

盐法脱除柴油中酸的研究

胡 震

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:用碳酸钠作为脱酸剂脱除柴油中的酸。考察了脱酸工艺中各因素对脱酸效果的影响, 获得了柴油脱酸的工艺条件: 剂油比为 0.35:1, 反应温度为 330K, 搅拌时间为 7min, 静置时间为 30min。在最佳工艺条件下柴油酸度由 135.52mgKOH/100mL 降至 5.69mgKOH/100mL, 脱酸率达到 95.8%, 精制后柴油中的水分含量为 1.4%, 柴油的回收率为 94.6%, 达到了柴油合格指标。

关键词:柴油; 碳酸钠; 环烷酸; 脱酸

中图分类号: TE626.24

文献标识码: A

引 言

柴油中的酸包括环烷酸、酚类和脂肪酸, 其中环烷酸的含量占 95% 以上, 环烷酸是一种酸性含氧化合物, 油品的酸度(酸值)主要由此引起^[1]。酸会氧化生成胶质、沉渣, 使喷油嘴积炭和汽缸产生沉积物, 对柴油的加工、储运和使用均造成严重的危害, 同时还对柴油质量产生较大的影响, 因此开发新型的和无污染的柴油脱酸工艺具有重要的现实意义^[2-4]。虽然目前国内外的脱酸工艺有化学精制法、物理萃取法、溶剂抽提分离法等^[5-8], 但均存在着很大的缺陷, 如: 碱洗-电精制过程中产生的废液会污染环境, 并且在精制过程中损耗油品; 加氢精制工艺复杂、受氢源限制、费用较高, 且不能回收环烷酸; 溶剂抽提分离精制的柴油色度较差; 氮化学法、溶剂萃取法、吸附精制等都存在操作费用高的问题。鉴于上述情况, 本研究采用碳酸钠作为脱酸剂, 对直馏柴油中的环烷酸进行脱除, 考察各工艺因素对脱酸效果的影响来确定柴油脱酸的最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 碳酸钠、酚酞、氢氧化钾、碘、二氧化硫、吡啶和甲醇, 均为分析纯。

柴油为辽河油田常二线柴油, 柴油酸度为 135.52mgKOH/100mL。

仪器: HH-2 型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司); R-S 型搅拌装置(上海申顺生物科技有限公司); MP5002 型电子天平(上海恒平科学仪器有限公司)。

1.2 试验方法

在两个 50 mL 的锥形瓶中分别加入一定体积的直馏柴油和碳酸钠溶液, 放入恒温水浴锅中加热。达到一定温度后, 将二者迅速混合后, 用搅拌器搅拌进行反应, 一定时间后停止搅拌, 将混合液倒入分液漏斗静置数分钟后分液, 分离出的上层有机相为精制柴油, 下层无机相为环烷酸钠的水溶液, 再对精制柴油进行酸度测定。

柴油酸度的分析方法: 按照 GB258-77 方法测定柴油的酸度。

柴油中水分的分析方法: 按照卡尔-费休试剂法测定柴油中的水分含量。

2 结果与讨论

对剂油比(脱酸剂碳酸钠与柴油中环烷酸的体积比)、反应温度、搅拌时间、静置时间 4 个工艺参数逐一进行了考察来确定柴油脱酸的工艺条件。

2.1 柴油脱酸工艺影响因素的考察

2.1.1 剂油比对脱酸效果的影响

用碳酸钠作为脱酸剂,在固定其它实验条件下,改变剂油比,考察剂油比对柴油脱酸效果的影响,结果见图1。

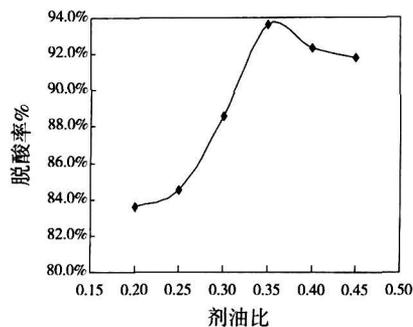


图1 剂油比对柴油脱酸效果的影响

从图1可以看出,当剂油比在0.20:1~0.35:1范围内时,随着剂油比的增大,柴油的脱酸率大幅度升高;当剂油比大于0.35:1时,柴油的脱酸率几乎增加不大,而是处于逐渐降低的趋势,这是因为脱酸剂是一种强碱弱酸盐,能与自身酸性更强的环烷酸反应生成二氧化碳和水,使得脱酸率大幅提高,但是当脱酸剂过量太多时,不能与柴油中的环烷酸充分接触反应,此时脱酸剂过量太多还会柴油形成乳化现象,阻碍了脱酸剂与环烷酸接触反应的机会,所以脱酸率略有降低,因此选择剂油比为0.35:1为宜。

2.1.2 反应温度对脱酸效果的影响

反应温度是脱酸过程中的一个重要因素。温度决定反应速度,同时也会影响柴油的粘度,影响生成的二氧化碳的逸出速度。在固定其它实验条件下,改变反应温度,考察反应温度对柴油脱酸效果的影响,结果见图2。

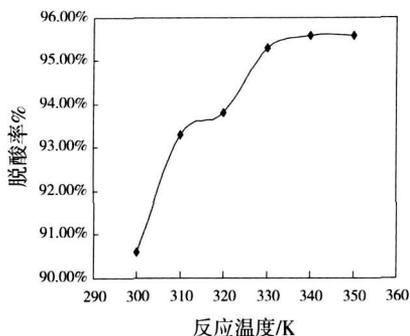


图2 反应温度对脱酸效果的影响

从图2可知,随着温度的升高,柴油的脱酸率逐渐增大,当温度超过330K后,脱酸率几乎不再增大。主要是由于反应温度高,有利于脱酸剂与环烷酸反应,减少了脱酸剂乳化的机会,所以脱酸率较高,但当温度超过330K以后,温度高,粘度较低有利于传质,但是环烷酸

