

SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



石蜡装置操作工

中国石油化工集团公司人事部 编
中国石油天然气集团公司人事服务中心

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

《石蜡装置操作工》为《石油化工职业技能培训教材》系列之一,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中,对该工种初级工、中级工、高级工三个级别的专业理论知识和操作技能的要求。主要包括:石蜡发汗、石蜡白土精制、石蜡成型、石蜡的存储与运输等。

本书是石蜡装置操作人员进行职业技能培训的必备教材,也是专业技术人员必备的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石蜡装置操作工/中国石油化工集团公司人事部,
中国石油天然气集团公司人事服务中心编.
—北京:中国石化出版社,2008
石油化工职业技能培训教材
ISBN 978-7-80229-500-1

I. 石… II. ①中…②中… III. 石蜡-化工设备-操作-
技术培训-教材 IV. TE626.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 017564 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10.75 印张 261 千字

2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

定价:25.00 元

《石油化工职业技能培训教材》

开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：(按姓氏笔画顺序)

于洪涛	王子康	王玉霖	王妙云	王者顺	王 彪
付 建	向守源	孙伟君	何敏君	余小余	冷胜军
吴 耘	张 凯	张继田	李 刚	杨继钢	邹建华
陆伟群	周赢冠	苟连杰	赵日峰	唐成建	钱衡格
蒋 凡					

编审专家组

(按姓氏笔画顺序)

王 强	史瑞生	孙宝慈	李兆斌	李志英	岑奇顺
杨 徐	郑世桂	姜殿虹	唐 杰	黎宗坚	

编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：(按姓氏笔画顺序)

王力健	王凤维	叶方军	任 伟	刘文玉	刘忠华
刘保书	刘瑞善	朱长根	朱家成	江毅平	许 坚
余立辉	吴 云	张云燕	张月娥	张全胜	肖铁岩
陆正伟	罗锡庆	倪春志	贾铁成	高 原	崔 昶
曹宗祥	职丽枫	黄义贤	彭干明	谢 东	谢学民
韩 伟	雷建忠	谭忠阁	潘 慧	穆晓秋	

前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写,各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要内容包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识,《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等内容。

《石蜡装置操作工》为第三层次教材,在编写时采用传统教材模式,不分级

别，篇目安排上依据石蜡生产流程，编写顺序上遵循先基础理论知识后技能操作的编写原则，设备使用(操作)、应急处理等分别独立成章，较全面地覆盖了石蜡发汗、精制、成型及储运各环节。

《石蜡装置操作工》教材由高桥石化负责组织编写，主编徐立安(高桥石化)，参加编写的人员有黄荣芬(茂名石化)、葛新(高桥石化)、武晓霞(大连石化)；本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审潘草原、曹文磊，参加审定的人员有史瑞生、张容汉、刘洪彦、李海英、徐近林，审定工作得到了济南石化、大庆石化、抚顺石化、荆门石化、高桥石化的大力支持；中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

目 录

第1章 石蜡生产概述

1.1 蜡的分类、用途、组成	(1)
1.2 石蜡的性质	(1)
1.2.1 体积膨胀系数和收缩率	(2)
1.2.2 比热容(热容)	(2)
1.2.3 溶解热、熔融热及导热率	(3)
1.2.4 熔点、板结点、滴熔点	(3)
1.2.5 溶解度	(4)
1.3 主要检验方法	(5)
1.3.1 物理检验	(5)
1.3.2 化学检验	(6)
1.4 石蜡生产技术发展	(6)
1.4.1 石油蜡制备技术的进步	(6)
1.4.2 无溶剂脱蜡脱油工艺	(7)
1.4.3 选择性溶剂脱蜡脱油工艺	(8)
1.4.4 石油蜡精制工艺	(8)
1.4.5 石油蜡成型	(8)
1.5 国内目前石蜡生产过程及各主要环节影响的概述	(9)
1.5.1 常减压蒸馏装置	(9)
1.5.2 酮苯脱蜡装置	(10)

第2章 石蜡发汗

2.1 工艺概述	(12)
2.1.1 石蜡结晶机理概述	(12)
2.1.2 发汗工艺原理	(14)
2.1.3 工艺流程图	(16)
2.1.4 工艺流程简介	(16)
2.1.5 原料性质及产品质量要求	(17)
2.2 工艺过程与操作	(18)
2.2.1 开车准备	(18)
2.2.2 开车操作	(19)
2.2.3 正常操作	(19)
2.2.4 停车操作	(25)
2.2.5 使用循环水进行发汗生产	(26)

2.3 设备使用与维护	(28)
2.3.1 主体设备介绍	(28)
2.3.2 设备的使用与维护	(33)
2.4 事故判断与处理	(36)
2.4.1 生产异常的判断与处理	(36)
2.4.2 停水、电、汽、风的应急措施	(37)

