂解过程还产生固态残焦 34.41%、气态产物 28.80%。

生物油的水相物质成分复杂, 多为含氧、含氮的极性成分, 可能是与小球藻中含有较多的蛋白质, 高温裂解后形成不同的含氮化合物有关。例如乙酰胺、巴豆酸、2-吡咯烷酮、5,5-二甲基咪唑烷-2,4-二酮、1-甲基-3-哌啶醇、5-甲基-5-乙基海因、草酸单酯-N-(3-N-吗啉丙基)-丁酯、2-甲丙基 5-S-2,4 二咪唑酮、3,5-二甲氧基苯酚、5,10-二甲氧基-2,3,7,8-四氢-1H,6H-吡嗪, 但是各种成分数量都很少, 不能形成有开发价值的化学品。

生物油油相物质较水相黏稠, 但流动性很好且含水率低, 可直接燃烧。油相组分中主要是一些直链烃和苯环烃类、酚类物质、脂肪酸和一些含氮化合物。但由于油中成分过于复杂, 总组分超过 170 种, 所以每种成分的相对含量都不是很高, 峰相对面积占 0.8% 以上的只有 25 种, 其中含量最高的为油酸 (5.0607%), 其他脂肪酸如 n-十六酸和 Z-11-十六烯酸的含量也很高, 分别为 4.62% 和 4.03%; 含苯环的化合物种类较多且含量高, 如 4-甲基酚的相对峰面积为 3.87%, 吡啶的 3.76%, 甲苯的为 3.33%, 另外, 酚、3-甲基吡啶、苯丙腈、苯乙烯等相对含量均较高; 油相生物油中的主要组分还包括油酸腈、十六酰胺、十五烷腈等含氮化合物。

油相生物油的成分分析显示含氮物质和含氧物质较多, 并且保留了较多不饱和脂肪酸。虽然也出现了烃类, 但都是以芳香烃为主, 总体显示裂解反应体系中, 氢的供应贫乏或裂解产物加氢反应受阻。

3.2.2 有催化剂的微藻生物物质微波辅助热裂解

Du 等^[25]用小球藻干粉 (含水率 13.7%, 挥发分 68.4%, 固定化碳 10.1%, 灰分 7.8%, 元素组成 C、H、N、O 49.70:6.98:10.92:24.60) 为试材, 与焦

炭(微波吸收剂)按 5:1 混合,30 g 干藻粉与 6 g 活性炭混合,放入 500 mL 的石英裂解瓶中,用输出功率可调的微波裂解装置在特定的微波入射能量下裂解 20 min,直到没有挥发性物质发生。以 500 mL/min 氮气为载气,保持反应体系缺氧状态。试验表明,每克反应物微波输出功率在 13.89 ~ 34.72 W 之间,油相生物油达到最高的每克反应物微波输出功率为 20.8 W,占微藻生物质干质量的 28.6%。低于该点,裂解不完全;高于该点焦炭保持恒定,但是气相产物增多,小球藻油相生物油得率又减少,这可能是裂解蒸汽被二次裂解所致。小球藻油相生物油主要成分为脂肪族烃类(15.19%)、芳香族烃类(6.99%)、稠环芳烃(3.38%);酚类(6.2%)、含氧脂肪烃衍生物(17.90%)、含氮化合物(28.39%)。其中脂肪族烃类、芳香族烃类合计占 22.18%,属于原油、汽油和柴油合适的组分,表明快速生长的微藻是非常适合通过微波裂解制造生物油。所得小球藻生物油密度为 0.98 kg/L,运动粘度为 61.2 mm²/s,高热值为 30.7 MJ/kg。由于含氮碱性物质影响,如吡啶、酰胺、吡啶、氨的存在,使微藻生物油表现为碱性(pH 值 9.7),而木质纤维素类生物油表现为酸性(pH 值 2 ~ 3)。微波裂解微藻生物质得到的生物油显著优于木质纤维素类生物质裂解的生物油,主要归功于前者油脂含量高,而且不含木质素成分。但是微藻微波辅助裂解后形成的油相生物油,比例不足微藻干物质的 20%,而且由微藻细胞蛋白质裂解产生的含氮化合物,是燃料燃烧后 NO_x 的潜在发生源。为了提升生物油的品质,需要非常复杂的脱氮、脱氧等处理手段。特别值得注意的是微藻生物质的微波裂解必须以干的微藻生物质为原料,含水率高达 80% 以上的微藻生物质脱水本身是一个非常耗能的过程。

对小球藻裂解产物气相组成成分分析表明,微波裂解产生的不可冷凝气体主要由 H₂、CO、CO₂ 和小分子气态烃组成。随着用于微藻裂解微波输出功率的提高,不可冷凝气体中 CO₂ 含量显著下降,而 H₂ 和 CO 含量逐步增加,最高时 H₂ 和 CO 的体积分数为 49.8%。表明在现有的技术条件下,微藻生物质中的还原能力未能被很好地整合到微藻微波裂解的生物油产品中,寻求更高效节能的微藻生物燃油制造工艺非常必要。

