

技术进展

利用微藻制取生物燃料的研究进展

唐 喆, 芮 蕾, 张 颖, 郭庆祥

(中国科学技术大学化学系, 安徽 合肥 230026)

摘要:综述了近年来国内外利用微藻制取生物燃料的最新进展,对利用微藻制取生物柴油、热裂解油、生物氢气以及从微藻中提取高附加值的化学品的方法和技术进行总结与概括,并将微藻与其他能源作物制取的生物燃料作比较,指出微藻是一种具有广阔应用前景的可再生能源。另外提出应从生物、化学和工程 3 个方面同时入手,以解决当前利用微藻制取生物能源所存在的问题。

关键词:微藻;生物柴油;生物油;生物氢气

中图分类号:S215

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)07-0012-06

Advances in production of bio-fuels from microalgae

TANG Zhe, RUI Lei, ZHANG Ying, GUO Qing-xiang

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The latest progress in making bio-fuels from microalgae is introduced in this paper. The methods of making biodiesel, bio-oil and bio-hydrogen from microalgae and the technology of distilling chemicals with high value-addition from microalgae are also summarized. Meanwhile, the production of bio-fuels from microalgae and other energy crops are compared. It is concluded that making bio-fuels from microalgae is a promising way to be developed. Developments in algal biology and downstream thermochemical and engineering technology are expected to enhance the economic effectiveness of the bio-fuel from microalgae strategy, for also some things which exist in the production of bioresources from microalgae are to be designed.

Key words: microalgae; biodiesel; bio-oil; bio-hydrogen

由于生物质能是一种可再生清洁能源,产量大,对环境友好,因此具有较大的发展前景,并有望替代化石燃料能源,从而引起了广泛兴趣并且受到各国普遍重视^[1-3]。目前可以用来生产生物质洁净能源的原料主要包括粮食作物、油料植物(豆油、花生油、菜籽油等)、木质纤维素和微藻等。其中微藻作为生物能源同其他生物质(木质纤维素和油料植物)相比具有显著的优势^[4]:生长速度快、占地面积小^[5];培养时所需的水量较少;可以耐受高浓度 CO₂ 的环境;燃烧时释放的氮硫氧化物很少。本文着重介绍了微藻作为生物燃料几方面用途:制备生物柴油、生物裂解油、生物氢气和提取化学品,并对由微藻和其他原料制取的生物燃料进行了比较,探讨了利用微藻制备生物燃料的优点和存在的问题。

1 制备生物柴油

生物柴油是泛指可供柴油机使用的、清洁、可再

生的、原料源于生物的液体燃料,主要由高级脂肪酸甘油酯或高级脂肪酸与烷基单醇在催化剂的参与下通过酯交换反应或酯化反应产生高级脂肪酸烷基酯。其中以甲酯为主,这是因为甲醇方便易得,价格低廉且化学活性较高,而生成的甲酯热值较高,密度较小。在日常生产中,也有用乙醇、2-丙醇和丁醇作原料生产生物柴油的,其各自生成的生物柴油的特性及其生产条件可参考文献[6]。

目前,制备生物柴油的主要方法是通过提取高等动植物以及工程微藻等水生植物的油脂,再通过酯交换反应制取生物柴油^[7]。微藻油脂在很多方面与高等动植物油脂相当,都是高级脂肪酸甘油酯。微藻作为生产生物柴油的载体与动植物载体相比具有显著的优势,其优越性见表 1。从表 1 中可以看出,在满足美国交通燃油 50% 的条件下,微藻作为生产生物柴油的载体占地面积少、产油率高。与其他动植物相比,微藻生长速度快,生长周期短,含油量较高。

收稿日期:2009-03-12

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(20806077)和高等学校博士学科点专项科研基金(200803581021)资助

作者简介:唐喆(1983-),男,硕士生;张颖(1977-),女,副教授,硕士生导师,主要从事能源化工方面的研究;芮蕾(1955-),女,实验师,主要从事生物质能源分离分析方面的研究,通讯联系人,0551-3606689,ruill@ustc.edu.cn。

表1 不同来源的生物柴油的比较^[5]

谷物名称	油的产率/ L·ha ⁻¹	需要耕地的 面积 ^① /Mha	占现存美国耕 地的百分比
玉米	172	1540	846
大豆	446	594	326
椰子	2689	99	54
油椰子	5950	45	24
微藻 ^②	136900	2	1.1
微藻 ^③	58700	4.5	2.5

