

微藻能源化利用进展综述

朱莺莺

(台州学院, 浙江 台州 318000)

[摘要]随着化石能源的不断消耗和环境问题的日益恶化, 清洁可再生能源的开发研究已成为世界性关注的问题。生物质能是唯一可再生的碳资源, 微藻类生物质又具有海陆分布广泛, 光合效率高、单位面积产量高、开发潜力巨大等优点, 因此微藻的能源化开发与利用对我国减少进口石油的依赖和保障国家能源安全具有重大意义。本文将对微藻能源化利用状况进行介绍并对现阶段微藻能源利用技术方法进行分析探讨。

[关键词]可再生能源; 微藻; 热化学转化; 生物转化; 酯交换

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2017)11-0142-03

The Review of Microalgae Energy Regeneration and Utilize Technology Progress

Zhu Yingying

(Taizhou University, Taizhou 318000, China)

Abstract: With the continuous consumption of fossil energy and the worsening environment, the development of clean and renewable energy research has become a worldwide concern. Biomass energy is the only renewable carbon resource, and microalgae biomass have widely distributed in the land and sea, high photosynthetic efficiency, high yield per unit area as well as the tremendous potential of development. So the exploitation and utilization of the energy of microalgae is of great significance to reduce its dependence on imported oil and safeguard of national energy safety for China. This paper mainly introduced the utilization of microalgae energy regeneration, then analyzed and discussed the benefits and drawbacks of technology method.

Keywords: renewable resource; microalgae; thermo-chemical conversion; bioconversion; interesterification

1 研究背景

随着化石能源的不断消耗和垃圾废弃物的日益堆积, 人类对能源短缺和环境恶化造成的世界性问题越来越感到担忧。可再生能源是指包括水能、风能、太阳能、生物能、海潮能等在自然界取之不尽用之不竭的资源。作为耗能大国之一, 我国对清洁的可再生能源的开发利用也是紧随国际步伐。据《2016 年全球可再生能源现状报告》^[1], 截至 2015 年末, 可再生能源占全球总发电量的比例从去年的 19.2% 提高至 23.7%, 其中生物质能发电总量为 464 万亿瓦时, 值得注意的是中国在本次全球可再生能源发电容量的排名中以 199G 居第一, 美国和德国以 122G、92G 分别排在第二和第三。报告还称至 2016 年初, 全球有 173 个国家制定了可再生能源发展相关目标, 146 个国家出台了相关支持政策。

2010 年上海世界博览会, 中国馆向世界介绍了三种新型清洁能源技术, 包括风能, 海藻生物燃料和光能技术^[2]。2015 年底, 我国可开发能源的生物质资源已达 4.6 亿吨标准煤。生物质能源是直接或间接地通过光合作用把太阳能转化为化学能储存在生物中的能量资源, 与太阳能、水能、风能、潮汐能等最鲜明的不同点的是其存储载体是以实物形式存在, 因此它是唯一可以储存和运输的可再生能源, 也是自然界唯一的可再生碳源, 同时从整个周期循环来看, 整个过程也不会向大气排放二氧化碳。

在生物质的利用中, 藻类生物质具有光合效率高、不占用农地等突出的优点而受到各方的关注, 因此许多国家开始纷纷把目光投向藻类的研究。美国是最早开展藻类研究的国家, 美国海洋生物质项目(Marine Biomass Program)在加利福尼亚南部的远海深水中构筑了生长架, 利用人工商用的海水作为营养源养殖海带(大型藻), 这是在远海大规模培养的最早成功案例^[3]。许多国家都重视近海环境的开发利用, 如中国、日本和智利, 并建立了可行的微藻水产养殖。巴西石油公司 2012 年 4 月份宣布, 公司将在巴西某市投资一个大规模微藻培育试验项目, 探索微藻培育与实用途径, 并为最终的生物柴油商业开发积累经验。

1.1 微藻的组成和种类

微藻是一类海陆分布广泛、光合效率高的自养生物, 其种类繁多, 结构简单, 通常呈单细胞、丝状体或片状体。藻类细胞含有蛋白质、脂类、糖、无机元素(Fe、Cu、Mn、Zn、Se 等)以及维生素、叶酸等。目前我们已经开发和利用的微藻种类有 3 万余种, 主要包括螺旋藻(Spirulina)、小球藻(Chlorella)、杜氏藻(Dunaliella)和红球藻(Haematococcus)四大类。

