

微波裂解海藻快速制取生物燃油的试验

万益琴^{1,2}, 王应宽^{2,3}, 林向阳^{2,4}, 刘玉环^{1,2}, 陈灵², 李叶丛², 阮榕生^{1,2*}

(1. 南昌大学生物质转化教育部工程研究中心, 生命科学与食品工程学院, 南昌 330047; 2. Center for Biorefining and Department of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, St. Paul, MN 55108, USA; 3. 农业部规划设计研究院, 北京 100125; 4. 福州大学生物科学与工程学院, 福州 350108)

摘要: 为了探索低成本的海藻生物油快速制取工艺技术, 研究组已成功开发出一套海藻的选育、培养、收获、干制技术。利用自行优选、培养、收获并干制海藻粉, 基于课题组在生物质的微波裂解技术已取得的突破, 采用自行研制的玉米秸秆微波裂解的相关设备, 对微波裂解海藻制取生物燃油的技术进行试验研究, 获得大量在自然条件下可分层的海藻生物油。采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析了所得到的生物油产品中两相油组分, 得到了生物油产品中的物质组成及其相对含量, 可为海藻生物油的精制及其副产品的开发利用提供了参考。研究表明, 微波裂解海藻是一种低成本、快速、高效制取海藻生物燃油的方法, 为海藻生物油的规模化生产提供参考。

关键词: 海藻, 微波, 裂解, 生物燃油, 生物柴油, 生物质能

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.01.052

中图分类号: TP751.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-01-0295-06

万益琴, 王应宽, 林向阳, 等. 微波裂解海藻快速制取生物燃油的试验[J]. 农业工程学报, 2010, 26(1): 295-300.

Wan Yiqin, Wang Yingkuan, Lin Xiangyang, et al. Experimental investigation on microwave assisted pyrolysis of algae for rapid bio-oil production[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(1): 295-300. (in Chinese with English abstract)

0 引言

第一代生物质能源技术是将玉米、甘蔗、高粱等农作物转化为生物乙醇^[1], 或是把大豆、油棕榈和油菜子等油类作物加工为生物柴油。目前, 美国制取的生物乙醇 90% 来自于玉米淀粉^[2], 年产量由 1996 年的 4.16×10^9 L 增加到 2007 年的 2.46×10^{10} L^[3]。因此, 美国能源部于 2007 年制定的目标是生物能源在 2022 年达到年产 1.36×10^{11} L, 其中的 5.67×10^{10} L (约 42%) 将来自于玉米淀粉^[4]。但有人统计得出生产玉米乙醇是能源负生长的过程 (指所得产物的能量值低于生产中所消耗的能量)^[5]。第二代生物质能源技术可以直接把农业废弃物等木质素纤维素转化为燃料, 其主要转化技术包括燃烧技术^[6-7]和化学转换技术^[8-10], 而后者以生物质裂解^[11-14]和气化技术^[15-19]研究最多。生物质气化是把生物质在高温的条件下裂解成为小分子的气体物质, 设备要求较高, 且产物储存困难, 一般需要再次转化, 成本很高。David Pimentel 结合多人的研究得出用柳枝稷制取生物乙醇的成本为 0.93 美元/L^[20]。

生物质裂解技术虽在近年来得到快速发展, 但还面临着许多技术难题, 例如生物油性能不稳定, 其成分随贮存时间和温度而改变, 导致黏度增加, 达到一定程度时, 生物油就会发生相分离^[21-22]。此外, 生物油与碳氢燃料的物理化学性质差别很大, 其高含水量、高含氧量、高黏度、低热值等阻碍了其作为碳氢燃料的广泛使用, 尤其生物油的高含氧量导致生物油接触到空气很容易粘结变硬。但生物油物理化学性质的不稳定性无法阻止人们将其作为商业用燃油的构想^[23], 生物油精制方法的研究成了生物质能研究者们面临的主要课题之一^[24]。生物油精制主要包括生物油的催化加氢、气相催化、水蒸气重整、乳化和催化裂解等^[25-29]。

由于第二代生物燃油技术并未取得突破性的进展, 故而人们把眼光投向第三代生物燃油——海藻生物燃油。海藻可以种植在任何地方, 均能够迅速繁殖, 且几乎不需要特别的养分供应, 单位面积的海藻产油量是玉米产油量的 100 倍以上^[30]。ExxonMobil 公司承诺将投资 6 亿美元用于海藻生物燃油的开发和研究。但目前海藻的研究主要集中在海藻的培养及收获, 对于海藻油的提取及产物的分析很少报道^[31], 海藻油提取主要是依靠有机溶剂 (氯仿和甲醇) 抽提的办法^[32]。该方法需要消耗一定的溶剂, 步骤繁琐, 提取得到的产物还需运用蒸馏等措施去除有机物, 而且大多数溶剂都有害人类健康。海藻油的有机溶剂抽提方法只能少量提取, 难以为燃油加工技术的研究提供足够的海藻生物油原料。本项目组在前人研究基础上, 开展海藻的品种筛选、高油且去污能力强的海藻培育驯化、城市污水养殖试验、收获、干制、转化加工制取生物油以及海藻生物油产品的分离纯化等

收稿日期: 2009-09-28 修订日期: 2009-12-01

基金项目: 国家自然科学基金 (30960304); 江西省科技厅重大科技攻关项目 (2007BN12100); 江西省自然科学基金 2008GZ0047; 江西省教育厅 2008 年科技计划 (GJJ08030); 科技部国际合作项目 (2009DFA61680); USUA, USDOE, USDOT, LCCMR, and University of Minnesota IREE

作者简介: 万益琴 (1972-), 女, 江西余干人, 博士研究生, 从事生物质转化能源研究。南昌 南昌大学生命科学与食品工程学院, 生物质转化教育部工程研究中心, 330047。Email: msyqwan@yahoo.com.cn

*通信作者: 阮榕生, 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为生物质加工。南昌 南昌大学生命科学与食品工程学院, 生物质转化教育部工程研究中心, 330047。Email: ruanx001@umn.edu

研究和探索。该项目已经在海藻的培养和收获技术方面取得一定的突破,获得了大量的海藻产品。同时,项目组在木质纤维素生物质的微波裂解技术也取得了一定的进展^[20,33],故而将该技术应用于海藻生物油的加工制取,探索快速而经济的制取海藻生物油的技术,以制备海藻生物油。通过对其产品进行分离分析,得出利用微波裂解技术获得的生物油的油相和水相的基本组分,以期海藻生物油的加工应用提供理论依据。

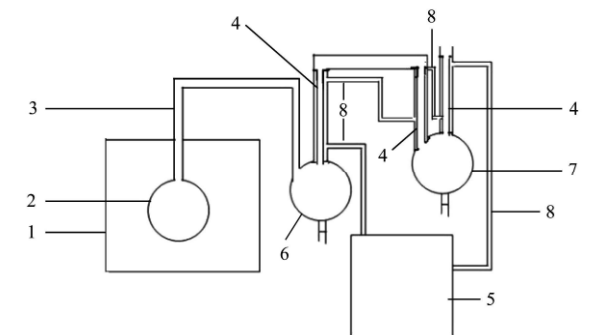
1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用的海藻材料是由明尼苏达大学生物炼制中心实验室培养(藻种为 *Chlorella sp.*),采用特殊方法收获后置于 104℃ 的干燥箱中干燥 8 h,粉碎过 40 目筛备用。高效液相色谱(HPLC)级的甲醇购自于 Sigma-Aldrich 公司,水分滴定剂 HYDRAMAL-Composite 5K (Fluke Analytical) 和溶剂 HYDRAMAL-Medium K (Riedel-deHaen) 均购买自 Sigma-Adrich 公司。

1.2 试验仪器与设备

微波裂解装置系统采用玉米秸秆微波裂解的相关设备^[19],主要包括微波发生器、裂解蒸气的冷却和生物油的收集系统等(如图 1),它由微波发生器 1、反应器 2、冷凝系统 4、5、连接管 3 及收集液态产物的烧瓶 6、7 组成。其中,反应器为 1 000 mL 耐高温的单口平底石英瓶,微波发生器是一台由超市买回经过钻孔等处理的 Panasonic 微波炉(Panasonic inverter),其发射频率为 2 450 MHz,有 10 个级别的功率档,冷凝系统由 5 组底部串联与 3 个 500 mL 三口圆底烧瓶的冷凝管和冷凝器(A82, HAAKE, 德国)组成。生物油成分分析用气相色谱-质谱(GC-MS)系统是 GC7890A/MS5975C (Agilent, Santa Clara, 美国);色谱柱:DB-5-MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯度 He (Oxygen, 美国);气流量 1.2 L/min。水分滴定采用 Karl-Fisher 水分滴定法,滴定仪为 SCHOTT Titroline KF (SCHOTT AG/SI Analytics GmbH, Mainz, 德国)。



1.微波发生器 2.反应器 3.连接管 4.冷凝管 5.冷凝器 6.生物油一级收集器 7.生物油二级收集器 8.冷却水循环管道

图 1 海藻微波裂解试验装置示意图

Fig.1 Diagram of the microwave assisted pyrolysis(MAP) system for algae

本试验中还用到 250 mL 分液漏斗、3 mL 注射器

(Kenke Sass Wolf, 德国)、注射器用纤维素过滤器(25/45, Agilent 公司)和旋转蒸发仪(Buchi R-141, Flawil, Switzerland)等。

1.3 微波裂解(microwave assisted pyrolysis, MAP)过程

开启反应装置的冷凝循环系统的冷凝器,直至冷凝水的温度低于 5℃。称取 200 g 干海藻粉末装入 1 000 mL 的石英反应器并放入微波炉中,搭好连接管并检查系统的密封性。将微波炉功率调至第 8 档(功率为 1 000 W 左右),时间设为 30 min,按开始按钮进行反应直至结束。反应完成后,从微波炉中取出反应瓶并加盖,待自然冷却至室温后称质量,此时的质量减去装料前的反应器的质量即得到固体焦炭的质量。用一干净的试剂瓶收集冷却系统中的液体产物并称量(该产物称为生物油)。连接管及冷却管上有少量的大分子量的黑色物用乙醇蒸汽进行清洗。具体过程是在另一个反应器中装入一定量的乙醇,采用类似裂解的步骤,微波加热后管壁残留物溶解于乙醇,并很快冷却至收集管中,转移至磨口烧瓶中,利用旋转蒸发仪在 80℃ 下蒸出乙醇,即得被称为重油的液态产物,烧瓶前后的质量差为重油的质量。

1.4 生物油的分离及分析

干海藻微波裂解所得生物油与其他生物质材料(如玉米棒芯等)生物油形态明显不同。采用同样的方法微波裂解玉米棒芯所得的生物油放置 1 h,则在瓶底有焦油、碳渣等大分子聚合物沉淀,该产物如果不做复杂的后序处理则基本上不能被利用,上层为水溶相。而海藻生物油在放置(1 h)稳定后,在自然条件下可分为油层和水层,可用分液漏斗直接进行分离,并分别进行水分滴定及 GC-MS 分析(如图 2 所示)。

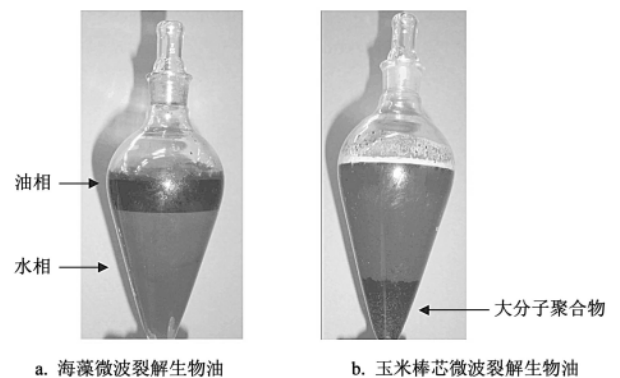
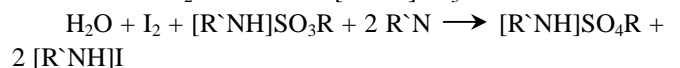
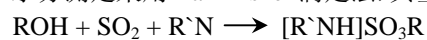


图 2 海藻和玉米棒芯微波裂解生物油(不包括酒精洗涤得到的重油)在静止稳定后的形态比较

Fig.2 Compared layers of the bio-oils produced by MAP from algae and corn cob

水分测定采用 Karl-Fisher 滴定法,其基本反应原理为:



其中 ROH 可以是甲醇、乙醇或乙二醇单乙醚等, R'N 则为嘧啶等咪唑类化合物。

油相生物油和水相的 GC-MS 分析条件类似:进样量: 1 μL; 气化池(Inlet)温度: 250℃; 质谱: 接口(Aux)

温度：300℃；电子轰击电离源(EI)：230℃；四级杆(MS Quard)：150℃；质量扫描范围 12-400；分析用的数据图谱库是 NIST05a.L。

水相油直接采用 0.45 μm 的过滤器处理后再进行分析，升温程序为 40℃维持 5 min，15℃/min 升至 290℃，分流比：100：1；溶剂延迟时间为 2.2 min。油相先用 9 倍的甲醇稀释并过滤后注射，升温程序 40℃维持 0.5 min，以升温速率 15℃/min 升至 290℃；分流比：10：1；溶剂延迟时间为 1.5 min。

2 结果与分析

2.1 裂解产物得率及生物油中含水率

裂解所得的液态产物由直接收集的生物油(水相和油相)和用酒精洗涤管道所得重油构成，总质量占干海藻质量的 44.79%，而气态产物的得率是通过计算得来，把干海藻看作是 1，气态产物的得率则为：1-液态产物质量分数-固态产物质量分数。结果如表 1 所示。

表 1 干海藻微波裂解所得的各产物的比例及生物油中的含水率

	液态产物			固态	气态
	水相	油相	重油		
得率/%	26.07	11.29	7.43	34.41	20.80
含水率/%	71.47	12.27			

在相同的裂解条件下，海藻微波裂解所得的生物油得率(44.79%)远高于木质纤维素的生物质材料的得率^[33](玉米秸秆粒的为 37.03%，杨树粒的为 35.87%)。且固体残渣率(34.41%)也高于木质纤维素生物质材料中的得率，但气态产物的含量(20.80%)则相对要低得多(玉米秸秆粒的为 34.34%，杨树粒的为 38.89%)。

裂解只是提取海藻中的生物油的手段之一，所得油

的产率与藻种有很大的关系^[31]，在相同裂解条件下，如果海藻本身含油量高，则产油率相对也高。本试验中所用的藻种为 *Chlorella sp.* (用有机溶剂氯仿提取的方法测得干海藻中的含油率约为 20%)。另外，微波功率、热解气冷却速度等反应条件也是影响产油率的重要因素。在一定范围内，微波功率越大，生物油产率越大，但生物油的成分会越复杂，特别是酚类物质的种类和含量会明显增加^[19]。在给定微波条件下，热解气冷却速度越快，即热解气滞留时间越短，生物油产率越大。

2.2 生物油成分的分析

裂解产物中水相生物油 GC-MS 检测结果如图 3 所示，色谱分离效果不明显，有些物质形成的峰形很不对称，可能是因为水相产品的某些组分比较相近，该色谱条件不能把它们完全分离。数据库分析只能识别部分的图峰信息，给出 19 个峰的可能物质名称，而且其中有些物质的匹配度很低，可能是因为在保留时间有 2 种(或以上)的物质通过检测器(MS)，故而使得检测到的离子片段图谱过于复杂，同物质的标准图谱有很大的差异(如表 2 所示)。

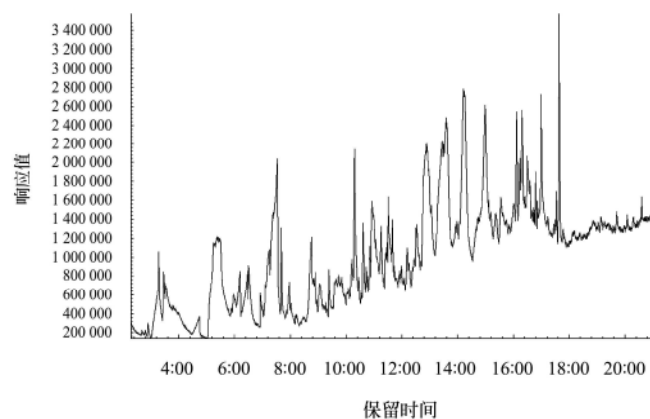


图 3 海藻微波裂解水相生物油的总离子图谱
Fig.3 Total Ion Chromatography of water phase of the bio-oil by MAP from algae

表 2 水相生物油中的主要化学组成

Table 2 Major chemical compositions of the bio-oil in water phase

编号	RT(保留时间)/min	峰积分面积/%	物质质谱库识别 (Library/ID)	中文名称	匹配度/%
1	5.3690	10.4420	Acetamide	乙酰胺	90
2	7.5421	14.1140	Crotonic acid	巴豆酸	97
3	10.3059	3.5811	2-Pyrrolidinone	2-吡咯烷酮	81
4	12.8947	8.3381	2,4-Imidazolidinedione, 5,5-dimethyl-	5,5-二甲基咪唑烷-2,4-二酮	83
5	13.4416	7.5614	3-Piperidinol, 1-methyl-	1-甲基-3-哌啶醇	47
6	13.5826	11.6000	dl-5-Ethyl-5-methyl-2,4-imidazolidinedione	5-甲基-5-乙基海因	64
7	14.2146	13.1270	Oxalic acid, monoamide, N-(3-(N-morpholinyl)propyl)-, butyl ester	草酸单酰-N-(3-N-吗啉丙基)-丁酯	72
8	14.9851	9.4492	2,4-Imidazolidinedione, 5-(2-methylpropyl)-, (S)-	2-甲基丙基 5-S- 2,4 咪唑酮	72
9	16.9978	3.1152	Phenol, 3,5-dimethoxy-	3,5-二甲氧基苯酚	38
10	17.6371	3.6871	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a; 1',2'-d]pyrazine	5,10-二甲氧基-2,3,7,8-四氢-1H,6H-吡嗪	76

表 2 中所给出的化合物中，巴豆酸的相对峰面积最大，为总峰面积积分的 14.114%，但其在水相组分的实际

浓度要远远低于这个数字，因为该色谱条件统计的总峰面积不包含占总浓度的 70% 以上的水的峰面积(事实上

MS 检测器不能把水分充分分解,进而给出准确水的峰积分面积),也不包括其他不能识别的物质的峰面积。但相对而言,巴豆酸、乙酰胺、草酸单酰-N-(3-N-吗啉丙基)-丁酯、2-甲丙基 5-S-2,4 二咪唑酮、5,5-二甲基咪唑烷-2,4-二酮和 1-甲基-3-哌啶醇等物质所占比例在水相中较大,故在水相生物油的应用时应优先考虑制取这些产物,尤其是巴豆酸和乙酰胺,且匹配度较高,可考虑把它们当成海藻制取油之外的副产品。同时,也可从上表中看出,2-戊烯酸(保留时间为 8.7599 min)之前的 6 种物质的匹配度都较高,超过 90%,而后面的物质的匹配度都偏低,从峰形上看,很多成分都有拖尾现象,可

能是不同物质之间相互影响的结果。而且水相成分中含氮化合物比较多,可能是由于海藻中含有较多的蛋白质,高温裂解后形成不同的含氮化合物。

油相生物油较水相黏稠,但流动性很好且含水率低,可直接燃烧。在用 GC-MS 分析之前采用 1:9 倍的甲醇进行稀释。所得组分图峰较为对称(图 3 所示),数据库总共列出 172 种组分,表 3 列出峰面积占总峰面积的 1.8% 以上的油相生物油组分。油相组分中主要是一些直链烃和苯环烃类、酚类物质、脂肪酸和一些含氮化合物。

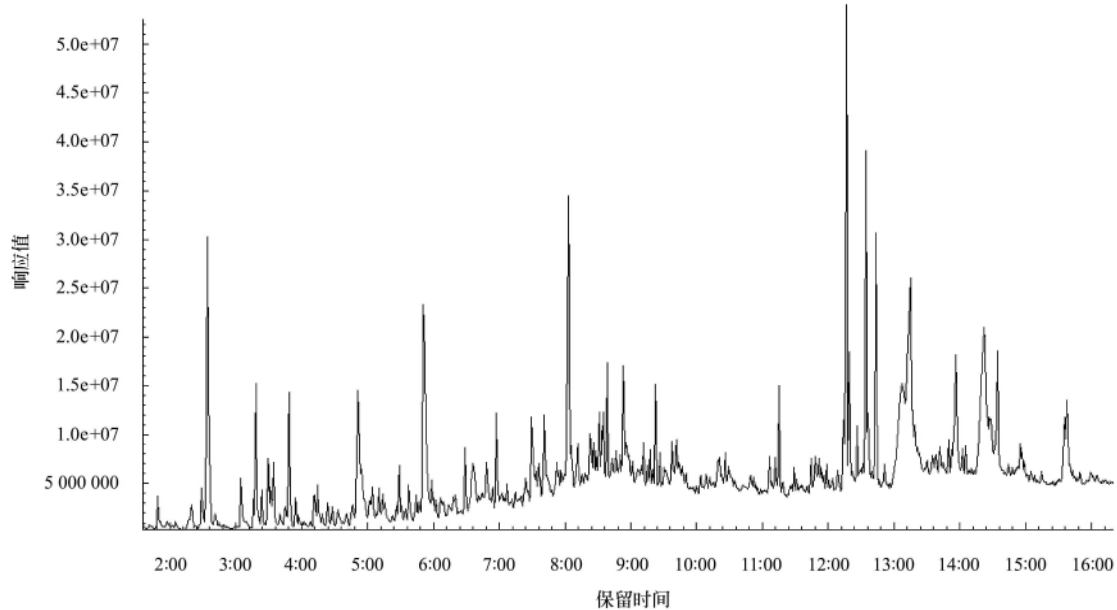


图 4 海藻微波裂解油相生物油的总离子图谱

Fig.4 Total Ion Chromatography of the bio-oil in oil phase by MAP from algae

表 3 油相生物油中的峰面积占 1.8% 的化学组成

Table 3 Chemical compositions (area percent 1.8% or more) of the bio-oil in oil phase

峰编号	RT(保留时间)/min	峰积分面积/%	物质质谱库识别 (Library/ID)	中文名称	匹配度/%
5	2.5690	3.3342	Toluene	甲苯	95
27	4.8588	1.9394	Phenol	酚	96
43	5.8505	3.8705	Phenol, 4-methyl-	4-甲基酚	97
73	8.0577	3.7597	Indole	吲哚	97
135	12.2823	3.8906	9-Octadecyne	9-十八炔	52
140	12.5740	2.6152	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1 醇	49
142	12.7248	1.9633	Pentadecanenitrile	十五烷腈	98
144	13.1210	4.0338	Hexadecenoic acid, Z-11-	Z-11-十六烯酸	98
145	13.2474	4.6202	n-Hexadecanoic acid	n-十六酸	95
155	13.9353	2.2621	Oleanitrile	油酸腈	99
158	14.3704	5.0607	Oleic Acid	油酸	98

相对于水相生物油的 GC-MS 检测结果,油相的峰形大部分都较对称,没有拖尾现象,而且物质的匹配度普遍较高。

但由于油中成分过于复杂,总组分超过 170 种,所以每种成分的相对含量都不是很高,峰相对面积占 0.8% 以上的只有 25 种,其中含量最高的为油酸(5.0607%),其他脂肪酸如 n-十六酸和 Z-11-十六烯酸的含量也很高,

分别为 4.6202% 和 4.0338%;含苯环的化合物种类较多且含量高,如 4-甲基酚的相对峰面积为 3.8705%,吲哚的为 3.7597%,甲苯的为 3.3342%,另外,酚、3-甲基吲哚、苯丙腈、苯乙烯等相对含量均较高;油相生物油中的主要组分还包括油酸腈、十六酰胺、十五烷腈等含氮化合物。

总之,GC-MS 检测结果表明水相和油相生物油成分

上有很大的区别,从而也决定了其相对用途的不同。水相中水含量太高,且主要是一些含氧量较高的物质,主要是由藻类中的纤维素、半纤维素和蛋白质等裂解而来,若要加工成为生物燃油则需消耗较多的氢气,从而决定了水相生物油作为燃油的成本会太高。但将来研究可尝试应用催化的手段,裂解直接得到含量占大量的某种化学品。

主要由藻中的油脂类裂解得到的油相物质虽然可直接燃烧,但其成分过于复杂。要得到高附加值的燃油产品,则需经过分馏,甚至是催化处理等方式。

3 结 论

本研究在较为成熟的生物质微波裂解技术基础上,以自行制备的干海藻为原料,经微波加热,在只消耗少量电能的情况下,即能热解大量的干燥海藻产品,获得大量的海藻生物油,该油在自然条件下分层,成为可直接燃烧的油相生物油及主要成分是含氮化合物的水相生物油,为从海藻到燃油的转化提供了一种简便、经济且因无需添加任何试剂而对人无害的方法。本研究的主要结论有:

1) 通过微波裂解技术可快速、低成本规模化制取海藻生物燃油。同比其他生物质原料,海藻微波裂解所得的海藻生物油得率相对较高,达到 44.79%。

2) 利用 GC-MS 全面分析了海藻生物油产品中的两相油组分,获得了生物油产品中的物质组成及其相对含量,为各组分的利用提供了理论基础。

3) 可结合生物质裂解的催化剂,开展进一步的研究,为海藻转化为生物燃油的过程实现提供快捷而经济的手段。

[参 考 文 献]

- [1] Peterson J B D. Ethanol production from agricultural residues[J]. *International Sugar Journal*, 2006, 108(1287): 177—180.
- [2] Morris M, Hill A. Ethanol opportunities and questions[C]// ATTRA—National Sustainable Agriculture Information Service, Fayetteville, Arkansas, 2006.
- [3] Renewable Fuels Association. Historic US fuel ethanol production[R]. Washington D C 2008. <http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics>, 2008-08-21.
- [4] National Sustainable Agriculture Information Service, United States Department of Energy, Fact Sheet: Energy Independence and Security Act of 2007[S]. Washington D C 2007. <http://www.whitehouse.gov/news/releases/2007/12/20071219-1.html>, 2008-10-24.
- [5] Pimentel D, Patzek T. Ethanol production using corn, switchgrass and wood; Biodiesel production using soybean[C]//Pimentel D, Biofuels, solar and wind as renewable energy systems: Benefits and risks. Dordrecht. The Netherlands: Springer, 2008: 373—394.
- [6] 袁振宏. 我国生物质能源发展方向和政策[C]// 2000 环境、可再生能源和节能国际研讨会论文集. 北京, 2000. Yuan Zhenhong. The orientation and policy of the biomass energy development in China[C]//2000 International Conference and Forum on Environment, Renewable Energy and Energy Conservation. Beijing, 2000. (in Chinese)
- [7] 吴创之, 马隆龙. 生物质现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. Wu Chuangzhi, Ma Longlong. New Technology for Biomass Utilization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [8] Kurakake M, Kisaka W, Ouchi K, et al. Pretreatment with ammonia water for enzymatic hydrolysis of corn husk, bagasse, and switchgrass[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology: Part A, Enzyme Engineering and Biotechnology*, 2001, 90(3): 251—259.
- [9] Sheehan J, Aden A, Paustian K, et al. Energy and environmental aspects of using corn stover for fuel ethanol. *Journal of Industrial Ecology*, 2004, 7(3/4): 117—146.
- [10] Spatari S, Zhang Y, MacLean, H L. Life cycle assessment of switchgrass – and corn stover-derived ethanol-fueled automobiles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9750—9758.
- [11] Bridgeman T G, Darvell L I, Jones J M, et al. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops[J]. *Fuel*, 2007, 86(1/2): 60—72.
- [12] Fahmi R, Bridgwater A V, Donnison I, et al. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1230—1240.
- [13] Wu Qilin, Pan Ning, Deng Keming, et al. Thermogravimetry–mass spectrometry on the pyrolysis process of Lyocell fibers with and without catalyst[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(2): 222—228.
- [14] Zhang Huiyan, Xiao Rui, Huang He, et al. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1428—1434
- [15] Zhang Yanan, Xiao Jun, Shen Laihong. Simulation of methanol production from biomass gasification in interconnected fluidized beds[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(11): 5351—5359.
- [16] Balat M. Gasification of biomass to produce gaseous products[J]. *Energy Sources, Part A*, 2009, 31(6): 516—526.
- [17] Kirubakaran V, Sivaramakrishnan V, Nalini R, et al. Studies on auto-gasification of bio-residues[J]. *Energy Sources, Part A*, 2009, 31(11): 967—973.
- [18] Baggio P, Baratieri M, Fiori L, et al. Experimental and modeling analysis of a batch gasification/pyrolysis reactor[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(6): 1426—1435.
- [19] 万益琴, 刘玉环, 林向阳, 等. 玉米秸秆的催化微波裂解及生物油成分[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(4): 190—195. Wan Yiqin, Liu Yuhuan, Lin Xiangyang, et al. Microwave assisted pyrolysis of corn stover pellets with catalysts for bio-oil production and its component[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(4): 190—195. (in Chinese with English abstract)
- [20] David Pimentel. Biofuel food disasters and cellulosic ethanol problems[J]. *Bulletin of Science, Technology & Society*, 2009, 29(3): 205—212.

- [21] 王贤华, 陈汉平, 罗凯, 等. 提高生物油稳定性的方法[J]. 化工进展, 2006, 25(7): 765—769.
Wang Xianhua, Chen Hanping, Luo Kai, et al. Methods to improve the stability of bio-oil[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(7): 765—769. (in Chinese with English abstract)
- [22] Diebold J P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils [EB/OL]. <http://www.p2pays.org/ref/19/18946.pdf>, 1999-08-26/2007-01-17.
- [23] 张素萍, 颜涌捷, 任铮伟, 等. 生物质油精制的研究进展[J]. 新能源, 2000, 22(10): 12—17.
Zhang Suping, Yan Yongjie, Ren Zhengwei, et al. Development in the upgrading of bio-oils[J]. New Energy Sources, 2000, 22(10): 12—17. (in Chinese with English abstract)
- [24] Innovative Natural Resource Solutions LLC. New Hampshire bio-oil opportunity analysis [EB/OL]. <http://www.nh.gov/oep/programs/energy/documents/nhbio-oilopportunityanalysis.pdf>, 2004. 2007-01-17.
- [25] Zhang S, Yan Y, Li T, et al. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(5): 545—550.
- [26] Sharma R K, Bakhshi N N. Catalytic upgrading of fast pyrolysis oil over HZSM-5[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1993, 71(3): 383—391.
- [27] Sharma R K, Bakhshi N N. Catalytic upgrading of pyrolysis oil[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(2): 306—314
- [28] Putun E, Ates F, Putun A E. Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres[J]. Fuel, 2008, 87(6): 815—824.
- [29] Babu B V, Chaurasia A S. Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass[J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44(13): 2135—2158.
- [30] Karnowski S. Scientists are trying to turn algae into a commercially viable energy source[J]. Algae Fuels Research, 2007, www.ocala.com.
- [31] Demirba A. Oily products from mosses and algae via pyrolysis[J]. Energy Sources, Part A, 2006, 28(10): 933—940.
- [32] Bligh E G, Dyer W J. A rapid method of total lipid extraction and purification[J]. Canadian Journal of biochemistry and physiology, 1959, 37(8): 911—917.
- [33] Wan Y, Chen P, Zhang B, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2009, 86(1): 161—167.

Experimental investigation on microwave assisted pyrolysis of algae for rapid bio-oil production

Wan Yiqin^{1,2}, Wang Yingkuan^{2,3}, Lin Xiangyang^{2,4}, Liu Yuhuan^{1,2}, Paul Chen², Li Yecong², Roger Ruan^{1,2*}

(1. School of Life Science and Food Engineering, Engineering Research Center for Biomass Conversion, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China; 2. Center for Biorefining and Department of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, St. Paul, MN 55108, USA; 3. Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China; 4. College of Biological Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: In order to explore technologies for rapid and cost-efficient bio-oil production from algae, the authors' research group has developed a whole set of new process for algae variety selection, culture, harvest and dehydration. Based on the previous technical breakthrough by the research group in microwave assisted pyrolysis (MAP) of biomass, the optimized algae harvested from self-cultivated tank was dehydrated and used to conduct experiments on MAP of algae to produce bio-oil using self-developed equipment for microwave assisted pyrolysis of corn stover. Some algae-based bio-oil with water-oil two-phase stratification under natural conditions was obtained. The two-phase bio-oil products were then analyzed to acquire their compositions using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS); the compositions and their percentages were acquired, which can provide theoretical basis for refining algae-based bio-oil products for various usages and developing value-added by-products. The research results show that MAP of algae is a rapid, cost-competitive and efficient method for producing bio-oil, which provides reference for mass production of bio-oil from algae.

Key words: algae, microwave, pyrolysis, bio-oil, biodiesel, biomass energy