

减五线生产 70[#] 食品级微晶蜡的技术方案

赵琳¹, 路锋^{1,2}

(1. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油抚顺石化公司石油一厂, 辽宁 抚顺 113008)

摘要: 为了提高炼油厂微晶蜡资源的利用率, 对中国石油抚顺石化公司石油一厂减五线生产微晶蜡的工艺条件进行了优化, 结果表明: 通过酮苯脱蜡脱油、白土预精制、高压加氢精制工艺过程, 生产出 70[#] 微晶蜡 625 t, 其各项指标均达到食品级要求。通过对生产中存在问题的分析, 提出了具体的改进建议。

关键词: 微晶蜡; 减五线馏分; 酮苯; 白土预精制; 高压加氢精制

中图分类号: TQ031.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0068-04

Production technology for edible 70[#] microcrystalline wax from vacuum gas oil No.5

ZHAO Lin¹, LU Feng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Liaoning University of Petroleum & Chemical Engineering,

Fushun 113001, China; 2. Refinery No.1 of Fushun Petrochemical Company, CNPC, Fushun 113008, China)

Abstract: The process conditions of microcrystalline wax produced from vacuum gas oil (VGO) No.5 and its industrial process are optimized in order to improve the utilization ratio of microcrystalline wax in Refinery No.1 of Fushun Petrochemical Company, CNPC. 625ts of 70[#] microcrystalline wax are produced after ketone-benzol-dewaxed and degreasing process done, clay refining process, and final high-pressure hydrotreating process. The result indicates that the performance parameters of product can reach the requirement for edible level. The problems which exist in the production process are analyzed, and detailed suggestions are put forward.

Key words: microcrystalline wax; vacuum gas oil No.5; ketone-benzol; clay preliminary refining; high-pressure hydrotreating

大庆原油和沈北原油是世界高含蜡原油, 含蜡质量分数分别达到 30.0% 和 47.1%, 其中沈北原油的微晶蜡含量达 12.6% (质量分数), 比南阳油含量高 1 倍以上, 其减压渣油中含高熔点 (85℃ 以上) 微晶蜡质量分数达 34.0%, 且非烃杂质、胶质、沥青质含量都较少, 是优良微晶蜡生产原料。为了提高微晶蜡资源的利用率, 扩大炼油厂蜡品种, 增加微晶蜡生产的技术储备, 中国石油抚顺石化公司石油一厂以大庆原油和沈北原油为混合原料, 进行了高熔点微晶蜡的生产。

2007 年 3 月 21 日该厂组织制定了“高熔点蜡和高黏度基础油生产方案”, 经过协调近 10 个生产及辅助装置, 从 2007 年 5 月 14 日二酮苯装置加工减五线原料开始, 到 2007 年 5 月 22 日高压加氢精制加工 70[#] 微晶蜡结束, 共计生产出 70[#] 食品级微晶蜡 625 t, HVI 500 润滑油基础油 833 t。

1 生产流程

该方案工艺流程简图见图 1。

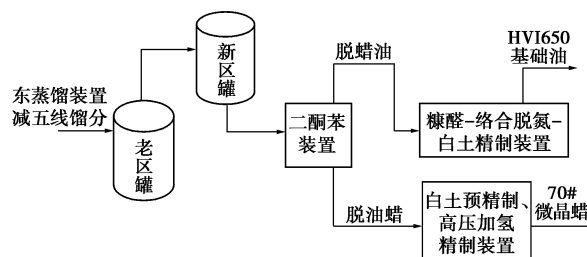


图 1 工艺流程图

2 生产方案

2.1 蒸馏装置

计划该厂东蒸馏装置加工生产 22 天, 有效生产 20 天, 加工量为 10 500 t/d, 原料油中沈北原油与大

庆原油质量比为4:6,减五线馏分产量共计4 400 t。减五线馏分是东蒸馏装置采用深拔技术后加工生产的重质馏分油,对其进行了相关性质分析,结果见表1。

表1 减五线馏分的性质分析

项目	数据
黏度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹	9.439
残碳质量分数/%	0.08
比色/号	<5.5
胶质质量分数/%	1.82
沥青质质量分数/%	0.34
馏分/℃	
初馏点	425
2%	453
5%	466
10%	476
50%	496
90%	507
97%	513