小球藻是目前研究最多的, 隶属绿藻门、绿球藻目、小球藻属, 通过原生质体分裂形成似孢子进行无性繁殖。春夏季

25 左右的温度、10000 lx 光照强度、6~8 的 pH 范围是小球藻最适生存条件^[4-6]。藻细胞除丰富的蛋白质、不饱和脂肪酸(主要成分为 C16 和 C18)、色素外, 其胞内含大量用于光合效率的叶绿体, 因此小球藻不单在跨膜转运机理、光合作用机理等研究作为一种良好模式生物, 还在污水处理、畜牧饲料和水产养殖饵料等也有广泛的应用。螺旋藻属于颤藻科、螺旋藻属, 主要靠藻丝断裂增加丝体数量, 以二分裂形式进行无性繁殖, 迄今已有 35 亿年的生命历史。大量实验证明, 20~70 g/L 含盐水体, 30~37 温度, 30000~35000 lx 光照强度, 8.6~9.5 pH 范围是螺旋藻最适生存条件。联合国粮农组织和世界卫生组织称螺旋藻为“21 世纪最佳保健食品”, 另外在能源化利用, 生物固氮、水处理等发挥巨大潜力。东欧地区以及中国的栅藻和小球藻的年总藻粉产量达到 1000 吨以上, 墨西哥等国家也在相继建立年产量数百吨的微藻生产线。

与其他能源植物相比, 微藻具有诸多优点: 培养过程中不受地域、季节限制且不占用农用耕地; 细胞对数期的增殖时长可短至 3.5 h, 生长速度快产量高且捕捉二氧化碳能力强; 有些微藻脂质含量高达 20%~70%, 为生物柴油、乙醇甚至产氢提供新原料。微藻作为可再生生物质能源, 在整个生命周期, 不会向大气增加二氧化碳, 反而会在生长过程中吸收氮、磷净化环境。

1.2 微藻的培养和生长影响因素

微藻的分离筛选是微藻培养和进一步应用的前提和基础, 常见有微菌管法、样品稀释法、水滴分离法、涂布平板法等。根据在人工培养过程中是否添加有机物, 微藻培养方式可分为光自养、光异养和兼养培养^[7]。光自养是最普遍的培养方式, 以光合作用形式利用二氧化碳为碳源转化自身化学能的培养方式, 具有能耗低、操作简单、常见于开放池和跑道系统; 光异养需要提供糖类、蛋白质水解物、有机酸等有机物获得能量和碳源, 常见于封闭式发酵罐装置, 但一般成本较高, 容易染菌。兼养培养可在以上两种或其一条件下生长, 因此不同的培养方式影响细胞组分和产物的产出。微藻的生长、细胞代谢产物与培养方式相关外, 还受到环境条件如阳光、温度和培养液条件如营养盐、pH、二氧化碳浓度等影响。

1.3 微藻国内外资源化利用现状

美国在藻类能源利用的研究中起步较早, 其相关研究居世界前列。美国可再生能源国家实验室于 1978 年开始生物燃料项目 Aquatic Species Program(ASP)的养殖微藻研究, 持续到 1996 年, 累计投入科研经费 2505 万美元^[8]。为了促进新型生物质能源的发展, 在美国复苏与重生法案(American Recovery and Renewal Act)中, 前任美国总统奥巴马及能源部长朱棣文宣布拨款 8 亿美元用于生物质能源的研究。2008 年 10 月英国碳基金公司启动 2600 万英镑作为生物柴油技术研究的资金。2010 年

[收稿日期] 2017-05-22

[作者简介] 朱莺莺(1988-), 女, 临海人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质资源化。

日本先进工业科技研究院(AIST)宣布发掘微藻来生产乙醇燃料的潜力。2011年《日本经济新闻》报道,日本DIC集团公司与筑波大学合作计划协作研究大规模产藻新技术。另外,如2012年日本10家企业包括吉坤日矿日石能源、电装三家公司、IHI(石川岛播磨重工业)成立微藻燃料开发推进协会,旨在海藻提取甲烷发电。我国清华大学近几年在研究微藻(小球藻)热解生产燃料^[9],中国科学院海洋研究所也对其中热解产物(液体和气体燃料)申请了相关专利。上海交通大学对于海藻的流化床燃烧方式的研究也申请了专利(公开号:CN101182925)^[10]。中国民营能源巨头新奥集团与欧洲空客一起研发微藻生物航空燃油,并于2012年底完成了内蒙古的5000吨微藻生物柴油示范工程。

