

# 基于水热水相调控的微藻水热液化产油研究

唐 顺<sup>1,2\*</sup>, 严 豪<sup>2</sup>, 刘应红<sup>2</sup>, 张荣刚<sup>1,2</sup>, 张 宏<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>福建技术师范学院, 无损检测技术福建省高等学校重点实验室, 福建 福州

<sup>2</sup>福建技术师范学院电子与机械工程学院, 福建 福州

收稿日期: 2024年9月24日; 录用日期: 2024年10月26日; 发布日期: 2024年11月5日

## 摘 要

微藻被认为是最有前景的生产生物燃料的原料之一, 但对其水热液化进行能源转化时, 存在如何制备低氮生物油和如何处理高浓度有机废水的两大难题。本文拟探究是否存在一种可以同时解决这两大难题的创新水热液化方法。为此, 先归纳了微藻水热液化过程中含氮化合物的生成机理, 并获知原料中的氮元素主要在油水两相水热产物间发生迁移转化, 调节水热水相中有机氮或无机氮等含氮组成将影响生物油中氮含量。随后, 综述了现有的基于水热水相调节微藻水热产油的连续水热液化法和水相循环水热液化法的研究进展, 其中, 连续水热法通过分离低温水热后水相同时脱氮脱碳, 使生物油氮含量下降但油得率降低。水相循环水热法通过回用高温水热后水相同时富碳富氮, 使生物油得率提升但氮含量增加。最后, 提出了一种基于水相氮元素调控的水热液化方法, 此方法可同时脱氮、富碳和节水, 将微藻高效转化为低氮生物油。

## 关键词

微藻, 水热液化, 低氮生物油, 连续水热液化, 水相循环水热液化

# Research on Microalgae Hydrothermal Liquefaction (HTL) for Oil Production Based on Water Phase Regulation

Shun Tang<sup>1,2\*</sup>, Hao Yan<sup>2</sup>, Yinghong Liu<sup>2</sup>, Ronggang Zhang<sup>1,2</sup>, Hong Zhang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Non-destructive Testing Technology, Fujian Province University, Fujian Polytechnic Normal University, Fuzhou Fujian

<sup>2</sup>School of Electronic and Mechanical Engineering, Fujian Polytechnic Normal University, Fuzhou Fujian

Received: Sep. 24<sup>th</sup>, 2024; accepted: Oct. 26<sup>th</sup>, 2024; published: Nov. 5<sup>th</sup>, 2024

\*第一作者。

文章引用: 唐顺, 严豪, 刘应红, 张荣刚, 张宏. 基于水热水相调控的微藻水热液化产油研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(6): 427-439. DOI: 10.12677/hjct.2024.146046

## Abstract

Microalgae is considered to be one of the most promising raw materials for biofuel production. By using hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae to produce bio-oil, there are two problems: how to obtain low-nitrogen bio-oil and how to deal with high-concentration organic wastewater. Therefore, we intend to explore whether there is an innovative HTL that can solve both problems at the same time. In this review, the formation mechanism of nitrogen-containing compounds in bio-oil from HTL of microalgae is summarized firstly. And the nitrogen element in raw biomass mainly migrates and transforms between bio-oil and water phase in the process of HTL of microalgae. As a result, the nitrogen content of the bio-oil could be influenced by regulating the nitrogen composition of organic nitrogen or inorganic nitrogen in water phase during HTL. Then, the recent researches on the sequential HTL and water phase recycling HTL of microalgae are reviewed. The bio-oil with low nitrogen content and a low yield is produced from sequential HTL, for the simultaneous removal of nitrogen and carbon elements by separating the water phase produced from the first step of sequential HTL. The bio-oil with a high yield and high nitrogen content is produced from water phase recycling HTL, for the simultaneous enrichment of nitrogen and carbon elements by reusing the water phase produced from HTL. At last, a method regulating the nitrogen element in water phase is proposed for the removal of nitrogen, the enrichment of carbon and the reduction of water consumption, which can be used for HTL of microalgae to efficiently produce low-nitrogen bio-oil.

## Keywords

Microalgae, Hydrothermal Liquefaction (HTL), Low-Nitrogen Bio-Oil, Sequential HTL, Water Phase Recycling HTL

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

应对气候变化是人类社会面临的共同挑战。“做好碳达峰、碳中和工作”已成为 2021 年的重点任务之一，明确要加快调整优化产业结构、能源结构，以及大力发展新能源等。在新能源中，生物质能源是唯一能大规模替代化石燃料的、理想状态下呈“碳中性”的可再生能源。其中，微藻具有光合作用效率高、固碳能力强、生长周期短和生物质产量高等优势，且其可在淡水、废水或海水中培育，不占用耕地，因此微藻被认为是最有前景的生物质能源原料之一。由于微藻的含水率高，因此无需原料干燥的水热液化技术(HTL)成为实现微藻能源转化的重要技术之一[1][2]。

然而，微藻水热液化技术仍面临两个巨大挑战[3][4]：一是如何制备高品质的生物油，二是如何处理水热产生的大量的有机废水。首先，水热生物油中含有一定的氧、氮、硫等杂原子，其含量分布依次为 8%~19% (质量百分比，下同)、3%~11%、0%~1% [5][6]，这些杂原子的存在使得生物油性质较差，如酸度高、黏性大、点火燃烧性能差等，其中脱氮是水热油用作燃料所面临的严峻挑战[6]。

其次，水热液化后产生大量水溶液，水相产物的质量占比一般达 50% 以上，其中总有机碳浓度为 3.9~108 g/L、化学需氧量为 40~185 g/L、总氮为 4~15 g/L、氨氮为 0.23~12 g/L、总磷为 0.2~18.9 g/L [7]-[11]。常检出的水相有机物主要包括羧酸、酮、醇和酚类等含氧有机物与酰胺、胺、吡啶、吡嗪和吡咯烷酮类等含

氮化合物[12]。由此可知, 水热液化处理产生的水相含有高浓度的有机物、含氮化合物和有毒化合物等, 需要进行额外处理才能外排[3] [4]。

从微藻的水热液化中氮元素的产物分布来看, 固相和气相产物中的氮元素分布较少, 总量一般少于10% [13], 水热原料中20%~40%的氮元素进入生物油中, 超过50%的氮元素分布在水相中[6] [10] [14]。由此可知, 在水热液化过程中, 微藻原料中的氮元素主要在油水两相间发生迁移转化。如想获得高品质的低氮生物油, 是否存在一条通过调控水相氮组成来控制生物油中氮元素含量的方法。同时, 经水相组成调控后的水热液化过程能促使水相有机物进入生物油, 降低水相有机物浓度, 以同时解决低氮生物油和高浓度有机废水的两大难题。为此, 本文综述了现有的水相调控的研究进展, 特别是连续水热和水相循环水热这两种水热方法对生物油中氮含量的影响特性, 并提出了值得关注的一种新的基于水热水相组成调控微藻水热液化产油的研究方向。

