

藻类生物质

热化学转化技术

段培高 王 枫 许玉平 著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

藻类生物质

热化学转化技术

段培高 王枫 许玉平 著

常州大学图书馆
藏书章

西安交通大学出版
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

热化学转化技术是指在加热条件下,用化学手段将生物质转换成燃料物质的技术,包括燃烧、气化、热解及直接液化等。藻类作为一种重要的可再生生物质因其分布广、光合作用效率高、环境适应能力强、生长周期短等突出特点,而日益备受关注。因此,藻类的利用与转化技术不仅成为了国际新能源领域的新方向,同时也逐渐成为了国内外众多学者研究的热点课题之一,研究焦点主要集中在藻类生物燃料的制备领域。

本书着重介绍了藻类生物质的热化学转化技术,主要包括水热液化、水热共液化、醇解、热解、生物油的改性提质以及藻类和废机油的共氢化热解等。

本书既可供能源、化工、材料、环境、生物等相关领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参阅,也可供高等院校相关专业的师生、科研及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

藻类生物质热化学转化技术/段培高,王枫,许玉平著. —西安:
西安交通大学出版社,2016.12
ISBN 978-7-5605-9158-2

I. ①藻… II. ①段… ②王… ③许… III. ①藻类-生物
质-热化学-转化 IV. ①TK62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 280972 号

书 名 藻类生物质热化学转化技术
著 者 段培高 王 枫 许玉平
责任编辑 郭鹏飞

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)
网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315(总编办)
传 真 (029)82668280
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 13.625 字数 328 千字
版次印次 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-9158-2
定 价 68.00 元

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。
订购热线:(029)82665248 (029)82665249
投稿邮箱:lg_book@163.com

版权所有 侵权必究

前 言

能源紧缺和环境污染极大地促进了可再生能源的发展。据统计,2013 年全球可再生能源累计装机超过 560 GW,总投资达 2144 亿美元,其中我国在可再生能源上投资最多(563 亿美元)。可再生能源主要包括风能、水力、太阳能、海洋能、生物质能和地热能等。生物质是一种洁净可再生能源,可通过热化学、生物化学等手段转换为固、液、气等高品质能源来替代化石类燃料。2013 年,全球生物质燃料的产量约为 1166 亿升,相比 2012 年增加了 7%。我国在“十一五”发展规划中明确提出“加快发展生物质能”的战略部署,并且在“十二五”发展规划中把能源发展战略和新能源开发作为重要的核心任务。目前,“人车争粮”的产业模式、高成本的生物质原料及其转化技术是制约生物液体燃料快速发展的瓶颈。因此,开发质优价廉的非粮生物质原料及其高效、科学的转换技术是实现生物燃料规模化发展的前提基础,同时对于保护生态环境、实现人类社会的可持续发展具有非常重要的现实意义和长远意义。

藻类作为一种重要的可再生生物质,因其分布广、光合作用效率高、环境适应能力强、生长周期短等突出特点,而日益备受关注。因此,微藻的利用与转化技术不仅成为了国际新能源领域的新方向,同时也逐渐成为了国内外众多学者研究的热点课题之一,研究焦点主要集中在微藻生物油燃料的制备领域。

本书侧重阐述藻类生物质的热化学转化技术最新研究进展,同时也是著作团队近五年来在相关研究领域的最新研究成果,充分展现藻类热化学转化技术的系统性和时效性,主要包括藻类的水热液化、醇解,以及所得生物油的改性提质,每章节系统全面讲解实验材料、实验流程、表征方法,以及所获得的结果,可供读者具体实验参考。本书共 14 章,详细叙述藻类生物质的不同热化学转化技术以及所得生物质的油的改性提质技术,其中第 13 章和 14 章讲述了藻类生物质和废机油的共氢化热解技术,均为该领域最新研究进展。

本书的编写人员全部来自河南理工大学“可替代能源技术校级重点学科开放实验室”。其中第 1~5 章由段培高执笔撰写,第 6~10 章由王枫执笔撰写,第 11~14 章由许玉平执笔撰写。同时,本书也得到河南理工大学化学化工学院老师和

同学的大力支持。在编写过程中,白秀军、金滨滨、常周凡、王兵等参与了实验操作、数据收集与分析、插图排版以及文字校对工作,在此,一并表示衷心感谢。

本书的出版得到了教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-13-775)的资助,在此表示衷心感谢。

鉴于专业知识和技术方面的局限,写作过程中难免存在疏漏和不足。衷心希望广大读者能对书中的不足给予批评和指正。让我们大家齐心协力共同促进我国藻类生物燃料的技术和产业的发展。