4 微藻的高温水处理

水作为一种新型的反应介质,被称为 21 世纪环境友好溶剂,受到产业界和学术界高度重视,目前已成为最活跃的前沿研究领域之一,代表着绿色化学

发展的一个重要方向。高温水是指温度高于 473 K 的液态水,和普通的液态水及水蒸气相比,高温水具有独特的物理化学性质。考虑到微藻生物质含水率高,微藻细胞对水热作用敏感的特点,近年来有关微藻高温水处理的研究受到关注。

4.1 高湿度微藻液化

高湿度(含水率 65% ~ 90%)微藻生物质在催化剂催化,加热温度 200 ~ 500℃、压力 2 MPa 的反应条件下,缺氧受热裂解,生物油得率可达 9% ~ 72%,其热值为 30 ~ 39 MJ/kg;气体得率为 6% ~ 20%,其热值为 21 MJ/kg;灰分残留 0.2% ~ 0.5%。这个在低压反应容器内对高湿度微藻的热化学加工过程有别于干燥藻类生物质裂解,而成为微藻生物质液化^[26-29]。

在微藻生物质液化过程中,催化剂类型对微藻裂解气态产物的影响甚于生物油,当用 Ru 和 Ni 为催化剂时,甲烷得率最高,而采用分子筛催化剂时,产出多量的氮气^[30]。用硫化亚铁做催化剂可以获得更多的生物油,并能溶于正己烷^[31],甚至可以通过裂解螺旋藻获得 66.9% 的生物油^[32],硫化亚铁催化剂的剂量为 5% ~ 7%^[33]。

4.2 微藻超临界水处理

4.2.1 微藻生物质超临界水液化

超临界水是指温度和压力分别高于其临界温度($T_c = 647\text{ K}$)和临界压力($p_c = 22.4\text{ MPa}$),而密度高于其临界密度($\rho = 0.315\text{ g/cm}^3$)的水。当水在压力为 25 MPa 时,一些性质随温度的变化而变化。当水的温度从 300 K 上升至 600 K,水的离子积从 10^{-14} 变化到 10^{-11} ,增加了近 1 000 倍,有利于酸碱催化反应的进行。同时水的密度随温度升高而下降,当温度达到 623 K 时,密度明显降低。在临界温度之前,介电常数随温度的升高明显下降;过了临界点之后,介电常数随温度的变化逐渐平缓。介电常数降低的原因是因为温度和压力的变化导致氢键数目的变化,从而导致在较高压力下(即密度高时)有利于溶解离子型化合物,而密度较低的超临界水则能溶解有机化合物,像一种有机溶剂。随着温度升高到临界温度,水的粘度逐渐降低。在临界点附近,会出现流体的密度、离子积、介电常数、粘度等物性发生急剧变化的现象。超临界水的性质在一定范围内连续可调,通过调节这些性质可以使水成为不同的介质从而适用不同的化学反应。超临界水能与许多气体(如 H₂、O₂) 相溶,还可以溶解许多碳氢化合物^[34]。

4.2.2 微藻生物质超临界水热液化

超临界水热液化(Hydrothermal liquefaction,

HTL)可以把生物质转化为包括部分高热值燃油的热化学过程。HTL 优点包括:液相反应过程无需对浆状反应物进行高耗能的蒸干处理,藻浆(通常固含量 10% ~ 20%)是水热液化的好原料。HTL 可以加工低油的微藻,把部分蛋白和碳水化合物也转化为生物油。微藻溶剂提油(Lipid extraction, LE)需要破碎细胞,而水热裂解不需要这个高耗能高投资的过程,也不需要溶剂进行回收。微藻生物质超临界水液化得益于水在超临界状态下(374℃, 22 MPa)所具有的高反应活性。反应分 3 个步骤:水解、解聚、重聚/自冷凝。通常油脂转化为脂肪酸,蛋白质转化为含氮杂环化合物如吡咯、呋喃;碳水化合物转化为环状酮类和酚类。在一个 1.8 L 的间歇式反应器中,试验证明反应温度 350℃,保持 60 min,固含量为 20%,可得到 39.9% 的生物油得率,98.3% 的碳实现了转化。生物油的粘度在 75 d 内持续上升,然后保持不变。这可能和其中挥发性物质挥发损失、含氧化合物聚合有关。

微藻生物质超临界水热裂解的生物油中还含有一定数量的含氧、含氮化合物,是燃料燃烧尾气 NO_x 的潜在发生源。添加用氧化铝负载 Co/Mo、Ni 或 Pt 的催化剂可以提高生物油的热值,脱氧效率增加 10%。所以超临界水热裂解藻类生物油本身也需要大量的加氢处理才能提升微藻生物油的品质^[3]。