## 2. 水热液化

水热液化是在相对温和的反应温度(240℃~374℃)、较高的压力(5~25 MPa)和一段反应时长(5~60 min)内, 利用水作为反应介质将生物质转化为液体生物油、水相、气体和固体产物等四相水热产物[1] [15] [16]。微藻经水热液化转化所获生物油的碳元素含量大约为60%~75%, 氢元素为7%~10%, 氧元素含量为15%~30%, 氮元素含量为5%~11%, 硫含量为0~1%, 热值为30~40 MJ/kg [2] [6] [16] [17]。而石油原油中碳元素的含量大约为83%~87%, 氢元素含量为11%~14%, 氮元素为0.02%~0.8%之间, 氧原子含量为1%以内, 平均热值为41.8 MJ/kg。微藻水热生物油与化石原油的热值比较接近, 可用作替代燃料。

但生物油组成与化石燃料不同, 氮、氧、硫杂原子的存在使得生物油性质较差, 如热值低、酸度高、黏性大、热稳定性和化学稳定性差、点火燃烧性能差等[17], 其中氮是氮氧化物的前体物, 燃烧后会污染环境; 此外, 在生物油的提质过程中C-N键断裂比C-O和C-S键断裂更困难, 研究发现微拟球藻水热油在360℃下经过两级加氢处理, 氮含量从3.6%降至1.95%, 但仍高于原油的0.1%~1.5% [7] [8]。由此可知, 若要工业化推广微藻水热液化产油技术, 必须解决水热油的高含氮问题, 微藻水热液化产油过程中有效控制进入到生物油中的氮元素含量[9]。

在水热液化过程中, 微藻中的油脂、蛋白质和碳水化合物等有机组成均能转化成生物油, 使水热得油率远高于萃取油脂, 可高达40%~83%。但正由于组成来源的复杂, 导致生物油的化学组成也十分复杂, 主要包括脂肪酸类、烃类、酮类、醛类和各种含氮化合物等, 生物油中的氮含量常为3%~6% [6]。高蛋白藻水热生物油的氮含量更高, 最高可达11% [6]。一般认为, 生物油中的氮含量主要由水热原料中的氮含量决定, 而微藻中的氮含量与蛋白质含量密切相关, 因此, 微藻蛋白质含量基本决定了生物油中的氮含量。

为探究生物油中氮元素的控制机理, 总结概括了现有文献中蛋白质在水热过程中生成各种含氮化合物的反应路径, 如图1所示。在水热液化过程中, 蛋白质先水解成相应的氨基酸单体; 后氨基酸发生复杂的化学反应。氨基酸涉及的反应类型可分为四类: 氨基酸分子间的聚合反应、氨基酸与还原糖的美拉德反应、氨基酸分子内的消去反应、氨基酸降解产物与其他中间产物的酰化反应。

氨基酸分子间的聚合反应即为氨基酸通过二聚作用或者氨基酸之间通过聚合/环化作用形成哌嗪二酮类, 随后发生脱水、脱氢、脱甲基、脱羧基或脱氨基等作用, 生成哌啶、哌嗪、吡咯和吡啶类等含氮杂环化合物。氨基酸和还原糖(为碳水化合物的水解产物)之间美拉德反应十分复杂, 最终产物是棕色的类黑色, 还伴随产生还原酮、醛和杂环化合物, 其中含氮化合物包括吡咯、吡啶、咪唑和吡嗪类等杂芳杂环化合物, 以及吡啶、喹啉及其衍生物等苯稠杂环化合物。氨基酸分子内的消去反应主要包括脱羧基和脱氨基反应。氨基酸通过脱羧基作用转化为二氧化碳和胺类, 通过脱氨基作用转化为氨(溶于水形成氨氮)和羧酸类。氨基酸分解产物可与其他中间产物进一步发生酰化作用, 胺和脂肪酸、羧酸或氨基酸反应生

成酰胺类, 有机胺和醇反应生成环酰胺类, 氨和脂肪酸或纤维素衍生物反应生成酰胺类, 酰胺类可转化为腈类, 腈类进一步消去产生氨[1] [6] [10] [16] [18]-[22], 氨和纤维素衍生物反应还可生成各种含氮杂环和苯稠杂环化合物。

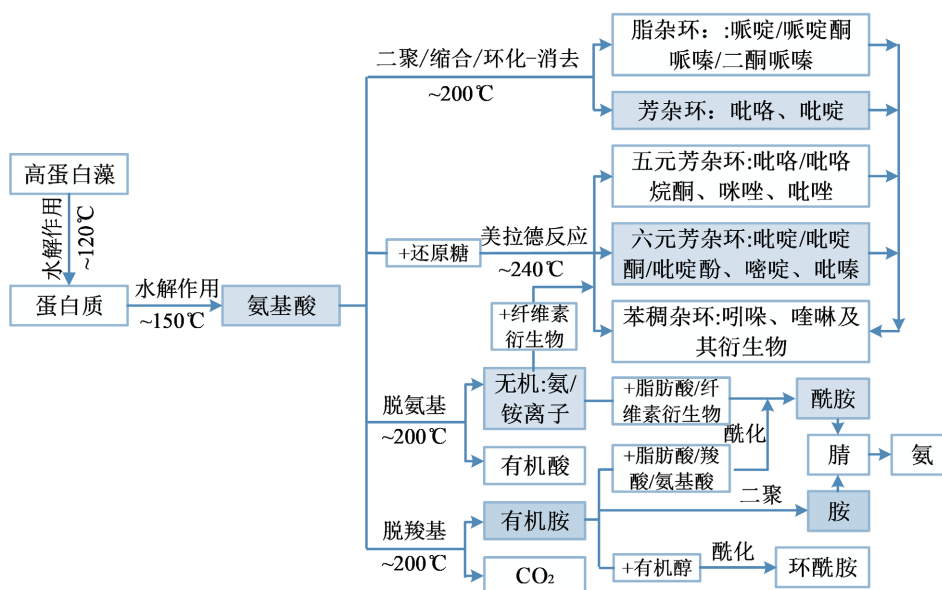


Figure 1. Reaction pathways of various nitrogen-containing compounds derived from proteins during hydrothermal processes

