



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0706

基于DFSS方法优化52[#]费托蜡的制备工艺

蒋晨光, 张胜振, 张翠清, 郭屹, 孙永伟

(北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

摘要: 以煤间接液化的加氢精制减三线油为原料, 采用溶剂萃取-结晶的方法制备52[#]费托蜡, 并通过六西格玛设计对制备工艺进行开发。利用响应曲面设计中的中心复合设计建立响应值含油量、收率、熔点与剂油比、溶剂比、结晶时间、降温速率、结晶温度之间的数学模型, 深入分析了各考察因素及其间的交互作用对响应值的影响。通过优化实验结果, 验证模型, 得到最佳的制备工艺参数组合以及较优的操作窗口, 指导100kg/h中试试验顺利进行。研究表明: 当剂油比为5、溶剂比为2、结晶时间6min、结晶温度5℃、降温速率为5.3℃/min时, 实验室小试和中试试验产品蜡的熔点在52~54℃, 含油量为0.2%~0.8% (质量分数), 收率均大于25% (质量分数), 产品符合国标GB/T446—2010《全精炼石蜡》的要求; 实验值和模型预测值较为接近, 模型的拟合效果好, 预测精度高, 质量可靠。

关键词: 52[#]费托蜡; 萃取结晶; 六西格玛; 响应曲面设计

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2024) 04-1742-12

Optimization of the preparation process of 52[#] Fischer-Tropsch wax based on DFSS method

JIANG Chenguang, ZHANG Shengzhen, ZHANG Cuiqing, GUO Yi, SUN Yongwei

(National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: 52[#] Fischer-Tropsch wax was prepared by solvent extraction from hydrorefining reduced third-line oil, which was investigated based on the six sigma design. The mathematical models of the oil content, yield, melting point and solvent-oil ratio, solvent ratio, crystallization time, cooling rate, and crystallization temperature were proposed by using the central composite design assigned to response surface design, analyzing the influence of each factor and their interaction on the response value. The optimal combination of preparation process parameters and better operation window were obtained by multi-objective optimizing, which guided the 100kg/h pilot test to proceed smoothly. The results showed that when the solvent-oil ratio was 5, solvent ratio was 2, crystallization time was 6min, crystallization temperature was 5℃, and the cooling rate was 5.3℃/min, the melting point of the wax was 52—54℃, the oil content was 0.2%—0.8%, and the yield was more than 25%, which met the requirement of the refined wax. The experimental value was closed to the predicted value of the model, which indicated that the models had good fitting effect, high prediction accuracy and reliable quality.

Keywords: 52[#] Fischer-Tropsch wax; extractive crystallization; six sigma; response surface design

收稿日期: 2023-04-28; 修改稿日期: 2023-07-10。

基金项目: 国家能源集团科技创新项目 (GJNY-19-97 和 GJNY-20-120)。

第一作者: 蒋晨光 (1991—), 女, 博士, 从事煤炭综合利用技术研究。E-mail: 20046490@ceic.com。

通信作者: 张胜振, 博士, 从事煤炭综合利用技术研究。E-mail: zhangshengzhen@ceic.com。

引用本文: 蒋晨光, 张胜振, 张翠清, 等. 基于DFSS方法优化52[#]费托蜡的制备工艺[J]. 化工进展, 2024, 43(4): 1742-1753.

Citation: JIANG Chenguang, ZHANG Shengzhen, ZHANG Cuiqing, et al. Optimization of the preparation process of 52[#] Fischer-Tropsch wax based on DFSS method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(4): 1742-1753.

国家能源集团宁夏煤业集团400万吨/年的煤间接液化技术已达到国际先进水平，但是还存在着产品技术路线窄、产品同质化的现象，而且产品分布以燃料油为主，下游产业链短，产品附加值低^[1-3]。费托合成产品中的重质馏分作为一种重要的中间产品，是一类重要的含蜡资源，有利于生产高品质的蜡产品，对拓宽煤间接液化技术的产品路线、调整产品结构具有重要的意义和经济价值。

蜡作为一种亚甲基的聚合物，其市场需求量大，可广泛应用于皮革、造纸、相变材料等领域^[4]。目前使用的蜡主要来自于石油蜡产品，从石油原料中经传统“老三套”工艺分离而得^[5]。因此，受原油性质和含蜡原油产量降低等因素的影响，石蜡产品的性质与产量稳定性受到很大挑战。费托合成蜡产品具有很多石油蜡产品无法比拟的优点，比如蜡含量高、硫氮及芳烃含量低等特点，且费托蜡产品的理化性质不受限于最初原料煤的性质，具备生产高品质蜡的潜力。