在 400℃、3.4 MPa 氢气存在的反应条件下,以 Pt/C 为催化剂,微藻生物质水热裂解 4 h,所得到的生物油酸值为 25,精炼的生物油热值为 43 MJ/kg,与石化原油 42 MJ/kg 相当。生物油中含有更多的烷烃、芳香烃。使用催化剂对于提高生物油得率则没有明显和稳定的效果。蛋白质、油脂、碳水化合物在没有催化剂存在下也能有效转化为生物油,但在碳酸钠存在下转化效率提高。蛋白质、油脂、碳水化合物各成分之间有叠加效应。微藻水热液化能耗为每产出 1 kg 生物油消耗 6.69 MJ 能源,但在微藻生物质干粉的热解过程中,每产出 1 kg 生物油就消耗 28.25 MJ 能源。试验表明小球藻藻浆的水热裂解为能量净产出^[17]。

4.3 微藻生物质的亚临界水处理技术

微藻生物质超临界水热裂解仍存在生物油含氮量偏高、含氧量偏高、能耗较大以及微藻生物质中活性成分无法得到完全利用的问题。微藻生物质亚临界水(Subcritical water)处理技术提供了一条新的解决途径。

亚临界水是在一定压强条件下,温度在 100℃ 以上、374℃ 以下的高温液态水。其物理、化学特性与常温常压水相比存在较大差异,常温常压水的极

性较强,而亚临界水的极性随温度的升高而降低,性质类似于有机溶剂,利用这一特性,能实现对天然产物水溶性、脂溶性有效成分的连续提取,且具有价廉易得、绿色环保的优势,成为当前萃取分离领域的研究热点之一。但亚临界水温度较高,萃取时间较长时容易引起热敏性物质发生不可逆的变化;对一些非极性、大分子物质进行萃取时,条件要求苛刻,影响了萃取效率,限制了它的应用和发展。为了克服这些弊端,利用其他物理手段对亚临界水萃取过程进行强化,改善亚临界水质传质机理,为天然产物分离纯化提供了一种绿色环保、高效省时的新方法。例如经超声作用一定时间后,原来规则平整的植物颗粒表面被冲击出许多不规则的凹洞,整个颗粒表面变得杂乱无章,植物原料的致密结构变得松散,通透性显著增加,使颗粒的溶胀指数增加,减小了传质阻力^[35]。

4.3.1 亚临界水处理高含水率微藻生物质提取微藻多糖和联产生物油

亚临界水处理可以用于微藻油脂和碳水化合物的水热化学分离。微藻中的碳水化合物多数以纤维素存在于细胞壁中,或以淀粉存在于质粒中,很少含半纤维素类,基本不含木质素,显著优于陆地木质纤维素类生物质,因此可以很快被转化为可发酵糖。用于生产燃料乙醇、燃料丁醇等,可以大大提高藻基生物燃料的生产效率^[36]。

利用藻类生物质生产燃料乙醇的原理是酵母发酵从微藻生物质中获得的碳水化合物如淀粉、糖类和纤维素^[37]。微藻生物质中碳水化合物的质量分数可高达 70% ~ 72%^[38],通过控制培养条件,如控氮、提高培养液中铁离子浓度等,微藻的碳水化合物中淀粉质量分数可以高达 60%^[39-41],微藻生物质中的碳水化合物可以通过超声或爆破处理使其释放出来^[42],再通过水解酶水解成为可发酵的单糖^[43],在酶水解前如果先用稀酸对藻类生物质进行预处理还可以进一步提高酶水解释放单糖的效率^[44]。

为了使微藻生物燃油经济可行,除了提油还必须要提取高附加值产品,但受限于有效的分离方法。为此开发了一个独特的连续两步法水热液化技术,同时利用微藻生物质生产高附加值多糖和生物油。第 1 步是在 160℃ 的亚临界水提取小球藻(*Chlorella sorokiniana*)藻类多糖,富含多糖的提取液用乙醇沉淀分离多糖,得率为微藻干物质的 26%。第 2 步提取多糖后的微藻生物质在 300℃ 下被液化为生物油,得率为微藻干物质的 24%。直接液化法只能得到 28% 的生物油,两步法的焦碳生成量比直接液化法降低 63%,生物焦的发生量与多糖提取量显著负相关,表明多糖大多被转化生物焦。因此两步法不

会显著降低生物油得率,2 种方法的生物油成分都是含碳 70%、含氮 0.8%、含氧 11%^[45]。

以含水率 80% 的普通小球藻为原料,用亚临界水为催化剂。当生物质与甲醇质量比为 1:4、反应温度为 175℃、反应时间为 4 h 时,反应产物含有 89.71% 的脂肪酸甲酯,每克微藻干物质得到 0.29 g 脂肪酸甲酯,这要比先从微藻干物质中提取中性油脂,再转化为脂肪酸甲酯的对应得率高出很多(每克微藻干物质得到 0.20 g 脂肪酸甲酯)^[46]。

