

文章编号:1672-058X(2012)06-0079-06

微藻生物柴油在国内外的研究*

周晓琴¹, 苏翔¹, 王涛¹, 郭祥²

(1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067, 2. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715)

摘要:藻类生物柴油作为一种可再生能源具有不占地、用水少、油脂含量高等特点,与农作物相比,单位面积的产率可高出数十倍;介绍了国内外微藻生物柴油的研发概况,分析了目前微藻生物柴油研究及工业化应用中存在的主要困难和问题,指出了降低生产成本是当前微藻生物柴油研究中面临的主要挑战。

关键词:微藻;生物柴油;可再生能源;油脂

中图分类号:Q89

文献标志码:A

粮食是人类赖以生存的物质基础,而能源是现代工业的支柱。随着石化柴油资源的日益紧缺,能源问题已成为世界各国共同关注的焦点,开发可再生能源也成为当今世界的研究热点^[1]。生物柴油(脂肪酸甲酯)是一种已经得到证明的可再生燃料,以其为可再生性的环保燃料能源而得到世界的广泛关注^[2]。而生产和使用生物柴油的技术已经存在了 50 余年^[3-5]。生物柴油要达到工业化生产的关键之处在于廉价原料的获得,而生物柴油成本中 75% 为原料油的成本。目前以动植物油脂为原料进行生产的生物柴油约占所需柴油的 3%,而增加生物柴油所需的植物油脂和动物油脂的产量将导致世界粮食供应问题^[6]。为了应对粮食紧缺问题,世界各国已经逐步放弃了以玉米和大豆为原料的生物质能。部分微藻中含有相当可观的油脂类物质,可从中直接提取微藻油,而微藻油的成分与植物油极为相似,可作为植物油的替代品用来生产生物柴油。Chisti^[7,8]通过建立数学模型和工程计算得出,目前来自于作物生产的生物柴油取代石化油是不可能的,唯一可能取代石化油的生物柴油只能是来自于微藻的生物柴油。

1 微藻生物柴油及其特点

1.1 微藻生物柴油

微藻是光合效率最高的原始植物,也是自然界中生长最迅速,分布广泛的一种低等植物,微藻细胞的主要化学成分是脂类、木质素、纤维素和蛋白质等,其特有的化学组成和结构注定它是获得生物柴油和生物柴油的优良原料来源。微藻通过光合作用生产的油脂比油料植物多很多,一般微藻在 24 h 内即可使生物量加倍,在指数生长期的生物量倍增时间一般为 3.5 h,单位面积微藻的年产量比油料作物中产量最高的作物还要高 7~23 倍^[9]。许多微藻的含油量可达 20%~50%^[10],部分微藻的含油量可超过微藻干质量的 80%,远超过最好的产油作物。微藻生物柴油不仅可替代石油直接应用于工业生产,而且还可作为植物油的替代品^[11]。

收稿日期:2011-09-09;修回日期:2011-10-20.

* 基金项目:重庆市科学技术委员会项目资助(CSTC2009AD7204).

作者简介:周晓琴(1988-),女,湖南永州人,硕士研究生,从事水处理方面的研究.

目前,生物柴油主要是以动植物脂肪酸为原料,而不是微藻。在美国,生物柴油主要以大豆为原料,其他来源包括棕榈油、菜籽油、动物脂肪酸、玉米油、废食用油^[12,13]和麻疯树油^[3]。一些东南亚国家则以一些热带植物的种子为原料,如棕榈等。在日本主要以废弃食用油制取生物柴油^[14]。近年来,我国也加大了发展生物柴油产业的力度,介于生物柴油生产的标准化和规范化由石油化工科学研究院等单位起草的我国第一项生物柴油国家标准,已由国家质监总局批准自 2007 年 5 月 1 日起实施,生物柴油国家标准主要涉及 B100 生物柴油(生物柴油含量 100%)的成分、含量、润滑性能、烷值等方面的详细规范,共包括 17 项技术要求^[15]。但是,由于使用动植物生产生物柴油在土地利用、提取效率等方面的优势都不如微藻生物柴油,特别是在我过人口众多的情况下,微藻生物柴油已成为我国甚至是全球潜在的能源研究热点。