第3章 石蜡白土精制

3.1 工艺概述	(39)
3.1.1 石蜡精制装置的发展及现状	(39)
3.1.2 石蜡白土精制的基本过程	(40)
3.1.3 石蜡白土精制的作用机理	(43)
3.1.4 石蜡精制原材料性质	(43)
3.1.5 产品质量	(45)
3.2 工艺过程与操作	(46)
3.2.1 开车准备	(46)
3.2.2 开车操作	(49)
3.2.3 正常操作	(53)
3.2.4 停车操作	(57)
3.3 设备使用与维护	(59)
3.3.1 主体设备介绍	(59)
3.3.2 使用与维护	(62)
3.4 事故判断与处理	(63)
3.4.1 生产异常的判断与处理	(63)
3.4.2 停水、电、汽、风的应急措施	(70)

第4章 石蜡成型

4.1 链盘连续成型工艺原理	(72)
4.1.1 装置工艺过程	(72)
4.1.2 石蜡产品包装	(74)
4.1.3 氨的性质	(75)
4.2 工艺过程与操作	(75)
4.2.1 开车准备	(75)
4.2.2 开车操作	(80)
4.2.3 正常操作	(82)
4.2.4 停车操作	(87)
4.3 设备使用与维护	(89)
4.3.1 主体设备介绍	(89)
4.3.2 设备的使用与维护	(104)

4.4 设备故障和公用工程中断的判断与处理	(106)
4.4.1 设备故障的判断与处理	(106)
4.4.2 停水、电、汽、风的应急措施	(111)
4.5 造粒成型	(112)
4.5.1 概述	(112)
4.5.2 技能操作	(114)
4.5.3 应急处理	(118)

第5章 石蜡的储存与输送

5.1 工艺概述	(120)
5.1.1 石蜡储运过程	(120)
5.1.2 石蜡罐区油罐种类	(120)
5.1.3 储运过程对石蜡生产的影响	(120)
5.2 工艺过程与操作	(121)
5.2.1 开车准备	(121)
5.2.2 开车操作	(123)
5.2.3 正常操作	(124)
5.2.4 停车操作	(137)
5.3 设备使用与维护	(138)
5.3.1 主体设备介绍	(138)
5.3.2 使用与维护	(141)
5.3.3 防冻防凝	(143)
5.4 事故判断与处理	(144)
5.4.1 生产异常的判断与处理	(144)
5.4.2 停水、电、汽、风的应急措施	(147)

第6章 安全、环保及节能

6.1 安全	(149)
6.1.1 正常状态	(149)
6.1.2 异常状态	(150)
6.1.3 紧急状态	(151)
6.2 环境保护	(155)
6.2.1 主要污染源	(155)
6.2.2 三废治理措施	(155)
6.3 节能	(157)
6.3.1 各装置主要用能	(157)
6.3.2 节能要点	(157)
参考文献	(159)

第 1 章 石蜡生产概述

1.1 蜡的分类、用途、组成

蜡类的应用有悠久的历史。蜡可分为天然蜡和合成蜡。天然蜡广泛分布在自然界中，又可根据来源分类为动物蜡、植物蜡、矿物蜡，各有其重要的代表性蜡。

动物蜡中，蜂蜡的性质和用途在史前就已经为人所知，被用作密封、模铸等。其他重要的动物蜡还有如中国蜡(虫蜡)、紫胶蜡、鲸蜡、蚁蜡、羊毛蜡等。

植物蜡一般是存在于植物的叶、茎、花和果实中或其表皮上，小部分在纤维组织中。小烛树蜡、巴西棕榈蜡/卡那巴蜡、甘蔗蜡，以及桂实蜡、棉蜡、西班牙草蜡、冷杉蜡、亚麻蜡、日本蜡、小冠椰子蜡、米糠蜡、米油蜡、肉豆蔻蜡、可可脂等都是重要的植物蜡。

从石油、泥炭、褐煤等取得的蜡称为矿物蜡，如石油蜡、蒙旦蜡、犹他蜡、泥煤蜡、褐煤蜡、矿地蜡和纯矿地蜡等。石油蜡包括液蜡、石蜡、微晶蜡(地蜡)以及石油脂(凡士林)。

除天然蜡外，还有各种各样的合成蜡和蜡状物。例如，将一氧化碳和氢气在一定的压力、温度和催化剂条件下合成，再经分馏，溶剂抽提和漂白，并根据需要改变最终产品的相对分子质量大小，可以得到从类似液体石蜡的单体烃到类似聚乙烯蜡的高熔点蜡等各种产品，称为费歇尔-托普希(Fischer - Tropsch)蜡，简称费托(FT)蜡，是合成烃类蜡中重要的一种。

费托蜡的化学结构是较短侧链的长链脂肪族烃，与石蜡或微晶蜡的结构类似。费托蜡具有比石蜡更好的电性能，更高的熔点和硬度，更窄的馏分，有其他天然蜡或其他合成蜡所不具有的特殊性能。