2 微藻能源化利用方法

纵观现有的微藻能源化利用方法,主要包括热化学转化、生物化学转化和酯交换。

2.1 热化学转化

热化学转化主要包括气化、液化、热解等方法,如图1所示。

2.1.1 气化

气化是通过氧气或高温蒸汽氧化碳质材料(碳氢化合物)转换为一个合成气的化学过程,通常在800~900℃。藻细胞生物质的气化操作十分灵活, Elliot等研究了高水分含量生物质的低温催化气化,高水分生物质可不经干燥直接气化甲烷燃气。将木质素气化并合成混合醇的技术相对较为成熟^[11],通过费托合成(Fischer-Tropsch Synthesis, FTS)将产物气体合成混合醇,可以生产不同种类的液体燃料,这种能源循环生产系统结合微藻低温催化气化的方法值得进一步去研究,但是FTS的最大问题是净化处理和焦油重整操作的高成本。焦油会导致合成和用于净化的催化剂产生焦化现象,因此必须将其去处才能得到更大的发展空间。

2.1.2 液化

微藻水分含量高因而其细胞容易离心沉淀,是液化良好的原料。直接水热液化是以亚临界水(通过加压使其达到100℃以上但仍处于的液态水)为介质,将含水的微藻细胞生物质转化为各种液态燃料的技术^[12]。该技术相当于在极短时间内模拟化石燃料漫长形成的自然地地质过程。利用亚临界水的高活性,可以将微藻细胞生物分解为具有高能量密度的小分子物质活更高价值的化合物。在碱性或碱土金属盐溶液中,液化过程可以通过不锈钢高压釜容器混合反应,没有还原气体(如氢或一氧化碳),300℃,10 MPa也可以发生,起初加热到固定温度,鼓入氮气升高压力,反应结束后,充满藻细胞高压蒸汽的高压釜用氮气来清除残留物质,再使用电动风扇冷却。直接水热液化的主要产物是生物柴油,但热效率最高70%(热效率定义为生物原油产品的热值与原料和外界输入热量总和的比值)。上海交通大学金放鸣团队对生物质水热反应获得能源物质有很多基础性研究,其中金属氧化物水热氧化微藻产乙酸的研究已达到35%的产率,向三碳甚至多碳的研究还在进行中^[13]。藻类液化技术的发展前景十分广阔,需要开展进一步的深入研究,以使其成为具有商业可行性的技术。

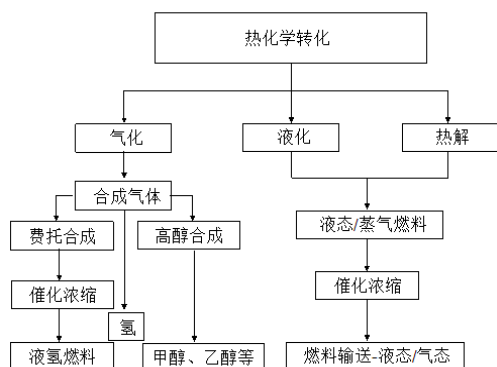


图1 热化学方法转化为生物燃料的潜在途径
Fig.1 Potential pathway into biofuel of microalgae in thermal-chemical methods

2.1.3 热解

热解是在隔绝空气条件下通过加热使生物质进行化学分解的过程。由于降解产物的气体热值较高,可满足热解处理过程的能量需求,此外还可为其他工业生产提供燃料。降解的固体

产物也可作为炭黑和活性炭的替代物。而液体产物即热解油包含很多有价值的化合物,可作为燃料和化合物原料。缪晓玲和吴庆余利用流化床反应器对小球藻和微囊藻进行快速热解反应,分别获得17.5%和23.7%的产油率,对这些热解油分析发现燃油饱和烃平均质量分数1.14%,小球藻和微囊藻的碳分布分别位于C10~30和C10~20,均以C17~19为主峰,因此C含量高,热值大29 MJ/kg,较木材热解油稳定。缪等^[14]通过控制培养条件获得高脂肪含量的异样小球藻,其中脂类占细胞干重的55%,热解的产油率达到57.9%,生物油热值高达41 MJ/kg。微藻热解由于藻类含水率高、干燥过程需要提前加热能源以保证热解工艺的高效运行是一个不可避免的问题,另外近些年基因工程方法与快速热解的综合结合也是一大热点,将为藻类热解提供一个潜力无限的方向。

