

Improvement Measures for Fully Refined Paraffin-smelling Products

Bo Li

Sinopec Jingmen Branch Company, Jingmen, Hubei, 448002, China

Abstract

Through the sinopec Jingmen branch full refining paraffin processing process furfural refining process, benzene dewaxing process, paraffin hydrogenation process smell cause analysis, find out the main source of the paraffin smell is carried in the process of trace furfural, benzene solvent and produced in the processing of volatile low boiling point light hydrocarbon. Optimizing the operating conditions of furfural refining plant, ketonobenzene dewaxing plant, paraffin hydrogenation plant and changing the hydrogen process of paraffin hydrogenation unit to reduce the production of light hydrocarbons. The paraffin smell produced by the company has been significantly improved. The export smell analysis of paraffin hydrogenation unit is stable below the 1.0 level, and the proportion of fully refined paraffin production has been greatly increased, and the efficiency is significant.

Keywords

paraffin; smell; reason; measures

全精炼石蜡产品臭味改进措施

李波

中国石化荆门分公司, 中国·湖北 荆门 448002

摘要

通过对中国石化荆门分公司全精炼石蜡加工工序糠醛精制过程、酮苯脱蜡过程、石蜡加氢过程所产生的臭味进行原因分析排查, 找出了石蜡臭味的主要来源是石蜡生产加工过程中携带的微量糠醛、酮苯溶剂及加工过程中产生的挥发性低沸点轻烃等物质。提出了优化糠醛精制装置、酮苯脱蜡装置、石蜡加氢装置的汽提塔操作条件和改变石蜡加氢装置氢气流程减少轻烃生成等改进措施。公司生产的石蜡臭味得到了明显的改善, 石蜡加氢装置馏出口臭味分析稳定在1.0级以下, 全精炼石蜡生产比例大幅提高, 增效显著。

关键词

石蜡; 臭味; 原因; 措施

1 引言

中国石化荆门分公司石蜡生产采用糠醛精制—溶剂脱蜡—加氢补充精制“老三套”工艺流程, 是华中地区最大的石蜡生产企业。全炼蜡臭味问题是影响全炼蜡生产关键指标, 影响全炼蜡提高。石蜡生产过程复杂, 有嗅物质的来源因素很多。论文对石蜡加工工序上下游装置纵向排查, 分析石蜡臭味物质来源, 发现臭味问题的主要症结石蜡原料本身在生产加工过程中产生的残留低沸点物质, 通过优化糠醛精制产品溶剂含量、酮苯脱蜡产品溶剂含量、石蜡加氢装置真空汽提等措施解决臭味问题, 提高全炼蜡生产比例。

2 石蜡臭味影响因素分析

我国石油蜡产品臭味采用 SH/T0414—2004《石油蜡嗅

味试验法》进行检测, 抚顺石油化工研究院通过固相微萃取色谱分析了荆门石化石蜡气味。试验条件下, 25℃常温下测得的荆门石化石油蜡产品的可挥发性组分仅有甲苯, 升温至 80℃时, 可挥发性组分中含有部分轻质烷烃, 但相对含量低, 甲苯相对含量高达 90%。在臭味检测方法条件下, 极微量的各挥发性物质成分非常复杂, 下面我们从生产加工过程进行臭味影响因素分析。

2.1 糠醛精制过程

糠醛精制过程是润滑油和正序蜡生产主要步骤之一。荆门石蜡生产的全炼蜡溶剂精制过程均采用糠醛精制。糠醛精制过程利用萃取法除去馏分油中的芳烃。在润滑油基础油生产中, 要求基础油中糠醛含量(采用糠醛试验法定性)为“无”。在石蜡生产流程中, 由于生产操作波动原因, 在提余油中就可能微量糠醛存在。进入后续酮苯系统的糠醛除在系统中氧化进一步腐蚀设备外, 不能被蒸发而进入后续工序。而糠醛及其氧化物在石蜡加氢条件下难于加氢和

【作者简介】李波(1975—), 男, 中国湖北南漳人, 本科, 工程师, 从事润滑油基础油和石蜡生产研究。

被汽提掉,严重影响产品嗅味。抚顺石油化工研究院在前些年采集用作石蜡加氢试验原料的粗蜡中,有少数(大约10%~20%)蜡料带有明显的糠醛味。一般情况下,54#~60#蜡料的嗅味为2.0号,但是带有明显糠醛气味的粗蜡嗅味则为3.0号,而且这批蜡全部为正序生产。目前,老三套基础油生产流程中,糠醛精制提取液有多个糠醛蒸发塔和1个汽提塔,在汽提塔中回收糠醛约占10%。糠醛精制提余液没有糠醛蒸发塔,只有1个汽提塔,在汽提塔中糠醛约占15%。根据糠醛精制液汽提塔的作用和经验,我们认为糠醛精制液汽提塔是石蜡嗅味波动的一个不可忽视的因素。