本书涉及的主要是石油蜡中的石蜡生产。石蜡是一类重要的石油产品，是由饱和烃类组成的高分子固态烃类物质，具有油腻感、晶体结构、可熔、无嗅无味、近于半透明。石蜡主要组成是碳原子数为 17~35 的直链烷烃，也含有少量的异构烃及胶质等不纯物质。石蜡应用十分广泛，可用于制蜡烛、造纸、涂料、黏结剂、橡胶助剂、润滑剂、火柴、电气、印刷油墨、化妆品、农林、水果、蔬菜保鲜、医药、食品、皮革抛光、铸造、纺织用品、除锈、感温元件、复合包装等，同时石蜡亦可用作化工原料，但石蜡一般不作为燃料使用。

生产石蜡具有较高的经济效益，是提高原油利用率、增加产品附加值的简单而有效的加工工艺。世界上一些炼油工业发达的国家都十分重视石蜡生产。我国目前是重要的产蜡国家，产量居世界前列。

1.2 石蜡的性质

石蜡温度低时易凝固，温度高时易氧化，在常温下是固体。当温度上升、高于其熔点温度时，石蜡由固态变成液态，体积膨胀。反之，温度下降，由液态变成固态，体积缩小。当不发生相变时，石蜡的相对密度也随温度升高而降低。

石蜡属于石油产品，但在石蜡生产和使用中常常需要用到一些较为特殊的物理性质。

1.2.1 体积膨胀系数和收缩率

收缩率是指固体烃类由液态变为固态,其体积缩小的分率。蜡由各种烃类组成,有一定的沸点范围,分子大小不一,其单体烃的熔点也不相同,故蜡由液态变为固态,其体积缩小时,也具有一定的温度范围。规定蜡从液态变为固态由高于熔点 5.6℃ 到低于熔点 28℃ 间体积缩小的分率,为其收缩率(或称总收缩率)。

片状结晶的蜡,收缩率较大;微晶蜡的收缩率则较小。一般石蜡由液态变为固态,其体积缩小 11% ~ 15%。

体积膨胀系数是指温度升高 1℃ 物质体积增加的数值。在温度变化范围不大时,体积随温度的变化可近似看成直线关系。

液态石蜡体积膨胀系数为 $0.00067^{\circ}\text{C}^{-1}$, 固态蜡随温度变化体积膨胀情况与液态石蜡有所不同。以熔点为 55℃ 固态蜡为例,其体积随温度变化情况见表 1.1。

表 1.1 熔点为 55℃ 固态蜡, 体积随温度变化情况表

温度/℃	密度/(g/cm ³)	膨胀系数/℃ ⁻¹	温度/℃	密度/(g/cm ³)	膨胀系数/℃ ⁻¹
30	0.90155		10	0.91922	0.00071
28	0.90537	0.00191	5	0.92233	0.00062
25	0.90863	0.00109	0	0.92447	0.00065
20	0.91218	0.00071	-2	0.92685	0.00065
15	0.91565	0.00069	-5	0.92818	0.00044

由表 1.1 中所列数据可知,在 -2 ~ 20℃ 范围内,固体石蜡体积膨胀系数相当近似,其平均值约为 $0.00067^{\circ}\text{C}^{-1}$,与液态石蜡膨胀系数相同。在温度高于 20℃ 时,膨胀系数急剧增大,出现反常现象,这与聚集状态变化有关。

膨胀系数与相对密度,相对分子质量三者之间的关系是直线关系。相对密度、相对分子质量越大,膨胀系数越小。

1.2.2 比热容(热容)

单位物质(质量或摩尔数)升高 1℃ 需要的热量,称为该物质的比热容,单位是 kJ/(kg · °C),有定压比热容 C_p 和定容比热容 C_v 。

碳原子数相同时,烷烃的比热容最大,环烷烃次之,芳香烃最小。烷烃的比热容和温度、相对分子质量有关,在固态时和晶体结构也有关系。

温度为 30 ~ 50℃ 时, $C_{25} \sim C_{60}$ 烷烃比热容的经验值为 $2.1 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$

液态石蜡的比热容可用克莱格公式计算,式 1.1 可进行近似计算:

$$C_p = 1.863 + 0.0038t \quad (1.1)$$

C_p ——定压比热容, kJ/(kg · °C);

t ——温度, °C。

表 1.2 为文献上列出的不同熔点液态蜡的比热容。

表 1.2 某石蜡在不同温度(°C)下的比热容[kJ/(kg · °C)]

温 度/℃	石蜡的熔点/℃					
	45.9	47.1	50.5	51.2	53.1	61.3
50	2.314					
55	2.433	1.791	2.314	2.130		
60	2.578	1.942	2.348	2.323	2.561	