4.3.2 亚临界水处理高含水率微藻生物质利于控制生物油含氮量

超临界水热裂解藻类生物油中含有较多的含氮物质,会给生物油燃烧尾气中增加 NO_x,这对微藻生物油的直接使用提出了严峻挑战^[3]。为了控制超临界水热裂解生物油含氮量,Du 等^[47]尝试低强度水热(亚临界水)处理绿球藻,试图用低能耗方法移除其中的蛋白质。当处理温度为 150~225℃、处理时间为 10~60 min 时,73% 以上的油脂仍被保留在微藻细胞中,处理过的微藻生物质含碳量高,可以确保生物油的高热值。当处理温度为 200~225℃、处理时间为 30~60 min 时,处理后微藻生物质中含氮量下降 6%~42%。预处理后的微藻裂解油中,含氮物质显著减少,C14~C18 的长链脂肪酸质量分数达到 44.9%。长链脂肪酸在催化剂存在的条件下可以更容易地被转化为烃类燃油,这是亚临界水处理微藻生物质的一个有益的探索^[48]。

利用实验室设计的连续式微藻亚临界水闪速裂解装置处理栅藻藻泥(采用阳离子絮凝剂收集),处理温度为 240℃,停留时间 10 s,60% 以上的细胞含氮物质被提取出来,被提取出的蛋白质全部以游离氨基酸或多肽的形态出现,经过冷冻干燥成为明胶状。同时所生成的生物油中间体含碳量提高到 66%,富含油脂等能量密度大的成分,其颗粒比未处理的栅藻显著变小,变圆。

5 微藻生物质或藻油脱羧成烃技术

微藻生物质蛋白质含量高,其裂解或水热裂解所产生的生物油含氮量和含氧量都偏高,如果直接作为燃料,则不能完全满足尾气排放的安全标准。亚临界水有利于微藻生物质中油脂或脂肪酸的提取,然而微藻油脂本身不饱和程度较高,所转化生产的生物柴油氧化安定性差。因此,微藻生物质或藻油脱羧成烃技术受到关注。

5.1 直接利用微藻生物质的传统热裂解与催化热化学成烃

该方法包括轻质生物油制备和轻质生物油脱羧

成烃 2 个步骤。

5.1.1 轻质生物油制备

Jeong-geol Na 等^[49]以含油量 36.5% 的小球藻(*Chlorella sp.* KR-1)为原料,在 600℃ 下裂解。以氮气为载气促进裂解产物移出,冷凝收集裂解油,裂解油分离成为非极性的轻油和极性的重油两部分,轻油主要由游离脂肪酸、烃类和含 N,S 杂原子的化合物组成;在重油中,挥发性有机酸、醛、酮、呋喃类含量丰富。轻油成分被进一步用于脱羧成烃试验。

5.1.2 轻质生物油脱羧成烃

以高镁水滑石(MgO 和 Al₂O₃ 质量分数比为 63:27, Sasol)作为催化剂,轻油、催化剂质量比为 20:1、反应温度 350~400℃、反应 3 h,搅拌促进液固混合,反应结束后反应器冷却到室温后过滤除去固体催化剂(粒径小于 45 mm)得到脱羧的液体产物。

由于高镁水滑石的选择性脱羧作用,液体产物中 C15 和 C18 的烃类最多。400℃ 下的产物得率为 78.6%,脱氧率为 78%,不活泼的含氧化合物如酚类、脂肪酸烷基酯存在使得脱氧不能彻底。产物中柴油的成分占 83.8%,占原料轻油的 35.5%。可见裂解和随后的脱羧成烃是微藻炼制生物油的可行选择。由于轻油组分本身只占微藻生物质的 35.5%,所以该方法最后柴油成分的得率仅为 12.6%^[50]。两个步骤都表现为高能耗、低速率。

5.2 油脂或脂肪酸脱羧成烃技术及其在微藻液体燃料开发中的应用

5.2.1 油脂或脂肪酸非加氢传统脱羧基成烃

在非加氢的反应条件下,用氧化镁含量不同的(质量分数分别为 30%、63%、70%)的水滑石为催化剂做油酸(催化剂、油酸质量比为 1:20)脱羧成烃的试验表明氧化镁质量分数、反应温度发挥关键作用。反应温度低、氧化镁含量低时,脱羧不能实现;相反,当氧化镁质量分数高(63%~70%)、反应温度达到 673 K,油酸转化率达 98% 以上,液化产物含氧量小于 1%,油酸中氧被以 CO₂ 的形式移除,形成了辛烷、壬烷和十七碳烯酸。对照和含氧化镁量小于 30% 的处理,有癸酸形成。反应温度 623 K,有油酸和氧化镁的固态皂化物形成。623 K 恰好是 MgO-CO₂ 吸附-解析的平衡点。试验表明在高温下,无氧非加氢加热油脂发生裂解和脱水,形成烯烃和芳香烃导致燃料品质下降。在高温和高氧化镁水滑石系统中也有一定的促进脱羧的选择性,略能提升反应产物的 H/C,改善油的品质。但是十七碳烯酸选择性脱羧成烃产物得率不高,显示水滑石催化系统中脱羧和碳链的断裂同时发生^[50]。