目前石油蜡的生产过程包括蒸馏分离、脱蜡和脱油等工艺过程。脱蜡方法主要有混合溶剂（酮苯）脱蜡、冷榨脱蜡、尿素脱蜡、分子筛脱蜡、生物脱蜡、加氢异构脱蜡等^[6-7]；脱油过程采用发汗法、喷雾法、溶剂萃取法等，但目前国内外通常采用的是溶剂萃取法生产石油蜡^[8-10]。吴文广^[11]比较了酮苯二段低温脱蜡-二段脱油工艺与一段低温脱蜡-二段脱油工艺的产品质量，前者所制备产品的收率较高且含油量偏低，并筛选出了最佳的制备工艺参数；南远方^[12]详细研究了酮苯装置脱蜡工艺的影响因素，生产高品质的润滑油基础油。脱蜡脱油领域大多数文献采用的是单因素实验研究的方法，导致实验工作量大，且很难给出产品制备参数的可操作区间。本文以宁煤400万吨/年的煤间接液化项目副产的重质馏分油即加氢精制减三线油为原料，采用溶剂萃取-结晶的方法，通过一段低温脱蜡二段等温脱油生产52#全精炼蜡。由于52#蜡制备过程中所受影响因素较多，且每个因素需要考虑的水平也较多，本文基于六西格玛（DFSS）的方法进行52#蜡生产工艺开发，通过响应曲面设计，建立模型，优化实验结果，得到最佳的制备工艺参数以及较优的操作窗口，指导100kg/h中试试验。

1 实验部分

1.1 实验方法

以国家能源集团宁煤400万吨/年的煤间接

液化示范装置的加氢精制减三线油为原料，以北京低碳清洁能源研究院开发的无苯复合溶剂NICE1和助剂NICE2以一定比例的混合液作为萃取剂，将两者在加热搅拌条件下充分混合均匀，然后降温至设置的温度，进行结晶；结晶完成后，经过滤分离得到所需产品的湿滤饼和脱蜡油；对所得到的湿滤饼进行二段等温脱油过程，采用的是统一既定实验程序，每组样品在进行脱油时所使用的工艺参数“溶剂比”和“脱油温度”与其相应的一段低温脱蜡过程保持一致，而工艺参数“剂油比”和“脱油时间”分别为定值“2”和“30min”。其中，需要说明的是复合溶剂NICE1选自C₃~C₁₁的酯类溶剂中的一种，助剂NICE2选自C₅~C₁₀饱和烃中的一种。

1.2 产品性质评价

采用石蜡熔点自动测定仪测定产品蜡的熔点，参考标准GB/T 2539—2008，其中52#蜡的熔点范围为52~54℃；采用含油量测定仪测定产品的含油量，参考标准GB/T 3554—2008，要求全精炼蜡产品的含油量小于0.8%；产品蜡收率的计算公式为式(1)。

$$\text{蜡收率} = \frac{\text{脱蜡蜡}}{\text{原料蜡}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3 实验设计

六西格玛设计（design for six sigma, DFSS）是一种系统的、基于事实和数据的方法，在项目研发中的应用分为六个阶段：定义、测量、分析、设计、优化、验证。其中实验设计在整个项目开展过程中至关重要。在定义阶段，通过与客户交流和市场调研，识别出客户的需求（voice of customer, VOC），并转化为可测量的关键质量特性（critical-to-quality, CTQ），由此识别出本项目需要满足的CTQ，包括熔点、含油量、收率；在测量阶段，对测量工具进行衡量，测量系统分析结果显示该项目所采用的测量分析方法可靠，关于收率、熔点、含油量的测量系统可以接受；在分析阶段，通过CTQ下展分析筛选出关键因子，影响产品收率、熔点、含油量的关键因素有剂油比、溶剂比、结晶时间、结晶温度和降温速率。

本文选择剂油比、溶剂比、结晶时间、降温速率、结晶温度作为因子，熔点、含油量、收率作为响应值，通过响应曲面设计，并利用JMP软件（无条件跳转指令，unconditional jump instruction）对实验结果进行回归分析，建立所需考察因子和响应值之间的传递函数。如表1所示，每个因素设置5

