

DOI: 10.7652/xjtuxb201503010

蓝藻水热液化制取生物油过程优化研究

马其然, 郭洋, 王树众, 宋文瀚, 张帆, 张鑫, 倪士尧, 施东波

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为优化蓝藻水热液化制取生物油过程,探索反应条件间的交互影响作用及其反应机理,通过设计三因素三水平响应面分析实验,对反应温度(250~370℃)、反应时间(20~50 min)、物料质量分数(5%~20%)及其交互作用对蓝藻水热液化反应产油率的影响进行了研究,并通过分析水相产物中的总有机碳、氨氮含量和生物油中的有机物结构研究了生物油产物中化合物分布转化规律。实验结果表明:产油率随着温度的升高而提高,水相产物中总有机碳回收率显著降低,氮回收率提高;反应时间、物料质量分数升高时氮回收率显著升高,而对总有机碳回收率的影响并不显著。通过对油相产物的傅里叶红外分析发现,生物油含有烷烃和酯类,以及酮、羧酸、烯烃、醇类化合物等。通过二次多项回归模型进行方差分析和回归拟合,得到了蓝藻水热液化制油反应的优化条件为反应温度 369.99℃、反应时间 40.33 min、物料质量分数 5%,在此条件下,预测所得的最大产油率为 33.73%。

关键词: 水热液化;蓝藻;生物油;响应面法;过程优化

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)03-0056-06

Optimization of Bio-Oil Production from Hydrothermal Liquefaction of Cyanophyta

MA Qiran, GUO Yang, WANG Shuzhong, SONG Wenhan, ZHANG Fan, ZHANG Xin,
NI Shiyao, SHI Dongbo

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To optimize the HTL process of *Cyanophyta*, and study the influence of interactions of reaction conditions as well as the reaction mechanism, this paper conducts a research on the effects of reaction temperature (250-370 °C), reaction time (20-50 min), solid concentrations (5%-20%) and their interactions on the bio-oil yield using hydrothermal liquefaction of *Cyanophyta* through designing a response surface experiment with three factors and three levels. In addition, the distribution and conversion of compounds in bio-oil were analyzed by determining the total organic carbon (TOC), the ammonia content in water soluble product and the organic structures in bio-oil. The result showed that, with the temperature rising, the bio-oil yield and nitrogen recovery are both increased, however the TOC recovery in water soluble product is decreased significantly; the increase of reaction time and solid concentrations had positive influence on nitrogen recovery, but little effect on TOC recovery. The results of FT-IR analysis of bio-oil sample demonstrated that bio-oil contains alkanes, esters, ketones, carboxylic acid, olefine and alcohols, etc. Based on the analysis of variance and regression fitting of quadratic polynomial regression models, the optimum reaction conditions of hydrothermal liquefaction of

收稿日期: 2014-08-27。 作者简介: 马其然(1994—),男,本科生;郭洋(通信作者),男,讲师。 基金项目: 中国博士后基金资助项目(126540);江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20140406);国家自然科学基金青年基金资助项目(51406146)。

网络出版时间: 2014-12-18

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20141218.1008.004.html>

Cyanophyta can be obtained; reaction temperature 369.99 ℃, reaction time 40.33 min, solids concentrations 5%. In this condition, the highest predicted bio-oil yield of 33.73% can be reached.

Keywords: hydrothermal liquefaction; cyanophyta; bio-oil; response surface method; process optimization

生物柴油兼具环境友好、可再生的特点,并且具备优良的燃烧性能,其制备技术的发展对于发展传统化石能源替代品具有重大意义。与其他生物柴油制取原料相比,基于微藻的生物燃料极具应用潜力。微藻的培养周期短、光合作用效率高、产油效率高、油脂质量好、占地面积小,是解决能源危机和环境污染的最佳替代能源之一^[1]。蓝藻是微藻的一种,它在富营养水体中会迅速繁殖形成蓝藻水华,并产生大量藻毒素,对环境和生物体造成巨大的危害^[2-3],目前尚无针对蓝藻的有效处理方法。为了将其进行无害化处理和资源化利用,本研究提出使用水热液化(HTL)方法来高效地实现基于蓝藻的生物油制备。由于使用亚临界水作为反应媒介,所以不需要对物料进行干燥,且水处于高压状态时可抑制相态转变,从而避免了过程中因相变产生的能量损失。该过程可以促进复杂的生物质大分子降解并促进小分子重排、聚合成油脂化合物^[4],且能最大限度地将除油脂以外的蛋白质和多糖组分也转化为高热值的生物油^[5],从而达到较高的生物油转化率。