5.2.2 油脂脂肪酸加氢脱羧基成烃

Snåre 等^[51]以硬脂酸乙酯为研究对象,在一个高压 300 mL 的帕尔高压釜中,内置 5% Pd/C 商业化催化剂(颗粒直径 15 μm),加 H_2 于 200℃ 下原位还原 2 h。高压釜内置搅拌桨转速 1 100 r/min,反应条件设置为硬脂酸乙酯 1.6 mol/L、催化剂用量 1.0 g、裂解反应温度分别为 300℃、330℃、360℃,反应压力相应为 1.7、2.7 和 4.0 MPa,以含 5% (体积分数) H_2 的惰性气体(氦气或氩气)为载气,载气以 25 mL/min 速度从反应器底部鼓泡,使用正十二烷为溶剂。反应物液体总体积 100 mL,在 6 h 反应时间内的反应物转化率依次为 40%、60% 和 100%。试验结果显示产物中正十七烷烃/十七烯烃的比例(C/D)相当稳定。但十七烯烃/十七碳芳香烃的比例(D/E)持续下降。反应物为硬脂酸时,上述趋势也是一致的。传统裂解油脂成烃技术都存在反应条件很高的缺点:如需要使用和消耗昂贵的 Pd/C 催化剂、昂贵的惰性气体作为载气和危险的加氢条件,反应时间可能长达 6 h。裂解反应类型中没有选择性的碳链随机断裂,使得产物中某种特定成分的烃类得率总是很低。由于采用惰性气体与还原性气体混合吹扫,反应产物几乎没有太多的停留时间以及催化剂失活等原因,反应物中显示加氢过程乏力的芳香烃数量在持续增加。

5.2.3 微波极化油脂皂化物脱羧基成烃及其在微藻液体燃油开发中的应用

王允圃等^[52]以硬脂酸钠为研究对象,采用微波裂解技术开展脂肪酸盐脱羧机理的研究,证明了脂肪酸盐在微波作用下生产品质良好的可再生烃类燃料的可行性。关于微波作用于硬脂酸钠羧基端促进脱羧的机理是:①硬脂酸钠羧基端在微波场中偶极转向极化和界面极化,离子或极性分子的 Lorentz 力按照电磁波作用的方式运动,有助于碳负离子的形成,有效推动了脱羧反应的进行。②反应体系中的甘油在微波场中形成“高热位点”,活化反应过程,同时起到了供氢体的作用。但是过多的甘油会导致硬脂酸乙酯的形成。对于废弃油脂皂化产生脂肪酸盐同时也有副产物甘油的产生,分离出一部分同时允许少量甘油残留在皂类中可以发挥天然的催化剂的作用,一举两得,为废弃油脂生产高热值烃类燃料提供了可行的方法。③裂解的气态产物中检出了 CO_2 、 H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_4H_4 和 C_2H_2 ,进一步证实了微波裂解机理的推断。④液体产物中端烯烃和正构烷烃系列从 C8~C20 有规律的排布,符合烃类裂解的规律;二烯系列也观察到了轻微的变化规律,是从 C12~C17 的排布;同时微波促进了 C9~

C11 烯烃的环烷化,为进一步提高液态燃料的稳定性提供了契机。⑤低温条件下烃类液体中含氧化合物最少,烃类含量最多,油的品质较好,但是液体烃类的产量随着温度升高而增加,需要进一步开展反应条件的优化研究。

刘玉环等^[53]以光皮树油为原料的试验表明,单纯钠皂微波裂解所得到液态产物一般在 70% 以上,裂解液态产物的密度为 0.850~0.875 g/cm^3 ,运动粘度为 2.09~2.85 mm^2/s ,与柴油的性质基本相似。①光皮树油原料中含有大量的油酸和亚油酸等不饱和酸,大部分为 16~18 个碳的脂肪酸。裂解液态产物中最高峰是十五碳烯,证实微波辐射对极性长链分子的极性端优先加热,脂肪酸钠的羧基端由于极性率先断裂,脱羧是皂类裂解的主要反应形式。②当物料质量一定时,微波输出功率越大,升温速率越快,脱羧作用越明显,液态产物中烃类物质总量越高,含氧化合物越少,但随着微波输出功率的继续升高,所造成了碳链的断裂也加剧。因此需要进一步进行优化。③裂解液态产物中大部分 C8~C15 碳的烃类,而且随着裂解功率的增大,短链烃的比例也随之增大。这表明皂类微波裂解过程中还存在碳链的断裂反应,C—C 单键断裂现象比 C=C 双键断裂更普遍,因此双键保存到了最终的液体产物中,裂解液态产物中烯烃的相对峰面积最大。④催化剂对皂类微波裂解的液态产物得率和成分组成均有影响。皂类加入 FeCl_3 、 CaCO_3 后,裂解液态产物中的烃类相对峰面积明显减少,裂解过程中发现管壁上附着类似于石蜡的物质,具体原因有待下一步研究。加入黏土后裂解液态产物中的烃类相对峰面积仅略有减小,但烷烃的种类和含量均略增加。值得注意的是 3 种催化剂都促进了芳香烃的产生,出现更不利于加氢的反应过程。