图 1. 蛋白质在水热过程中生成各种含氮化合物的反应路径

值得注意的是, 不同相中的含氮化合物之间会发生相互转化, 如氨基酸脱氨基生成  $\text{NH}_3$  (此过程将水相氮转化为气相氮),  $\text{NH}_3$  极易溶于水形成氨氮(气相氮转化为水相氮), 氨氮与油脂水解产物脂肪酸或氨基酸分解产物有机羧酸反应生成酰胺或环酰胺类(水相氮转化为油相氮), 酰胺类发生消去反应转化为腈类, 腈类进一步脱氨基生成氨氮(油相氮转化为水相氮), 这表明水相氮和油相氮之间存在明显的迁移转化。

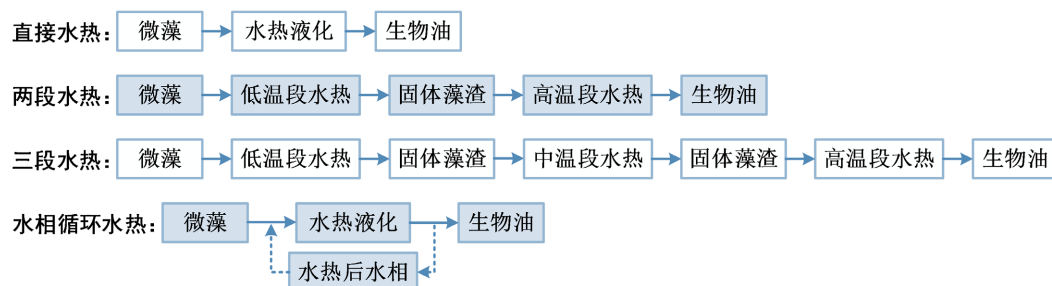
生物油中常被检出的含氮化合物主要是酰胺、胺和腈等直链型含氮化合物和吡咯、吡啶、吡嗪和吲哚等含氮杂环化合物[6]。基于图 1 可知, 直链型含氮化合物主要由氨基酸分子内的消去反应与氨基酸降解产物和其他中间产物的酰化反应生成, 而含氮杂环化合物主要由氨基酸分子间的聚合反应与氨基酸和还原糖的美拉德反应生成。水热液化后水相中常被检出的含氮化合物主要是氨、胺类、酰胺、吲哚、吡嗪、吡咯、哌啶酮类等化合物[10]。这与生物油中的含氮化合物组成相似, 表现调控水相氮组成可影响生物油的氮分布, 这也是研究水相调控水热研究的依据。

### 3. 连续水热液化

基于蛋白质在水热过程中生成各种含氮化合物的反应路径可知, 调节水热液化过程水相中有机氮(如可溶性蛋白和氨基酸等)或无机氮(如氨氮和硝氮等)等含氮组成, 将影响生物油中氮元素含量。为了区分水相调控的效果, 根据水热过程中水溶液的更补次数和循环次数将现有的水热研究划分为三大类: 直接水热、连续水热和水相循环水热, 其中连续水热可进一步细分为两段连续水热和三段连续水热。

如图 2 所示, 直接水热表示在水热过程中, 微藻和反应溶剂水同时添加到反应器中进行反应, 反应结束后分离收集生物油。连续水热表示将水热过程划分为两个和三个阶段的过程, 在第一个阶段中, 微藻和反应溶剂水同时添加到反应器进行加热反应, 反应结束后分离收集固体藻渣; 在第二个阶段中, 往

第一个阶段产生的固体藻渣中补充新鲜水并进一步提高温度进行加热反应，在第三个阶段中，往第二个阶段结束后产生的固体藻渣中补充新鲜水并进一步提高温度进行加热反应。水相循环水热包括一个独立的直接水热反应，将此独立的直接水热反应后分离收集的水溶液作为另一个独立直接水热反应的反应溶剂。



**Figure 2.** Diagram of operation process of different hydrothermal liquefaction methods  
**图 2.** 不同水热液化法的操作流程图

连续水热液化是先通过低温水热或低温和中温水热使微藻原料中的蛋白质、碳水化合物和油脂等生化组分发生水解作用，随后将水解水相和固体藻渣分离，后补充新鲜液化水对剩余固体藻渣进行高温水热以制备低氮生物油[4] [23] [24]。表 1 列出了近年来关于微藻连续水热液化制备生物油的相关研究。

**Table 1.** Research on bio-oil derived from sequential hydrothermal liquefaction  
**表 1.** 连续水热液化制备生物油研究

微藻	水热条件 固液比、反应温度和保持时间	生物油得 率 wt%	生物油分析				
			N wt%	C wt%	H wt%	O wt%	HHV MJ/kg
小球藻[25]	1:9 300°C 1 h	27.8	1.14	72	15	11	43.7
	1:9 160°C 30 min 300°C 1 h	23.4	0.78	76	12	11	40.8
	1:9 160°C 30 min 180°C 30 min 300°C 1 h	20					
小球藻[26]	1:8 220°C 1 h	15.9	1.05	72.34	10.28	15.94	36.26
	1:8 160°C 20 min 220°C 1 h	16.4	0.67	73.12	10.84	13.61	37.73
	1:8 240°C 1 h	23 <sup>①</sup>	1.25	73.37	10.6	15.19	37.2
	1:8 160°C 20 min 240°C 1 h	30.4	0.87	70.34	11.09	12.76	37.3
	1:8 260°C 1 h	24 <sup>①</sup>	1.58	74.07	9.77	13.89	36.49
	1:8 160°C 20 min 260°C 1 h	30.5 <sup>①</sup>	1.07	75.35	10.9	14.48	38.42
	1:8 300°C 1 h	31	1.5	75.33	10.6	14.84	37.92
	1:8 160°C 20 min 300°C 1 h	31 <sup>①</sup>	1.22	72.73	11.02	14.74	37.66
酵母菌[27]	1:9 240°C 30 min	58.3	1.13	70.52	12.03	10.42	39.23
	1:9 180°C 30 min 240°C 30 min	58.24	0.51	76.17	11.6	9.27	40.72
螺旋藻[29]	1:8 340°C 2 h	33.52	6.65	65.58	8.96	18.81	31.58
	1:8 150°C 30 min 340°C 2 h	39.07	5.77	67.07	8.85	18.31	32.02
	1:8 175°C 30 min 340°C 2 h	30 <sup>①</sup>	5.81	71.48	9.17	13.54	34.81
	1:8 200°C 30 min 340°C 2 h	29 <sup>①</sup>	5.59	71.93	9.86	17.85	32.72
	1:8 225°C 10 min 340°C 2 h	34.34	5.17	70.01	9.71	14.57	34.9
	1:8 225°C 30 min 340°C 2 h	29.5 <sup>①</sup>	5.69	72.23	9.46	12.62	35.64
	1:8 225°C 50 min 340°C 2 h	26 <sup>①</sup>	4.18	73.62	10.09	12.11	37.10



续表

	1:4 300°C 10 min	24.7	7.5	73.1	9.3	10.3	
小球藻[30]	1:4 100°C 15 min 1:9 300°C 10 min	20.1	6.1	70.9	9	13.5	
	1:4 150°C 15 min 1:9 300°C 10 min	16.6	4.2	71	8.8	15.6	
	1:4 200°C 15 min 1:9 300°C 10 min	12.7	3.4	73.2	9.8	11.2	
小球藻[31]	1:9 160°C 20 min 240°C 20 min	30.69	5.66	71.47	9.75	12.68	36
红藻[31]	1:9 160°C 20 min 240°C 20 min	20.46	7.17	69.69	8.69	13.17	33.86
小球藻[31]	1:9 160°C 20 min 240°C 20 min	30.95	7.74	74.02	9.57	7.8	37.52

注：根据文献中图表估算数值。

起初，连续水热研究是为了获得高附加值的副产物。Chakraborty 等[25]首先提出了一种调节水热温度的连续水热液化方法，小球藻经两段和三段水热处理可额外获得 26.3%和 28.1%的多糖，并未关注生物油氮含量的微弱减少。Miao 等[26]人的研究数据显示，相比于直接水热，小球藻连续水热生物油的得率提升 3%~32%，且生物油的氮含量降幅达 19%~36%，但在原本中多关注多糖的产率，未详细阐明生物油得率和品质提升的原因。

随后，Miao 等[27]继续以酵母菌作为水热原料，比较连续水热和直接水热产油性能的差异，由于水热原料组成的差异，连续水热对生物油得率提升效果不明显，但显著影响水热产物的组成分布，其重点关注了氮元素在各相水热产物中的分布情况。当水热条件为 240°C且反应 30min 时，酵母菌中的氮元素(氮含量为 2.65%)在直接水热后生物油、水相和固相产物中的分配比例依次为 31.98%、44.04%和 23.98%，而在连续水热后生物油、第一段水相、第二段水相和固相产物中的分布依次是 11.50%、75.25%、1.82%和 11.43%，表明第一段水热可使原料中大部分的氮元素进入水相中，分离第一段水相从而降低其他相水热产物的氮含量，连续水热生物油的氮含量比直接水热油低 55%。普遍认为，相比于直接水热，连续水热在低温低压下进行，使系统能耗降低，同时可获得低氮生物油和回收高附加值副产物，使连续水热更具经济性[28]。

此后，研究学者开始尝试利用连续水热液化技术处理高蛋白藻以制备低氮生物油，证明连续水热液化能有效降低生物油氮含量。Huang 等[29]研究了不同温度和时间下连续水热液化对高蛋白含量的螺旋藻(氮含量为 9.91%)的转化效果，发现当第一段温度和时间较低时连续水热所得生物油得率高于直接水热，否则低于直接水热。但是在所有条件下连续水热生物油氮含量均低于直接水热，其中氮含量最大降低幅度达 37%，且生物油中酰胺和含氮杂环化合物的比例分别降低 28%和 51%。此外，第一段水热后固体藻渣中氮元素的去除率达 61%，推测是第一段水热水相中产生的酸性物质催化蛋白质水解进而强化微藻原料中氮元素的去除。

Jazrawi 等[30]以高蛋白小球藻(氮含量为 11.0%)作为水热原料，对比了水、甲酸和硫酸催化反应体系下的连续水热产油性能，先研究了第一段水热对微藻中氮元素的影响，在低于 150°C水热过程中主要发生糖类和碳水化合物水解反应，微藻蛋白质较难水解，酸催化微藻蛋白质水解效果显著，体现为微藻原料中氮元素进入纯水和酸催化水热水相的比例分别约为 15%和 35%；但在高于 150°C下酸催化水热和纯水水热的差异不大，水相中氮分配约为 40%，因此认为是微藻中碳水化合物在较高温水解形成的内源性酸性产物会加速多肽水解。并发现有无酸催化，微藻原料和藻渣中的 C/N 基本维持不变，表明第一段低温水热处理对原料碳氮组分的作用没有选择性。随后对比两段连续水热和直接水热产油效果，连续水热生物油中氮含量最大降低幅度达 55%。但此时生物油得率下降幅度达 48.6%，认为生物油氮含量的下降是以牺牲生物油得率为代价。

为了解析连续水热对生物油得率和氮含量的影响机理,进一步研究连续水热中第一段水热后水相组成。Martinez-Fernandez 和 Chen [31]比较三种高蛋白微藻(红藻和两种小球藻,氮含量为 10.4%~12.2%)的连续水热液化过程,发现第一段低温水热(160℃)后水相中总碳含量为 11.8~13.8 g/L,全部为有机碳;总氮含量为 2.2~3.7 g/L,其中有机氮占比超过 85%,氨氮占比约为 10%;第二段水热(240℃)后水相中总碳含量为 11.8~26.6 g/L,主要为有机碳。而 350℃直接水热时总氮浓度为 16.2 g/L,氨氮占比超过 78%。同时微藻原料中大多数的蛋白质都进入第一段水热水相,分离此水相使进入生物油的氮含量减少,两种小球藻中蛋白质转化为生物油的比例为 12.54%和 13.35%,微藻原料中 50%的氮元素进入第一段水相,使连续水热生物油中氮含量比直接水热生物油低 55%,但生物油得率低 15%~20%。

袁松等[32]研究了水热预处理对高蛋白小球藻的影响,水热后水相中富集的碳和氮元素随温度升高逐渐增加,在 200℃时碳和氮元素分布在水相中分别为 38%和 51%,此时碳元素以有机碳存在,氮元素主要以有机氮为主,氨氮占比为 14%。在 175℃时生物油产物的得率和氮含量分别为 9.1%和 3.46%,而在 200℃时依次为 23.39%和 6.59%,认为在较高温度下水相中的氨基酸和氨氮等小分子含氮化合物与糖类和油脂发生聚合反应生成大分子含氮油相产物。因此,连续水热液化分离第一段水热水相,此过程去除水相中的氮元素同时也去除了水相中的有机碳组分。

由此可知,在水热液化过程中,微藻细胞中的糖类和碳水化合物容易发生溶解或水解作用,进而生成各种含氧有机物,其产生的酸性水解产物可促进蛋白质的溶解,随后蛋白质可分解成氨基酸(低温主要分解产物)和氨氮(高温主要产物)等化合物,这些含氧有机物和含氮化合物是第一段水热后水相中的主要组成物质。连续水热法分离出第一段低温水热所产生的水相溶液,此过程移除有机氮,但也损失有机碳,即同时脱氮和脱碳,导致相比于直接水热,连续水热所得生物油得率减少和生物油氮含量下降。

#### 4. 水相循环水热液化

水相循环水热液化是将某个直接水热液化所产生的富含有机物的水相收集并回用至另一个水热液化,将此水热水相当作另一个水热的反应溶剂以制备生物油[13][33][34]。表 2 列出了近年来关于微藻水相循环水热液化制备生物油的相关研究。

**Table 2.** Research on bio-oil derived from water phase recycling hydrothermal liquefaction  
**表 2.** 水相循环水热液化制备生物油研究

微藻	水热条件 固液比、反应温度 和保持时间	水相 循环 次数	生物油 得率 wt%	生物油分析				水相分析(g/L)		
				N wt%	C wt%	H wt%	O wt%	HHV MJ/kg	TOC	TN/ NH <sub>4</sub> -N
小球藻[35]	1:8 220℃ 30 min	0	13.3	3.4	69.5	9.5	17.5	33.8		
		1	16 <sup>①</sup>	4.3	69.6	9.5	16.6	33.9		
		2	21.2	5.7	68.6	9	16.7	33.1		
	1:8 240℃ 30 min	0	14.0	4.7	71.5	9.3	14.6	34.6		
		1	24 <sup>①</sup>	6	69.8	8.8	15.4	33.5		
		2	31.5	6.9	69.5	8.7	14.9	33.3		
1:8 265℃ 30 min	0	18.0	5.9	72.2	8.6	13.3	34			
	1	30 <sup>①</sup>	6.9	70.6	8.5	14	33.4			
	2	35.6	7.4	69.8	8.6	14.2	33.1			

续表

		0	14.3	4.7	71.7	9.4	14.2	34.8	40		
		1	24 <sup>①</sup>	6	69.5	8.8	15.7	33.4			
		2	29 <sup>①</sup>	7.1	70.5	8.9	13.5	34.1	110		
	1:8 240°C 30 min	3	35 <sup>①</sup>	7.7	69.5	8.7	14.1	33.4			
		4	37.5 <sup>①</sup>	7.8	67.5	8.4	16.3	32.3			
		5	41 <sup>①</sup>	8.4	67.5	8.5	15.6	32.2			
		6	42.2	8.9	67.3	8.4	15.4	32.3	190		
		0	34.6	5	67.9	8.2	18.4	31.4	25	6.5	
		1	36.7	6.4	72.1	8	12.9	33.6	42	~10	
		2	38.1	7	73.1	8	11.4	34.2	~52	~14	
		3	39.6	7.3	72.3	8.1	11.7	34	~64	~18	
	干酒糟及可溶物[36]	4:1 340°C 20 min	4	41.4	7.3	70.3	7.9	14.3	32.5	~72	~20
			5	42.3	7.3	69.5	7.9	15.1	32.1	~80	~21
			6	47.9	7.6	73	8.2	11.3	34.3	~85	~24
			7	43.2	7.7	73.1	8.2	10.9	34.5	~86	~25
			8	48.7	7.8	69.4	7.9	14.1	32.4	~94	~26
			9	43.1	8.3	74.5	8.4	8.8	35.6	90	26
		0	29.39	8.2	69.61	8.89	13.2	33.87			
		1	24 <sup>①</sup>	7.59	67.06	8.77	16.36	32.27			
	1:5 275°C 50 min	2	23 <sup>①</sup>	7.66	65.57	8.68	17.85	31.37			
		3	38.87	7.69	68.45	9.05	14.54	33.46			
		0	29.39	7.49	71.47	9.73	11.31	36.03			
	1:5 HCOOH 275°C 50 min	1	45.46	7.61	70.87	9.23	12.29	34.94			
		0	11.54	5.62	68.21	8.34	17.71	31.8			
	1:5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 275°C 50 min	1	44.1	7.1	71.9	9.37	11.63	35.61			
		0	30.07	9.79	71.51	9.52	9.18	34.67			
	钝顶螺旋藻[38]	1:10 340°C 50 min	1	39.77	15.37	65.23	8.57	10.83	30.15		
		0	27.9	7.7	69.4	9.6	12.7	33.8		33.54 <sup>a</sup>	
	钝顶螺旋藻[39]	1:4 300°C 60 min	1	31.3	9	64.1	8.5	17.8	29.4	65.32 <sup>a</sup>	
		0	41.3	7.4	72.9	9.5	9.6	35.3		32.65 <sup>a</sup>	
	1:4 350°C 60 min	1	49.2	8.3	68.7	8.9	13.6	32.4		58.47 <sup>a</sup>	

注: ~表示根据文献中图表估算数值; a 表示氨氮浓度, 其余为总氮浓度。

起初, 水相循环水热是为了解决水热过程中的水消耗和废水处理问题[10], 但发现水相循环水热法影响生物油得率和氮含量。Ramos-Tercero 等[35]首先报道了利用高蛋白小球藻(氮含量为 7.4%)作为原料的水相循环水热研究。在 220°C~265°C 范围内反应, 水相循环两次后生物油得率增加 60%~125%, 氮含量增加 25%~68%, 同时发现固相和气相水热产物得率与循环水相组成关系不大, 进一步在 240°C 下将水热水



相连续循环六次, 随循环次数增加, 小球藻的生物油得率从 14.3% 逐渐增加至 42.2%, 氮含量从 4.7% 逐渐增加至 8.9%, 且生物油的氮含量和得率成比例增加; 水相中溶解性有机物含量相应增加, 其中有机碳浓度从 40 g/L 增加至 190 g/L, 乙酸浓度从 2.4 g/L 增加至 8 g/L。认为随着水相循环次数的增加, 水相中溶解性有机物浓度逐渐提高并趋近饱和, 这些有机物趋向于聚合成较大分子质量的化合物从而进入生物油中使生物油得率增加, 水相中溶解的蛋白质分子及其中间产物与新添加微藻发生再聚合作用导致生物油氮含量增加。

进一步探讨了水相循环次数的极限, Biller 等[36]以干酒糟及其可溶物(蛋白质含量为 42.2%, 氮含量为 4.9%)为原料, 研究了水热水相连续循环九次的产油效果, 纯水水热时水相循环六次后水热生物油的得率达到极大值 54.5%, 随后基本稳定在 50%~55%, 碳酸钾催化水热时水相循环一次后生物油达到极大值 60% 左右, 后续九次连续水热基本稳定在 50%~60%, 水相的碱性成分通过反醇醛缩合反应促进生物油生成[28]。循环水热后水相中的总有机碳和总氮浓度随循环次数持续增加, 水相中检测浓度最高的三类物质是乙酸、甲基吡嗪和吡咯烷酮。通过理论计算获知水相中的羧酸、酮、含氧芳烃和酚等含氧有机组分使生物油得率增加, 而吡嗪类含氮化合物仅在碳酸钾催化水热体系中才对生物油得率有一定贡献; 生物油中氮含量的持续增加主要源于循环水相中高浓度的氨氮, 氨氮可能参与了醛糖和胺之间的 Amadori 重排反应, 从而进入到生物油中。值得注意的是催化循环水热所得生物油氮含量和水相中总氮含量均低于纯水循环水热, 猜测是催化循环水热后水相的高 pH 使氨氮转化为氨气进入气相产物。

现有研究表明水热后水相产物中检测浓度最高的物质常为有机酸类, 其中乙酸含量占总检出的化合物的比例达 45.5%~72.1% [10]。为了验证有机酸对水相循环水热所产生生物油得率的促进效果, Hu 等[37]研究了高蛋白小球藻(氮含量为 9.78%) 在纯水、碳酸钠催化与甲酸催化反应体系中的水相循环水热, 循环水热生物油得率均超过同条件下的直接水热, 增加幅度范围在 9.48%~32.56% 之间, 除碳酸钠催化体系外水相循环对生物油元素分布的影响较小, 仅使生物油氮含量略有增加。重点检测了水热水相中有机组成的变化, 发现循环水热后水相中有机酸显著降低, 环氧化合物、酯类、酮类和醇类等含氧化合物含量有所降低, 而酰胺和含氮化合物明显增加, 认为随着循环次数增加, 水相中溶解的有机物质不断增加从而降低了有机酸的溶解度, 使有机酸转化为生物油, 碳酸钠促进还原糖和氨基酸之间的美拉德反应导致生物油的氮氧含量明显增加。此外, 实验验证水相中的乙酸与氨氮反应生成乙酰胺。

考虑到水相饱和现象, 并进一步解析水相循环水热对生物油的影响机理, Chen 等[38]研究了水相稀释倍数对高蛋白钝顶螺旋藻(氮含量为 10.7%) 循环水热的影响。水热水相稀释倍数越大, 生物油得率的提升效果越弱, 佐证了水相中的酸性成分能促进螺旋藻水解提升油得率。值得注意的是循环水相浓度对固相水热产物的影响比较小, 可能是水相中的有机组分阻碍了生物油降解成焦炭, 其他文献表明水相中的酚类可能和其他中间产物反应, 从而抑制焦炭生成。继而研究循环次数对生物油的影响, 第一次水相循环水热时, 生物油的得率增幅达 33%, 但后续第二次和第三次循环水热对生物油得率的提升作用不大, 基本与第一次循环水热相当, 猜测是第一次循环水热时水相有机组成促进螺旋藻分解, 连续循环水热使水相有机物饱和, 进而导致促进生物油产生的效果减弱。此外发现固相产物的得率随循环次数增加有所下降, 可能是水相有机物增加促进生物油和气体的产生。水相循环使得生物油氮含量显著增加, 第一次水相循环使氮含量增幅达 57%, 且循环前后水相中的含氮化合物浓度显著增加而有机酸和含氧化合物浓度明显降低。他们认为是水相含氧有机物可能直接进入生物油相, 或者与水热过程中的中间产物发生了某些反应; 循环后水相和生物油中含氮化合物均增加是由于氨基酸和还原糖发生了美拉德反应。

这一结论与其他学者的研究结论相一致, Taghipour 等[39]同样研究了钝顶螺旋藻(蛋白质含量为

68.1%，氮含量为 10.8%）的水相循环水热，在不同催化剂和不同反应温度下，水相循环使生物油得率的增加幅度达 19%~30%，但油中氮含量增加幅度达 6.3%~19.4%。并研究了反应体系中氮含量(包括微藻和循环水相中的氮总量)在四相水热产物中的分布，发现大多数的(64.5%~79.5%)氮元素主要以氨氮形式分布在水相溶液中，然后趋向于分布在生物油中，水热油中氮分配比例为 14.4%~31.9%，气固两相产物中的氮分布低于 7.3%。其他学者也发现直接水热时水相中氨氮占比接近 80% [31]。生物油中检出的第一大类是含氮化合物，包括胺类、酰胺、脂肪胺，这些主要源自于氨基酸和单糖间的美拉德反应，循环水相富集的氨氮促进美拉德反应，此外水相循环使生物油中酯类、酮类和醛类等含氧化合物含量增加。与 Chen 等[38]研究结果相似，第二次水相循环对生物油得率的提升作用不大，可能是水相有机物饱和从而促进生物油产出效果有限。结合关于水热水相循环综述可知[10] [34] [35]，水相循环水热使水相中溶解的有机酸、酮等含氧化合物以及酰胺、氨氮、吡嗪等含氮化合物进入生物油中，此过程富集水相中的有机碳组分同时也富集了水相中的氮元素。

由此可知，直接水热液化将微藻转化为气、水、油和固四相水热产物，水热后水相中富含有机酸、酯、酮、醛和酚类等含氧有机物，以及酰胺、氨氮、吡嗪和吡咯烷酮等含氮化合物等；其中乙酸作为水热催化剂不仅增加生物油的产率，而且提升生物油的品质，氨基酸和氨氮与其他中间产物发生美拉德反应进入生物油相，其他含氧含氮化合物由于浓度饱和在循环水热中转化为生物油。水相循环水热法回用水热液化所产生的水相溶液，此过程富集含氧有机物，但也富集含氮化合物，即同时富碳和富氮，导致相比于直接水热，循环水热所得生物油得率增加和生物油氮含量上升。

综上所述，现有的连续水热液化法和水相循环水热液化法这两种水热方法无法实现同时脱氮富碳，难以同时改善生物油氮含量和提高油得率。若利用水相调控选择性去除水热过程中水相中的氮元素，如将有机氮或无机氮转化为氨氮，并以氨气形式从水热水相中吹脱出去，随后，将经脱氮处理后的富含有机碳的水相循环至水热液化过程，便可将微藻转化为高得率的低氮生物油。此种基于水相氮元素调控的水热法可降低参与水热的氮元素含量，增加有机碳含量和节约耗水量，即同时脱氮、富碳和节水。故研究基于水相氮元素调控的水热液化方法及其调控机理将是微藻水热产油的研究方向之一，这将为微藻水热液化制备生物燃料的应用提供理论指导和技术支持。

## 5. 结语

微藻水热液化产油技术被认为是最有前景的能源化利用技术之一，但面临水热油中氮元素含量控制难题。生物油中的氮元素主要来源于微藻中的蛋白质，蛋白质在水热过程中先水解成相应的氨基酸单体，随后氨基酸发生复杂的化学反应，包括氨基酸分子间的聚合反应、氨基酸与还原糖的美拉德反应、氨基酸分子内的消去反应、氨基酸降解产物与其他中间产物的酰化反应。生物油中常见的含氮化合物主要是酰胺、胺和脒等直链型含氮化合物以及吡咯、吡啶、吡嗪和咪唑等含氮杂环化合物。其中直链型含氮化合物主要由氨基酸的消去反应和酰化反应生成，而含氮杂环化合物主要由聚合反应与美拉德反应生成。

调节水热液化过程中水相氮将影响生物油中氮含量。其中连续水热法通过分离低温水热所产生的富含有机碳和有机氮的水相，降低参与后续水热的碳和氮元素含量，即同时脱碳脱氮，导致连续水热生物油比直接水热油的得率降低且氮含量减少。而水相循环水热法通过回用高温水热所产生的富含有机碳和无机氮的水相，使参与循环水热的碳和氮元素含量增加，即同时富碳富氮，导致水相循环水热生物油比直接水热油的得率提升且氮含量增加。

基于现有水热研究，拟提出一种有效的基于水相氮调控的水热法，通过改变水相氮存在形式，让有机氮转化为无机氮，并采取控制技术降低无机氮含量，进而减弱或抑制水相氮对生物油氮含量的增加，

最终解决高氮含量和水相再利用问题。该方法将为微藻水热液化制备生物燃料的应用提供理论指导和技术支持。

## 致 谢

感谢福建技术师范学院电子与机械工程学院提供科研设备和场地支持，感谢福建省自然科学基金青年创新项目(2020J05240)的资金支持，感谢唐晓寒和赵兵伟同志对本文提供的建议和指导。

## 基金项目

本项目受到福建省自然科学基金青年创新项目(2020J05240)的资助。

## 参考文献

- [1] Kumar, M., Olajire Oyedun, A. and Kumar, A. (2018) A Review on the Current Status of Various Hydrothermal Technologies on Biomass Feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 1742-1770. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>
- [2] Guo, Y., Yeh, T., Song, W., Xu, D. and Wang, S. (2015) A Review of Bio-Oil Production from Hydrothermal Liquefaction of Algae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **48**, 776-790. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.049>
- [3] 曲磊, 崔翔, 杨海平, 等. 微藻水热液化支取生物油的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(8): 2962-2968.
- [4] Hu, Y., Gong, M., Feng, S., Xu, C. and Bassi, A. (2019) A Review of Recent Developments of Pre-Treatment Technologies and Hydrothermal Liquefaction of Microalgae for Bio-Crude Oil Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **101**, 476-492. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.037>
- [5] Bassoli, S.C., Fonseca, Y.A., Wandurrage, H.J.L., Baeta, B. and Amaral, M. (2023) Research Progress, Trends, and Future Prospects on Hydrothermal Liquefaction of Algae for Biocrude Production: A Bibliometric Analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **2**, 16 p. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03905-7>
- [6] Leng, L., Zhang, W., Peng, H., Li, H., Jiang, S. and Huang, H. (2020) Nitrogen in Bio-Oil Produced from Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **401**, Article ID: 126030. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126030>
- [7] Zhao, B., Wang, Z., Liu, Z. and Yang, X. (2016) Two-Stage Upgrading of Hydrothermal Algae Biocrude to Kerosene-Range Biofuel. *Green Chemistry*, **18**, 5254-5265. <https://doi.org/10.1039/c6gc01413e>
- [8] Tang, S., Shi, Z., Tang, X. and Yang, X. (2019) Hydrotreatment of Biocrudes Derived from Hydrothermal Liquefaction and Lipid Extraction of the High-Lipid *Scenedesmus*. *Green Chemistry*, **21**, 3413-3423. <https://doi.org/10.1039/c9gc00673g>
- [9] Saber, M., Nakhshiniev, B. and Yoshikawa, K. (2016) A Review of Production and Upgrading of Algal Bio-Oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58**, 918-930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
- [10] Watson, J., Wang, T., Si, B., Chen, W., Aierzhati, A. and Zhang, Y. (2020) Valorization of Hydrothermal Liquefaction Aqueous Phase: Pathways Towards Commercial Viability. *Progress in Energy and Combustion Science*, **77**, Article ID: 100819. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100819>
- [11] Leng, L., Li, J., Wen, Z. and Zhou, W. (2018) Use of Microalgae to Recycle Nutrients in Aqueous Phase Derived from Hydrothermal Liquefaction Process. *Bioresource Technology*, **256**, 529-542. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.121>
- [12] Maddi, B., Panisko, E., Wietsma, T., Lemmon, T., Swita, M., Albrecht, K., et al. (2016) Quantitative Characterization of the Aqueous Fraction from Hydrothermal Liquefaction of Algae. *Biomass and Bioenergy*, **93**, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.010>
- [13] Leng, L., Xu, S., Liu, R., Yu, T., Zhuo, X., Leng, S., et al. (2020) Nitrogen Containing Functional Groups of Biochar: An Overview. *Bioresource Technology*, **298**, Article ID: 122286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122286>
- [14] Gu, Y., Zhang, X., Deal, B. and Han, L. (2019) Biological Systems for Treatment and Valorization of Wastewater Generated from Hydrothermal Liquefaction of Biomass and Systems Thinking: A Review. *Bioresource Technology*, **278**, 329-345. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.127>
- [15] Gollakota, A.R.K., Kishore, N. and Gu, S. (2018) A Review on Hydrothermal Liquefaction of Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**, 1378-1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- [16] Mathimani, T. and Mallick, N. (2019) A Review on the Hydrothermal Processing of Microalgal Biomass to Bio-Oil—

- Knowledge Gaps and Recent Advances. *Journal of Cleaner Production*, **217**, 69-84. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.129>
- [17] 张冀翔, 王东, 魏耀东. 微藻水热液化生物油物理性质与测量方法综述[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 98-104.
- [18] Toor, S.S., Rosendahl, L. and Rudolf, A. (2011) Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Review of Subcritical Water Technologies. *Energy*, **36**, 2328-2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>
- [19] Chaudry, S., Bahri, P.A. and Moheimani, N.R. (2015) Pathways of Processing of Wet Microalgae for Liquid Fuel Production: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **52**, 1240-1250. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.005>
- [20] Gai, C., Zhang, Y., Chen, W., Zhang, P. and Dong, Y. (2015) An Investigation of Reaction Pathways of Hydrothermal Liquefaction Using *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina platensis*. *Energy Conversion and Management*, **96**, 330-339. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.056>
- [21] Tang, X., Zhang, C., Li, Z. and Yang, X. (2016) Element and Chemical Compounds Transfer in Bio-Crude from Hydrothermal Liquefaction of Microalgae. *Bioresource Technology*, **202**, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.076>
- [22] Zhang, C., Tang, X., Sheng, L. and Yang, X. (2016) Enhancing the Performance of Co-Hydrothermal Liquefaction for Mixed Algae Strains by the Maillard Reaction. *Green Chemistry*, **18**, 2542-2553. <https://doi.org/10.1039/c5gc02953h>
- [23] 庄修政, 黄艳琴, 阴秀丽, 等. 高蛋白藻类两步水热液化制备生物油的研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(5): 1007-1016.
- [24] Gu, X., Martinez-Fernandez, J.S., Pang, N., Fu, X. and Chen, S. (2020) Recent Development of Hydrothermal Liquefaction for Algal Biorefinery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **121**, Article ID: 109707. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109707>
- [25] Chakraborty, M., Miao, C., McDonald, A. and Chen, S. (2012) Concomitant Extraction of Bio-Oil and Value Added Polysaccharides from *Chlorella sorokiniana* Using a Unique Sequential Hydrothermal Extraction Technology. *Fuel*, **95**, 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.055>
- [26] Miao, C., Chakraborty, M. and Chen, S. (2012) Impact of Reaction Conditions on the Simultaneous Production of Polysaccharides and Bio-Oil from Heterotrophically Grown *Chlorella sorokiniana* by a Unique Sequential Hydrothermal Liquefaction Process. *Bioresource Technology*, **110**, 617-627. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.047>
- [27] Miao, C., Chakraborty, M., Dong, T., Yu, X., Chi, Z. and Chen, S. (2014) Sequential Hydrothermal Fractionation of Yeast *Cryptococcus curvatus* Biomass. *Bioresource Technology*, **164**, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.059>
- [28] Gu, X., Yu, L., Pang, N., Martinez-Fernandez, J.S., Fu, X. and Chen, S. (2020) Comparative Techno-Economic Analysis of Algal Biofuel Production via Hydrothermal Liquefaction: One Stage versus Two Stages. *Applied Energy*, **259**, Article ID: 114115. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114115>
- [29] Huang, Z., Wufuer, A., Wang, Y. and Dai, L. (2018) Hydrothermal Liquefaction of Pretreated Low-Lipid Microalgae for the Production of Bio-Oil with Low Heteroatom Content. *Process Biochemistry*, **69**, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.03.018>
- [30] Jazrawi, C., Biller, P., He, Y., Montoya, A., Ross, A.B., Maschmeyer, T., et al. (2015) Two-Stage Hydrothermal Liquefaction of a High-Protein Microalga. *Algal Research*, **8**, 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.12.010>
- [31] Martinez-Fernandez, J.S. and Chen, S. (2017) Sequential Hydrothermal Liquefaction Characterization and Nutrient Recovery Assessment. *Algal Research*, **25**, 274-284. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.05.022>
- [32] 袁松, 黄艳琴, 刘华财, 等. 低温水热预处理对高蛋白小球藻 N 分布和藻渣热解特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(1): 39-52.
- [33] 高传瑞, 田纯焱, 李志合, 等. 生物原油炼制: 副产物内循环及水热自催化[J]. 化工进展, 2021.
- [34] Leng, S., Leng, L., Chen, L., Chen, J., Chen, J. and Zhou, W. (2020) The Effect of Aqueous Phase Recirculation on Hydrothermal Liquefaction/Carbonization of Biomass: A Review. *Bioresource Technology*, **318**, Article ID: 124081. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124081>
- [35] Ramos-Tercero, E.A., Bertucco, A. and Brilman, D.W.F. (2015) Process Water Recycle in Hydrothermal Liquefaction of Microalgae to Enhance Bio-Oil Yield. *Energy & Fuels*, **29**, 2422-2430. <https://doi.org/10.1021/ef502773w>
- [36] Biller, P., Madsen, R.B., Klemmer, M., Becker, J., Iversen, B.B. and Glasius, M. (2016) Effect of Hydrothermal Liquefaction Aqueous Phase Recycling on Bio-Crude Yields and Composition. *Bioresource Technology*, **220**, 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.053>
- [37] Hu, Y., Feng, S., Yuan, Z., Xu, C. and Bassi, A. (2017) Investigation of Aqueous Phase Recycling for Improving Bio-Crude Oil Yield in Hydrothermal Liquefaction of Algae. *Bioresource Technology*, **239**, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.033>



- 
- [38] Chen, H., He, Z., Zhang, B., Feng, H., Kandasamy, S. and Wang, B. (2019) Effects of the Aqueous Phase Recycling on Bio-Oil Yield in Hydrothermal Liquefaction of *Spirulina Platensis*, A-Cellulose, and Lignin. *Energy*, **179**, 1103-1113. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.184>
- [39] Taghipour, A., Hornung, U., Ramirez, J.A., Brown, R.J. and Rainey, T.J. (2021) Aqueous Phase Recycling in Catalytic Hydrothermal Liquefaction for Algal Biomass and the Effect on Elemental Accumulation and Energy Efficiency. *Journal of Cleaner Production*, **289**, Article ID: 125582. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125582>