温 度/℃	石蜡的熔点/℃					
	45.9	47.1	50.5	51.2	53.1	61.3 ~
75	2.896	2.277	2.796	2.624	2.963	2.674
80	3.038	2.381	2.967	2.787	3.063	2.846
85	3.114	2.452	3.130	2.883	3.189	2.909
100	3.482	3.084	3.482	3.415	3.649	3.43

1.2.3 溶解热、熔融热及导热率

无论熔融热还是溶解热都是由于克服分子之间的作用力而需要提供的能量。当溶质溶于溶剂而无外界热源促进溶解时,溶液还要降低温度。

1.2.3.1 溶解热

单位物质在溶剂中溶解时,吸入或放出的热量称为溶解热。溶解热与温度、压力及溶剂的性质有关。文献资料所列一般都是常温常压下的数据。

A. H 萨哈诺夫利用式 1.2 计算了切列肯熔点为 57 ~ 58℃ 石蜡在汽油中的溶解热 Q :

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.2)$$

式中 x_1 及 x_2 ——石蜡在绝对温度 T_1 (K) 及 T_2 时,在汽油中的溶解度, mol %;

Q ——石蜡的溶解热, kJ/kg;

R ——气体常数,为 8.314 kJ/kmol · K。

按式 1.2 计算石蜡在汽油中的溶解热为 218 kJ/kg。

1.2.3.2 熔融热

单位固体物质在其熔点转变为液体所需要吸收的热量 (kJ/kg) 称为熔融热。

文献报道石蜡的熔融热约在 159.2 ~ 167.6 kJ/kg。

1.2.3.3 导热率

导热率(导热系数)表示物体导热性能。等温面垂直距离为 1m,其温差为 1℃(即温度梯度为 1℃/m),在单位时间内 1m² 穿过的热量,称为导热率。

蜡中如掺有其他杂质将使其导热系数降低。空气将使蜡的结构不够紧密,也将降低导热系数。升高温度及蜡中混有水时,将使蜡的导热系数升高。

1.2.4 熔点、板结点、滴熔点

1.2.4.1 熔点

由固态开始转变为液态时的温度,称为物质的熔点。蜡被加热时,最初阶段的热量只消耗在提高其温度及膨胀,当蜡的温度达到一定数值时,开始熔融。

对于纯物质来说,其凝点与熔点数值是一致的。蜡是复杂的混合物,测定其凝点与熔点都具有一定的条件性,两者是不一样的概念,数值也不同。

同一族烃随相对分子质量增大熔点升高。在各类烃中,碳数相同时正构烷烃熔点最高,异构烷烃较正构烷烃的熔点低,其熔点高低与其结构有关,侧链愈接近分子中央,侧链上碳原子数愈多或侧链的数目愈多,则异构烷烃的熔点愈低。

具有烷基侧链的环状烃,其侧链结构对熔点的影响与烷烃相同。环状烃不论有无烷基侧链,一般芳烃都比与其相应的环烷烃的熔点高。

与大多数物质一样,压力增大,蜡的熔点升高,但并不显著。

蜡的熔点除实验测定外,还可利用熔点经验公式,根据相对分子质量(M)及碳数(n)之间的关系,按式 1.3 计算。

$$t_{\text{熔}} = 138 - \frac{3.525}{M + 14.03(5 - \varphi)} \times 10^4 \quad (1.3)$$

式中 $t_{\text{熔}}$ ——熔点,℃;

φ ——参数,对奇碳原子数的烃类为 1,偶碳原子数的烃类为 0;

M ——平均相对分子质量。

还有文献提出用式 1.4 计算正构烷烃混合物熔点。

$$t_{\text{熔}} = \frac{415.5M}{M + 94.4} - 273.16 \quad (1.4)$$

式中 M ——混合物的平均相对分子质量。

工业脱油石蜡混合物的熔点可按式 1.4 计算

研究表明,把熔点差小于 10℃ 的蜡混合后,调合物的熔点有加和性。但当熔点差异大时,则没有加和性。

1.2.4.2 板结点

板结点指的是涂蜡的纸张因蜡熔融,局部或全部粘连而形成硬块时的最低温度。

涂蜡纸板结往往发生贮存时,因堆积挤压而形成。板结程度轻时在涂蜡纸表面产生麻点,严重时则粘接成块,涂蜡面遭到破坏。

影响涂蜡纸板结的因素是温度、时间、压力及蜡的熔点。温度、时间及压力三因素在块蜡贮存时,也是应注意的问题。

据文献记载,在熔点为 125 ~ 135 °F (51.7 ~ 57.2℃) 范围内各品级的蜡,熔点每增加 5 °F (2.8℃),相当于允许贮存温度可增加 10 °F (5.6℃)。即熔点低的蜡较熔点高的蜡易发生板结。