藻类油脂成分也以不饱和油脂居多,非常类似于植物油,以微藻油皂化物为原料开展微波脱羧成烃试验,所得液态产物中烃类物质含量超过 70%,密度 0.845~0.870 g/cm^3 ,运动粘度 2.15~2.70 mm^2/s 。也同样和植物油的微波脱羧成烃产物非常类似^[54]。下一步要研究优化高湿度微藻生物质亚临界水脱氮和油脂分离技术首先分离得到以微藻油脂及其脂肪酸为主要成分的疏水性混合物,再以该疏水性混合物的皂化物为试材开展微波辅助脱羧成烃工艺优化和配套设备开发。而最终的目标应该是在推进微藻生物质湿法酶解处理提油与综合利用技术进步的同时,把微藻油脂的微波极化脱羧成烃技术推进到产业化应用水平。

6 展望

石油是藻类生物质经历漫长的地质年代后,在高温高压特定的地球化学环境中形成的产物。反过来,微藻就是后化石时代人类最值得信赖的可再生液态燃料的来源。在过去的数十年间,尽管微藻的规模化养殖技术从生物学、生产、收获、加工、环境影响、成本分析等方面不断地取得进步,但是距离商业化要求还需要有重大突破^[55]。其中微藻液态燃料的下游加工技术需要关键性的超越。最为优先考虑的方向是开发微藻亚临界水脱氮提油工艺,在合适的反应条件下,高含水率的微藻藻泥中的油脂从其结合状态下游离出来,自动分离形成疏水的油脂层,

极性的成分如蛋白质转化为水溶性的氨基酸和多肽进入水相中、不溶性的多糖则沉降在反应产物的下层,有效地防止微藻燃油受含氮物质污染;其次,采用水热化学方法提取的微藻油脂游离酸含量高,微藻油脂不饱和脂肪酸比例大,直接生产生物柴油(脂肪酸甲酯)效率低、品质差的问题应予关注。深入探讨微藻油脂微波脱羧成烃机理,解决配套设备制造、催化剂开发,制订产品质量标准也应提到议事日程上;今后最有前途和最具挑战性的方向是大力开发高湿度微藻酶解提油和分离生物活性成分,并把微藻油脂的微波极化脱羧成烃技术推进到产业化应用水平。

参 考 文 献

- 1 DOE. National algal biofuels technology roadmap[R]. 2009: 8–83.
- 2 李道义,李树君,刘天舒,等. 微藻能源产业化关键技术的研究进展[J]. 农业机械学报, 2010, 41(增刊): 160–166.
Li Daoyi, Li Shujun, Liu Tianshu, et al. Technology of microalgae bioenergy industrialization [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(Supp.): 160–166. (in Chinese)
- 3 Edward D, Frank, Amgad Elgowainy, et al. Cycle comparison of hydrothermal liquefaction and lipid extraction pathways to renewable diesel from algae[J]. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2013, 18(1): 137–158.
- 4 Pierre Collet, Arnaud Hélias, Laurent Lardon, et al. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(1): 207–214.
- 5 Chien-Hung Liu, Chin-Yen Chang, Qiang Liao, et al. Biohydrogen production by a novel integration of dark fermentation and mixotrophic microalgae cultivation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(35): 15807–15814.
- 6 Nath K, Das D. Hydrogen from biomass[J]. Current Science India, 2003, 85: 265–271.
- 7 Chakinala A G, Brilman DWF, Van Swaaij WPM, et al. Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49(3): 1113–1122.
- 8 Gil J, Corella J, Aznar M P, et al. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidizing bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution[J]. Biomass Bioenergy, 1999, 17(5): 389–403.
- 9 Stucki S, Vogel F, Ludwig C, et al. Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture [J]. Energy Environ. Sci., 2009: 2535–2541.
- 10 Demirbas A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues[J]. Prog. Energy Combust. Sci., 2005, 31(2): 171–192.
- 11 刘颖. 产油微藻酶法提取油脂[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
Liu Ying. The research on extraction microalgae lipid by enzyme hydrolyzation [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012. (in Chinese)
- 12 Brem G, Bramer E A. PyRos: a new flash pyrolysis technology for the production of bio-oil from biomass residues [C] // Proceedings of the International Conference and Exhibition Bioenergy Outlook, Singapore, 2007.
- 13 Grierson S, Strezov V, Ellem G, et al. Thermal characterization of microalgae under slow pyrolysis conditions[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1–2): 118–123.
- 14 Peng W, Wu Q, Tu P. Effects of temperature and holding time on production of renewable fuels from pyrolysis of chlorella protothecoides[J]. J. Appl. Phycol., 2000, 12(2): 147–152.
- 15 Miao X, Wu Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides* [J]. J. Biotechnol., 2004, 110(1): 85–93.
- 16 Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review[J]. J. Energy Fuels, 2006, 20(3): 848–889.
- 17 Liang Yanna. Producing liquid transportation fuels from heterotrophic microalgae[J]. Applied Energy, 2013, 104: 860–868.
- 18 Miao Xiaoling, Wu Qingyu. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides* [J]. Journal of Biotechnology, 2004, 110(1): 85–93.
- 19 FAO. Renewable biological systems for alternative sustainable energy production [C] // 2010, Available from: <http://www.fao.org/docrep/w7241e/w7241e0h.htm#6>.
- 20 Li H, Yan Y, Ren Z. Online upgrading of organic vapors from the fast pyrolysis of biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and