注:①是指满足美国1年50%交通燃油所需要的油量;②是指在干重的条件下,油脂含量占微藻生物质的70%;③是指在干重的条件下,油脂含量占微藻生物质的30%。

目前,制备生物柴油方法主要有酸催化、碱催化和酶催化3种,其中酸催化一般所用的催化剂是100%浓硫酸,反应液中酸浓度为2.25 mol/L;所用的醇/油比一般较大,有文献报道^[8]是100%过量醇,也有文献报道^[9]醇油比为30:1甚至更高;反应时间一般较长(3~24 h)。由于所使用的催化剂为高浓度硫酸,对设备有严重的腐蚀性,所以对设备材质要求较高,一般为不锈钢材料,这样就限制了其用途。但是酸催化对于含有不饱和脂肪酸和水的油脂又具有显著的优势,因为酸可以催化酸和醇发生酯化反应,那些含有较多不饱和脂肪酸的油脂和废油就可生成生物柴油,不需要进行预处理。生产生物柴油面临的主要问题就是原料油价格过高,因此酸

催化就可以利用废油脂来生产生物柴油,这样不仅可以大幅度地降低生产成本而且有利于环境。目前关于利用酸催化废油脂或脂肪酸含量高的油脂生产生物柴油的报道有不少,例如:Zong等^[10]曾报道利用硫酸化不完全碳化的糖类(主要是葡萄糖)去催化含有大量脂肪酸的油脂制取生物柴油,反应温度为80℃,醇油比为10:1,经5h得到的生物柴油产率为95%。这种方法用不完全碳化的糖代替一般酸如浓硫酸,既可以减少浓硫酸对环境和设备的污染与腐蚀,又易于和产物分离,这种催化剂易制备且价格便宜,因此是一种很好的催化剂。另外,固体酸酸性强,能催化酯化反应和酯交换反应,且产物与催化剂分离简单,催化剂可循环使用,是一类良好的酸催化生产生物柴油的催化剂。Kulkarni等^[11]就曾利用固体酸(负载在TPA的水合氧化锆)催化具有高含量脂肪酸的油脂,能得到77%产率的生物柴油。

微藻体内不仅含有大量油脂,同时也含有不少游离脂肪酸,如果运用酸催化制取生物柴油的方法,无需进行预处理就可以生产生物柴油,因此酸催化法适用于利用微藻制取生物柴油。

碱催化一般使用的催化剂是氢氧化钠和氢氧化钾,有时也用到醇钠,一般为甲醇钠。由于甲醇钠的碱性更高,更容易与甘油酯进行酯交换反应,对那些活性较低的甘油酯是一个不错的选择。制备生物柴油的醇油化学计量比是3:1,而由于酯交换反应是一个可逆反应,既可以生成生物柴油,也可以生成

(上接第11页)

链条的协调、可持续发展。随着《可再生能源中长期发展规划》、《共同推动我国生物产业融资工作意见》等政策的出台,我国生物燃料领域的投资也逐渐升温,如中海油集团投资近24亿元,在四川攀枝花地区开展麻风树生物柴油产业发展项目;奥地利某能源企业投资1.2亿欧元在南通建设生物柴油项目。

(6) 环境保护

生物燃料本身具有环境友好和可再生性,但生产过程需要消耗一定的能源和水资源,产生的废弃物也可能对环境造成污染。即使从使用的角度,不加区分地增加生物燃料使用量也并不意味一定能够减少温室气体排放。对于《准则》提出的环境评价的指标和测算依据,一些发达国家已经进行了前期探索和实践,例如,《欧盟生物燃料战略》就要求增加研究投入,以量化车辆使用生物燃料对于温室气体的抑制效果,并在《燃料质量条例》中对乙醇、乙醚

与生物柴油的总量限制做出评估,比较生物燃料的外在成本收益,以避免能源作物的大量种植造成环境破坏和变相土地贫瘠。我国在这些方面的研究刚刚起步,许多领域还是空白,需要综合、全面、系统、全周期地开展环境影响论证、评估、监测和预警,确保生物燃料与环境的协调、可持续发展。

参考文献

- [1] 邱宏伟. 加强技术创新,走中国特色生物能源发展之路[J]. 中国生物工程杂志, 2007, 27(12): 114-116.
- [2] 鹿建光, 童莉霞, 李艳君. 我国生物燃料乙醇产业现状及发展政策研究[J]. 经济参考研究, 2008, 43: 10-18.
- [3] 郑焕斌. 要口粮, 还是要燃料: 生物燃料与贫困人口的粮食大战即将来临[N]. 科技日报, 2007-04-14.
- [4] 曹湘洪. 我国生物能源产业健康发展的对策思考[J]. 化工进展, 2007, 26: 905-913.
- [5] 刘军利, 蒋剑春. 论生物质能源标准体系: 生物柴油标准化研究进展[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(4): 57-61. ■

