

能源微藻生物柴油提取技术

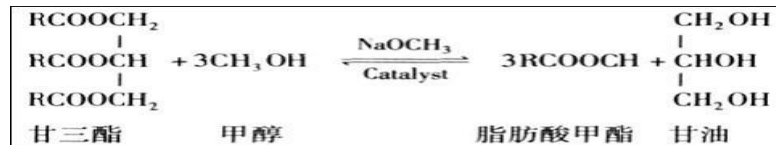
刘晏玮 15307130351

一、技术原理

微藻具有容易培育，生长周期短，含油量高，光合效率高等特点，被看作极具有替代石油潜力的生物能源。能源微藻指的是含油量高于 30% 的藻类，例如：绿藻 *Chlorella* sp.，金藻 *hsochrysis* sp. 和硅藻 *Chaetoceros* sp. 等等^[1]。相对于其他生物能源开发，能源微藻生物柴油有利用非粮作物、生产所需占地面积小等优势。近年来，通过技术改进实现降低高昂的生产成本对藻体进行采收，高产率提取油脂，使距离微藻生物柴油产业化更进一步。

1) 普通生物柴油的一般制备流程

一般生物柴油的制备原理是油脂和甲醇在催化剂催化下生成脂肪酸甲酯和甘油。化学式如下：



①

国外以精原料油生产生物柴油，普遍采用液碱催化二段酯交换工艺，例如 Lurgi, Sket, Desmet Ballestra 生物柴油生产工艺，步骤基本上分为：精制原料油脂，利用液碱催化，进行酯交换，以经典的两步法酯交换工艺流程作为示意，见图 1。

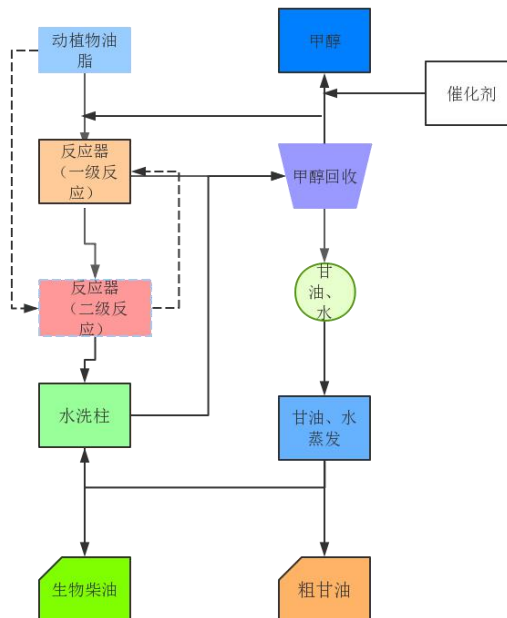


图 1. 常见两步法生物柴油制备流程原理图

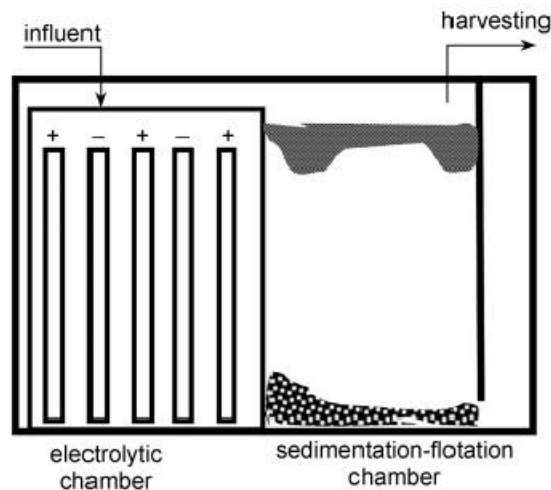
^[1]张芳,程丽华,徐新华,张林,陈欢林. 能源微藻采收及油脂提取技术[J]. 化学进展,2012,10:2062-2072.

不同点在原框架基础上 Lurgi 使用二段甘油回炼，在第一步酯交换的基础上再进行一次从而保证极高的转化率；Sket 采用连续脱甘油技术，从而减少催化剂消耗；Desmet Ballestra 利用三级酯交换，三级甘油分离，再次提高转化率，降低成本。

2) 微藻生物柴油制造的特殊工艺

微藻生物柴油的特殊之处在于其对从低生物质含量藻液中对藻体采收和提取油脂两方面的高要求，因为这两个步骤占总能耗 50%，是实施工业化生产的关键问题。

首先进行藻液浓缩提高浓度，主要应用阳离子絮凝剂介导、pH 介导和电场介导藻体絮凝三种絮凝沉降法。阳离子絮凝利用微藻细胞外壁具有可在 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等无机金属离子催化下聚合成胶体的羟基、羧基、氨基等，在偏碱性的环境下低速搅拌，从而分离采集微藻且效果显著，不会导致严重工业污染以及微藻死亡。pH 法利用调节溶液成偏碱性，使藻细胞表面负离子团不表现电性，发生脱稳现象从而絮凝。电场介导即电化学方法，利用藻细胞呈负电性在电解质通电后向正极移动的行为提取，如图二所示。