1.2.4.3 滴熔点

蜡在规定条件下,自仪器滴下第一滴液体至底部纸上,或流出的蜡柱为 25mm 时,从滴定温度计上所指示的温度,称为该蜡的滴熔点。

测定蜡的滴熔点的意义,在于了解其耐热性及能流动时的温度。

石蜡一般测定熔点,不测滴熔点。而地蜡一般测滴熔点,不测熔点。其原因是地蜡的组分较石蜡复杂,其正构烷烃含量可在 50% 以下,其他为异构烷烃、环烷及芳烃。这些组分虽然在一沸点范围内,但其熔点相差悬殊,一般不存在类似石蜡的、较集中的结晶温度,放热散热的热平衡点难以确定。同此,地蜡以滴熔点作为某地蜡牌号的代表。其意义实际与石蜡以熔点划分牌号相同。

1.2.5 溶解度

溶液开始结晶的条件是,通过冷却或除去一部分溶剂而使溶液过饱和。由于在含蜡油脱蜡及蜡膏的脱油过程中,经常采用结晶的方法,因此石蜡在其所在的润滑油馏分中的溶解度,有很重要的意义。通过溶解度还可以测定润滑油馏分中石蜡的含量,该含量与石蜡在该馏分中饱和温度或润滑油馏分的凝固点有关。

由 280 ~ 460℃ 含蜡馏分分离出的石蜡的溶解度可用式 1.5 确定。

$$X = \frac{4307}{107.8 - t} - 36.7 \quad (1.5)$$

式中 X ——温度 t 时石蜡在其馏分油中的溶解度, % (质量);
 t ——温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 主要检验方法

1.3.1 物理检验

蜡的物理性质常检验臭味、颜色、相对密度、熔点、软化点、硬度、折光指数、拉伸强度、延性、闪点、含油量、电学常数、在溶剂中的溶解度等。关于商品石蜡的性质中, 比较重要的物理检验方法有:

1.3.1.1 熔点和滴熔点

从质量控制和应用的角度来说, 测定蜡的熔点是很重要的。测定熔点和凝固点的方法有三种: ①闭口毛细管法; ②开口毛细管法, ③滴熔点法。前两种方法所使用的检验设备很简单, 它包括一个 100mL 的烧杯(它的容积的 2/3 装满水、甘油、石蜡或硫酸等), 一个装有夹子以便夹住温度计的环形支架、一个搅拌器或一根玻璃棒。一支最小刻度为 0.1°C 的温度计和几支毛细管。在开口毛细管法中, 将两端开口的毛细管吸入熔融的蜡, 熔点是蜡由液态变为固态时的平均转化温度。

商品石蜡熔点检测的方法, 依据国家标准《GB 2539—1981 石蜡熔点(冷却曲线)测定法》, 其方法概要: 在规定的条件下冷却熔融了的石蜡试样, 当冷却曲线上第一次出现停滞期的温度, 即为石蜡的熔点。在石蜡试样冷却过程中, 每 15s 记录一次温度, 当第一次出现五个连续数总差不超过 0.1°C 时, 即为第一次停滞期。五个连续数的平均值即为所测试样的熔点。这是由于液体蜡开始凝固, 放热量与冷却取热量平衡了。

商品石蜡滴熔点检测的方法, 依据国家标准《GB 8026—1987 石油蜡和石油脂滴熔点测定法》, 其方法概要: 在规定的条件下, 将已冷却的温度计垂直浸入试样中, 使试样粘附在温度计上。把附有试样的温度计置于试管中, 通过水浴加热使试样融化直至从温度计球部滴落第一滴为止, 此时温度计的温度读数即为试样的滴熔点。

1.3.1.2 馏程

石蜡原料油品试样在标准的恩式蒸馏测定装置中, 按规定的条件进行蒸发和冷凝, 在蒸馏时, 第一滴试样流出时的温度称为初馏点, 蒸馏到最后的温度称终馏点, 从初馏点到终馏点这一温度范围称为馏程。

1.3.1.3 含油量

石蜡的含油量指在一定条件下, 石蜡中能用丙酮苯溶剂或丁酮抽出的润滑油馏分的量, 以质量分数表示。

1.3.1.4 针入度

针入度是在规定的条件下, 标准针垂直刺入蜡试样的深度, 以 10^{-1}mm 为单位。针入度测定的条件是温度、时间、荷重、针、光、截面积。石蜡针入度测定温度是 25°C 、 35°C 。石油蜡的硬度各异, 针入度是测量石油蜡硬度的方法, 硬度对其他物理性质有明显影响。

商品石蜡针入度检测的方法, 依据国家标准《GB/T 4985—1998 石油蜡针入度测定法》。其方法概要: 熔融试样, 加热到其冻凝点以上约 17°C , 倒入成型器中, 在控制条件下, 置于空气中冷却, 然后用水浴将试样温度控制在试验温度, 用针入度计测量其针入度, 将针入度计的标准针在 100g 负荷下刺入试样 5s。