作者

2016年9月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 可再生能源现状	(1)
1.2 生物燃料的分类	(2)
1.3 藻类生物质的特点及开发利用	(3)
1.4 藻类生物质的热化学转化技术	(4)
1.4.1 热解	(4)
1.4.2 高压液化	(6)
1.4.3 气化	(7)
1.5 藻类粗生物油的改性提质	(8)
参考文献	(10)
第 2 章 微藻的氢化热解	(14)
2.1 微藻无催化热解	(14)
2.1.1 小球藻性质分析	(14)
2.1.2 实验流程	(14)
2.1.3 热重分析	(15)
2.1.4 实验参数对热解产物分布的影响	(15)
2.1.5 不同温度下细胞颜色变化	(18)
2.1.6 实验参数对热解油性质的影响	(19)
2.1.7 气体产物分布	(24)
2.1.8 元素和能量衡算	(24)
2.2 微藻的催化氢化热解	(25)
2.2.1 催化剂表征	(25)
2.2.2 实验流程	(26)
2.2.3 催化剂的筛选	(27)
2.2.4 实验参数对氢化热解油产率的影响	(28)
2.2.5 氢化热解油性质分析及能量回收率	(31)
参考文献	(33)
第 3 章 藻类的水热(共)液化	(36)
3.1 大藻的水热液化	(36)
3.1.1 大藻性质分析	(36)
3.1.2 实验流程	(36)

3.1.3	实验参数对液化产物分布的影响	(37)
3.1.4	实验参数对液化油性质的影响	(40)
3.2	大藻和微藻的水热共液化	(44)
3.2.1	大藻和微藻性质分析	(44)
3.2.2	热重分析	(46)
3.2.3	实验参数对液化产物分布的影响	(47)
3.2.4	液化油性质表征	(49)
	参考文献	(53)
第4章	不同溶剂中微藻的热化学转化	(55)
4.1	实验材料	(55)
4.2	实验流程	(55)
4.3	溶剂筛选	(57)
4.4	溶剂/微藻比(S/B)对产物分布影响	(58)
4.5	反应时间对产物分布影响	(59)
4.6	反应温度对产物分布影响	(59)
4.7	粗生物柴油的性质表征	(60)
4.7.1	气质分析	(60)
4.7.2	元素分析	(62)
	参考文献	(64)
第5章	亚/超临界丙酮中微藻的无催化液化	(66)
5.1	实验材料	(66)
5.2	实验流程	(66)
5.3	实验参数对液化产物分布的影响	(68)
5.3.1	反应温度对液化产物分布的影响	(68)
5.3.2	丙酮/微藻比(A/M)对液化产物分布的影响	(69)
5.3.3	反应时间对液化产物分布的影响	(70)
5.4	生物油性质表征	(71)
5.4.1	气质分析	(71)
5.4.2	元素分析	(75)
5.4.3	红外光谱分析	(77)
	参考文献	(78)
第6章	路易斯酸催化微藻的酯化/酯交换反应	(79)
6.1	实验材料	(79)
6.2	实验流程	(80)
6.3	实验参数对液化产物分布的影响	(81)
6.3.1	催化剂筛选	(81)
6.3.2	温度对液化产物分布的影响	(82)
6.3.3	时间对液化产物分布的影响	(84)

6.3.4	乙醇/微藻比(EtOH/MA)对液化产物分布影响	(84)
6.3.5	催化剂用量对液化产物分布的影响	(85)
6.3.6	水分含量对液化产物分布的影响	(86)
6.4	粗生物柴油表征	(87)
6.4.1	元素分析	(87)
6.4.2	气质分析	(90)
6.4.3	热重分析	(91)
	参考文献	(92)
第7章	微藻粗生物油的直接催化水热改质	(95)
7.1	水热液化油的制取	(95)
7.2	水热液化油的催化水热改质	(95)
7.3	实验参数对改质产物分布的影响	(96)
7.4	改质油性质表征	(99)
7.4.1	元素分析	(99)
7.4.2	气质分析	(101)
7.4.3	红外光谱分析	(102)
7.4.4	^{13}C 核磁分析	(103)
7.4.5	水密度对气体组分的影响	(103)
7.5	改质中的反应	(104)
7.6	催化剂的活性保持与表征	(105)
	参考文献	(106)
第8章	微藻粗生物油的两步水热催化改质	(108)
8.1	微藻原油的制取	(108)
8.2	微藻原油的预处理	(108)
8.3	预处理油的改性提质	(109)
8.4	催化剂对改质产物分布的影响	(110)
8.5	催化剂对改质油性质的影响	(112)
8.5.1	元素分析	(112)
8.5.2	气质分析	(115)
8.5.3	红外光谱分析	(116)
8.5.4	原油、预处理油、改质油的沸程分布	(117)
	参考文献	(118)
第9章	不同水生植物水热液化及液化油改性提质对比研究	(120)
9.1	实验材料	(121)
9.2	实验流程	(123)
9.2.1	水热液化	(123)
9.2.2	氢化改质	(123)
9.2.3	分析测试	(124)