由表1可知,原料中残炭、胶质、沥青质含量较低,有利于提高产品质量;从馏程看,该减五线馏分的馏程范围较窄,2%~97%的馏分宽度为60℃,有利于降低生产的苛刻度及提高产品质量。

减五线馏分作为生产70[#]微晶蜡和润滑油基础油原料,为了达到其质量指标,从2007年3月21日开始对东蒸馏装置主要工艺控制参数、指标进行调整。减压炉出口温度由(380±1)℃提高到(385±1)℃,以达到提高基础油黏度的目的;净洗油量由原来的35 t/h提高到45 t/h左右,以降低残炭和胶质沥青质含量;减五线馏出温度也由352℃提高到355℃。在这样的操作条件下,经分析减五线馏分仍较轻,黏度为9.0~10.0 mm²/s。因此,继续提高减五线馏出温度至358℃,同时将减压塔、减五线汽提塔吹汽量及净洗油量稍加调整后,2007年4月3日,减五线馏分质量已达到控制指标,减压馏分各参数见表2,产品收率情况见表3。

表2 调整后各减压馏分的性质分析及质量指标

分析项目	减二线	减三线	减四线	减五线	减六线
比色/号			≤3.5	≤4.5	≤4.5
闪点/℃	≥190	≥200			
凝点/℃				59~62	59~62
黏度(100℃)/ mm ² ·s ⁻¹	3.2~ 4.2	4.2~ 5.2	6.5~ 8.0	10.0~ 10.2	10.0~ 10.2

馏分/℃				
2%				≥480
97%	380	≤470	≤508	≤560
馏分宽度 (2%~97%)	80	≤80	≤80	≤80
残碳质量分数/%				≤0.25 ≤0.25

表3 减压馏分的收率 %

项目	减一线	减二线	减三线	减四线	减五线	减六线
设计值	8.70	6.20	5.40	5.40	2.50	3.50
实际值	4.74	7.25	5.95	5.62	1.88	1.93

2.2 酮苯装置

由于原料变重,需要增加溶剂的溶解能力来保证产品质量。因此,在加工减五线前二酮苯装置中,针对酮苯比例中酮浓度比较高这一问题,将酮质量分数降到63%~65%。其次,过滤系统对蜡段、油段过滤器进料线和3部真空线进行热化,彻底处理净管线内存的油和蜡,减少管线内的阻力损失,来提高过滤机的过滤效果。

2.2.1 原料油质量

加工减五线期间,二酮苯装置原料分析数据见表4。

表4 二酮苯装置原料性质分析

时间	项目				
	比色/ 号	黏度(100℃)/ mm ² ·s ⁻¹	凝点/ ℃	残碳质量 分数/%	馏程/ ℃
2007-05-14	>8.0	9.871	58	0.05	464~519
2007-05-16	>8.0	9.184	58	0.10	452~518
2007-05-18	6.5	10.080	58	0.08	465~520

由表4数据可知,二酮苯装置原料比色上升较大,这与油品储存时间相关,本次生产中油品储存的最长时间达到29天。东蒸馏装置减五线馏分比色为4.0~4.5,在油品车间储存期间上升到4.5~7.0,在储运车间储存期间上升到8.0以上。而二酮苯装置于2007年5月18日加工的原料,因其储存时间相对较短,比色有所改善,其值达到6.5。

2.2.2 工艺条件调整

2007年5月14日开始对二酮苯装置操作条件进行调整,1 h后所有操作指标均达到生产方案要求,具体操作参数详见表5。

表 5 二酮苯装置操作参数

工艺参数	计划控制指标	后期调整参数
m (预稀释溶剂): m (原料)	0.80~1.00	1.00
m (一稀释溶剂): m (原料)	2.20	2.20
m (二稀释溶剂): m (原料)	0.50~1.40	0.50
m (滤液循环量): m (原料)	0.00	0.50~1.00
m (蜡段冷洗溶剂): m (原料)	0.80~1.40	1.05~1.20
m (蜡段输蜡溶剂): m (原料)	2.60	2.50~2.70
m (脱油一段冷洗溶剂): m (原料)	0.70~1.50	1.15~1.20
m (脱油一段输蜡溶剂): m (原料)	2.20	2.00~2.30
m (脱油二段冷洗溶剂): m (原料)	0.40~0.80	0.58~0.65
m (脱油二段输蜡溶剂): m (原料)	0.80~1.50	1.10~1.18
脱蜡段过滤温度/℃	≤ -16	-17~-19
预稀释溶剂温度/℃	65~80	70~80
一稀释溶剂温度/℃	30~40	30
冷点温度/℃	30	28
脱油一段过滤温度/℃	20~25	16~21
脱油二段过滤温度/℃	22~27	20~24
脱蜡段真空度/kPa	40~80	45~80
脱油段真空度/kPa	40~80	45~80