1.2 微藻生物柴油的特点

利用微藻生产生物柴油主要有以下几个特点:微藻种类繁多,分布广泛且生长周期短,一般微藻在 24 h 内其生物量就可以加倍,在指数生长期的生物量倍增时间一般为 3.5 h,更利于对高油脂的种类进行筛选和提高生产率;含油量高,许多微藻的含油量可达 20% ~ 50%^[10],部分微藻的含油量可超过微藻干质量的 80%,远超过最好的产油作物;微藻可以在极端环境下生长,例如污水中,可以利用污水中的营养繁殖,净化污水,一举多得;微藻能用海水培养,用水量少,不占用耕地,因此不会对粮食作物的生产产生威胁;具有减排效应,可直接处理工业废气。微藻可利用废气(CO_2 、 NO_2)和废水,不仅能减少温室气体的排放^[16],而且可降低生产成本,一些微藻还可通过胞外 CO_2 浓缩机制(Carbon Concentrating Mechanism, CCM)直接吸收 CO_2 并将其转化为碳酸氢(盐)^[17]。具有综合利用效应,微藻含有丰富的营养和活性物质,在收获生物质的同时可以综合利用,而且还可以利用微藻产氢、烃等,能够较低生物柴油的成本;可以通过优化培养条件和对微藻基因进行改造等提高出油率。

2 国内外微藻生物柴油研究

2.1 微藻生物柴油在国内外的研究历程

20 世纪 70、80 年代,美国、日本等西方发达国家就认识到了微藻作为替代能源资源的巨大价值。1978 年,美国能源部通过国家可再生能源实验室启动了一项关于利用微藻生产生物柴油的“水生生物种计划”,耗资近 5 亿美元。从 1990 年到 2000 年,日本国际贸易和工业部资助了一项名为“地球研究更新技术计划”的项目,耗资近 3 亿美元,分离出 1 万多种的微藻。2007 年,美国国防部高级计划研究署(Defense Advanced Research Projects Agency, DARPA)开始研究如何以非农作物(如藻类)为原料生产具有成本优势的、并可用于美国空军战斗机的航空燃料。2007 年 10 月,荷兰 AlgaeLink 公司开发成功了一种新型的微藻光生物反应器系统。这些研究,有助于进一步降低微藻生物柴油的生产成本,使其大规模应用得以早日实现。2007 年 10 月,国际能源公司宣布开发以微藻为原料生产生物燃料的新技术。2007 年美国 HR Biopetroleum 公司与 Shell 公司组建了 Cellena 合资公司,投资 70 亿美元开展微藻生物柴油技术研究。2007 年 11 月初美国国际能源公司(International Energy)宣布启动“海藻变油”研发计划,利用海藻的光合作用生产可再生柴油和喷气燃料。英国碳基金公司(Carbon Trust)于 2008 年 10 月启动了目前世界上最大的藻类生物燃料项目,投资 2 600 万英镑来发展生物柴油的相关技术、基础设施和设备等,预计到 2020 年实现商业化。

我国微藻培养的时间较短,技术上与先进国家存在一定的差距,但在近 10 多年来发展很快,已经在某些方面达到了先进水平,尤其是螺旋藻的养殖发展十分迅速,微藻生产生物燃料的研究取得了很大进展^[18]。目前水生生物所、武汉植物园、青岛海洋所、过程工程研究所、南海海洋所等单位开展了产油微藻选种、育种、大量培养收集以及提油等研究,并积极与石油化工企业合作,希望开拓出一条适合我国国情的微藻生物柴油产业化道路。海南绿地微藻生物科技公司利用二氧化碳废气养殖微藻生产生物柴油的试验获得成功,