9.3	不同水生植物的 TGA 和 DTG 分析	(125)
9.4	水生植物种类对液化产物分布的影响	(126)
9.5	液化油和固体残渣元素分析	(128)
9.6	液化油气质分析	(129)
9.7	液化油热重分析	(135)
9.8	水生植物液化油对改质产物分布的影响	(136)
9.9	改质油和固体残渣元素分析	(137)
9.10	改质油气质分析	(138)
9.11	改质油热重分析	(140)
	参考文献	(141)
第 10 章	超临界水中双组分催化剂催化微藻预处理油改质	(144)
10.1	实验材料	(145)
10.2	实验流程	(146)
10.3	分析测试	(147)
10.4	催化对改质产物产率的影响	(148)
10.5	元素分析	(150)
10.6	改质油气质分析	(153)
10.7	液化油、预处理油和改质油热重分析	(154)
	参考文献	(155)
第 11 章	超临界水中分子筛催化微藻预处理油改性提质	(157)
11.1	实验材料	(157)
11.2	实验流程	(158)
11.3	分析测试	(159)
11.4	催化剂表征	(160)
11.5	催化剂种类对改质产物分布的影响	(162)
11.6	元素分析	(163)
11.7	改质油气质分析	(165)
11.8	液化油、预处理油和改质油热重分析	(168)
	参考文献	(169)
第 12 章	不同热化学转化方法所得小球藻液化油的水热催化改质	(171)
12.1	实验材料	(172)
12.2	实验流程	(173)
12.3	产物分析	(174)
12.4	不同转化途径对产物分布和产率的影响	(175)
12.5	改质不同粗制生物油所得产物的产率对比	(176)
12.6	粗生物油和改质油的元素分析	(177)
12.7	固体产物的元素分析	(179)
12.8	气质分析	(180)

12.9	热重分析	(181)
12.10	红外光谱分析	(182)
12.11	气体产物和产率分布	(183)
	参考文献	(183)
第 13 章	微藻与废机油加氢共热解	(186)
13.1	实验材料	(187)
13.2	实验流程	(188)
13.3	产物分析	(188)
13.4	催化剂对产物产率分布的影响	(188)
13.5	温度对产物产率分布的影响	(190)
13.6	反应时间对产物产率分布的影响	(190)
13.7	物料比对反应产物产率分布的影响	(191)
13.8	催化剂添加量对产物产率分布的影响	(192)
13.9	初始氢气压力对产物产率分布的影响	(193)
13.10	元素分析	(194)
13.11	气质分析	(195)
13.12	热重分析	(195)
	参考文献	(197)
第 14 章	不同藻类生物质与废机油的氢化共热解/氢化热解制备生物燃料	(200)
14.1	实验材料	(201)
14.2	实验流程	(202)
14.3	产物分析	(202)
14.4	共热解和氢化热解产物和产率分布	(202)
14.5	元素分析	(204)
14.6	气质分析	(205)
14.7	热重分析	(205)
	参考文献	(207)

第 1 章 绪 论

1.1 可再生能源现状

能源危机和环境污染催生并促进了可再生能源的发展。据报道,2013 年全球可再生能源累计装机量超过 560 GW(总计,不包括水电,见图 1-1),总投资达 2144 亿美元,其中,我国在可再生能源上投资最多(563 亿美元)^[1]。常见的可再生能源主要包括生物质能、太阳能、风能、水力、海洋能和地热能等。生物质是一种洁净可再生能源,可通过热化学、生物化学等手段转换为固、液、气等高品位能源来替代化石类燃料。2013 年,生物质燃料的全球总产量约为 1166 亿升,比 2012 年增加 7%^[1]。我国在“十一五”发展规划中明确提出“加快发展生物质能”的战略部署,并且在“十二五”发展规划中把能源发展战略和新能源开发作为重要的核心任务。目前,“人车争粮”的产业模式、高成本的生物质原料及其转化技术是制约生物液体燃料快速发展的瓶颈^[2]。因此,开发质优价廉的非粮生物质原料及其高效、科学的转换技术是实现生物燃料规模化发展的前提,同时对于保护生态环境、实现人类社会的可持续发展具有非常重要的现实意义和长远意义。