在本次生产中,主要调整了以下工艺条件:

(1)结晶系统。本次加工原料胶质、沥青质含量较高,在蜡结晶初期参与结晶形成晶核,导致结晶细密,不易过滤。为改善结晶效果,及时调整了预稀释溶剂与原料的比例,由 0.8 提高到 1.0,同时变换冷套管冷点温度,控制在 28~30℃。

(2)过滤系统。由于 70[#]微晶蜡不易过滤,考虑到对过滤机过滤速度的影响,装置加工量控制在 30 t/h,以减少蜡饼厚度来提高过滤速度,并适当提高蜡段、脱油一段、脱油二段的稀释、冷洗溶剂与原料的质量比例,对蜡膏中的油进行充分溶解,增大冷洗量来强化过滤机的洗涤效果。

减五线原料到过滤机后,蜡段保持 3 台进料,发现脱油一段过滤速度较低,过滤效果不好,及时在脱油一段增加 1 台过滤机来保证过滤效果。2007 年 5 月 15 日,由于脱油二段过滤机失效,产品含油量上升加快,因此脱油二段过滤机由 1 台改为 2 台运行。

在本次生产过程中,过滤机温洗时间间隔分别为:蜡段 1.5 h,脱油段 40 min。过滤机温洗形成了良性循环,提高了蜡收率。

(3)冷冻系统。冷冻系统在加工减五线初期,由于冷点温度的提高,冷冻负荷增大,特别是在换料调整阶段,原料温度高,冷冻负荷大幅度增加。应根据原料终冷温度情况,及时增开冷冻机。

(4)助滤剂加入量。此次加工过程最初 3 天加入助滤剂的质量分数为 0.05%,之后减少到 0.02%。结果表明,助滤剂加入量对过滤效果影响不大。由于本次减五线加工时间短,原料性质变化频繁,适宜的加入量还需要在以后的减五线加工过程中进行长时间系统考察。

(5)加工量。加工初期原料黏度为 9.871 mm²/s,比色 > 8.0 号,产品含油量稳定在 0.6%~0.7% (质量分数)。

2007 年 5 月 15 日把加工量由 30 t/h 逐步提高到 34 t/h,随着脱蜡段进料温度逐步降低到 -18℃,蜡段滤液量明显减少,结果产品含油质量分数大于 1.0%,于是又将加工量降至 30 t/h,产品含油量恢复稳定。

2007 年 5 月 16 日,将原料切换到另一罐,原料黏度为 9.184 mm²/s,比色 > 8.0 号,原料变轻。因此,加工量又提高至 33 t/h,稳定在 800 t/d。5 月 18 日将原料切换到原储料罐,原料黏度为 10.08 mm²/s,比色为 6.5 号,加工量又降至 31 t/h,稳定在 780 t/d。

2.2.3 产品质量及收率

本次二酮苯装置加工减五线馏分共 6 天,产品馏出口部分的分析数据见表 6。

表 6 二酮苯装置产品性质分析

日期	凝点/℃	黏度(40℃)/mm ² ·s ⁻¹	比色/号	蜡滴熔点/℃	含油质量分数/%
2007-05-14	-3	151.9	8.0	71.8	0.70
2007-05-15	-10	159.1	> 8.0	72.0	1.31
2007-05-16	-8	170.4	> 8.0	72.3	0.64
2007-05-17	-11	133.0	> 8.0	71.6	0.96
2007-05-18	-12	163.9	> 8.0	74.0	1.01
2007-05-19	-12	170.2	> 8.0	72.9	0.92

由表 6 中数据可见,酮苯装置馏出口产品的蜡含油质量分数基本稳定在 1% 左右,蜡滴熔点大于 70℃,酮苯装置生产操作总体平稳,产品质量完全符合 70[#]微晶蜡的生产要求。