2.2 酮苯脱蜡脱油过程

溶剂脱蜡脱油过程是石蜡生产的关键工序之一,主要决定石蜡的含油性。荆门石化的溶剂脱蜡装置为酮苯脱蜡脱油联合装置。酮苯脱蜡装置采用丁酮和甲苯作为脱蜡溶剂。酮苯脱蜡流程中采用多次蒸发和汽提回收或除去粗蜡中的溶剂。但由于溶剂用量大,正常生产时也仍有微量溶剂进入产品粗蜡中,在后续石蜡加氢条件下难以被加氢除去,因此也会影响产品嗅味。而酮苯溶剂汽提塔则是酮苯装置防止甲苯和丁酮等溶剂进入后续工序的最后屏障。溶剂残留量高、嗅味大的蜡料不仅使后续加氢装置产品气体负荷增大,而且不易除去嗅味。

2.3 石蜡加氢补充精制过程

石蜡加氢是石蜡生产的关键工序,决定石蜡产品的颜色、安定性、芳烃含量、嗅味等一系列性质。石蜡加氢装置主要设备包括“一器三塔”等,其运行操作都对精制石蜡产品嗅味有较大影响。

2.3.1 石蜡加氢装置反应器

目前,石蜡加氢装置检修周期均较长,一般大于3年。石蜡加氢装置催化剂经过长时间运行,可能因硫流失而导致催化剂加氢活性下降,影响芳烃加氢饱和和深度,从而导致精制石蜡产品嗅味增大、颜色和安定性变差。

2.3.2 石蜡加氢装置原料脱气塔

石蜡加氢装置原料脱气塔操作温度与酮苯装置脱油蜡汽提塔操作温度相近,但无汽提蒸汽,因此其脱除溶剂效果十分有限。

2.3.3 石蜡加氢装置汽提塔和干燥塔

石蜡加氢装置汽提塔和干燥塔是脱除精制石蜡产品中残留微量溶剂和轻烃的最后工艺措施。过去,石蜡加氢装置汽提塔汽提蒸汽用量一般在150~200kg/h。在其他条件不改变的情况下,10万吨/年石蜡加氢装置汽提蒸汽用量应提高

到300kg/h左右,才有望满足全炼蜡产品生产要求。

2.3.4 石蜡加氢装置新氢和循环氢

石蜡加氢装置新氢不能使用重整氢,尤其是未经低温冷冻或变压吸附脱烃的重整氢,轻烃含量较高,容易引入嗅味源。尽管在精制石蜡产品汽提塔汽提蒸汽充裕的条件下,石蜡加氢装置也可以采用重整氢作新氢,近期抽样检测结果表明,装置生产的石蜡产品中含有较多的轻烃、苯、甲苯和二甲苯等,其中相当大部分可能来自重整氢,因此建议石蜡加氢装置补充氢尽可能不用重整氢而改用来自自制氢装置的高纯氢。另外,为了减少杂质随新氢和/或循环氢带入反应系统,建议石蜡加氢装置不要氢气一次通过使用,也不要与其他加氢装置共用循环氢,而应设置独立的氢气循环系统。

2.4 物料储运过程

石蜡在不同工序之间的储运过程可能会引入污染物,如物料“串线”、铁锈及油污等。有些污染物的引入可能会严重影响精制石蜡产品嗅味。因此,应加强储运管理,杜绝物料“串线”,并对中间罐等进行定期清理。

3 嗅味改进措施

针对石蜡生产过程的实际情况,采集生产过程各部位系列蜡样,表征其所含轻烃及糠醛、酮苯携带溶剂等组分含量,摸清嗅味变化的主要原因和关键部位,提供降低精制石蜡产品嗅味的改进措施。

3.1 糠醛精制过程

糠醛精制提余液中糠醛溶剂残留是石蜡嗅味波动的一个不可忽视的因素;糠醛装置严格控制汽提塔底温度和真空度,减少溶剂携带,因此糠醛装置汽提塔底温度控制平稳至关重要,糠醛精制提余液汽提塔操作条件见表1。在工艺上做以下改进措施如下:

- ①提高汽提塔真空度到0.082MPa,适当减少汽提塔吹汽,从而降低塔-7负荷,减少污水带醛。
- ②塔-4(Q、Z)液位由20%提到50%,延长二次蒸发时间;降低塔-5进料糠醛含量。
- ③炉-1(Q、Z)出口温度提高到215~220℃操作,以提高轻重塔-5进料温度分别到170℃,180℃以上,减少精制油携带糠醛。
- ④泵-10密封水改造项目投用。减少泵-10排水带醛。
- ⑤提高汽包压力0.05MPa,到0.35MPa,以改善汽提塔中的汽液分布效果。

表1 糠醛精制提余液汽提塔操作条件

| 装置 | 方案 | 温度/℃ | | | | 压力/MPa | | | 流量/kg·h ⁻¹ | |
|------|-----|------|-----|-----|------|--------|------|------|-----------------------|--|
| | | 塔顶 | 进料 | 塔底 | 汽提蒸汽 | 塔顶 | 塔底 | 汽提蒸汽 | 汽提蒸汽 | |
| 荆门II | 减四线 | 190 | 210 | 200 | 330 | -0.07 | 0.06 | 0.4 | 600 | |
| 荆门I | 减二线 | 115 | 215 | 218 | 300 | 0.082 | 0.07 | 0.31 | 350 | |
| | 减三线 | 116 | 215 | 219 | 300 | 0.082 | 0.07 | 0.31 | 380 | |

3.2 酮苯脱蜡过程

酮苯蜡中溶剂残留量控制对确保精制石蜡产品嗅味合格是至关重要的。措施一：制定与此有关的酮苯脱油蜡溶剂含量跟踪分析（为期一个月，每天分析一个样子），酮苯加强调整操作，保证石蜡溶剂含量控制小于150ppm，力争小于100ppm的目标。措施二：酮苯装置加强轻套蜡回收操作。酮苯汽提量（关键），温度，真空度等工艺操作条件，杜绝由于溶剂含量引起的石蜡嗅味问题，降低甲苯含量。根据荆门分公司经验，酮苯蜡中溶剂残留量一般应控制在100mg/kg以内，最好控制在50mg/kg以下。酮苯装置脱油蜡汽提塔操作条件进一步汽提塔优化操作，适当提高汽提蒸汽温度和用量见表2。

表2 酮苯脱油蜡汽提塔操作条件优化

| 装置 | 塔底 / $^{\circ}\text{C}$ | 压力 /MPa | 蒸汽量 / $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ | 残余溶剂 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ |
|---------|-------------------------|---------|--|--|
| 荆门酮苯 I | 170 | -0.003 | 550 | 300 → 50 |
| 荆门酮苯 II | 160 | -0.003 | 550 | 300 → 100 |

3.3 石蜡加氢过程

石蜡加氢装置脱气塔、汽提塔和干燥塔优化操作是解决精制石蜡产品嗅味问题的有效措施，挥发性的低沸点物质糠醛、甲苯是主要的致嗅物质，汽提塔的工艺目标不仅是除去甲苯，最终应以尽可能除净上述物质中低沸点苯和醛等物质。我们在工艺上采取以下改进措施：

3.3.1 石蜡加氢装置

为生产全炼蜡改串氢调节为分氢，解决氢气带油问题。改完后氢气量波动较大，尝试将石蜡压控阀投用手动，白油压控阀投用自动，波动有所好转，但还是有一定的波动，经过一个星期摸索，DCS趋势分析，压控改走主付线，氢气量分配调整等多种手段最终稳定了氢气量的波动。

改动后主要目的是防止白油加氢后循环氢携带的轻油（化验分析初馏点为180 $^{\circ}\text{C}$ ，350 $^{\circ}\text{C}$ 馏分30%左右，分析为柴油、煤油）进入石蜡系统影响石蜡嗅味。改分氢后化验分析，馏出口石蜡嗅味由2.0降到了1.5，甚至有少数1.0，此

次改串氢对改善石蜡嗅味起到了重要的效果。

3.3.2 提高汽提塔汽提量

为进一步将影响石蜡嗅味物质拔出，且防止塔顶带蜡严重，组织班组摸索最佳汽提量，石蜡汽提量由200kg/h逐渐升高至320kg/h，结合嗅味分析与班组记录倒蜡量，最终确定不投真空时最佳汽提量为260~280kg/h，投用真空后最佳汽提量为220~300kg/h。

3.3.3 提进塔-101 进料温度和真空度

为提高汽提塔-101的一是将反应温度提高了20 $^{\circ}\text{C}$ ，但进料温度提高了5 $^{\circ}\text{C}$ ，效果明显；二是充分利用好塔-101的汽提真空投用，将真空提高至30~40kPa，投用后较正常后嗅味下降到0.5。

3.4 石蜡中间储运过程

对石蜡原料罐、半成品罐的干净程度进行一次摸排，由生产调度安排、储运部（罐区）进行清罐，并根据油罐情况合理制定清罐周期（作为一项制度确定下来）。同时加强油罐的改造工作，对一些使用周期较长的或内壁防腐层脱落的制定完善计划。

4 结语

石蜡嗅味的主要来源是生产加工过程中产生挥发性的低沸点轻烃及糠醛、酮苯携带溶剂等组分。通过优化糠醛装置、酮苯装置操作，减少溶剂携带，石蜡加氢装置改串氢为分氢工艺，汽提塔提汽提量真空操作等措施，石蜡嗅味得到了明显的改善。石蜡加氢馏出口嗅味1.0级合格率提高至目前的95%以上，石蜡大罐分析1.0级合格率达到90%，2024年上半年全炼蜡比例达到65%以上，增效显著。

参考文献

- [1] 黎元生,王丽君.石油蜡产品手册[M].北京:中国石化出版社,2009.
- [2] 刘慧珍,陈文艺,刘莹,等.低熔点高硬度特种蜡的研究与开发[J].石油炼制与化工,2016,47(2):79-83.
- [3] 袁平飞,赵彬,庞晨.全精炼石蜡嗅味来源分析及工艺解决方案[J].炼油技术与工程,2013,43(9):12-17.