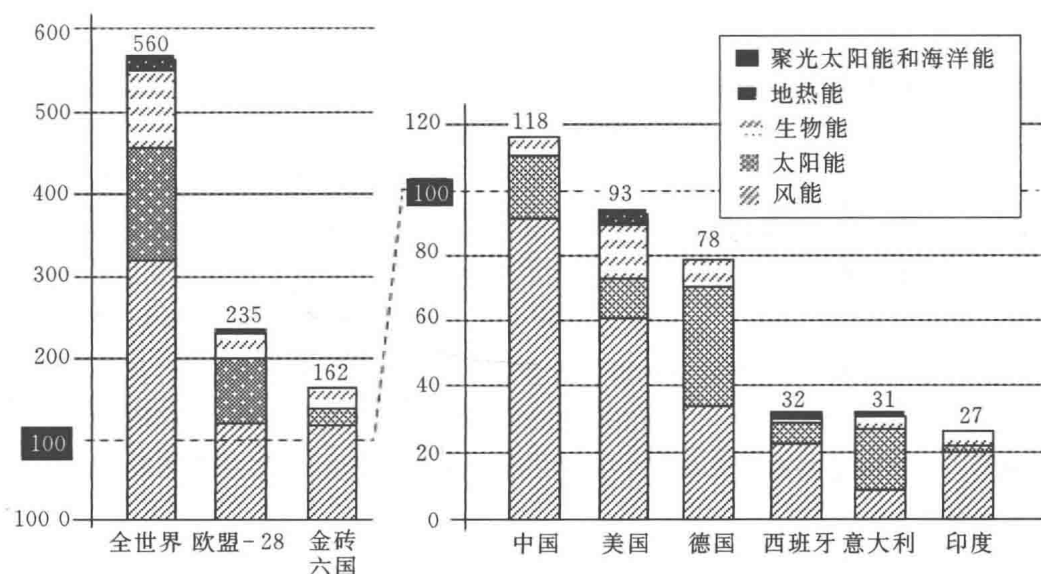


图 1-1 全球排名前五的国家可再生能源发电量对比(2013 年)^[1]

藻类生物质作为一种重要的可再生生物质,因其分布广、光合作用效率高、环境适应能力强、生长周期短等突出特点,而日益备受关注^[3~6]。因此,藻类生物质的利用与转化技术不仅成为国际新能源领域的新方向,同时也逐渐成为了国内外众多学者研究的热点课题之一,研究焦点主要集中在藻类生物燃料的制备领域。

1.2 生物燃料的分类

根据加工处理工艺技术、原料及其各自发展阶段的不同,生物燃料可分为第一代、第二代和第三代生物燃料。

第一代生物燃料是指使用糖类和淀粉类等原料进行发酵产生生物乙醇制得的燃料,还包括从已用做生物柴油的种子油。生物柴油作为柴油的目标代替品,主要为植物油、残余油脂等通过酯交换反应所得。德国生物柴油的生成量在2007年就已达到500万吨,其生产能力居全球首位^[7]。生物乙醇则是作为汽油的目标代替产品,主要是以富含糖类(单糖、寡糖)或淀粉的生物质作为原料,通过发酵、脱水、蒸馏等一系列步骤制成。以巴西和美国为例,两国依靠技术、资源以及政策上的优势,已经成为了目前世界上最大的两个生物乙醇燃料生产国,两国合计产量占据全球产量的70%以上^[8]。沼气(生物甲烷)同样可以代替汽油在内燃机中应用,主要通过微生物对液体厩肥或者其他物质进行厌氧消化制取^[9,10]。

然而,生物柴油、乙醇及沼气的生产规模化应用的最大限制在于其原料通常也可以作为食物,大量的可食用原料使用同样会导致粮食价格上涨,占用大量耕地等问题,导致第一代生物燃料生产成本过高。因此,可替代能源制备的进一步发展需要进行深入工艺革新以提高转化效率和降低转化能耗。同时,这些问题也促使了研究热点向利用不可食用生物质制备生物燃料的转移。

由于第一代生物燃料在粮食安全、土地竞争、水资源影响等相关问题上有着诸多限制,越来越多的国家开始关注以不可食用性原料生产生物燃料——第二代生物燃料。与第一代生物燃料相比,第二代生物燃料的优势在于其生产原料为木质纤维素类生物质,木质植物的使用不存在与粮食的竞争问题,其来源包括农业废弃物和木料加工废料包括枝叶、木屑等,玉米和甘蔗等作物的不可食用部分同样也可作为原料^[11]。这无疑大大提高了生物质的利用效率,进而推动了第二代生物能源的发展。纤维素乙醇作为第二代生物燃料的代表,是由富含纤维素或半纤维素的生物质原料,经过酶降解和糖化发酵等一系列步骤转化制备而成,具有极为可观的应用前景^[12]。以美国为例,近十年来,美国国会通过了一系列农业法案,以鼓励增加生物燃料乙醇的使用。且美国能源部还发布了详尽的生物燃料发展路线,以实现纤维素乙醇的商业化生产为最终目标^[9,10]。