- Technology, 2008, 36(6): 666 – 671.
- 21 Pan P, Hua C, Yang W, et al. The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio oils [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(12): 4593 – 4599.
- 22 Babich I V, van der Hulst, Lefferts L, et al. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels [J]. *Biomass Bioenergy*, 2011, 35(7): 3199 – 3207.
- 23 Du Zhenyi, Hu Bing, Ma Xiaochen, et al. Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: carbohydrates, proteins, and lipids [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 777 – 782.
- 24 万益琴, 王应宽, 刘玉环, 等. 微波裂解海藻快速制取生物燃油的试验 [J]. *农业工程学报*, 2010, 26(1): 295 – 300.
- Wan Yiqin, Wang Yingkuan, Liu Yuhuan, et al. Experimental investigation on microwave assisted pyrolysis of algae for rapid bio-oil production [J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(1): 295 – 300. (in Chinese)
- 25 Du Zhenyi, Li Yecong, Wang Xiaoquan, et al. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7): 4890 – 4896.
- 26 Ross A B, Biller P, Kubacki M L, et al. Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids [J]. *Fuel*, 2010, 89(9): 2234 – 2243.
- 27 Yang C, Jia L, Chen C, et al. Bio-oil from hydro-liquefaction of *dunaliella salina* over Ni/REHY catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4580 – 4584.
- 28 Minowa T, Yokoyama S Y, Kishimoto M, et al. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction [J]. *Fuel*, 1995, 74(12): 1735 – 1738.
- 29 Yoshida Y, Dowaki K, Matsumura Y, et al. Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies-position of supercritical water gasification in biomass technologies [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25(3): 257 – 272.
- 30 Duan P, Savage P E. Upgrading of crude algal bio oil in supercritical water [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1899 – 1906.
- 31 Lei Z, Liu M, Gao L, et al. Liquefaction of Shengli lignite with methanol and CaO under low pressure [J]. *Energy*, 2011, 36(5): 3058 – 3062.
- 32 Matsui T, Nishihara A, Ueda C, et al. Liquefaction of microalgae with iron catalyst [J]. *Fuel*, 1997, 76(11): 1043 – 1048.
- 33 Huang H, Yuan X, Zeng G, et al. Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub- and supercritical ethanol [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(1): 147 – 153.
- 34 程燕, 薛富民, 徐清忠, 等. 绿色溶剂高温水在重油加工中的应用 [J]. *山东科学*, 2011, 24(4): 6 – 10.
- Cheng Yan, Xue Fumin, Xu Qingzhong, et al. Application of high-temperature water in heavy oil processing [J]. *Shandong Science*, 2011, 24(4): 6 – 10. (in Chinese)
- 35 黄萍萍. 超声强化亚临界水萃取紫草不同极性有效成分的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- Huang Pingping. Ultrasound enhanced subcritical water extraction of active ingredients of different polarity from *Lithospermum erythrorhizon* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010. (in Chinese)
- 36 Chun Yenchun, Xin Qingzhao, Hong Weiyen, et al. Microalgae-based carbohydrates for biofuel production [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 78(15): 1 – 10.
- 37 Kim N J, Li H, Jung K, et al. Ethanol production from marine algal hydrolyzate using *Escherichia coli* KO11 [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(16): 7466 – 7469.
- 38 Nahak S, Nahak G, Pradhan I, et al. Bioethanol from marine algae: a solution to global warming problem [J]. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 2011, 1(4): 74 – 80.
- 39 Branyikova I, Marsalkova B, Doucha J, et al. Microalgae-novel highly efficient starch producers [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108(4): 766 – 776.
- 40 Dragone G, Fernandes B D, Abreu A P, et al. Nutrient limitation as a strategy for increasing starch accumulation in microalgae [J]. *Appl Energy*, 2011, 88(10): 3331 – 3335.
- 41 Liu Z Y, Wang G C, Zhou B C. Effect of iron on growth and lipid accumulation in *Chlorella vulgaris* [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4717 – 4722.
- 42 Ueda R, Hirayama S, Sugata K, et al. Process for the production of ethanol from microalgae; US, Patent No: 5578472 [P]. 1996 – 11 – 26.
- 43 Choi S P, Nguyen M T, Sim S J. Enzymatic pretreatment of *chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5330 – 5336.
- 44 Wang G S, Lee J W, Zhu J Y, et al. Dilute acid pretreatment of corncob for efficient sugar production [J]. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2011, 163: 658 – 668.
- 45 Moumita C, Chao M, Armando M, et al. Concomitant extraction of bio-oil and value added polysaccharides from *Chlorella sorokiniana* using a unique sequential hydrothermal extraction technology [J]. *Fuel*, 2012, 95: 63 – 70.
- 46 Yeshitila A T, Lien H H, Suryadi I, et al. In situ biodiesel production from wet *Chlorella vulgaris* under subcritical condition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213: 104 – 108.
- 47 Du Zhenyi, Michael M, Ma Xiaochen, et al. Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low