1.3.1.5 黏度

商品石蜡针入度检测的方法,依据 GB 265—1988 石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法。其方法概要:本方法是在某一恒定的温度下,测定一定体积的液体在重力下流过一个标定好的玻璃毛细管黏度计的时间,黏度计的毛细管常数与流动时间的乘积,即为该温度下测定液体的运动黏度。在温度(t)时运动黏度用符号(ν_t)表示,单位为 mm^2/s 。

该温度下运动黏度和同温度下液体的密度之积为该温度下液体的动力黏度。在 t 时的动力黏度用符号 η_t 表示,单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

1.3.1.6 赛波特颜色

当透过试样液柱与标准色板观测对比时,测得与 3 种标准色板之一最接近时的液柱高度数值,对应查出赛波特颜色号。赛波特颜色号规定为 -16 (最深) $\sim +30$ (最浅)。

商品石蜡赛波特颜色检测的方法,依据 GB/T 3555—1992 赛波特颜色测定法。其方法概要:按照规定的方法调整试样的液柱高度,直至试样明显地浅于标准色板的颜色。无论试样颜色较深、可疑或匹配,均报告试样的上一个液柱高度所对应的赛波特颜色号。

1.3.2 化学检验

化学检验对蜡的区别、鉴定和分类特别有用。重要的化学检验项目包括酸值、碘值、皂化值、灰分含量、不皂化物、乙酰值、羟基值、烃类等的测定,其他检验包括测定醇类、内酯等。

1.3.2.1 酸值

准确称量约 1g 的蜡置于 250mL 的烧杯中,同时加入 10mL 二甲苯或苯并在水浴上加热以保证蜡的溶解。再加入 90mL 刚中和好的 99% 异丙醇,并煮沸几分钟,直至不溶物浮出或粘附在烧杯壁时为止。向溶液中加入 1mL 酚酞指示剂,用 0.5mol/L 异丙醇的氢氧化钾溶液在快速搅拌下迅速滴定。从烧杯的内侧面观察终点,粉红色至少保持 10s,这时的变化是明显的。然后按式 1.6 计算酸值:

$$\text{酸值} = \text{毫升 KOH} \times 28.05 / \text{样品质量} \quad (1.6)$$

1.3.2.2 皂化值

将 1g 蜡放入 250mL 或 300mL 的锥形烧瓶中,加入 10mL 的纯二甲苯、甲苯或甲乙酮,并加热至蜡完全溶解。向溶液中准确地加入 25mL 0.5mol/L 异丙醇的 KOH 溶液,再加入 50mL 刚中和的异丙醇并回流加热 1.5 ~ 2h。停止加热,通过冷凝器的开口处加入 50mL 新中和的 99% 的异丙醇,再回流加热数分钟。然后加入 1mL 的酚酞。趁热用 0.5mol/L 盐酸滴定过剩的 KOH。并用 10mL 上面所用的溶剂、25mL 0.5mol/L 氢氧化钾溶液和 100mL 异丙醇做一次空白测定。然后按式 1.7 计算皂化值:

$$\text{皂化值} = D \times 28.05 / \text{样品重量} \quad (1.7)$$

式中: D 为样品及空白测定所消耗的 0.5mol/L 盐酸的毫升差数。

1.3.2.3 酯值

酯值是计算所测到的蜡样的皂化值与酸值之差数,见式 1.8。

$$\text{酯值} = \text{皂化值} - \text{酸值} \quad (1.8)$$

1.4 石蜡生产技术发展

1.4.1 石油蜡制备技术的进步

石油蜡的主要生产过程包括含蜡油的脱蜡脱油、精制、成型和包装等工艺过程。自从

1867 年石油蜡开始商业化生产以来,石油蜡的生产工艺取得了显著的技术进步。石油蜡的脱蜡生产已经从最初的低温沉积脱蜡发展到溶剂脱蜡脱油联合工艺,精制工艺从化学酸碱精制和吸附精制逐步过渡到现代化的加氢工艺,成型包装也从间歇式生产发展到自动化成型包装工艺,且在现代化炼油企业得到普遍采用。我国也开发了适合国情的各种先进的石油蜡生产工艺,如全面滤液溶剂循环脱蜡脱油联合工艺、加氢精制工艺和自动化成型包装成套设备。

石油蜡制备工艺和设备的主要技术进步历程:

1833 年从石油中分离出蜡;

1867 年石油蜡开始商业化生产;

1927 年第一套酮苯脱蜡装置问世;

1938 年爱迪林奴公司开发成功二氯乙烷/二氯甲烷脱蜡工艺;

1954 年原西德建立一套处理量 55t/d 的喷雾蜡脱油装置;