尽管第二代生物燃料克服了粮食安全等问题,但是占用土地的缺陷依然成为规模化生产生物燃料的制约瓶颈。因此,研究者们正逐渐将注意力转向微生物原料。近年来,以微藻、大藻及酵母菌等为代表原料的第三代生物燃料成为了非常有应用前景的可替代能源。和传统作物相比较,藻类具有更高的油脂含量、生长周期短、光合作用效率高等特点,且其培植无需占用

耕地,这些优势为其大范围推广奠定了良好的基础^[13]。

1.3 藻类生物质的特点及开发利用

地球上的生物每年通过光合作用可固定 8.0×10^{10} 吨碳,生产 1.4×10^{11} 吨的生物质,其中 40% 应归功于藻类的光合作用^[14]。因此,藻类生物与人类的生存和发展有极其密切的关系,是重要的可再生生物资源。此外,藻类与其他生物质如木质纤维素材料(木材)相比,作为可再生资源材料还有如下优点:

(1) 光合作用效率高,一般高等植物光合作用效率仅为 0.5% 左右,而藻类生物质光合作用效率为 2.5%^[15];

(2) 生长周期短,一般高等植物需要几个月甚至几年才能完成一代生长发育,藻类繁殖一代的时间仅为数小时或者数天时间^[16];

(3) 藻类液化所获得生物质油相对来说品质好、热值高,平均热值高达 33 MJ/kg,是木材或农作物秸秆的 1.6 倍左右^[14];

(4) 藻类如葡萄球藻、盐藻、小球藻在适当条件下培养后,所得藻粉具有很高产烃能力^[17];

(5) 环境适应能力强,无论是江河湖泊、海洋还是其他水域,或是潮湿的土壤,几乎在有光同时又潮湿的地方都能生存;

(6) 养殖过程可以实现自动化,可以有针对性地对藻类进行培养,例如加入某一微量元素,可以增加酯的含量或者蛋白质的含量;

(7) 藻类的生长繁殖是在水域(咸水或淡水)中,它具有不依靠土地的特性,藻类的生长繁殖不存在与粮争地的特点,原料生物质生产不影响农作物生产,这对有十几亿人口的我国来说尤为重要。

藻类拥有如此多的优点,已经引起了人们的广泛关注,并在能源、医疗保健、食品、环保、化工原料等领域的开发应用成为热点,藻类的培养和相关产品开发现已成为新兴技术产业。

藻类可分为微藻和大藻。微藻是一类在陆地、海洋分布广泛,营养丰富、光合利用度高的自养植物,细胞代谢产生的多糖、蛋白质、色素等,使其在食品、医药、基因工程、液体燃料等领域具有良好的开发前景。微藻种类繁多,且微藻细胞中含有多种营养物质,如蛋白质、脂类、藻多糖、 β -胡萝卜素、多种无机元素(如 Cu, Fe, Se, Mn, Zn 等)等,这些物质在医学和环境改善方面发挥着重要作用。

目前,蛋白质需求日趋猛增,确保蛋白质充足供应是摆在人类面前非常严峻的问题。依靠传统方法大力发展农业、畜牧业和养殖业来增加蛋白质的产量很不切合实际,尤其在耕地减少、水资源短缺等情况下,使之更加困难。因此微藻产业化培养和应用具有十分重大的意义。微藻的蛋白质、脂质、碳水化合物含量很高,其中螺旋藻、小球藻最受关注。小球藻是很早就被用于健康食品开发研究和上乘饲料添加剂的微藻之一,在美国、日本、以色列等地,小球藻商业化开发已有数十年的历史^[18]。

在众多的小球藻中,以蛋白核小球藻的蛋白质含量最高(不低于 50%),且氨基酸种类齐

全,必需氨基酸总量接近鱼粉、啤酒酵母,高于一般植物性蛋白^[19]。在所有天然食物中螺旋藻中的蛋白质含量是最高的,可达60%~70%,是鸡蛋的6倍、牛肉的3倍、大豆的2倍、大米的10倍、鸡肉的3倍、猪肉的4倍^[5],而且蛋白质氨基酸组成合理,含有8种人体必需的氨基酸,是人类理想的蛋白质宝库。

人们对大藻的研究比较早,相比于微藻来说,大藻体型要大得多,日常生活中常见的大藻有浮萍、水葫芦、条浒苔、芙蓉莲等。大藻也含有蛋白质、脂类、糖类、碳水化合物等。

藻中富含的酯类和甘油是制备液体燃料的良好原料^[20];藻类热化学转化制备生物质燃料热值高,是木材或农作物秸秆的1.4~2倍。在世界能源消耗中,生物质能已占14%。将微生物和微藻混合培养,生产高纯度的乙醇、甲醇、丁烷等能源化合物^[21],微藻最大的可利用之处在于其干细胞中含油达70%以上,是合成生物柴油的最佳原料^[15],是理想的可再生能源。藻类可经过一系列的物理化学转化方法,可转化为人类需求的燃料。

1.4 藻类生物质的热化学转化技术

1.4.1 热解

热解(也称裂解或热裂解),是指在隔绝空气或通入少量空气的条件下,利用热能切断生物大分子中的化学键,使之转变为低分子的过程。生物质热解的主要产物为液态生物油、可燃气体和固体生物质炭,三种产物的比例取决于热裂解工艺和反应条件。一般来讲,低温慢速热裂解($\leq 500^{\circ}\text{C}$)升温速率较慢,产物以木炭为主;中温热裂解($500\sim 650^{\circ}\text{C}$),产物以生物油为主;高温闪速热裂解($700\sim 1000^{\circ}\text{C}$)产物以可燃气体为主。目前由生物质热解获取生物能受到各国的普遍关注,这是由于生物质得到的产物产生热值较高,它提供的能量即可满足生物质热解处理过程的能量需求,此外这些气体产物还可用于生产其他化合物,以及为家庭和工业生产提供燃料^[22,23]。热解得到的液体产物,即热解油包含很多有价值的化合物,可作为燃料或者用于具有较高价值化合物合成的原料,还可用于化肥、农药等重要物质的生产;固体产物可直接作燃料,也可作为炭黑和活性炭的替代物。此外,液体产物具有较高的能量密度,因而便于处理、贮存、运输;生物质热解油氮、硫含量较低,利用过程造成的环境污染比化石燃料要小得多,因此许多国家都在致力于生物质热解的研究。

早在20世纪80年代,人们便开始采用酯化反应和催化裂解反应将藻细胞脂类转化为内燃机燃料。但这两种方法所得产物性能受脂类组成的影响很大,而且要求藻类的脂类含量要很高,否则难以获得经济效益。为了充分利用藻细胞的所有组分,人们开始采用热解技术来将藻细胞转化成高能量密度的液态燃料。

1993年,Ginzburg^[24]成功地用蛋白质含量高的盐藻作液化热解材料获得了低硫低氮的优质油,促进了人们对微藻热解产油的研究。

吴庆余^[14]利用流化床热解反应器对小球藻和微囊藻进行快速热解试验,分别获得17.5%和23.7%的油产率。分析表明,热解油饱和烃含量平均为1.14%,非烃含量平均为31.2%;

小球藻和微囊藻液体燃油饱和烃组分的碳分布分别位于 $C_{10} \sim C_{30}$ 和 $C_{10} \sim C_{20}$ 之间,均以 $C_{17} \sim C_{19}$ 为主峰;与木材热解油相比,微藻热解油的 C、H 含量更高,而 O 含量较低。因此,微藻热解生物质燃油的热值高,平均高达 29 MJ/kg,是木材或农作物秸秆的 1.4 倍,且比木材热解油稳定。

Evans^[25] 研究各种有机组分对热解油产率和性质的影响表明,脂肪、脂肪酸及脂肪酸酯对增加热解油产率有明显的影 响。Milne^[26] 研究表明藻体中脂类的属性(极性脂或中性脂)对热解产物性质的影响不大,但对产量有影响。基于这种事实并考虑到藻类一般是单细胞生物,易于改良和改性。因此科学家通过控制藻类的培养条件,使得藻类中的脂类含量大幅度提高,从而得到产率更高、品质更好的热解油。

Yamaber^[27] 通过延长藻细胞在缺氮状态下的培养时间,使得藻细胞的甘油三酯含量提高,从而获得了较高的液体产物。Mutsumi^[28] 研究培养基中 NaCl 浓度对盐藻中脂类和甘油三酯积累的影响,结果表明,提高 NaCl 浓度可以提高脂类物质的积累量。吴庆余^[16,29] 通过控制有机和无机碳、氮源的供给,采用异氧转化细胞工程技术获得了脂肪含量的异养小球藻细胞,该类藻细胞不含叶绿素,蛋白质含量是自养藻体的 1/5,而脂类含量占细胞干重的 55%,是自养藻的 4 倍,将该类藻体通过快速热解获得高产量的生物油,产油率达 57.9%,是自养藻细胞产油率的 3.4 倍,生物油热值高达 41 MJ/kg,分别是自养藻生物油的 1.4 倍和木材生物油 2 倍,与 3 号燃油的热值相当。

冯涛等^[30] 设计了两种裂解工艺,直接热裂解法和溶剂热裂解法制备浒苔生物油。首先利用直接热裂解工艺来优化浒苔热裂解条件:反应温度为 350℃,反应时间为 40 min,原料粒径为 60 目,热裂解的液体产率最高可达 30.5%,气体产率可达 13.9%。

王爽等^[31] 为了明确海藻热解生物油的主要成分及热解条件对成分的影响,对海藻生物质(条浒苔、马尾藻)不同反应条件下热解制得的生物油进行气相色谱质谱分析。海藻类生物油成分除了含氮化合物外,主要是一些烃类、酮类、醛类、醇类和酚类化合物,以及较大分子量的羧酸及其衍生物,并包含了少量咪喃、吡喃、吡啶等衍生物的杂环化合物。条浒苔油中羧酸及其衍生物(37.85%)和烃类物质(16.61%)较多,而马尾藻生物油中甾族(30.16%)和醇类化合物(24.81%)较多,也检测出油酸、棕榈酸酯和花生酸。不同反应条件下产生的生物油在组分上非常相似,只是相对含量有所不同。热解温度对海藻油组分分布起了重要作用,而载气流量对热解海藻油组分分布的影响不明显。试验结果还表明海藻油中含氮化合物的形成主要与蛋白质的分解有关。海藻生物油相对于陆上植物热解生物油优点为高含烃量,低含氧量。海藻热解制油工艺中温度应控制在 500~600℃ 之间,能达到较高产油率和较佳的油品。

近年来,已有研究表明通过基因工程方法,将细胞中不存在的代谢途径引入细胞中,从而大量获得人们需要的代谢产物。例如,Zaslavskaja 等^[32] 人通过基因工程技术将编码葡萄糖转运体的基因引入一种无法进行异养生长的硅藻细胞中,使其能在黑暗中利用外源葡萄糖进行异养生长。此外,异养培养可利用传统的微生物发酵罐进行,从而进一步提高生物质产量,降低生产成本。因此细胞工程与快速热解综合技术将为藻类热解制备生物油提供一个全新的、

广阔的途径。

1.4.2 高压液化

生物质高压液化技术是指溶剂和生物质在反应温度为 200~400℃、反应压力为 5~25 MPa、反应时间为 2 分钟至数小时的条件下,通过一系列的化学物理作用将其转变为含氧的有机小分子,得到液体产品的技术^[33,34]。

20 世纪 70 年代,美国匹兹堡能源研究中心(PERC)的 Appell 等^[22]以木片、木屑为原料、 Na_2CO_3 为催化剂、蒸馏水或高沸点有机物为溶剂,在充入 CO 和 H_2 的条件下对生物质进行液化。该反应的温度为 300~350℃,压力为 14~24 MPa,反应时间为 1 h,反应的转化率为 95~99%(产物占原料的质量分数),以苯萃取的液体产物生物质粗油产率为 40~60%,这就是著名的 PERC 法^[35]。

Matsui^[36]在不同溶剂中,考察了催化剂对螺旋藻(*Spirulina*)液化的影响,结果表明, $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{S}$ 催化剂有利于螺旋藻提高液化产率,以四氢化萘为溶剂,加入 $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{S}$ 催化剂后,油产率从 52.3%提高到了 66.9%,该实验结果还表明,适量的水含量有利于提高油产率和油的品质。

Minowa^[37]对含水量 78.4% 盐藻(*Dunaliella tortiolecta*)的直接液化进行了研究,在 340℃,10 MPa 下,反应 60 min 后,所得生物油达藻体有机成分的 37%,高于藻细胞的含脂量(20.5%),说明除脂类外,其他细胞组分(蛋白质、糖类等)都可转化成油。所得油的粘度为 150~330 mPas,热值为 36 kJ/mol,品质与日本标准二号燃油相当。该实验结果还表明,温度对油的性质影响很大,温度增加时,油的粘度下降,热值上升,C、H 含量增加,O 含量下降。

Dote^[38]以 Na_2CO_3 为催化剂将高含水量的葡萄藻(*Botryococcus braunii*,一种富含 8 烃类的绿藻)直接液化成生物油,所得油的产量达干重的 57%~64%,高于其烃含量(50%),油质与石油相当。

Yang 等^[39]对受污染水体中的 *Microcystis viridis* 藻进行高压液化(340℃,20 MPa,30 min)研究,得到高产率、高品质的液化油。该研究也为回收利用浮游藻类,减少湖泊水中的营养负荷,治理湖泊环境污染,开辟了新的理想途径。

Sawayama 等^[40]在温度 300~350℃,压力 2.3 MPa,反应时间为 0.1~1 h,以 Na_2CO_3 为催化剂,无还原气的条件下,比较了不同原料组成(葡萄球藻和橡树木)对液化产率和产物品质的影响。实验结果橡树液体质量产率 48%,低位热值 23.0 MJ/kg,葡萄球藻液体质量产率 64%低位热值 45.9 MJ/kg,表明藻类的液化效果优于木材。

Zhou 等^[41]在亚临界水中对条浒苔进行液化,考察了反应温度(220~320℃),反应时间(5~60 min),催化剂加入量 Na_2CO_3 (5%)对产物(油、气、渣、水溶物)分布及性质的影响。研究发现,在 30 min、5wt% Na_2CO_3 、300℃条件下得到最大油产率 23%。对产物油进行分析,油中的主要成分有酮、酚、烯、脂肪酸、酯等。得到液化油的热值在 28~30 MJ/kg。

Duan 等^[42]对浮萍在水热条件下进行液化,考察了反应温度(270~380℃),反应时间

(10~120 min),物料比(0.5~5.5g),催化剂 K_2CO_3 添加量(0~50%)对产物分布及性质的影响。实验发现,催化剂 K_2CO_3 加入对产物油和气体的产生是不利的,得到生物油的热值在32~36 MJ/kg,气体产物包含 H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 CO 等, H_2 和 CO_2 为主要气体产物。

直接液化需要使用溶剂,通入高压还原气,对设备有一定要求,成本较高,使其使用受到很大的限制。但对于含水率高的藻类生物质、使用直接液化技术无须干燥,节省了物料干燥需要的成本,并且能够获得了高产率、高热值的液体燃料。因此对藻类进行直接液化制取液体燃料是藻类能源化利用的重要发展方向。

1.4.3 气化

生物质通常含有70%~90%易挥发分,这就意味着生物质受热后,在相对较低的温度下就有固体燃料转化为挥发分物质析出。由于生物质这种独特性质,气化技术非常适用于生物质原料的转化,而且生物质气化作为一种高效清洁的使用方法,在提高生物质利用率和减少环境污染方面发挥着重要作用,已成为生物质热化学能转化中最重要的形式之一^[43]。生物质气化时的能量利用率是直接燃烧的3~5倍。同时,生物质作为气化原料和煤相比,具有更好的反应性,产物中挥发成分含量高、H/C和O/C比高、灰分含量低、空隙率大、孔径大,这些优势使生物质成为气化理想原料^[44]。

20世纪70年代,Gahly等^[45]首次提出采用现代技术进行生物质气化,以充分利用生物质这种能量密度低的燃料。不同于完全氧化的燃烧反应,气化通过连续反应过程将生物质中的碳转化为可燃烧气体,生成的高品位燃料气既可以供生产、生活直接燃用,也可以通过内燃机或汽轮机发电,进行热电联产联供,从而实现生物物质的高效清洁利用。

Guan等^[46]在450、500、550℃的超临界水中,He氛围没有任何催化剂的条件下对微绿球藻进行小规模的气化实验。碳的气化效率在6%~56%, CO_2 (2.5~7.5 mmol/g)是主要的产物,同时伴随产生 H_2 、 CH_4 、 CO 、 C_2H_4 和 C_2H_6 。藻粉浆料浓度从1%增加到15%,每个单元产生有用气体的比例下降。反应时间(2~75 min)增加,有用气体 H_2 和 CH_4 产率增加。在550℃,75 min条件下可获得最高的碳气化效率(56%)。

Chakinala等^[47]在400~700℃气化小球藻,通常在高温条件下,藻类的低浓度浆料以及长的停留时间可以提高藻类的气化效率和提高混合气体中 CH_4 和 H_2 的比例,在研究了一系列催化剂(0.7g/g藻粉)在600℃反应2 min,催化剂的气化活性顺序:铬镍铁合金~Ni>PtPd~Ru>CoMo~NiMo。催化剂有增加气体中 H_2 含量。当Ru/TiO₂:藻类的比值为2:1时得到气体中含有氢气最大含量为46%,且碳的气化效率为100%。

Brown等^[48]对在高温水中热处理的微绿球藻的液体和气体产品进行了研究和分析。在200~500℃,气体主要成分为 H_2 、 CO_2 和 CH_4 ,低温时 CO_2 含量较大。 CO 仅在高温时产生,450℃和500℃时仅有少量的产生(少于1%)。作者把 CO 产量少的原因归咎于 CO 与水在高温下发生水煤气变换或者是甲烷化反应的消耗,而这些过程同样会产生 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、 N_2 (11.5 mol%) 在200℃被检测到,但是随着温度的升高其相对含量逐渐低于检测下限。