2.2 生物化学转化

生物化学转化主要包括微藻发酵产乙醇、微藻制氢等。

2.2.1 微藻发酵产乙醇

微藻发酵生产乙醇的过程图如图2所示,它包括微藻栽培,藻细胞的收获,泥浆制备、发酵和乙醇分离过程^[15]。通过微藻生物质发酵制备生物质燃料可不经干燥直接利用,节省了中间的巨大能耗,但是微藻发酵产生的乙醇浓度较低,还需要提纯且热值一般低于生物柴油。

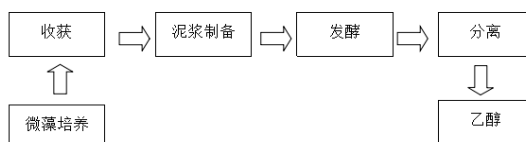


图2 微藻发酵产乙醇流程图

Fig.2 The production of ethanol by microalgae fermentation process.

2.2.2 微藻制氢

微藻通过光合作用吸收光能的反应阶段光解水产生质子和电子,或者通过机体内的有机小分子分解产生电子,主要在氢酶(Hox),固氮酶(Nif)和吸氢酶的作用下,还原质子产生氢气^[16]。微藻制氢的生产方式很多,包括直接光水解、间接光水解、暗发酵等。光解水产氢气指的是在厌氧、光照条件下通过细胞自身的氢酶体系,将水直接光解水产生氢气和氧气,当空气中氧气浓度接近1.5%,可逆氢酶立即失活抑制产氢过程的进行。暗发酵指的是微藻和细菌在厌氧、没有光照条件下,降解有机物为分子量较小的有机酸、乙醇等液相产物的同时产生氢气,微藻的暗发酵可实现连续产氢但底物利用率低、产氢速率低、理论氢气产率低。目前对螺旋藻自发酵产氢的研究较多,单位产氢量可达到20~50 mL H₂/g(干藻量)。但生物质制H₂成为推广技术前,还需要突破几项挑战,包括传统微藻光能利用率还不高,只能捕获3%~4%的太阳能,需要筛选或培育出优良的微藻种类;如何缓解光合作用中的质子浓度梯度积累对产H₂的竞争性抑制^[17];微藻只有在无氧环境诱导下,相关的产氢基因HyDa才会大量表达,因此需要进一步探究基因HyDa如何表达对产氢代谢的影响;另外还需要全国范围内供氢基础设施的广泛建设。

2.3 化学酯交换

通过化学酯交换微藻主要目的是为获取生物柴油^[18],但通过筛选培养和提取的油脂主要为甘油三酯,其黏度较大,不可直接用,必须转化更低粘度的燃料。表1是生物柴油与石化柴油有关性质的对比。

表1 生物柴油与石化柴油的有关性质对比

Tab.1 Properties of biodiesel compared with petroleum diesel

序号	项目	生物柴油	石化柴油
1	密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	876	821
2	粘度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	7.15	4.01
3	十六烷值	54	52
4	净燃烧能/(MJ·kg ⁻¹)	37.02	43.47
5	冷滤点/℃	-8	-15
6	硫含量/%	< 0.02	< 0.26
7	闪点/℃	100	60

通过酯交换作用可以将藻类提取物中的甘油三酯转化为脂肪酸甲酯(fatty acid methyl esters, FAMES),也即将酯类化合物

上的一个醇基替换成另一个醇基。酯交换反应的启动需要配套加热设施,启动后可在催化或非催化的反应体系中完成。该技术已相对成熟,并已广泛应用于将植物转化为生物柴油的生产过程中^[19]。除了碱性条件下典型的甲醇催化外,还可利用乙醇或乙醇钠作为催化剂来催化藻类油脂的酯交换反应^[20-21]。如图3所示的酯交换反应,甘油三酯与低碳醇(常用甲醇)在催化剂(强酸或强碱)反应获得生物柴油和甘油。由于醇油不相溶特性,接触界面小,反应很慢,需要加入催化剂加速反应进行。在产物分离阶段,向反应体系中加入乙醚和盐溶液,混合后分层,分离出乙醚相继而进行真空蒸馏即可获得生物柴油。