- nitrogen content[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 120: 13 – 18.
- 48 Jose L G, Wassim O, Sandeep K, et al. Hatcher flash hydrolysis of microalgae (*Scenedesmus* sp.) for protein extraction and production of biofuels intermediates[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 82: 183 – 190.
- 49 Jeong-geol Na, Jun Kyu Han, You-kwan Oh, et al. Decarboxylation of microalgal oil without hydrogen into hydrocarbon for the production of transportation fuel[J]. *Catalysis Today*, 2012, 185(1): 313 – 317.
- 50 Jeong-Geol Na, Bo Eun Yi, Ju Nam Kim, et al. Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen[J]. *Catalysis Today*, 2010, 156(1 – 2): 44 – 48.
- 51 Snåre M, Kubičková I, Mäki-Arvela P, et al. Production of diesel fuel from renewable feeds: kinetics of ethyl stearate decarboxylation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 134(1 – 3): 29 – 34.
- 52 王允圃, 刘玉环, 阮榕生, 等. 微波裂解硬脂酸钠脱羧成烃机理研究[J]. *化学学报*, 2012, 70(2): 114 – 120.
Wang Yunpu, Liu Yuhuan, Ruan Rongsheng, et al. Mechanism of hydrocarbon generation from sodium stearate decarboxylation by microwave assisted pyrolysis[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(2): 114 – 120. (in Chinese)
- 53 刘玉环, 王允圃, 王应宽, 等. 微波裂解光皮树油皂化物脱羧制备烃类燃料研究[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(2): 106 – 108.
Liu Yuhuan, Wang Yunpu, Wang Yingkuan, et al. Microwave-assisted pyrolysis of *Swida wilsoniana* fruit oil soap for preparing renewable hydrocarbon fuel via selective decarboxylation[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(2): 106 – 108. (in Chinese)
- 54 Wang Yunpu, Liu Yuhuan, Ruan Rongsheng, et al. Production of high heat value fuels by microwave pyrolysis of microalgae oil soap under nitrogen environments[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 347 – 353; 2545 – 2550.
- 55 Paul Chen, Min Min, Chen Yifeng, et al. Review of the biological and engineering aspects of algae to fuels approach[J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2009, 2(4): 1 – 30.

Development of Downstream Processing Technology for Microalgae Biofuel

Liu Yuhuan¹ Wang Yingkuan² Wang Yunpu³ Yang Huan³ Wu Xiaodan³ Ruan Rongsheng⁴

(1. State Key Laboratory of Food Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China

2. Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China

3. Engineering Research Center of Biomass Conversion, MOE, Nanchang University, Nanchang 330047, China

4. Department of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, St. Paul. MN55108, USA)

Abstract: Life cycle assessment of biodiesel produced from microalgae showed that the pure energy output was negative by the route of biodiesel (FAME), if the biodiesel was produced from high moisture content microalgae slurry by dry, cell disruption, solvent extraction of lipids, and transesterification. Therefore, passive choices are that methane or bioethanol is obtained by anaerobic digestion of microalgae slurry or their hydrolysate, or microalgae based bio-oils are obtained by fast pyrolysis and microwave assisted pyrolysis of dried microalgae biomass, or microalgae based bio-oils or syngas by hydrothermal treatment of microalgae slurry. Although the high heating value (HHV) of microalgae based bio-oils are much higher than lignocellulosic bio-oils, it can still not meet the demand of transportation liquid fuel due to its high nitrogen content, high oxygen content and instability. Possessing superiority of dehydration, oil extraction, protein and polysaccharide separation, or even in situ biodiesel production from high moisture content microalgae slurry, subcritical water treatment may become the prior research field of downstream processing technology for microalgae biofuels today. The most challenging research field is to know how to extract lipids, separate cytochrome, protein, polysaccharide from high moisture content microalgae slurry simultaneously under very mild reaction condition of enzymolysis, so that most of the functional components of the microalgae will be saved for value added comprehensive utilization. Last and key technology that may guide microalgae fuel to commercialization is how to manufacture renewable and high quality hydrocarbon diesel effectively from microalgae oil or its soap by microwave polarization decarboxylation.

Key words: Microalgae biomass Biodiesel Downstream processing Pyrolysis Subcritical water Microwave decarboxylation