本次生产共加工原料 4 462 t,具体产品收率数据见表 7。

表7 二酮苯装置产品收率

项目	数据
生产时间/d	6
总加工原料质量/t	4462
蜡产量/t	1020
蜡收率/%	22.9
脱蜡油产量/t	2186
脱蜡油收率/%	49.0
蜡下油产量/t	1256
蜡下油收率/%	28.1

2.3 白土预精制-高压加氢精制装置

为减少切换原料时产生中间产品,白土预精制装置在进料2 h前将混合罐液位由60%降低到30%,初精蜡罐液位由35%降低到10%,白土污蜡罐提前2 h清空。在生产微晶蜡期间,白土加入量由20 kg/h增加到60 kg/h。

为避免操作波动对产品质量带来影响,提前1天将高压加氢精制装置反应温度由275℃提高到280℃;反应压力也提前1天由13.5 MPa提高到16.0 MPa。为减少中间产品,在进料2 h前将高压加氢精制装置热高压分离器液位由40%降低到25%,热低压分离器液位由35%降低到20%,脱气塔液位由50%降低到30%,汽提塔液位由40%降低到20%,真空干燥塔液位由40%降低到20%。为防止尾氢管线挂蜡,将氢气冷却温度由63~73℃调整到72~75℃。生产微晶蜡时高压加氢精制装置的适宜操作条件见表8。

表8 高压加氢精制装置操作参数

项目	设计指标	控制指标
第一反应器反应温度/℃	280~350	280~285
第二反应器反应温度/℃	260~330	260~265
氢气分压/MPa	14.0~16.0	14.9
总体积空速/h ⁻¹	0.50~0.80	0.53
氢油体积比	(300~500):1	452:1

白土预精制-高压加氢精制装置原料分析数据见表9。通过对白土预精制-高压加氢精制装置操作参数调整,产品质量见表10,物料平衡情况见表11。由表9至表11可知,产品各项分析指标均达到70[#]食品级微晶蜡指标要求。

表9 白土预精制和高压加氢精制原料性质

项目	白土预精制	高压加氢精制
含油质量分数/%	0.92	0.88
滴熔点/℃	72.2	71.8
比色/号	14	8
水分	无	无
杂质	无	有
溶剂质量浓度/mg·L ⁻¹	0.08	0.08
密度(20℃)/kg·m ⁻³	829.2	829.2

表10 白土预精制和高压加氢精制产品性质

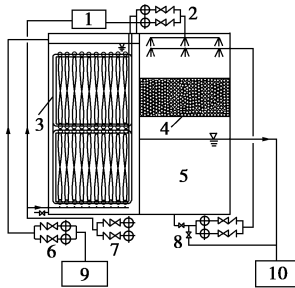
项目	白土预精制	高压加氢精制	食品级70 [#] 微晶蜡质量指标
含油质量分数/%	0.88	0.89	≤1.00
滴熔点/℃	71.8	71.9	67.0~72.0
比色/号	8.0	0.5	1.0
水分	无	无	
杂质	有	有	
溶剂质量浓度/mg·L ⁻¹	0.08		
嗅味/号		0	
光安定性/号		4~5	
稠环芳烃紫外吸光度/cm			
280~289 nm		0.143	0.150
290~299 nm		0.046	0.120
300~359 nm		0.029	0.080
360~400 nm		0.0025	0.0200
针入度(25℃,100 g)/10 ⁻¹ mm		17	≤30
针入度(35℃,100 g)/10 ⁻¹ mm		28	
水溶性酸碱		无	无
密度(20℃)/kg·m ⁻³		829.2	
运动黏度(100℃)/mm ² ·s ⁻¹		6.872	≥6.000

表11 白土预精制-高压加氢精制装置物料平衡

项目	白土预精制	高压加氢精制
进料量/t	795.1	628.0
出料量/t		
加氢原料	788.4	
微晶蜡		624.9
气体		2.1
污油		0.4
损失物料	6.4	0.3
采样量	0.3	0.3

(下转第73页)

水池回用,一部分经回流水泵回流,重新进入氧化单元,回流比为 100%。膜滤池中被截留的固体物质半年人工清理一次。调节池和清水池为混凝土构造,有效容积 15 m³。膜组件规格及运行参数见表 1。



1—臭氧发生器;2—自吸泵;3—膜组件;4—催化剂层;
5—循环水池;6—进水泵;7—曝气泵;8—循环水泵;
9—调节池;10—清水池

图 1 MF/UV 辅助催化臭氧氧化组合工艺

表 1 膜组件及运行参数

膜			膜组件		运行参数	
孔径/ μm	内径/ μm	膜厚/ μm	模块膜 面积/ m^2	规格/ m	横跨膜压力 (TMP)/kPa	抽/停时间/ min
0.1~	430~	45~	8.0	1.0 x	150	13/2
0.2	480	50		0.5		

1.2 废水来源及水质分析方法

洗车废水来自于某日洗车量约为 400 台的洗车

(上接第 71 页)

3 存在的问题及改进建议

3.1 蒸馏装置

由于本次加工减五线馏分过程中正赶上该厂催化装置检修期间,该厂东蒸馏装置受催化开工的影响,加工量变化对产品质量的波动影响较大,影响了馏分质量的稳定,同时也延长了整个生产过程的时间,使原料比色变化较大。笔者建议在较短的连续时间段内一次平稳地生产原料、组织输送、实施加工,尽量减少原料从蒸馏装置到酮苯装置加工时间间隔,来缩短整个生产周期。

生产 70[#] 微晶蜡时,对减四线馏分质量影响较大。减五线馏分为了获取较高的 2% 馏出温度和较高的黏度,减四线馏分 97% 馏出温度要控制较高,达到 515℃ 以上,从而使减四线馏分变重。

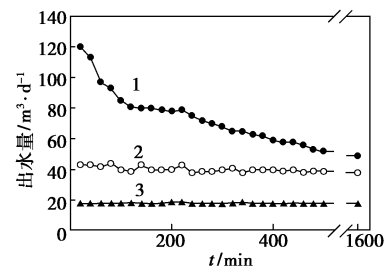
若在夏季生产 70[#] 微晶蜡,由于蒸馏装置减压塔顶冷却器的冷却水温度高及加工量大,造成减压塔的真空气度不稳定,主要表现在减五线馏出量不稳定,集油箱液面和馏出温度波动,影响分馏效果。

场,设计出沥水量 30 t/d。对进水和出水的各项指标采用水和废水监测分析方法^[1]进行测定。主要分析仪器有:紫外/可见分光光度计(UV2450,日本 Shimadzu 公司),浊度仪(2100N,美国 Hach 公司),pH 计(sensION 1,美国 Hach 公司)。

2 结果与讨论

2.1 膜通量的变化

该工艺于 2005 年 10 月 5 日建成开始连续运行,在运行初期对膜的出水量变化进行了监测,结果如图 2 所示。



横跨膜压力/kPa:1—30;2—20;3—15

图 2 不同抽吸压力下膜的出水量随时间的变化

由图 2 可知 TMP 为 15、20 kPa 时,膜的出水量基本稳定,TMP 为 30 kPa 时,膜的出水量随运行时间延长而下降。膜过滤过程中,膜组件底部曝气产生气泡冲刷及水流环流对膜面产生剪切力,能有效

3.2 酮苯装置

真空密闭系统抽真空能力不足。在加工减五线过程中投入运行的过滤机多,过滤机失效较快,温洗频繁,真空度低,破坏了真空密闭系统的正常运行状态,酮回收塔和每套溶剂回收塔的第 5 塔塔顶压力上升,酮回收塔底排水化学需氧量(COD)有时超标。笔者建议脱蜡段和脱油段各增加 1 台真空泵。

冷冻系统空冷面积不够,冷冻高压偏高。当环境温度达到 25℃ 以上时,加工减五线脱蜡油凝点控制温度低于 -11℃,加工能力只能达到 700 t/d。为解决冷却负荷不足问题,笔者建议增加冷冻系统空冷面积。

在切换原料初期,原料温度偏高,难以控制脱蜡油凝点。在安排储运系统停掉原料底管伴热线后,装置内冷冻负荷才降下来,平稳地控制脱蜡油凝点。笔者建议在加工减五线时原料温度控制在 78~85℃。

白土预精制-高压加氢精制装置中由于分析项目多,个别项目受分析时间影响,造成分析结果滞后而不能及时指导生产,在以后的试验中应注意分析,研究出解决方法。■