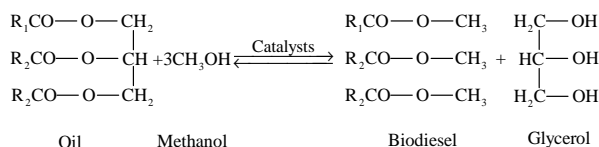


图3 油脂转化为生物柴油的反应式
Fig.3 Equation of oil into biodiesel

根据催化剂的选择,酯交换法可分为液体碱催化法、液体酸催化法、非均相催化法、酶催化法和超临界法^[22-23]。

2.3.1 液体碱催化法

液体碱催化法是微藻酯交换反应中应用最多的方法,包括氢氧化氢、氢氧化钾、甲醇钠等催化剂,一般在较小醇油比和较低温度下也能在数分钟或几十分钟完成,最终收率能达90%以上。碱催化法对温度要求较低,但是为减少皂化反应,游离脂肪酸和水的含量要求严格,所以在工业上一般要脱水脱酸处理必然会增加成本,产生大量废水。

2.3.2 液体酸催化法

酯交换反应也可在酸性催化的条件下进行,用H₂SO₄、HCL和H₃PO₄等液态酸性催化剂来代替碱性催化剂具有很大优势,因为酸性催化剂对水和游离酸的敏感程度较低,可减轻皂化和乳化作用,并可提高产物的回收率^[24]。然而,酸性催化剂因其活性低于传统的酯交换反应催化剂,需要较高的反应温度和较长的反应时间,所以仍不是当前最受欢迎的催化剂,工业上一般不采用此法。

2.3.3 非均相催化法

非均相催化法能够很好地解决上面两种方法产生的催化剂分离回收困难和产生大量废水的问题,并且催化剂还可以重复利用,是未来研究生物柴油制备的重要方向。非均相催化法有非均相酸催化和非均相碱催化,前者的催化剂相对后者的催化剂工艺复杂许多,但是对原料要求相对低很多。

2.3.4 酶催化酯交换

酶催化剂是最有前途的一类催化剂,因为其能够在含水或不含水的系统里有效的将油脂酯化成脂肪酸甲酯,且反应温度压力较低,产物选择性高,醇用量少,无需处理废液等优点,但是酶催化剂的成本高、脂肪酶易失活和反应时间长将成为商业化推广和工业化的顾虑。

2.3.5 超临界法

超临界状态是一种温度、压力超临界点,气、液状态共存的状态,其流体密度近等于液体,气体粘度又近等于气体,而导热率和扩散系数介于两者之间,因此超临界法催化速率非常快,可数分钟完成。另外反应过程中无催化剂,后续步骤简单,无需废水处理,但同样是需要高温高压的条件下进行。

尽管以上对微藻制备生物柴油有了很多的讨论,但是微藻的生物柴油商业化在经济上还是有瓶颈的,主要来自成本投入和回报的不平衡。开放培养体系中的挥发,污染,不可控的光照和温度以及光生物反应器中高浓度培养带来的光、氧限制都是需要大量成本投入的考虑因素。因此提高油脂率和降低生产成本是未来商业化生产生物柴油的关键。

3 微藻能源化技术的展望

在当前全球能源紧张和环境恶化的情况下,微藻作为一种清洁可再生的生物质资源,受到了无数科研人员对其能源化利用技术的关注和研究。目前对微藻能源化技术的转化成果主要包括乙醇、氢气、生物柴油等,但仍存在着一定程度的技术和成本的问题,相信在技术水平不断提高和设备环境的不断改善以及政府政策和资金的鼓励下,微藻的商业化进程将会越来越