增大了回到油相的机会,故柴油的脱酸率不再增大。因此反应温度选取330K为宜。

2.1.3 搅拌时间对脱酸效果的影响

柴油脱酸过程中,由于环烷酸的含量不是很高,需要通过外力搅拌使其加速充分反应。在固定其它实验条件下,搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,改变搅拌时间,考察搅拌时间对柴油脱酸效果的影响,结果见图3。

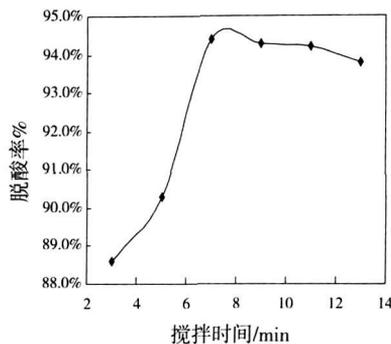


图3 搅拌时间对脱酸效果的影响

从图3可知,脱酸率随着搅拌时间的增加而增大,在7min时,脱酸率出现最大值;7min后脱酸率出现下降趋势,这是由于柴油体系内分子间热运动碰撞次数明显增多,反而破坏了分散相的聚结和凝聚,从而影响脱酸效果,因此搅拌时间选择7min为宜。

2.1.4 静置时间对脱酸效果的影响

在剂油比为0.35:1,反应温度为330K,搅拌时间为7min的条件下,改变静置时间,考察静置时间对柴油脱酸效果的影响,结果见图4。

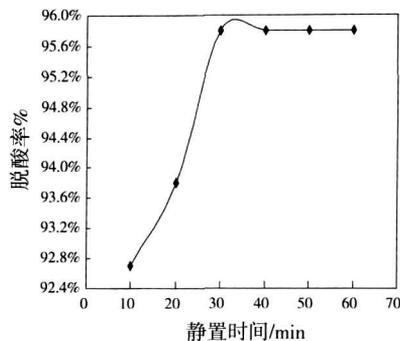


图4 静置时间对脱酸效果的影响

从图4可知,静置时间对脱酸效果的影响较小,在静置30min时,脱酸率达到最大95.8%,之后趋于平稳,不再增大。主要是由于静置时间太短分散相沉降不完全,无机相和有机相的分离不完全,静置时间较长,分散相沉降趋于完全,因此静置时间选择30min为宜。

2.2 柴油中水分含量的分析

按照卡尔-费休试剂法测得柴油中水分含量为1.4%,达到了重柴油的要求,即小于1.5%。

3 结 论

通过对柴油脱酸工艺中各个工艺因素的考察,得到了柴油脱酸的最佳工艺条件:剂油比为 0.35:1,反应温度为 330K,搅拌时间为 7min,静置时间为 30min。

在最佳工艺条件下柴油酸度由 135.52 mgKOH/100mL 降至 5.69 mgKOH/100mL,脱酸率达到 95.8%,柴油中水分含量为 1.4%,柴油的回收率为 94.6%,达到了柴油合格指标。

采用碳酸钠作为脱酸剂与传统碱洗脱酸工艺相比较,前者不会对反应设备造成进一步的腐蚀,反应后的废液也不会污染环境,柴油的脱酸率和回收率都高于后者,过量的脱酸剂碳酸钠会溶于无机相的水溶液中,通过静置分层,即可实现与柴油的分离。可以向反应后的废液中加入盐酸,得到高附加值的精细化工产品环烷酸。

参 考 文 献:

[1] 刘文林,吴良进,芦晓松.直馏柴油醇碱法脱酸工业的应用[J].炼油技术与工程,2009,39(11):16-19.

[2] Huang M F, Zhao S L, Li P, et al. Removal of naphthenic acid by microwave[J]. Journal of Cleaner Production, 2006(14): 736-739.

[3] 唐晓东,陈亮,贾艳秋,等.直馏柴油碱洗-吸附分离脱酸技术的实验研究[J].炼油技术与工程,2010,40(6):16-19.

[4] 杨廷芝.非均相油脂酯交换法制备生物柴油工艺研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2005,18(3):32-34.

[5] 唐晓东,杨文倩,王豪,等.直馏柴油绿色脱酸技术的实验研究[J].化工学报,2009,60(5):1204-1207.

[6] 史英君,李亚因,贾晓军,等.直馏柴油无碱脱酸方法及效果评价[J].精细石油化工进展,2008,9(11):53-57.

[7] 孔令照,李萍,张起凯,等.微波作用下柴油脱酸及其反应动力学[J].微波学报,2005,29(5):66-70.

[8] 雪合来提,张希新,罗万柏.柴油纤维液膜碱洗脱酸精制技术工业试验研究[J].石油化工设备,2007,36(2):82-84.

Study on Deprivating of Naphthenic Acid in Diesel by Salt

HU Zhen

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract Sodium carbonate as deacidification agent was used to remove naphthenic acid from diesel oil. The influence of factors about treating conditions on the acid removal from diesel oil was investigated, such as volume ratio of deacidification agent-to-oil (VRDO), reaction temperature, stirring time and resting time. The results showed that the optimum condition was that VRDO was 0.35:1, reaction temperature was 330K, stirring time was 7min, and resting time was 30min. Under the optimum condition, acidity of diesel oil was reduced to 5.69mgKOH/100mL from 135.52 mgKOH/100mL, and deacidification rate of naphthenic acid reached 95.8%, the water content in the diesel oil was 1.4%, diesel oil recovery reached 94.6%, the quality index of diesel meets the national standard.

Key words diesel oil; sodium carbonate; naphthenic acid; removal of acid