图二. 电场介导藻体絮凝采收示意图



图三. 高速球磨机

由于微藻细胞小且具有细胞壁，故细胞破壁后提取油脂是难点所在。微藻油脂提取技术则包括超微粉碎技术、热化学提取技术、超临界流体萃取和热裂解等方法，主流技术是超微粉碎和热化学爆破技术，藻液需要经过预处理浓缩。

超微粉碎有两种，一是气流粉碎法：压缩空气或过热蒸汽气流推动颗粒碰撞粉碎；二是利用高速球磨机（如图三），磨介珠震荡导致微藻被挤压破碎。此两种方法均能达到颗粒细、化学物质保留完整的效果。

蒸汽爆破法原理是过热液体在高温高压状态解除后的迅速汽化膨胀，爆沸形成闪蒸，使得在此环境下的微藻胞间解离为单个细胞，从而可以进行油脂提取。由于避开浓缩干燥的方法都尚在实验室阶段，无法投入产业化生产，例如亚临界流体提取技术等，不过其促使藻内细胞油脂分泌到外界的思路使其广受关注，目前正是前沿聚焦的研究领域。

基于“相似相溶”原理，有机溶剂萃取法是适合工业化的。例如瑞士 BUCHI 公司等，使用双溶剂体系萃取，将藻与甲醇或四氯化碳混合搅拌，极性溶剂和细胞膜上的脂结合，使四氯化碳能够穿透细胞膜并溶解胞内的中性脂，萃取后可以得到油脂。提取率与溶剂密切相关。极性溶剂应能破坏细胞膜脂和胞间膜蛋白结合力，使细胞膜不再具有选择透过性；非极性溶剂需要低毒性（四氯化碳可以改进为正己烷等），而且化学性质与油脂要尽可能相似。

因此，要破坏细胞膜可以结合上述两种在高温高压情况下或者超微粉碎的方法，提高产油率。

二、技术应用

微藻生物柴油解决交通能源短缺的问题，具有经济效益高、能量密度大，使用效果突出的特点。

在使用性能的几项指标中，生物柴油表现突出：

- 1) 十六烷值高，说明它比柴油更适合于压燃，适合高速柴油机应用
- 2) 运动粘度较高，使得其在雾化不受影响情况下润滑器件减少磨损
- 3) 氧含量高，说明燃烧比柴油更加充分，产生碳烟排放少。

因此，微藻生物柴油在新能源汽车领域应用广泛。据目前生物柴油在发动机上的应用来说，B100 纯生物柴油、B50（50%生物柴油和柴油混合）和 B20（20%生物柴油和柴油混合）等经过发动机排放和整车道路试验之后，确定这些燃料明显降低 CO、HC、PM 排放。从保证燃料动力性和耗油量较为与柴油相近来说，B20 的掺杂是最佳方式。

三、技术优缺点



图四. 新能源汽车已经成功研发

优点：

①此项技术优点在于利用微藻光合作用自发进行，无需利用粮食作物等原料，并且培育中固碳产氧，可以用作工厂吸收处理 CO₂ 废气的吸收渠道。含 N、P 的污水用于微藻培养，对治理污染环境和与农牧业形成绿色循环经济都有所贡献。

②此外，培养微藻成本低廉且可高密度培养高产油率的品种，减少大规模培育油脂来源。温室效应和化石能源的短缺迫在眉睫，这项减排节能的新技术发展空间很大。

③在研发微藻柴油技术的过程中，我们解决了若干技术本质的问题，可以套用到其他领域。例如，我们解决定向改造的问题，利用诱变育种和基因工程的方法筛选出携带目的基因的微藻，使其光合更加迅速，生长繁殖加快且产油率更高。

缺点：

①上述工艺能耗居高不下，目前亟待解决的问题有如何让微藻大规模，以更低成本采收，来满足基本工业化生产经济化问题。

这里我们提出三个解决思路：1) 能源微藻内还有很多生物活性物质有待提取利用，例如蛋白、多不饱和脂肪酸、色素等等，分离提取并应用将又是一大新工业技术领域进步。2) 利用化工生物双学科相结合，对如今的生产系统进行优化和放大。3) 循环利用废弃物，例如废水废气，把它当作微藻培育原料，环保又获益。

②微藻生物柴油和柴油有一些差异。在当作动力燃料使用时，微藻生物柴油与柴油相比，动力下降、油耗增多，NO_x 废气排放增加。

[参考文献]

- [1]李元广,谭天伟,黄英明. 微藻生物柴油产业化技术中的若干科学问题及其分析[J]. 中国基础科学,2009,05:64-70.
- [2]马其华,宋建桐. 生物柴油作为汽车新能源的特点[J]. 农业装备与车辆工程,2007,11:6-8+29.
- [3]张芳,程丽华,徐新华,张林,陈欢林. 能源微藻采收及油脂提取技术[J]. 化学进展,2012,10:2062-2072.
- [4]王琳,朱振旗,徐春保,刘敏胜. 微藻固碳与生物能源技术发展分析[J]. 中国农业大学学报,2012,06:247-252.
- [5]周文广,阮榕生. 微藻生物固碳技术进展和发展趋势[J]. 中国科学:化学,2014,01:63-78.