近年来,一些国外学者针对微藻 HTL 反应条件的影响进行了研究,如反应温度^[6-8]、反应时间^[9-10]、物料质量分数^[6,11]、水密度^[7]等。另外,很多学者对不同藻类的 HTL 反应进行了探讨,并以最大生物油产率作为评价指标之一,如 Zou 等在对杜氏盐藻进行 HTL 过程中得到在反应温度为 360 ℃、反应时间为 50 min,以质量分数为 5% 的 Na₂CO₃ 作为催化剂的条件下,最大产油率(质量分数)达 25.8%^[12]。Zhou 等对浒苔的 HTL 反应进行了研究,发现在反应温度为 300 ℃、反应时间为 30 min,以质量分数为 5% 的 Na₂CO₃ 作为催化剂的条件下,最大产油率达 23%^[13]。Brown 等针对微拟球藻 HTL 反应进行研究,发现当反应温度为 350 ℃、反应时间为 60 min 时,最大产油率达 43%^[14]。Toor 等对螺旋藻的 HTL 反应的研究结果表明,当反应温度为 350 ℃、反应时间为 30 min、反应压力为 19.5 MPa、螺旋藻与水的质量比为 1:3 时,最大产油率为 38%^[15]。Yu 等对蛋白核小球藻进行了 HTL 研究,发现当反应温度为 280 ℃、反应时间为 120 min 时,最大精制生物油产率达(39.4±1.2)%^[16]。上述研究主要关注的是单因素条件对微藻 HTL 反应过程的影响,未

涉及对多因素间的交互影响,且针对蓝藻 HTL 反应的研究,国内外鲜有报道。因此,本文通过三因素三水平的响应面方法,研究了蓝藻在不同反应温度、反应时间、物料质量分数下的 HTL 反应,探讨了 3 个变量及其交互作用对产油率、水相总有机碳含量、氮元素含量的影响,并结合油相产物的红外光谱分析,揭示了 HTL 过程中 C、N 迁移转化规律,构建了相应的产油预测模型,并通过二次多项回归拟合得到蓝藻 HTL 过程的最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用蓝藻采自无锡太湖,对其湿浆进行均质、干燥、研磨并筛分,得到粒径为 150 μm 左右的蓝藻粉末。太湖蓝藻的元素分析结果如表 1 所示。

表 1 太湖蓝藻元素分析

w/%							
C _d	H _d	O _d	N _d	P	S _{t,d}	水	灰分
49.05	6.41	27.02	8.59	0.14	0.82	4.31	8.11

注:下标 d 表示干燥基,t 表示总的。

1.2 实验方法与产物分析

将蓝藻干粉和超纯水按计算好的浓度比均匀混合后放入 4.1 mL 的微型间歇式反应器(采用上海丽诺韵公司管道连接件组装而成)中密封,再放入加热到既定温度的沙浴(美国 Techne SBS-4)加热炉中进行加热,反应完成后放入水中冷却。使用分析纯二氯甲烷对生物油相进行萃取,用旋转蒸发仪进行溶剂分离并获得生物油。为保证反应温度、反应时间、物料质量分数对反应是单因素影响,本研究所所有实验均在 20 MPa 的恒压条件下进行,其中反应压力是通过水蒸气物性软件计算得到的。水相中 NH₃ 含量采用纳氏试剂法进行测定,总有机碳(TOC)使用总有机碳分析仪(上海 EUROTCH, ET1020A)进行分析。生物油组分的结构和官能团使用傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker Optics Vertex 70)进行分析。

结合表 1 中蓝藻元素分析数据,各项计算公式如下

$$W = \frac{m_{oil}}{m_{cya}} \times 100\% \tag{1}$$

$$W_{TOC} = \frac{m_{TOC,w}}{m_{C,cya}} \times 100\% \tag{2}$$

$$W_N = \frac{m_{N,w}}{m_{N,cya}} \times 100\% \tag{3}$$

式中: W 为产油率; m_{oil} 为产物油质量; m_{cya} 为蓝藻物料质量; W_{TOC} 为水相 TOC 回收率; $m_{TOC,w}$ 为水相产物中 TOC 的质量; $m_{C,cya}$ 为蓝藻物料中含有的 C 的质量; W_N 为水相 N 回收率; $m_{N,w}$ 为水相中含有的 N 的质量; $m_{N,cya}$ 为蓝藻物料中含有的 N 的质量。

1.3 响应面法分析实验设计方案

利用 Design Expert 软件,采用 Box-Behnken 模型,选取反应温度、反应时间、物料质量分数 3 个因素,采用三因素三水平的响应面分析方法,实验因素与水平设计见表 2。

表 2 响应面分析因素与水平

实验因素	因素水平		
	−1	0	1
反应温度 $A/^{\circ}C$	250	310	370
反应时间 B/min	20	35	50
物料质量分数 $C/\%$	5	12.5	20

2 结果及分析

2.1 实验结果

以 A 、 B 、 C 为自变量,以产油率为响应值 X ,响应面法实验设计方案共 17 个实验点,包含 5 个零点实验,其中 4 个为检验误差实验,具体实验条件及结果见表 3。

表 4 方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	167.07	9	18.56	4.87	0.024 4	显著
A	92.07	1	92.07	24.14	0.001 7	
B	14.20	1	14.20	3.72	0.094 9	
C	1.50	1	1.50	0.39	0.550 9	
AB	1.37	1	1.37	0.36	0.568 0	
AC	10.96	1	10.96	2.87	0.133 9	
BC	2.04	1	2.04	0.54	0.487 8	
A^2	23.99	1	23.99	6.29	0.040 5	
B^2	17.90	1	17.90	4.69	0.066 9	
C^2	0.12	1	0.12	0.031	0.865 7	
误差	26.69	7	3.81			
失拟项	12.63	3	4.21	1.20	0.417 1	不显著
纯误差	14.06	4	3.52			
所有项	193.76	16				

表 3 响应面设计方案及实验结果

实验点	$A/^{\circ}C$	B/min	$C/\%$	$W/\%$
1	250	35	5.0	23.67
2	370	20	12.5	27.37
3	250	35	20.0	24.78
4	310	35	12.5	32.06
5	310	35	12.5	30.44
6	310	35	12.5	32.76
7	310	35	12.5	28.37
8	370	35	5.0	34.51
9	250	50	12.5	25.99
10	310	35	12.5	29.09
11	250	20	12.5	20.16
12	310	50	20.0	28.17
13	310	50	5.0	29.13
14	310	20	20.0	28.93
15	310	20	5.0	27.03
16	370	50	12.5	30.86
17	370	35	20.0	29.00

2.2 实验结果分析

将表 3 中实验数据进行二次回归拟合,可得到产油率与各因素的回归方程模型

$$X = -88.87 + 0.54A + 1.01B + 1.38C - 6.50 \times 10^{-4}AB - 3.68 \times 10^{-3}AC - 6.36 \times 10^{-3}BC - 6.63 \times 10^{-4}A^2 - 9.16 \times 10^{-3}B^2 - 2.97 \times 10^{-3}C^2$$

表 4 中 F 值为 F 检验统计量, P 值为显著性检验结果可信程度的递减指标。当 $P < 0.05$ 表示模型或所考察因素影响显著, $P < 0.01$ 表示影响极显

著, $P>0.1$ 表示影响不显著。从表 4 中可以得出,模型相关系数 $R^2=167.07/193.76=86.23\%$,说明产油率变化数值与选用的模型相关度较好。模型项 $P=0.0244<0.05$,说明此回归方程显著,失拟项 $P=0.4171>0.1$,说明方程对实验的拟合度较好,实验方法可行,结果较准确。方程中 A 因素对产油

率影响极为显著, A^2 影响也较显著,交叉项等其他因素对响应值影响不显著。各因素对产油率影响程度大小依次为 $A>B>C$ 。

通过绘制响应面曲线图,对各因素交互作用影响进行可视化分析。图 1 给出了两个独立变量之间的交互作用,此时第 3 个变量处于中心水平。可以

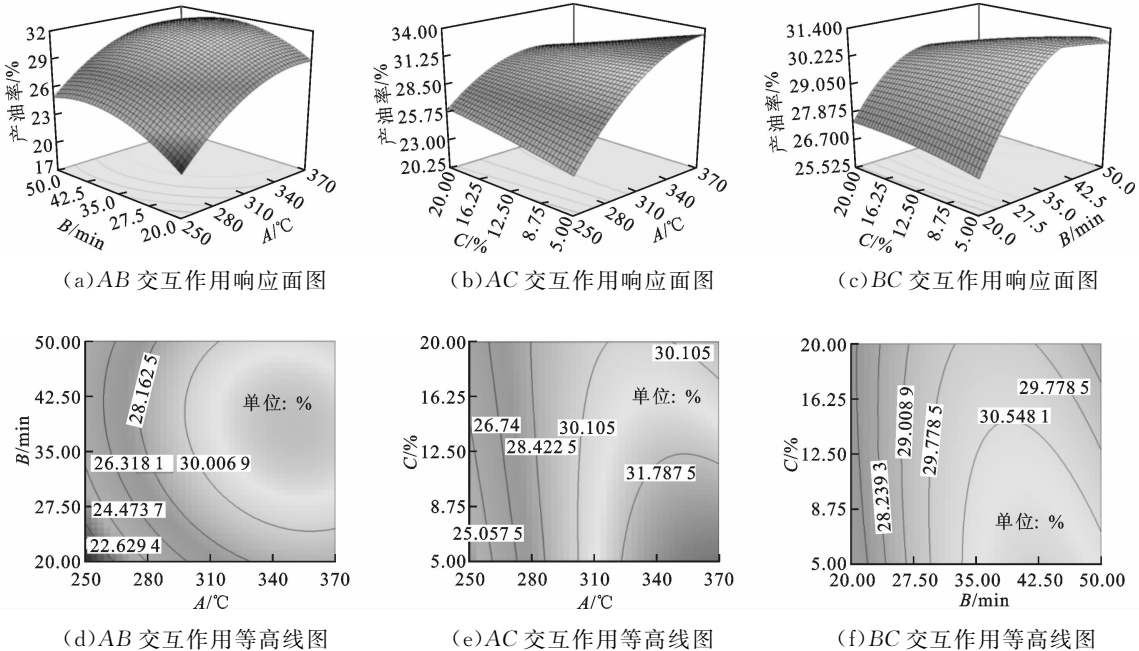


图 1 各因素交互作用响应面图及等高线图

发现,各因素交互作用的影响并不显著,与上述方差分析结果保持一致。从曲面的曲率和角度进行比较,各交互项影响程度大小依次为 $AC>BC>AB$,与上述方差分析结果相同。根据所构建的模型并进行分析计算,得到响应面顶点,即产油率最大时的反应条件为反应温度 369.99°C 、反应时间 40.33 min 、物料质量分数 5% ,预测所得的最大产油率为 33.73% 。由于本文所用响应面方法考虑的是 3 种条件的交互作用,而非某一个条件的单独作用,在预测最优条件中反应时间并没有处于边界值,说明实验结果并没有偏离最优解。当温度处于 370°C 以上时,随着温度升高,气化反应逐渐占主导,会导致长链有机物大量分解成小分子化合物并转移到气相产物中,从而降低产油率。因此,本实验所选条件范围是合理的,并未偏离预测最优解。

通过对水相产物中 TOC 和氨氮含量进行检测分析,可以得到蓝藻所含的碳、氮元素在 HTL 反应过程水相中的回收率(质量分数)。从图 2 中可以看出,当其他条件不变时,随温度升高水相中 TOC 回收率由 37.59% 降低至 31.98% 。这表明在相对低

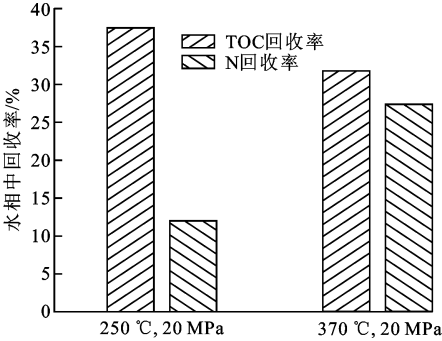


图 2 C 为 12.5% 、B 为 50 min 时水相中 TOC 和 N 的回收率

温条件下会生成更多水溶性有机化合物,而当温度升高后,有利于低分子量有机物在 HTL 反应过程中通过重整、缩合反应,最终形成长链化合物进入油相,从而提高了产油率^[8]。水相中 N 回收率显著升高,说明 HTL 反应在高温条件下会提供更高的反应活化能,使蓝藻中蛋白质、氨基酸及其他含氮化合物通过水解脱氮反应生成氨氮,降低了油相中的含氮量,提高了生物油的燃烧性能。同理,如图 3 所示,延长反应时间对水、油相中碳分布的改变并不明