快,技术的提高将改变成本回报的不平衡问题,不久的将来微藻的能源化规模化应用必将流行和普及。

参考文献

- [1]RE21 . 2016 年全球可再生能源现状报告 [DB/OL] . http://www.ch-solar.com/yw/6/63614.html .
- [2]胡敏 . 上海世博会北欧国家展馆将举行北欧-中国能源与气候日 [N] . http://news.xinhuanet.com/world/2010-06/22/c_12245669.htm .
- [3]Buck B H , Buchholz C M . Response of offshore cultivated *Laminaria saccharina* to hydrodynamic forcing in the north sea[J] . *Aquaculture* ,2005 , 250 : 674-691 .
- [4]Costa J A V , Morais M G . The role of biochemical engineering in the production of biofuels from microalgae[J] . *Bioresource Technology* , 2011 , 102(1) : 2-9 .
- [5]Converti A , Alessandro A Casazza , Erika Y , et al . Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production [J] . *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* . 2009 , 48(6) : 1146-1151 .
- [6]Liang Y , Sarkany N , Cui Y . Biomass and lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic , heterotrophic and mixotrophic growth conditions [J] . *Biotechnology Letters* . 2009 , 31(7) : 1043-1049 .
- [7]赵刘 . 产油微藻的筛选及其培养过程优化研究[D] . 天津:天津大学, 2014 .
- [8]胡洪营,李鑫,于茵,等 . 藻类生物质能源[M] . 北京:科学出版社, 2011 , 1-83 .
- [9]中华人民共和国科技部 . 日本计划 2013 年推出微藻大规模生产技术 [EB/OL] . http://www.most.gov.cn/gnwkjdt/201109/20110901_89428.htm .
- [10]王爽,姜秀民,韩向新,等 . 海藻生物质的异密度循环流化床燃烧处理方法 . 中国发明专利, CN101182925 , 2008 .
- [11]Phillips S D . Technoeconomic analysis of a lignocellulosic biomass indirect gasification process to make ethanol via mixed alcohols synthesis [J] . *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 2007 , 46(26) : 8887-8897 .
- [12]Titirici M . , Antonietti M . and Baccile N . Hydrothermal carbon from biomass : a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses[J] . *Green Chemistry* , 2008 , 10 : 1204-1212 .
- [13]朱莺莺 . 金属氧化物水热条件下氧化微藻产乙酸的研究[D] . 上海:上海交通大学, 2014 .
- [14]缪晓玲,吴庆余 . 利用微藻制备生物液体燃料[C]//严陆光,崔容强 . 2003 年中国太阳能学会学术年会论文集,上海:上海交通大学出版社, 2003 : 547-551 .
- [15]李谢昆,周卫征,郭颖,等 . 微藻生物质制备燃料乙醇关键技术研究进展[J] . *中国生物工程杂志* , 2014 , 4(5) : 92-99 .
- [16]恽俊 . 生物质水热产氢过程研究[D] . 上海:同济大学, 2007 .
- [17]李壮,贺敬,王英娟,等 . 微藻光合作用产氢的研究进展[J] . *吉林农业:学术版* , 2010(12) : 80-81 .
- [18]Amin S . Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae . *Energy Conversion and Management*[J] . 2009 , 50 : 1834-1840 .
- [19]Hossain A B M S , Salleh A , Boyce A N , et al . Biodiesel fuel production from algae as renewable energy[J] . *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* , 2008 , 4(3) : 250-254 .
- [20]Ataya F , Dube M A , Ternan M . Variables affecting the induction period during acid-catalyzed transesterification of canola oil to FAME[J] . *Energy Fuels* , 2008 , 22(1) : 679-685 .
- [21]Meng X , Yang J , Xu X , et al . Biodiesel production from oleaginous microorganisms[J] . *Renewable Energy* , 2009 , 34(1) : 1-5 .
- [22]黄睿 . 微藻细胞先酯交换再萃取制生物柴油的机理研究[D] . 浙江:浙江大学, 2016 .
- [23]Garlson T P , Vispute T P , Huber G W . Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds[J] . *Chem Sus Chem* , 2008 , 1(5) : 397-400 .
- [24]史华进 . 利用海洋微藻制备生物柴油的研究[D] . 上海:上海海洋大学, 2015 .

(本文文献格式:朱莺莺 . 微藻能源化利用进展综述[J] . 广东化工, 2017 , 44(11) : 142-144)