微藻含油量达到 28% ~ 32% ,公司计划投资 2 980 万美元在海南建立微藻项目,项目建成投产后可形成年产生物柴油 30 万 t。山东海洋工程研究院培育出了脂肪含量高达 68% 的富油微藻,并利用其生产生物柴油^[19]。2009 年 2 月 28 日,我国“微藻生物柴油成套技术”项目已经启动。中国科学院与中国石油合作开发微藻生物柴油技术,近期要完成小试研究;2015 年前后实现户外中试装置研发;远期将建设万吨级工业示范装置。

2.2 富油藻类的筛选以及培养代谢研究

利用微藻生产生物柴油的过程主要包括藻种的筛选和培育,生物质的收集,加工和转化。目前国内外对微藻脂肪酸进行了大量研究,但报道较多的是小球藻(*Chlorella*)、球等鞭金藻(*Isochrysis galbana*)、三角褐指藻(*Phaeodactylum tricorutum*)等^[20]。这些微藻以阳光为能源,以水、二氧化碳和简单的无机元素为原料进行光合作用,所产生的油脂通过酯化后可转变为生物柴油(脂肪酸甲酯等),提取油脂后的藻渣可以综合利用,生产动物饲料、有机肥料和甲烷(图 1)^[8]。美国国家可再生能源实验室(NREL)的报告指出,微藻油脂生产可能是生物柴油产业和生物经济的重要研究方向^[21]。

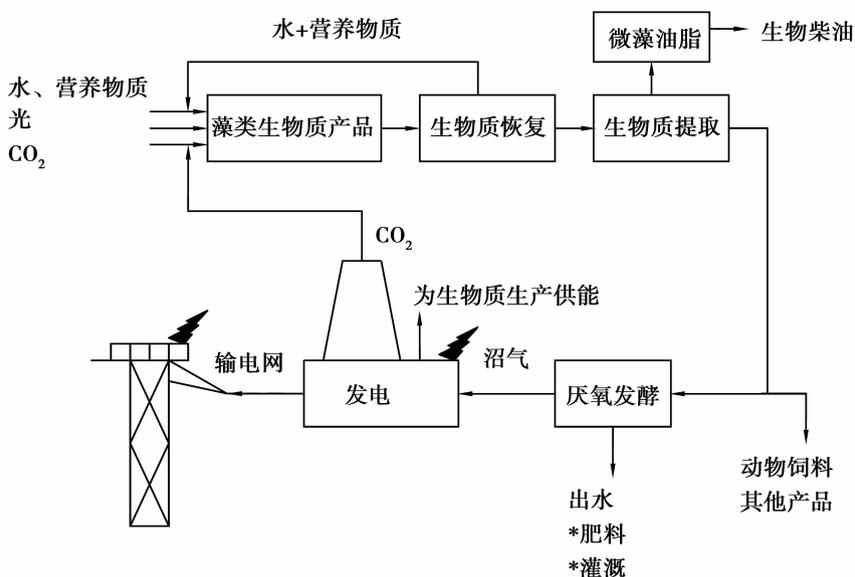


图 1 利用微藻生产生物柴油和产品的综合利用工艺

微生物生产油脂可分为两个阶段,即菌体增殖期和油脂积累期。两阶段碳氮比要求不同。氮源的作用是促进细胞生长,因此培养前期要求低碳氮比,可以获取大量菌丝体,产油阶段要求高碳氮比,以积累更多脂肪^[22]。Illman A. M.^[23]等在低氮营养条件下培养 5 种小球藻,与对照相比,除了 1 种小球藻油脂含量上升幅度不大外,另外 4 种小球藻的油脂含量均升高了约 1 倍。