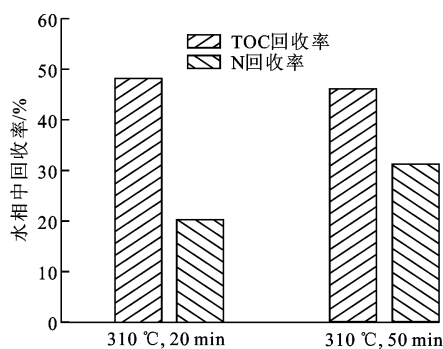


图3 C为5%时水相中TOC和N的回收率

显,而更有利于N向水相中迁移,这种现象在文献[10]中也曾出现。从图4中可以看出,提高蓝藻反应物浓度,水相中TOC回收率有所下降但并不明显,而同样有利于N向水相中迁移。这种现象可能是由于当蓝藻反应物浓度增加时,单位体积的蓝藻反应物增多,在水热反应初期释放出的含氮有机化合物的量增大所致。其他条件不变,这些含氮化合物的活化分子浓度增加,在高温、高压条件下,分子间发生有效碰撞的几率也变大,导致含氮化合物发生脱氨基反应速率增大。根据勒夏特列原理,在生成物的反应速率不变的情况下,反应向平衡的正方向移动,导致产物中氮氮的生成量增大。同时,氮氮水溶性极强,最终导致N在水相产物中的含量增加。

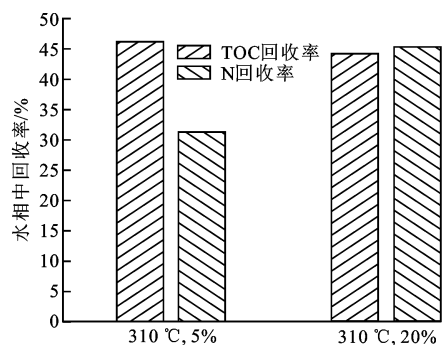


图4 B为50 min时水相中TOC和N的回收率

为研究蓝藻HTL生物油中的主要化合物组成,对310 °C、20 MPa、物料质量分数为5%、反应时间为50 min的条件下制备的生物油样品进行了红外光谱分析,谱图和各出峰位置如图5所示。

从图5中可以看出,在3448 cm⁻¹处有宽的强吸收峰,代表分子间氢键O—H伸缩振动,说明油相中含聚合O—H或水分子杂质,结合1132 cm⁻¹、1110 cm⁻¹和1024 cm⁻¹处出现的C—O键的伸缩振动吸收峰,推测油相产物中可能含有伯、仲、叔醇。在2956 cm⁻¹、2925 cm⁻¹和2852 cm⁻¹处有C—H

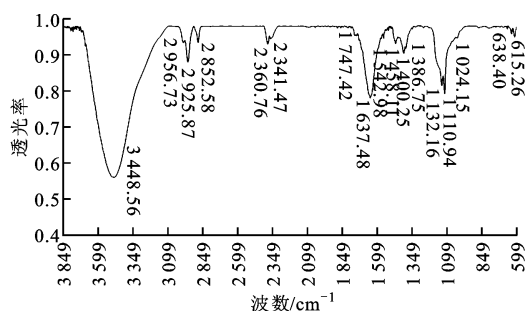


图5 310 °C、20 MPa、C为5%、B为50 min时的油相样品红外光谱图

键伸缩振动,可以推测其中含有甲基、亚甲基烷烃类化合物,与文献[11]的图谱类似。在1637 cm⁻¹处有C=C伸缩振动的强吸收峰,证明其中含有烯烃类化合物。在1747 cm⁻¹处C=O的伸缩振动吸收则代表油相中可能含有饱和脂肪酸酯(除甲酸酯)、醛、酮、羧酸类化合物,但醛基的C—H伸缩振动在2820 cm⁻¹左右和2740 cm⁻¹~2720 cm⁻¹之间一般会出现两个强度相近的中强吸收特征峰^[17],而在本实验图谱中并未出现,因此可以排除醛类物质的存在。在1542 cm⁻¹处有N—O伸缩振动,说明经过水热液化反应后的油相产物中有含氮化合物^[11,17]。

3 结论

本文通过响应面方法得到反应条件对产油率影响显著程度依次为A>B>C。通过曲面分析可知,各因素之间交互作用对产油率影响并不明显。基于所得模型对反应条件进行优化,得出最佳反应温度为369.99 °C、反应时间为40.33 min、物料质量分数为5%。在该条件下,预测所得的最大产油率为33.73%;通过不同条件下水相产物TOC和N回收率的对比分析,并对油相产物进行红外光谱分析,发现生物油中主要成分包括甲基、亚甲基烷烃化合物和饱和脂肪酸酯,另外还有酮、羧酸、醇类、烯烃类化合物、含氮化合物等。提高反应温度、反应时间、物料质量分数,将有利于有机碳向油相中转移,同时可以降低油相中N含量,提高蓝藻生物油品质。