甘油酯,所以选择的比例一般要高于化学计量比,因此需选择醇油比为 6:1,以便使化学反应向生成生物柴油的方向进行。反应温度一般选择在醇类化合物沸点附近,醇类一般为甲醇,所以选在其沸点 65℃。碱催化生产生物柴油的最大优点是反应速度快,反应时间短,一般在 30 min 左右反应就基本完成,生物油产率达到 95% 以上。碱催化生产生物柴油详细情况可参看文献[12-13]。碱催化生产生物柴油的最大缺点是所用油脂必须是无水、无游离脂肪酸的甘油酯,因为如果存在游离的脂肪酸,必然与碱反应,使酯化反应无法进行;如果油脂中含有大量的水,易发生皂化反应,使反应产率降低并引入副产物,不易分离。因此在使用碱作为催化剂之前,必须对油脂进行预处理操作^[9],即除水除酸。碱催化的另一个问题是催化剂碱(NaOH 和 KOH)的回收和利用,一般情况下 NaOH 和 KOH 在催化过程中不能完全避免水,总是或多或少发生皂化反应,另外 NaOH 和 KOH 作为强碱也有可能和设备反应,因此在反应中碱含量不断减少,同时作为溶液也不容易回收纯化。有人提出用固体碱来合成生物柴油的方法,例如 Verziu 等^[14]用固体碱 MgO 来催化合成生物柴油,并且达到 90% 以上的产率,催化剂在使用 4~5 次后活性不减,产率仍在 90% 以上。

除了单纯利用酸催化或者碱催化外,也有人提出结合酸碱催化,利用两步法处理油脂,即先用酸催化处理掉游离的脂肪酸,再利用碱进行酯交换反应生产生物柴油,这就可以利用碱催化反应时间快的特点缩短反应时间,降低生产成本。例如 Zafiroopoulos 等^[15]和张云等^[16]就利用两步法合成生物柴油。

酶催化生产生物柴油一般使用的是脂肪酶,反应条件温和,反应温度一般为室温(30℃左右),醇油比略高于 3:1,即略高于此反应化学计量比。酶催化生产生物柴油最大优点是:条件温和,专一性强,产品回收过程简单,无污染排放,适用范围广。但是酶催化与其他方法相比生产成本高、反应效率低,且酶在过量的甲醇中容易发生失活现象,这些都阻碍了生物酶技术在工业化中的使用。具体酶催化生产生物柴油可参看文献[17-18],上述 3 种方法的简单比较见表 2。

目前实现微藻制备生物柴油产业化的瓶颈是难以获得具有高产量、高含油量的藻种并利用这些藻种以较低成本生产生物柴油。通常具有以上优良品质的藻种对培养条件要求较为苛刻,如果采用开放式培养,这些藻种极易被环境中的野生藻种所湮灭,

表 2 生产生物柴油的 3 种催化方法的比较

	酸催化	碱催化	酶催化
反应条件	常压或高压 (55~95℃)	常压 (60~70℃)	常压 (30~40℃)
醇油比	10:1~50:1	6:1	3:1
反应时间/h	3~24	0.5~4.0	7~72
酸和水对反应的影响	无影响	有影响	无影响
对环境的影响	有废酸排出	有废碱排出	无污染
甘油的回收	不易回收	不易回收	易回收
催化剂价格	便宜	便宜	昂贵
优点	使用含高脂肪 酸的油脂	反应速度快, 时间短,效率高	条件温和,分 离简单,范围广
缺点	反应时间长,反应 速度慢,腐蚀性强	油脂不能含 有较多的酸和水	成本高,效率 低,易失活

但是如果采用密闭式培养,成本将大大提高。另外在制取生物柴油过程中若单纯利用藻类中的油脂,其他大量生物质如蛋白质、糖类等就成了废物。尽管有人提出将其用于发酵制取沼气(主要成分是甲烷),但是甲烷是气体,不利于运输,且发酵法制沼气效率低、占地面积大,因此不适合大规模工业化生产。