目前的研究表明很多影响脂质积累的因素有很多。Chiu 等^[24]研究了 CO₂ 浓度对微绿球藻的生长和脂质积累的影响,他们通入不同浓度的 CO₂ 发现在一定的浓度范围内,通入 2% CO₂ 与通入空气相比可以提高微绿球藻的比生长速率和生物量,而更高浓度则会抑制微绿球藻的生长。并对收获指数期、稳定期早期和稳定期的微藻细胞进行脂质含量的测定,脂质含量分别占干重的 30.8%、39.7%、50.4%。培养基中的盐度会对某些微藻脂质的积累产生影响。Rao 等^[25]对产烃葡萄藻的研究发现不同的盐度对微藻的总脂含量产生不同程度的影响。铁离子对微藻的生长和脂质的积累存在影响,如 Liu 等^[26]对铁离子对小球藻生长和脂质积累的影响进行了研究,发现当小球藻生长达到对数生长末期时加入铁离子可以延长对数生长期,进而增大了生物量。而培养到对数末期的小球藻收集后接种到含有不同浓度铁离子浓度的新鲜培养基中后,细胞中脂质含量有了不同程度的升高,当铁离子浓度达到 1.2×10^{-5} mol/L 时脂质的含量达到了干重的

56.6%, 是其他含有低铁离子浓度培养基的3~7倍。清华的大学的缪晓玲等^[27]通过异养转化细胞工程技术获得了高脂质含量的异养小球藻细胞, 脂质含量达到细胞干重的55%, 是自养藻细胞的4倍。

微藻的培养可分为自养、异养和混合培养。

(1) 微藻异养培养。我国吴庆余等^[28-30]曾以淡水藻小球藻(*Chlorella protothecoides*)为试验藻种, 在培养基中加入有机碳源, 降低无机氮源研究小球藻异养生长, 获得了叶绿素消失、细胞变色的异养性小球藻, 与未经转化的自养性小球藻相比, 异养藻细胞的粗脂肪含量提高了4倍以上。研究成果已于2006年在 *Bioresource Technology* 期刊上发表, 其中应用技术成果已申请和获得国家发明专利3项。

(2) 混养培养。混养培养是指藻细胞利用光和有机物作为能源、同时利用有机物和无机物作为碳源的培养方式。将微藻在光照和无光条件下以阶段性自养、异养等混养方式培养也可达到高密度培养和提活性物质产量的目的。Kang等^[31]对聚球藻(*Synechococcus*)进行了混和培养, 发现有机碳源和无机碳源协同作用对混和培养具有很大影响, 在葡萄糖培养基中增加1 g/L NaHCO_3 , 聚球藻的光合速率提高18%。Xie等^[32]研究了葡萄糖浓度和光照对亚心形扁藻(*Platymonas subcordiformis*)混和培养的影响, 发现其最大生物量为3.68 g/L, 是自养培养的6倍, 比生长速率为0.62/d, 是自养培养的2倍。Xu等^[33]研究了有机碳源对微拟球藻(*Nannochloropsis*)细胞成分的影响, 发现增加有机碳源可导致其细胞脂质含量增加。可见, 选用合适的有机和无机碳源进行混合培养不仅可增加微藻的生物量, 而且还能够提高微藻的油脂含量。

除了传统的培养模式外, 基因工程育种也是研制“工程微藻”必不可少的技术手段^[34]。美国可再生能源实验室研制的“工程小环藻”, 在实验室条件下油脂含量可达60%以上, 户外生产油脂含量也可达40%以上, 而一般自然状态下微藻的脂质含量为5%~20%^[35]。

3 问题及前景

目前微藻生物柴油最大的问题是想要达到商业规模成本过高的问题, 如何降低有效成本, 进一步提高藻类培养的利用率, 才是最关键的问题。微藻生物柴油利用存在的问题主要有:

(1) 藻类快速生长要求条件高, 前期投资比较大; 需要解决微藻最佳的培养条件和最低的成本、消耗, 即选择合适的光照方式, 提高光能利用率, 选用合适的培养系统, 达到最大的培养数量, 同时降低培养成本; (2) 在最初培养藻类时需要用纯净二氧化碳和有机物(乙酸盐、葡萄糖等), 并且要求用化合物作为矿物营养的来源, 投资成本会增加; (3) 目前藻类生物质的分离成本较高, 需要进一步研究新的工艺; (4) 需要进一步对富油藻种进行筛选, 从而能够高效率的生产生物柴油。

研究重点及前景为:(1) 高效固定二氧化碳的藻种筛选和培养, 筛选出高浓度二氧化碳, 同时培养条件较温和而油脂含量高的藻种, 同时也可进一步研究转基因技术; (2) 优化微藻的培养条件, 降低微藻生产成本; (3) 微藻固定二氧化碳机理研究, 重点是了解无机碳的利用形式、二氧化碳浓缩机理以及高浓度二氧化碳对微藻生长的影响; (4) 研究微藻生产乙醇、生物柴油、烃类、生物活性物质和制氢等工艺^[36], 最大限度的开发微藻培养产品的综合利用, 才能可持续的发展; (5) 提高利用废气, 如火电站排出的二氧化碳, 废水来培养微藻, 以便使生物柴油真正达到无污染, 可再生, 从而改善生态以及社会环境; (6) 在对技术研究的同时, 需要国家对可再生燃料生物柴油的政策支持, 如2006年1月1日, 《中华人民共和国可再生能源法》正式实施。国家鼓励发展以能源作物为主要原料的生物质液体燃料。还可效仿发达国家降低税率等, 才能推动生物柴油进一步发展。

4 结 语

微藻资源丰富且含油较高, 生命周期短, 而且不与人争地, 更可以减少污染, 改善环境, 具有利用其他来

源生产生物柴油无法比拟的优势。在当今世界能源紧缺的形势下,高效的培养藻类生产生物柴油,已成为当前研究开发的热点。

我国作为一个强调可持续发展的能源消费大国,发展生物燃料有重要的战略意义。目前在我国,微藻制备生物柴油技术正处于从实验室到工业应用的过渡阶段,加快研究和应用的步伐,走出一条适合我国国情的道路,才能真正解决能源和环境问题,为我国经济持续快速稳定的发展做后盾。

参考文献:

- [1] LOTERO E, GOOD W J, BRUCE D A, et al. The catalysis of biodiesel synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 19: 41-83
- [2] 杨艳, 卢滇楠, 李春, 等. 面向 21 世纪的生物能源[J]. *化工进展*, 2002, 21(5): 299-302
- [3] BARNWAL B K, SHARMA M P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2005(9): 363-378
- [4] DEMIRBAS A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods[J]. *Pror Energy Combust Sci*, 2005, 31(5/6): 466-487
- [5] MEHER L C, VIDYA S D, NAIK S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2006, 10: 248-268
- [6] PEERM S, SKYERT, EVAN S, et al. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production[J]. *Bioenergy Research*, 2008(1): 20-43
- [7] CHISTI Y. Biodiesel from microalgae [J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25(3): 294-306
- [8] CHISTI Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol [J]. *Trends in Bio-technology*, 2008, 26(3): 126-131
- [9] HUQ S, JARVIS E. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances[J]. *Plant Journa*, 2008, 54(4): 621-639
- [10] SPOLAORE P, JOANNIS-CASSAN C, DURAN E, et al. Commercial applications of microalgae [J]. *BiosciBioeng*, 2006, 101: 87-96
- [11] BEHRENSP W, KYLE D J. Microalgae as a source of fatty acid[J]. *Food Lipid*, 1996(3): 259-272
- [12] FELIZARDO P, CORREIA M J N, RAPOSO I, et al. Production of biodiesel from waste frying oil[J]. *Waste Manag*, 2006, 26(5): 487-494
- [13] KULKARNI M G, DALAI A K. Waste cooking oil—an economical source for biodiesel: a review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2901-2913
- [14] SONG D H, FU J J, SHI D J. Exploitation of oil-bearing microalgae for biodiesel[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2008, 24(3): 341-348
- [15] 苏敏光, 于少明, 吴克, 等. 生物柴油制备方法及其质量标准现状. *包装与食品机械*, 2008, 26(3): 20-25
- [16] 郑洪立, 张齐, 马小琛, 等. 产生物柴油微藻培养研究进展[J]. *中国生物工程杂志*, 2009(3): 110-116
- [17] 和晶亮, 徐翔. 未来能源安全的柱石——来自微藻的生物柴油[J]. *河南工程学院学报: 自然科学版*, 2008(2): 67-71
- [18] 嵇磊, 张利雄, 姚志龙, 等. 利用藻类生物质制备生物燃料研究进展[J]. *石油学报*, 2007, 23(6): 1-5
- [19] 商金杰. 山东探索海洋微藻制取生物柴油[N]. *中国海洋报*, 2008-04-18(2)
- [20] 蒋霞敏, 郑亦周. 14 种微藻总脂含量和脂肪酸组成研究[J]. *水生生物学报*, 2003(2): 243-247
- [21] SHEEHAN J, DUNNAHAY T, BENEMANN J, et al. A look back at the U. S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae[R]. *The National Renewable Energy Laboratory of the U. S. Department of Energy*, 1998, 328
- [22] 徐华顺, 罗玉萍, 李思光, 等. 微生物发酵产油脂的研究进展[J]. *中国油脂*, 1999, 24(2): 34-36
- [23] ILLMAN A M, SCRAGG A H, SHALES S W. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2000, 27: 631-635
- [24] CHIU S Y, KAO C Y, TSAI M T, et al. Lipid accumulation and CO₂ utilization of *Nannochloropsis oculata* in response to CO₂ aeration[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 833-838
- [25] RAO A R, DAYANANDA C, SARADA R, et al. Effect of salinity on growth of green alga *Botryococcus braunii* and its constituents