1954 年美国加利福尼亚联合石油公司的奥立姆炼油厂将酮苯脱蜡装置改建为甲基异丁基酮 (MIBK) 溶剂脱油装置;

1957 年世界上第一套石蜡加氢装置于加拿大萨尼亚炼油厂投产;

1966 年我国首套异丙醇尿素脱蜡装置在兰州炼油厂投产;

1971 年我国大庆石油化工总厂建成石油蜡喷淋造粒装置;

1972 年法国道达尔公司诺曼底炼油厂蜡加氢装置投产;

1973 年我国喷雾蜡脱油装置建成投产;

1973 年日本在横滨炼油厂建成 $86 \times 10^7 \text{kg/a}$ 蜡加氢装置;

1975 年抚顺石油二厂大型立式发汗试验获得成功;

1978 年日本为伊拉克建造一套蜡加氢装置;

1979 年我国第一套蜡加氢装置在大庆石油化工总厂投产;

1989 年实验室蜡成球工艺研究成功;

1991 年美国 ART 公司无冷冻脱蜡脱油新技术进行中试;

1992 年我国 25kg 石油蜡连续包装成型设备投用;

1992 年 RJW/1 石油蜡加氢催化剂投用, RJW/2 微晶蜡加氢精制催化剂和 FV 石油蜡加氢精制催化剂通过部级鉴定;

1994 年上海炼油厂酮苯脱蜡装置投产;

1996 年该装置生产出 66 号全精炼蜡。

1.4.2 无溶剂脱蜡脱油工艺

1.4.2.1 压榨脱蜡

压榨脱蜡工艺以结晶呈大片状的,原油常减压蒸馏常三线或减二线含蜡馏分油为原料。主要操作步骤为将原料冷却到一定的温度后,送到压榨机中,使蜡膏与滤液分离。结晶细小的原料油不宜作为压榨脱蜡原料。压榨脱蜡分两段压榨工艺和三段压榨工艺。

1.4.2.2 石墨吸附脱蜡

该工艺是英国石油公司研究中心开发成功的一种脱蜡方法。石墨是具有层状结构的晶体,同一层上的碳原子组成了一系列碳六角形。石墨基面对正构烷烃有较高的亲和力,石墨的极性棱面区对稠环芳烃具有很强的吸附力。利用石墨的选择吸附特性,可制取优质润滑油料。

1.4.2.3 发汗脱油

发汗脱油的原料蜡膏干点不高于 470℃，含油量不高于 30%，结晶结构呈明显的纤维型晶体(六角形晶型)。该原料来源主要有：①压滤法蜡膏；②轻质馏分油选择性溶剂脱蜡膏；③尿素脱蜡蜡膏。

发汗脱油的基本原理为：缓慢冷却液态蜡膏凝固到其熔点以下 10 ~ 20℃，蜡膏中的蜡呈粗纤维状结晶析出。再以均匀缓慢的速度加热蜡膏时，蜡膏中的油分和低熔点蜡渐渐地从蜡膏中分离出来，最后得到含油较少、熔点较高的发汗成品蜡。发汗脱油适合于制备熔点 48 ~ 58℃ 的石油蜡。发汗脱油的主要设备是发汗器。最初的发汗器采用发汗皿，现在采用发汗罐和发汗箱。发汗脱油的主要技术改进方向有：

- ① 发汗器采用翅片传热管及板式发汗提高传热效率；
- ② 采用减压连续发汗工艺；
- ③ 采用先进的自动控制系统，优化操作。

1.4.3 选择性溶剂脱蜡脱油工艺

溶剂脱蜡脱油是在含蜡油中加入选择性溶剂，使含蜡油黏度降低，然后降低温度，使石油蜡结晶析出。用过滤机将蜡与油分开，最后蒸出各物料中的溶剂，即得到蜡膏和倾点较低的脱蜡油；蜡膏脱油即得到低含油粗石油蜡。溶剂脱蜡脱油工艺主要使用甲乙酮/甲苯溶剂或丁酮/甲苯溶剂，一般选用一段脱蜡两段脱油工艺。该工艺对原料适应性强，可以生产粗晶蜡和微晶蜡。溶剂脱蜡脱油工艺已经取得了许多技术进展，同时也开发了许多高效节能的技术。

1.4.4 石油蜡精制工艺

石油蜡精制的目的是除去遗留的溶剂、有色不稳定组分、氧氮硫化合物、不饱和烃、芳烃、胶质、沥青质和机械杂质等，以改善石蜡的色度，提高稳定性。石油蜡的主要精制方法有酸碱精制、吸附精制和加氢精制。

1.4.4.1 酸碱精制

石油蜡的酸碱精制是最早的精制方法。该法使浓硫酸或发烟硫酸于一定温度下与石油蜡充分混合，杂质与硫酸化合进入酸渣，分离得到的酸性石油蜡用碱液中和，再用水洗涤即可得到精制石油蜡。该法已被淘汰。