2 热解制备生物燃料技术

2.1 技术方法

目前,利用微藻制备生物燃料主要有生物化学转化和热化学转化 2 种技术^[19]。其中生物化学转化技术主要包括 2 种方法,即发酵和厌氧消化。发酵被广泛应用于酒精工业中,由各种酶将富含糖类及淀粉的底物转化为乙醇等,是生产工业乙醇和制酒的基础。厌氧消化可直接将生物质转化为主要由甲烷和二氧化碳等组成的可燃气体,还包括其他少量气体成分,如硫化氢等。厌氧消化目前广泛应用于有机废水的生物处理等方面,是生产沼气的基础。热化学转化技术是目前将生物质转化为生物质能的主要技术手段之一,根据最终产物的不同,可以将热化学转化技术分为热解、碳化、燃烧、气化和液化等几种不同的转化过程^[20]。热解是指在无氧的条件下将生物质加热到 500℃ 左右,导致生物质分解转化为液体、固体及气体组分的过程,由于热解较其他几种方法得到较多液体生物油,所以热解是目前最有希望用来制取生物油的技术之一。热解包括快速热裂解和慢速热裂解 2 种,快速热裂解升温速度快(>100℃/s),气体停留时间极短(<3 s),快速冷却,而慢速热裂解则相反,升温速度较慢,主要产物是焦炭和气体。二者的比较见表 3。

表3 快慢热裂解方法的比较^[21]

	热解油的形态	产率/%	过程的流动性	升温速度	反应时间	能耗
快速热裂解	易流动液体(大部分是生物油)	57.2	可以循环进行	快	短	低
慢速热裂解	不易流动物质(大部分是焦炭和气体)	10.0	不可以循环进行	慢	很长	高

从表3可以看出,快速热解与慢速热解相比,前者在制备生物油过程方面明显优于后者,但是二者制取的生物油在品质方面有所差别:快速热裂解油的氧碳比 $O/C = 0.3$,高位热值 $HHV = 29 \text{ MJ/kg}$;而慢速热裂解产物大部分是焦炭和气体,但这部分气体冷却生成生物油热值较高,达到汽油热值(39 MJ/kg 左右),其成分大多是直链饱和烷烃, O/C 较低^[21],因此虽然慢速热裂解产率很低,但生成生物油品质较快速热裂解制取的生物油要好。

与从微藻制取生物柴油相比,热解对微藻的组成较不敏感,微藻的绝大部分组分均可通过热解转化为燃料。因此热解对微藻的品质要求较低,并有可能实现大规模处理由野生微藻爆发造成的水华,

从而实现变废为宝。

2.2 热解油的特点

目前生物油主要通过快速热解制得。快速热解油的一个显著特点就是相对于汽油和柴油其含氧量较高,热值较低。微藻的种类较多,性质差别较大,但以此为原料经快速热裂解制取的生物油差别较小,目前以小球藻为原料制取生物油的研究较多,故将此制取的生物油作为其代表。以微藻为原料^[21]和以木质纤维素为原料制取生物油^[22-23]的一个显著差别是微藻生物油中含有64%~70%的石沥青;而木质纤维素生物油成分非常复杂,包括酸、醇、醛、酮、酯等几乎所有种类的含氧化合物,每种成分的含量都比较低。两者的油品性质比较见表4。

表4 微藻和木质纤维素快速热裂解油的比较^[21-23]

	饱和烃质量分数/%	HHV/MJ·kg ⁻¹	密度/kg·L ⁻¹	油产率/%	H/C	O/C	黏度/Pa·s	稳定性
微藻快速热解油	1.14	29	1.15	18~24	1.72	0.26	0.10	较好
木质纤维素快速热解油	<1	21	1.2	40~50	1.38	0.37	0.04~0.20	不好

从表4可以看出,微藻和木质纤维素快速热解油的品质与柴油的含氧量($O/C < 0.06$)和热值($HHV = 42 \text{ MJ/kg}$)还有较大差距。如果想利用热解油代替柴油用于内燃机,还必须对其进行处理,如应用催化加氢、催化裂解、水蒸气重整等技术改善其品质。从表4还可以看出,微藻快速热解油较木质纤维素快速热解油的含氧低、密度低、热值高、相对稳定性高、油品好。二者之间的差别可归因于结构差异。微藻主要成分是蛋白质、液体(主要成分是高级脂肪酸甘油酯)和糖类物质,这3类物质占微藻干重的60%~80%;而木质纤维素的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,这3类物质大约占木质纤维素的95%以上。由于微藻含有油脂类物质,热解时较易生成品质较好的生物油;同时产物分布和含氧量都与物质本身C/H比和O/C比有关。与木质纤维素相比,微藻3个主要组分的平均C/H和O/C比较低,所以微藻快速热解油中的C/H比和O/C比也较低,同时饱和烃类含量较高。

2.3 热解方法选择

快速热解法制取生物油的过程中必须对原材料进行干燥,而微藻是含水量十分丰富的物质,水分几

乎占据了90%以上,而将其干燥需要大量能量,并且要想使其干燥完全而又不破坏其组成十分困难,因此利用不需干燥去水的水热法(即高压液化法)将微藻转化为生物油将是比较好的选择。Wang等^[24-26]利用高压液化法即水热法对几种生物质(豆秆、玉米、棉花秆和麦秆)进行处理,发现以10 K/s的速度加热裂解这几种生物质,在663 K时产油率达到最大值,其产物油的 $H/C = 1.65$, $O/C = 0.058$,理论经验热值为 42.79 MJ/kg ,与柴油热值碳氢含量都十分相似,故被作者称为生物石油,并对其生成的生物油进行精炼,发现经脱氧精制以后油的品质更加完美, $H/C = 1.90$,理论经验热值为 44.22 MJ/kg ,这说明液化法制取生物油不仅可以省去干燥脱水的费用,还可以得到高品质生物油,只是此方法生产生物油产率很低,一般不具有开发性,但如果改变生产条件使其产率得以提高,将是一条不错的生物油生产途径。

3 制生物氢气

3.1 生物制氢

生物制氢技术^[27]是目前制氢领域的研究热点,

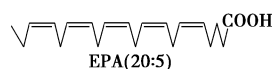
生物制氢可分为光合作用制氢和发酵制氢 2 种。光合作用制氢包括利用藻类和光合细菌直接将太阳能转化为氢能:即利用二氧化碳和水并转化成氢气;或者通过光合异养细菌将乙酸、乳酸、丁酸等有机酸转化成氢气及二氧化碳。发酵制氢是利用厌氧微生物将工农业废弃物中的小分子有机物转化为氢气;在厌氧条件下,有机废弃物酸化成为有机酸的过程中也可以产生氢气。微藻制取生物氢气显然属于光合作用制氢的范畴,微藻中产氢酶系在光照的条件下吸收二氧化碳并将水分解生产氢气,如莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)等。利用纯净碳源作为培养液培养微藻生产生物氢气成本较高,有人提出以工业废水作为培养液来培养微藻。例如 Kapdan 等^[28]利用废物质进行生物产氢,但目前此方法还处于摸索阶段。总而言之,生物产氢虽然条件温和,但产量有限且生产成本较高,近期难以实现工业化生产。

3.2 化学产氢

化学产氢历史悠久,但大部分都是以石油为原料经催化裂解产氢。目前已有以木质纤维素制取的生物油为原料制取氢气的报道,例如王兆祥等^[29]利用 C12A7-K₂O 催化水蒸气重整生物油制氢,贤晖等^[30]利用 C12A7-MgO 催化生物油裂解制氢。除了上述以生物油为原料利用催化剂催化裂解制取氢气外,还可以利用电催化制取氢气,即利用强电流撞击生物油制取氢气^[31]。目前尚无以微藻或微藻制取的生物油为原料生产氢气的报道,但从本质上来说微藻制取的生物油与木质纤维素制取的生物油无显著区别,因此利用微藻油制取氢气在理论是完全成立的。

4 提取化学品

微藻中除了含有糖类、蛋白质等可作为食物、药物或饲料,还含有各种游离的脂肪酸,而有些不饱和脂肪酸不仅是人体必需的,还是治疗某些疾病的药物。例如 EPA 就是一种治疗心脏病的药物,它是一种 ω -3 不饱和脂肪酸,其分子式如下:



目前,人们获取这类化合物主要是从鱼肝油中获取的,不仅产量有限而且易破坏生态平衡。微藻中含有大量不饱和脂肪酸(也包括 EPA),研究发现实际上鱼类肝脏中含有的 EPA 正是通过鱼消化微藻以后在体内不断富集的结果。Wen 等^[32]发现,通

过控制有些微藻在异养条件(即在没有光照的情况下以糖类营养源的生长)下的生长,可以控制和实现 EPA 的产量最大化。除了上述 EPA 具有很好的医疗价值外,其他许多不饱和脂肪酸 also 具有很好的医疗价值。

如何控制和实现在微藻中脂肪酸的生长和提取,已有许多相关报道。例如 Fiedler 等^[33]发现提高培养液中 Fe²⁺ 的含量有利于脂肪酸的增加,但有最佳值,Fe²⁺ 含量过大会造成微藻细胞的死亡,一般质量浓度以 2 g/L 为宜;同时增加 NaCl 浓度也可以促进脂肪酸含量的增长,但也不宜过大,过大会抑制生长,以 0.5% 最佳。此外 Zhu 等^[34]发现利用湿法提取不饱和脂肪酸没有在将微藻干燥后提取的脂肪酸多,这是因为:微藻的不饱和脂肪酸油脂不仅存在于细胞体内,而且还存在于细胞膜内,在没有干燥的情况下,用有机溶液只能提取细胞体内的饱和脂肪酸油脂,而无法提取细胞膜内的油脂,所以建议先利用湿法提取不饱和脂肪酸油脂,再用有机溶液干法提取,提取后的油脂经皂化反应就可以得到不饱和脂肪酸。

除了提取饱和脂肪酸外,还可以从微藻制取的生物柴油中提取甘油。Abbott 等^[35]利用碱性离子液体提取甘油,详细情况可参看文献^[33]。

5 展望

目前,利用微藻制取生物燃料还处于初级阶段,有大量问题需要解决。微藻制取生物燃料的一个关键问题是生产成本过高。解决这个问题应从至少以下 3 方面入手:第一,从生物学的角度筛选和培育优良藻种,例如通过基因工程选择和培育具有高油脂含量或有高产氢能力的藻种。还可以运用其他生物学方法来调节微藻生长方式,进而改变其特征,例如通过调节生物的新陈代谢来获得高品质的微藻品种。Miao 等^[36-37]曾报道提高培养液的有机物浓度,可以使微藻由自养型调节成异养型,调节后微藻本身及其热解油都发生了变化,变成异养后微藻体内的液体和糖类化合物的含量明显增加,由原来的 14.7% 增加到 52.20%,糖类化合物由 10.62% 增加到 15.43%,同时叶绿素几乎没有了,热解后的异养型比自养型油的产率要高得多(自养:16.6%,异养:57.2%),同时饱和烃含量明显增加了,由原来的 0.86% 增加到 1.02%。第二,通过化学方法提高微藻产油的品质,如催化加氢、催化裂解和水蒸气重整等方法,使生成的生物油品质得到提高,此种方法关键在于开发合适的催化剂,使其适应生物油的生产,

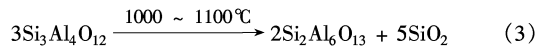
例如利用微孔及介孔分子筛催化热解油^[38],可有效地改善生物油的品质。第三,通过工业设计一些微藻培养环境和微藻收集方法,大幅降低微藻油的生产成本,从而可以和石油竞争市场。

在众多的生物质中,藻类具有生物量大、生长期短、易培养以及含有较多的脂类物质等优点,利用微藻生产生物柴油、制备热裂解油和生产生物氢气,无论从环保角度还是从能源供应角度来讲,都具有非常重要的意义。虽然目前的研究还处于起步阶段,还有许多困难要解决,但是随着科技的进步、研究的深入,作为新型绿色能源,微藻无疑是制备生物燃料原料的优良替代品,具有广阔的开发利用前景。