- [J]. *Bioresource Technology*,2007,98: 560-564
- [26] LIU Z Y,WANG G C,ZHOU B C,et al. Effect of iron on growth and lipid accumulation in *Chlorella vulgaris*[J]. *Bioresource Technology*,2008,100(2): 4717-4722
- [27] MIAO X,WU Q Y. Exploitation of biomass renewable energy sources of microalgae[J]. *Renewable Energy*,2003(3): 13-16
- [28] XIONG W,LI X F,XIANG J Y,et al. High density fermentation of micro alga *Chlorella protothecoides* in bioreactor for micro biodiesel production[J]. *Appl Microb Biotech*,2008,78:29-36
- [29] MIAO X L,WU Q Y. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil [J]. *Bioresource Technology*,2006,97:841-846
- [30] XU H,MIAO X L,WU Q Y. High quality biodiesel production from a macroalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters[J]. *Jour Biotech*,2006,126:499-507
- [31] KANG R J,WANG J,SHI D J,et al. Interactions between organic and inorganic carbon sources during mixotrophic cultivation of *Synechococcus* sp[J]. *Biotechnol Lett*,2004,26(8):1429-1432
- [32] XIE J L,ZHANG Y X,LI Y G,et al. Mixotrophic cultivation of *Platymonas subcordiformis*[J]. *Appl Phycol*,2001,13:343-47
- [33] XU F,HU H H,CONG W,et al. Growth characteristics and eicosapentaenoic acid production by *Nannochloropsis* in mixotrophic conditions[J]. *Biotechnol Lett*,2004,26(1):51-53
- [34] JONATHAN T. Transgenics are imperative for biofuel crops[J]. *Plant Sci*,2008,174(3):246-263
- [35] TERRIG D,ERICE J,KATHRYN Z,etal. Genetic engineering of microalgae for fuel production[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*,1992,34:331-339
- [36] 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*,2006,24(6):26-28

Review of Domestic and Foreign Researches on Microalgae Biodiesel

ZHOU Xiao-qin¹, SU Xiang¹, WANG Tao¹, GUO Xiang²

(1. School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Algae biodiesel, as a kind of renewable energy, has become a hot research topic, has wide application prospect and the characteristics of non-occupying-land, using a little water, high oil content and so on, and has many dozens of oil productivity per unit area than crops. This paper introduces research outline about microalgae biodiesel at home and abroad, analyzes the difficulties and problems in current microalgae biodiesel research and its application in industrialization, and points out that the main challenge faced by present microalgae biodiesel research is to reduce production cost.

Key words: microalgae; biodiesel; renewable energy; oil

责任编辑:田 静