1.4.4.2 吸附精制

吸附剂于一定温度下与石油蜡充分接触，使石油蜡中的杂质吸附于吸附剂内外表面，分离后即得到精制石油蜡。吸附剂有粉末状和粒状两种，粉末状吸附剂一般采用罐式搅拌精制法或管式连续精制法，粒状吸附剂一般采用渗滤吸附精制法。渗滤吸附精制分为固定床吸附精制和移动床吸附精制。一种新的复合吸附剂精制石油蜡的方法是根据一定比例，把催化裂化装置的废催化剂与活性白土进行复配，对石油蜡进行精制。此方法可减少滤饼中的含蜡量，提高过滤速度，具有明显的经济效益。现在国内主要采用白土精制工艺。

1.4.4.3 加氢精制

石油蜡与循环氢混合，在一定温度和压力下通过装有催化剂的反应器，进行化学反应后进入分离器分离出石油蜡，再经汽提等工艺即可得到精制石油蜡。加氢精制工艺产品质量高、收率高、生产自动化，适于生产高品质石油蜡。

1.4.5 石油蜡成型

石油蜡的成型方法主要有间歇式板框成型，链盘式连续成型，滴流颗粒状成型，以及挤

压切割造粒、喷雾造粒和刮片成型等。我国自 1972 年以后开始采用国产链盘式连续成型机代替间歇式板框成型机。20 世纪 80 年代我国引进了一批美国格里柯 (GREERCO) 公司的链盘式石蜡连续成型机(与日本自动包装机配套)。该设备比较先进。

1.4.5.1 间歇式板框成型

此法由于劳动强度大和生产效率低,在大型石化企业中已不再使用,仅存在于中小企业小批量生产中。

1.4.5.2 链盘式连续成型

链盘式连续成型机结构合理,检测系统完备,传动平稳,使用自动包装机,氮压缩机为螺杆式压缩机,冷凝器多采用蒸发式冷凝器。

1.4.5.3 石油蜡成球工艺

将熔融的石油蜡从底部筛板通入装有憎石油蜡的液体立式塔中,适当控制石油蜡流速及立式塔上部、中部和下部温度,即可得到球状石油蜡。该工艺特别适合于小批量特种蜡的成型。

1.4.5.4 鼓式成型机

把内部用水冷却的转鼓部分浸入石油蜡浴中。当转鼓转动时,熔融的石油蜡与已被水冷却的转鼓表面接触,形成石油蜡薄片,用刮刀刮下,可得到薄片状石油蜡。此成型方法设备简单、生产效率高;缺点是储存时蜡薄片易粘接在一起。

1.4.5.5 喷雾成型

将熔融的石油蜡在冷的空气流中喷成雾状,可以得到颗粒细小的石油蜡。

1.5 国内目前石蜡生产过程及各主要环节影响的概述

目前国内从石油中提炼生产石蜡的一般流程为:常减压蒸馏、溶剂精制、溶剂脱蜡、溶剂脱油或发汗脱油、加氢精制或白土精制、成型出厂。原油首先经过常减压蒸馏被切割成沸点范围不同的各侧线馏分,同一馏分中正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、芳香烃等各族分别有一定的碳分子数组成。有些炼油厂中蒸馏的侧线馏分先经过溶剂精制(正序),另有些炼油厂则直接去溶剂脱蜡装置。溶剂脱蜡装置利用混合溶剂对正构烷烃、异构烷烃溶解度不同选择性分离出油和蜡膏,常用的溶剂有甲乙酮、甲苯、丁酮等。蜡膏再经过溶剂脱油或发汗脱油得到硬蜡,溶剂脱油的原理与溶剂脱蜡类似,发汗脱油则是根据蜡膏中油和蜡的凝固点、熔点不同分离出蜡膏中的油分。硬蜡通过加氢精制或白土精制去除含氧、氮、硫杂质,胶质和沥青质等,改善颜色和稳定性,得到石蜡成品。液态成品可直接出厂,也可经过冷却后形成一定规格的蜡块、蜡粒等,并进行包装出厂。

如上所述,石蜡加工和石油炼制的其他工艺一样都是通过:提取理想组分;进一步精制来得到产品。石蜡生产又有其特殊性即石蜡常常需要结晶为固体出厂,因此它还有另一步骤;即成型。石蜡生产加工过程工序较多、路线较长,且每道生产工序(如蒸馏切割馏分的干点,脱蜡效果好坏、溶剂是否回收净,发汗操作,精制的工艺条件,甚至成型的工况条件等)都对产品质量有影响。以下为上游常减压蒸馏装置和酮苯脱蜡装置对石蜡生产可能产生的影响。

1.5.1 常减压蒸馏装置

蒸馏馏分切割对石蜡的生产及产品质量有以下几个方面的影响: