

Technology of Producing Biodiesel from Spent Bleaching Earth

Xiang JI, Zhihui ZHANG, Lu CAI*

The Institute of Bioengineering and Technology

Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou china

Jixiang@imust.cn, nmcailu@163.com

Abstract: Transesterification reaction has been applied to produce a renewable fuel-biodiesel- derived from various raw materials. These raw materials include both the edible and non-edible oils, algae, waste cooking oil, spent bleaching earth ,etc. being a renewable fuel and characteristics similar to petrodiesel, it has the potential to be an alternate for petrodiesel in long run. However, Raw materials contribute to a major portion in the cost of biodiesel production. The oils from spent bleaching earth have low production costs and are more available than refined or recycled oils. There are three primary ways of transesterification to make biodiesel from oils of spent bleaching earth, alkali catalyst, acid catalyst, enzymatic transesterification.

Key words: spent bleaching earth, lipid, biodiesel

废白土中油脂制备生物柴油技术

季祥 张智慧 蔡禄*

内蒙古科技大学 生物工程与技术研究所, 内蒙古 包头 中国 014010

摘要: 生物柴油是一种可再生能源, 主要是用食用油脂或非食用油脂(比如微藻油, 餐饮废油, 废白土油等)作为原料来生产, 生物柴油作为可再生燃料与化石能源性质相近, 长远来看是可以作为化石能源的替代能源的, 但是在生物柴油生产成本中, 原料成本占了较大比例, 而废白土油有着较低的生产成本比精炼油更适合, 通常转酯化催化废白土油合成生物柴油有三种方法, 即碱催化、酸催化和酶催化。

关键词: 废白土, 油脂, 生物柴油

1. 引言

随着石化能源储量的日益减少, 环保理念的逐渐增强, 生物柴油等新能源的开发受到广泛的关注, 生物柴油即脂肪酸甲酯, 是一种可再生且可生物降解的能源, 目前已作为传统柴油的替代品加以利用^[1]。但是由于其原材料成本较高, 生物柴油的价格目前仍然高于传统柴油, 因此寻找开发低成本的原料油脂是促进生物柴油规模化发展的主要任务。油脂脱色废白土是生产高级烹调油、色拉油过程的下脚废料, 它的主要成分是: 中性油脂、非水化磷脂、脂肪酸、维生素、一些金属离子氧化物及天然色素。根据脱色所用工艺及设备不同, 废白土中一般含有 20%~40% 的油脂, 在这里中性油脂为主

基金支持: 教育部春晖计划(Z2009-1-01057)、内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJzy08233)、包头市科技攻关项目(2008y1002-2)、内蒙古科技大学创新基金项目, 项目批准号(2009NC061)

要成分, 可以用来作为合成生物柴油的理想原料, 本文综述了废白土中油脂的提取及合成生物柴油的各种方法。

2. 从废白土中提取油脂

废白土中含有相当大量的油, 相当于中等含油的油料作物的含油量, 为了充分利用资源, 不少研究者开展了从废白土中提取油脂的研究, 从废白土中回收油脂是有积极意义的, 回收的方法主要有以下几种。

2.1 压榨法

脱色废白土可采用压榨设备经压榨处理, 从中取出部分油脂。钱向明^[2]等人的研究表明, 用压榨法处理新鲜的脱色废白土, 在压力和温度都相同的条件下, 含油量高的脱色废白土出油率也高。经压榨法处理后的废白土中的残油率始终保持在 15%~19%。该方法处理的废白土残油含量高, 但操作简单, 设备投资小, 回收油脂

后的废白土还可以再生利用。

2.2 水剂法:

杜连启^[3]等人研究了水剂法回收废白土中的油脂,脱色废白土直接加水进行加热、搅拌,碱液调节pH,静置分离,将油水相与固相废白土分离,油水相再经静置分层处理得到油脂。该工艺中油脂解吸最佳pH为7.5附近,在温度90℃左右,大部分甘油三酯已经解析,解吸时间控制为20~30min。在最佳解吸条件下,油脂回收率可达80%。由于单纯的水剂法油脂回收率低,因此王万森^[4]等人对水剂法进行了改造,通过加入表面活性剂的方法减少了水的用量,同时提高了油脂的回收率。用表面活性剂溶液法回收油脂,是一种较先进的方法,无污染,生产工艺清洁,油脂回收率可达96%,回收油脂后的废白土可再生活化或综合利用。因而,改进的水剂法因其不使用易燃易爆的溶剂,油脂回收率高等特点将是今后开发的重点。

煮沸提油法:将废白土装在直接蒸汽管的敞口锅中,加入15%-30%的热水,开启直接蒸汽煮沸,加1.5%的碳酸钠煮沸30-40min,在煮沸过程中加入10%的食盐水持续一段时间,然后静置沉淀,摄取上层油脂,这种方法简便易行,成本低,可降低废白土中残油,但回收的油质量较差,只能作工业用油^[5]。

2.3 溶剂法:

废白土中的油脂可以采用溶剂法直接提取。杜文书^[6]等人以蓖麻油脱色后的废白土为原料,采用6#溶剂对其中的油脂进行了回收。脱色废白土直接输送到自行设计制造的专业提油浸出罐中,加入一定比例的混合油,在搅拌状态下于50~55℃下萃取、沉降,上层混合油撇出后经蒸发、汽提、精炼后可得到国际1#蓖麻油。下层废白土再经加入稀混合油或新鲜溶剂萃取2次。经此处理后,废白土中的残油可达5%以下。

钱向明等人也重点探讨了溶剂法从废白土中回收油脂,其研究表明,采用6#溶剂对废白土进行脱油,易采用带搅拌的立式浸提罐浸泡式浸取,其中试验表明,采用此法废白土中的残油可在5%以下。

蓝少群^[7]发明了一种干法造粒技术提取废白土中油脂的工艺,实质上也是采用溶剂法从废白土中回收油脂,原料废白土首先与黏结剂混合并造粒,将造粒后的颗粒合料用溶剂萃取,提取其中的油脂,再经蒸发等处理得到毛油。

罗天发^[8]等称取一定量的废白土,投入到浸出装置中,浸出温度为60℃,将正己烷预热后放入到反应器中,浸泡15min后放出混合油,再进行浸提,回收率较高。

连续浸出法:阮海健^[9]等采用了自行设计制造的浸出提油设备,进行三次浸出,三台浸出器的混合油与白土实行逆流操作,形成一定的浓度梯度,有利于降低白土的残油,油脂回收率可达96%以上。周秋香^[10]等利用三段式浸出工艺进行油脂提取,回收的油脂品质好,通过蒸发、汽提、精炼能达到食用标准,且回收后废白土残油量小于5%,在此基础上可利用白土再生器将二次废白土再生。

从脱色废白土提取油脂不论是压榨法,还是溶剂法、水剂法,回收油脂的质量、回收率均与废白土的存放时间有关,为了得到质量较高的油脂和较高的回收率,需采用新鲜的废白土^[11]。

3. 废白土油脂生产生物柴油技术

3.1 预处理

在油脂进行酯交换时,要严格控制油脂中的杂质、水分和酸值。而废白土回收的油脂是含有杂质的高酸值油脂,含有游离脂肪酸,聚合物、分解物等,对酯交换制甲酯十分不利,必须进行预处理。对油脂进行预处理可考虑的方法有物理精炼和甲醇预酯化^[12]。

物理精炼,首先将油脂水化或磷酸处理,除去其中的磷脂、胶质等物质。再将油脂预热、脱水、脱气进入脱酸塔,维持残压,通入过量蒸汽,在蒸汽温度下,游离酸与蒸汽共同蒸出,经冷凝析出,除去游离脂肪酸以外的净损失,油脂中的游离酸可降到极低量,色素也能被分解,使颜色变浅。

甲醇预酯化,首先将油脂水化脱胶,然后将油脂脱水。加入过量甲醇,在酸性催化剂存在下,进行预甲酯化,使游离酸转变成甲酯,目前也有人利用加入甘油进行酯化的工艺,酯化后需要中和水洗等后处理步骤,这时油脂即可送到酯交换工序。

3.2 废白土油脂酯交换合成生物柴油工艺

利用废油脂制造生物柴油,可以采用以下生产方法:

碱催化^[13]是用NaOH或KOH同时有甲醇或乙醇,起初反应是用醇,后来用甲醇钠可以和任何植物油形成

生物柴油和甘油,甘油密度大,沉积在底层,生物柴油在上层可倒出,这个过程是非常高效和腐蚀性低,在较低温度 60℃ 反应速度也相当的快。

第二种方法是用酸催化剂^[4]代替碱生产生物柴油,常用硫酸,尽管产量非常高,但是酸作为腐蚀剂可以导致设备的损伤和反应速度一般较低。

固体催化:如用不定型氧化铝、钛,掺杂钾的氧化铝已经成为常用的催化植物油的转酯化,目前的研究主要是为解决这个反应过程中遇到的问题,例如催化剂的用完和高转化率。

生物酶法^[15]合成生物柴油,即通过脂肪酶进行转酯化反应,制备相应的脂肪酸甲酯及乙酯。酶法合成生物柴油具有条件温和,醇用量小、无污染排放的优点。脂肪酶^[6]可以从微生物获得,像毛霉、根霉、南极假丝酵母和假单孢菌等,各种醇类也尝试用于酯交换的生产,例如,甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇,但甲醇由于它的低成本和实用性被认为可以用于工业化生产。用生物酶法催化生物柴油的生产可用很少或不用下游操作进程来生产高纯度的产品可以克服碱催化的缺点。目前的研究主要是为解决甲醇对酶的抑制,酶活的用完和酶的高成本等问题。

大力发展生物柴油对经济可持续发展,推进能源替代,减轻环境压力,控制城市大气污染具有重要的战略意义。制约生物柴油发展的主要因素是成本太高,其中主要原料油脂占生产成本的 70%,如何降低生物柴油的成本是生物柴油产业化规模生产所面临的迫切问题。废白土是油脂精炼的副产物,数量多,成本低,利用废白土中的油做原料制备生物柴油会大大降低生产成本,同时又可减少对环境的污染,资源得到充分合理的利用,产生一定的经济效益和巨大的社会效益。

References (参考文献)

- [1] Lang X, Dalai A K, Bakhshi N N, et al. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils [J]. Bioresource Technology, 2001, (80): 53-62.
- [2] Qian Xiang-ming, Xie Chao-yang, Li Xi-guo. Study on recovering oil from used bleaching clay[J].China Oils and Fats, 1999, 24, (2):16-17.
钱向明, 谢朝阳, 李喜国.从油脂脱色废白土中回收油脂的研究[J].中国油脂, 1999, 24, (2):16-17
- [3] Du Lian-qi. Recovering oil from used bleaching clay [J]. Modern Business Trade Industry, 2003(7):42-44.
杜连启.废白土中油脂回收的方法 [J].现代商贸工业, 2003(7):42-44.
- [4] Wang Wan-shen, Wang Wen-jie, Yao Pei-zheng, Yao Xue-ren. Surfactant solution method for recovering oil from used bleaching clay [J]. Recycling Research, 2003,(3):33-36.
王万森, 武文洁, 姚培正, 姚学仁.表面活性剂溶液法回收废白土中油脂的研究[J].再生资源研究, 2003,(3):33-36.
- [5] Hu Xiaohong. Regeneration and utilization of spent bleaching earth [J].Journal of wuhan food industry college, 1996,(1):34-36.
胡小泓.废白土的开发利用[J].武汉食品工业学院学报, 1996,(1):34-36.
- [6] DU Wen-shu, ZHU Zhi-wei, MA Zhong-Ping. Technology and practice of oil recovery from spent bleaching clay [J]. China Oils and Fats, 2004, 29(2):76-77
杜文书,朱志伟,马忠平.废白土中油脂回收工艺与实践[J].中国油脂, 2004, 29(2):76-77
- [7] Lan Shao-qun. Dry process for extracting oil from used bleaching clay [P].China Patent:CN13962511.
蓝少群.废白土干法提油工艺[P]. 中国专利:CN13962511.
- [8] Lan Tian-fa, Wang Ling. Research and application of oil extraction from used bleaching clay [J].Machinery For Cereals,oil and Food Processing, 2004,(6):44-46.
罗天发,王玲.废白土中回收油脂的研究与应用[J].粮油加工与食品机械, 2004,(6):44-46.
- [9] Ruan Hai-jian, Li Zi-ming, Li Shao-hua.Continuous leaching method for oil from used bleaching clay[c]. Yichang, Hubei, China: Branch of Packing and Food Processing Engineering Institution,CMES,Proceedings of 2007 Academic Conference.
阮海健,李子明,李少华.连续浸出法回收废白土油脂的工艺研究[c],中国机械工程学会包装与食品工程分会,2007年学术年会论文集,2007年,中国湖北宜昌
- [10] ZHOU Qiu-xiang, YANG Hong-jian. Oil Recovery and Regeneration of Used Bleaching Clay Produced in Oil Refining[J]. China Oils and Fats, 2003, 28 (4) : 76-77.
周秋香,杨红健.油脂精炼废白土中油脂回收和废白土再生工艺的研究[J].中国油脂, 2003, 28 (4) : 76-77.
- [11] WU Li-rong. Comprehensive utilization of spent bleaching earth produced in oil refining [J]. China Oils and Fats , 2004,29,(10):26-28
武丽荣.油脂精炼废白土的利用[J].中国油脂, 2004,29,(10):26-28
- [12] CHEN Fengliang, ZHONG Geng, WEI Yimin. Advances in waste oil pretreatment and biodiesel production [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006,25 (8) : 871-875
陈锋亮,钟耕,魏益民.废油脂预处理及制备生物柴油研究进展[J].化工进展, 2006,25 (8) : 871-875
- [13] Barnwal, B.K., Sharma, M.P., 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India[J]. Renew Sust Energy 9 (4), 363 - 378.
- [14] Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables aecting the yields of fatty esters from tranesteried vegetable oils[J]. JAOCS 61 (10),1638 - 1643.
- [15] CHEN Xin; LI Wei; DU Wei; LIU De-hua; DING Fu-xin. Research status of biodiesel production by bio-enzymatic method and its prospect[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27 (8) : 23~28
陈新.生物酶法制备生物柴油研究现状及展望[J].现代化工,2007,27 (8) : 23~28
- [16] JI Xing, CAI Lu, WANG Yong, BAI Li-zhi. Screening for bacteria producing lipase and optimization of its producing condition [J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2007,26 (4) : 359-361
季祥,蔡禄,王勇等.产脂肪酶细菌的筛选及产酶条件优化[J].内蒙古科技大学学报, 2007,26 (4) : 359-361.