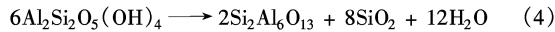
参考文献

- [1] Rittmann B E. Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 100(2): 203 - 212.
- [2] 孟春晓,高政权.微藻开发生物质能研究[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(31): 9998 - 10000.
- [3] McKendry P. Energy production from biomass: Part 2. Conversion technologies[J]. *Bioresour Technol*, 2002, 83: 47 - 54.
- [4] Li Y Q, Horsman M, Wu N, *et al.* Biofuels from microalgae[J]. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, 2008, 24(4): 815 - 820.
- [5] Chisti Y. Biodiesel from microalgae[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25: 294 - 306.
- [6] Lang X, Dalai A K, Bakhshio N N, *et al.* Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils[J]. *Bioresour Technol*, 2001, 80: 53 - 62.
- [7] Miao X L, Wu Q Y. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil[J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97: 841 - 846.
- [8] Mohamad I A W, Ali O A S. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel[J]. *Bioresour Technol*, 2002, 85: 253 - 256.
- [9] Zhang Y, Dube M A, McLean D D, *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment[J]. *Bioresour Technol*, 2003, 89: 1 - 6.
- [10] Zong M H, Duan Z Q, Lou W Y. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 434 - 437.
- [11] Kulkarni M G, Gopinath R, Meher L C, *et al.* Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification[J]. *Green Chem*, 2006, 8: 1056 - 1062.
- [12] Antolin G, Tinaut F V, Briceno Y, *et al.* Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification[J]. *Bioresour Technol*, 2002, 83: 111 - 114.
- [13] 陈正中. 植物油制备生物柴油的工艺研究[J]. *石化技术与应用*, 2008, 26: 1 - 4.
- [14] Verziu M, Cojocar B, Hu J C, *et al.* Parvulesc: VI. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts[J]. *Green Chem*, 2008, 10: 373 - 381.
- [15] Zafiroopoulos N A, Ngo H L, Fogli T A, *et al.* Catalytic synthesis of biodiesel from high free fatty acid-containing feedstocks[J]. *Chem Commun*, 2007, 36: 3670 - 3672.
- [16] 张云,王静,陈久岭. 镁铝复合氧化物负载醋酸钾催化大豆油脂交换反应制备生物柴油[J]. *中国油脂*, 2007, 32(15): 48 - 52.
- [17] Akoh C C, Chang S W, Lee G C, *et al.* Enzymatic approach to biodiesel production[J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 8995 - 9005.
- [18] 薛建平,唐良华,苏敏,等. 生物酶法生产生物柴油的研究进展[J]. *生物技术*, 2008, 18(3): 95 - 97.
- [19] 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*, 2008, 24(6): 26 - 27.
- [20] 邢定峰,张哲,张福琴,等. 藻类热解生产生物质燃料研究进展[J]. *化学工业*, 2008, 26(3): 38 - 42.
- [21] Miao X L, Wu Q Y, Yang C Y. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2004, 71: 855 - 863.
- [22] Oasmaa A, Kuoppala E, Gust S, *et al.* Fast pyrolysis of forestry residue: 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids[J]. *Energy & Fuel*, 2003, 17(1): 1 - 12.
- [23] Oasmaa A, Kuoppala E, Solantausta Y. Fast pyrolysis of forestry residue: 2. Physicochemical composition of product liquid[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17: 433 - 443.
- [24] Wang C, Du Z K, Pan J X, *et al.* Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2007, 17: 438 - 444.
- [25] Wang C, Pan J X, Li J H, *et al.* Comparative studies of products produced from four different biomass samples via deoxy-liquefaction[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 2778 - 2786.
- [26] Li J H, Wu L B, Yang Z Y. Analysis and upgrading of bio-petroleum from biomass by direct deoxy-liquefaction[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2008, 81: 199 - 204.
- [27] 王亚楠,傅秀梅,刘海燕,等. 生物制氢最新研究进展与发展趋势[J]. *应用与环境生物学报*, 2007, 13(6): 895 - 900.
- [28] Kapdan I K, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 38: 569 - 582.
- [29] 王兆祥,朱锡锋,潘越,等. C12A7-K₂O 催化水蒸气重整生物油制氢[J]. *中国科学技术大学学报*, 2006, 36(4): 458 - 460.
- [30] 贤晖,潘越,仇松柏,等. C12A7-MgO 催化剂上的生物油裂解制氢[J]. *化学物理学报*, 2005, 18(4): 469 - 470.
- [31] 李全新. 电催化水蒸气重整生物油制取氢气的装置及方法: 中国, 101177239A[P]. 2006 - 05 - 04.
- [32] Wen Z Y, Chen F. Heterotrophic production of eicosapentaenoic acid by microalgae[J]. *Biotechnology Advances*, 2003, 21: 273 - 294.
- [33] Fiedler D, Hager U, Franke H, *et al.* Algae biocers: Astaxanthin formation in sol-gel immobilised living microalgae[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17: 261 - 266.
- [34] Zhu M, Zhou P P, Yu L J. Extraction of lipids from *Mortierella alpina* and enrichment of arachidonic acid from the fungal lipids[J]. *Bioresour Technol*, 2002, 84: 93 - 95.
- [35] Abbott A P, Cullis P M, Gibson M J, *et al.* Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 868 - 872.

段的反应式为



(4)温度再上升,则不断生成莫来石和方石英,高岭石在高温下全部转变为莫来石和 SiO_2 ,该阶段的反应式为



与传统的凝胶法合成沸石分子筛相比,以高岭土为原料合成的沸石分子筛以及催化剂无论是在活性、稳定性、抗重金属性以及重质油裂化性能、汽油选择性能等方面上,还是生产成本上都是非常具有竞争力的。因此,目前已有许多科研工作者以高岭土为原料合成高质量的沸石分子筛,并取得了一系列的研究成果。