参考文献:

- [1] DEMIRBAS A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals [J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42 (11): 1357-1378.
- [2] 罗苏鹏. 滇池蓝藻的热化学转化试验研究 [D]. 昆明:

- 昆明理工大学, 2011.
- [3] 郑洋. 滇池蓝藻快速热解液化制取生物油的初步研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(10): 58-62.
ZHENG Yang. Preliminary study on fast pyrolysis and liquefaction of algae [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(10): 58-62.
- [4] PETERSON A A, VOGEL F, LACHANCE R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(1): 32-65.
- [5] FAETH J L, VALDEZ P J, SAVAGE P E. Fast hydrothermal liquefaction of nannochloropsis sp. to produce biocrude [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(3): 1391-1398.
- [6] JENA U, DAS K C, KASTNER J R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on bio-crude production from spirulina platensis [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 6221-6229.
- [7] VALDEZ P J, NELSON M C, WANG H Y, et al. Hydrothermal liquefaction of nannochloropsis sp: systematic study of process variables and analysis of the product fractions [J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 46: 317-331.
- [8] ALBA L G, TORRI C, SAMORÌ C, et al. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept [J]. Energy & Fuels, 2011, 26(1): 642-657.
- [9] ANASTASAKIS K, ROSS A B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga laminaria saccharina: effect of reaction conditions on product distribution and composition [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(7): 4876-4883.
- [10] YU G, ZHANG Y, SCHIDEMAN L, et al. Distributions of carbon and nitrogen in the products from hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(11): 4587-4595.
- [11] ZOU S, WU Y, YANG M, et al. Bio-oil production from sub-and supercritical water liquefaction of microalgae dunaliella tertiolecta and related properties [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(8): 1073-1078.
- [12] SHUPING Z, YULONG W, MINGDE Y, et al. Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae dunaliella tertiolecta cake [J]. Energy, 2010, 35(12): 5406-5411.
- [13] ZHOU D, ZHANG L, ZHANG S, et al. Hydrothermal liquefaction of macroalgae enteromorpha prolifera to bio-oil [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(7): 4054-4061.
- [14] BROWN T M, DUAN P, SAVAGE P E. Hydrothermal liquefaction and gasification of nannochloropsis sp [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(6): 3639-3646.
- [15] TOOR S S, REDDY H, DENG S, et al. Hydrothermal liquefaction of spirulina and nannochloropsis salina under subcritical and supercritical water conditions [J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 413-419.
- [16] YU G, ZHANG Y, SCHIDEMAN L, et al. Hydrothermal liquefaction of low lipid content microalgae into bio-crude oil [J]. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2010, 54(1): 239-246.
- [17] 常建华, 董绮功. 波普原理及解析 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.

[本刊相关文献链接]

王星, 刘小民. 有机工质透平膨胀机喷嘴的响应面分析优化. 2015, 49(1): 7-13. [doi:10.7652/xjtuxb201501002]

吕程, 艾彦迪, 余治民. 蒙特卡罗与响应面法相结合的圆柱度公差模型求解. 2014, 48(7): 53-59. [doi:10.7652/xjtuxb201407010]

张杨, 厉彦忠, 谭宏博, 等. 天然气与电力长距离联合高效输送的可行性研究. 2013, 47(9): 1-7. [doi:10.7652/xjtuxb201309001]

胡国伟, 别朝红. 一种适用于配电网重构的动态调整策略. 2012, 46(12): 78-84. [doi:10.7652/xjtuxb201212014]

谢嘉, 赵升吨, 梁锦涛, 等. 压力机杆系优化求解的变量循序组合响应面法. 2012, 46(5): 57-62. [doi:10.7652/xjtuxb201205010]

赵亮, 张军, 盛昌栋, 等. 内在钾元素对玉米芯超临界水气化制氢过程的影响. 2011, 45(7): 15-21. [doi:10.7652/xjtuxb201107004]

郑爱军, 仲兆平, 戴佳佳, 等. 生物油催化酯化过程中乙酸转化率智能预测. 2011, 45(7): 118-122. [doi:10.7652/xjtuxb201107022]

张旭, 颜立伟, 李云, 等. 液氮洗工艺的多目标遗传算法优化. 2011, 45(5): 114-118. [doi:10.7652/xjtuxb201105021]

(编辑 荆树蓉)