高岭土 Y 型催化剂作为一种 FCC 催化剂,是以高岭土原位晶化为核心技术制备而成的。笔者所在课题组^[3]通过将高岭土按一定的球料比打浆、喷雾成型后焙烧,焙烧的微球在水热碱性条件下进行晶化,制备成含有一定量 NaY 分子筛的复合催化材料。高温焙烧高岭土可转化为含有尖晶石、莫来石等成分,具有捕集重金属镍和钒的能力;而水热晶化时微球中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 进入液相,在微球表面形成丰富的大孔,增加了催化剂对重质油大分子的可接近性和裂化活性;晶化产物后处理引入功能组分,更加增强抗重金属能力。Gao 等^[4]报道了高岭土微球在温度 730°C 下焙烧 2.8 h,制成偏高岭土微球,然后依次加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠和去离子水获得一种固液混合物,在 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 晶化固液混合物 16 ~ 36 h,冷却、过滤后用去离子水洗涤剩下的固体直至 $\text{pH} < 10.5$,干燥。所得的晶化微球含有大量的 NaY 分子筛,结晶度 40% ~ 60%,硅铝比 3.5 ~ 5.5。Haden 等^[5]将高岭土高温焙烧 900°C 以上,然后混合少量的偏土在碱性条件反应:先在 38°C 下老化 12 h,然后在 82°C 下原位晶化 16 h,同时不断搅拌,移除母液后洗涤干燥得到高硅铝比、低结晶度低的 Y 型沸石,结晶度一般在 20% ~ 30%。

施平等^[6]将煅烧高岭土、氢氧化钠和去离子水加入反应器中, 90°C 温度下晶化 5.5 h 反应得到结晶度高的 X 型纳米沸石分子筛。反应在搅拌中

进行,搅拌速度影响沸石产品的粒度和结晶度,体系水也是保证结晶度、晶相单一的纳米级 X 沸石合成的成功因素。

冯会等^[7]将经酸改性的苏州高岭土与硅溶胶、氢氧化钠、硝酸钠、正丁胺溶液混合,按照以下摩尔比 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.20 : 1 : 0.095 : 0.08 : 15$,置入高压反应釜中,在 160°C 下静置晶化 3 d。产物经去离子水洗涤、 120°C 烘干和 500°C 焙烧后制得了高硅铝比的 ZSM-5 型分子筛。

以高岭土为原料,还可以合成用于芳构化反应催化剂和 FCC 催化剂助剂的 L 沸石分子筛。牛静静等^[8]以高岭土为原料,采用原位晶化法制备了 L 沸石,并研究了晶化温度、晶化时间、硅铝比、陈化时间等因素对 L 沸石相对结晶度的影响,在较低的晶化温度、较短时间下合成出了结晶度和纯度都较高的 L 沸石,既提高了效率又降低了能耗。

雷家珩等^[9]采用江西某矿高岭土为原料,经水洗、焙烧等工艺,然后与碱液水热反应制备了 4A 分子筛,并提出了高岭土制备 4A 分子筛的最佳条件和合成 4A 分子筛以异相成核为主的反应形成机理。研究了 900°C 、40 min 焙烧高岭土在不外加铝源的情况下与氢氧化钠溶液混合,控制 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) = 0.44$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 1.8$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O}) = 40$,温度为 90°C ,反应 4 h 合成的 4A 分子筛,其晶体结晶完整性好,颗粒大小均匀。

采用原位晶化技术还能合成高岭土-NaY-MCM-41 复合物。Liu 等^[10]先采用原位晶化水热法制备了高岭土-NaY 复合物,然后将高岭土-NaY 复合物表面的 Na^+ 用表面活性剂阳离子取代后,加入其他合成原料形成高岭土-NaY 复合物-水-表面活性剂-硫酸铝-硅酸盐体系,在 150°C 下搅拌恒温晶化 24 h,产物经过滤、干燥、烘干得到高岭土-NaY-MCM-41 复合物。表面活性剂晶化过程中起引导分子筛 MCM-41 形成的同时,还促进了 NaY 分子筛的转晶。

2 膨润土在合成分子筛的研究

天然的膨润土是由 2 层硅氧四面体和 1 层铝氧

(上接第 17 页)

[36] Miao X L, Wu Q Y. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides* [J]. Journal of Biotechnology, 2004, 110: 85 - 93.

[37] Xu H, Miao X L, Wu Q Y. High quality biodiesel production from a mi-

croalga *Chlorellaprotthecoides* by heterotrophic growth in fermenters [J]. Journal of Biotechnology, 2006, 126: 499 - 507.

[38] 鲍卫仁,薛晓丽,曹青,等. MCM-41/SBA-15 中孔分子筛对生物质热解油的催化裂解研究 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(6): 675 - 679. ■