个水平, 包括高低轴向点 (编码值+1和-1), 高低立方点 (编码值+和-), 中心点 (编码值0), 重复3次中心点实验, 是为检查实验的可重现性, 控制模型拟合的合理性以及评估实验的纯误差, 按随机顺序进行所有的实验, 实验序号随机组成以减少系统误差, 使用JMP软件进行实验组合并进行分析。

利用中心复合原理, 根据表1进行5因子5水平3个中心点的实验组合设计, 考察各因素对萃取结晶过程的影响, 进而考察对产品蜡性质的影响,

表1 实验因子及水平设置

因子	代号	编码和水平				
		-1	-	0	+	+1
剂油比	X_1	4.45	3.5	6.75	10	9.04
溶剂比	X_2	2.88	2	5	8	7.12
结晶时间/min	X_3	2.19	0	7.5	15	12.80
降温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	X_4	5.48	5.3	5.9	6.5	6.32
结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$	X_5	1.47	0	5	10	8.53

分析各因素间的交互作用。

2 结果与讨论

2.1 回归模型建立

在5个考察因素中, 剂油比和溶剂比都不是独立的参数变量, 其中剂油比指的是萃取过程所用溶剂和减三线油的体积比值; 溶剂比指的是萃取过程所用两种溶剂的比值, 即NICE1溶剂和NICE2溶剂的体积比值; 结晶温度指的是在结晶过程中体系降温至最终的温度; 结晶时间指的是反应体系降温至最终温度后, 在此温度停留的时间; 降温速率是指从体系熔化完成所对应温度到结晶温度点的降温快慢, 即降温速率=(熔化温度-结晶温度)/降温时间。通过响应曲面优化实验, DOE (design of experiments) 设计矩阵及相应的实验结果如表2所示。

由实验结果可知, 所得产品的熔点范围为

表2 DOE 设计矩阵及实验结果

序号	X_1	X_2	X_3/min	$X_4/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$X_5/^{\circ}\text{C}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	含油量 (质量分数) /%	收率 (质量分数) /%
1	6.75	5	12.80	5.9	5	51.75	0.606	18.48
2	9.04	5	7.5	5.9	5	53.08	0.6	18.12
3	10	8	15	5.3	10	52.47	2.2	21.04
4	3.5	2	0	6.5	10	58.85	0	2.24
5	10	8	0	5.3	0	49.14	1.388	38.96
6	3.5	8	15	6.5	10	50.92	3.565	23.66
7	3.5	8	0	6.5	0	50.51	1.912	27.28
8	3.5	8	0	5.3	10	50.56	2.165	28
9	6.75	7.12	7.5	5.9	5	50.49	1.123	26.06
10	6.75	5	7.5	5.48	5	51.39	0.993	26.4
11	3.5	2	15	5.3	10	54.82	0.847	11.5
12	3.5	2	15	6.5	0	52.11	0.898	22.94
13	6.75	5	7.5	5.9	5	52.03	0.548	24.86
14	4.45	5	7.5	5.9	5	51.29	0.77	27.82
15	6.75	5	7.5	5.9	1.47	50.65	0.615	30.64
16	6.75	5	7.5	6.32	5	52.63	0.877	25.56
17	10	2	0	5.3	10	60.01	0.678	3.6
18	6.75	5	2.19	5.9	5	53.35	0.545	19.56
19	6.75	5	7.5	5.9	5	51.71	0.546	22.78
20	10	2	15	5.3	0	52.87	0.384	19.68
21	6.75	5	7.5	5.9	5	52.17	0.656	24.22
22	10	8	15	6.5	0	50.21	0.1	33.74
23	10	8	0	6.5	10	57.04	1.558	7.18
24	6.75	5	7.5	5.9	8.53	53.53	0.89	20.76
25	10	2	0	6.5	0	57.27	0.91	6.06
26	3.5	2	0	5.3	0	51.85	0.576	24.6
27	10	2	15	6.5	10	60.94	0.067	2.5
28	6.75	2.88	7.5	5.9	5	53.46	0.255	15.1
29	3.5	8	15	5.3	0	46.83	1.424	46.44

46.83~60.94℃，收率的范围为2.5%~38.96%（质量分数），含油量范围为0~3.565%（质量分数），三者实验结果取值范围均较宽；其中第13组、19组、21组皆对应于中心点实验，实验结果较为接近，由此可以说明整个实验设计取点较为均匀，且实验重复性较好。根据实验结果可知，所使用的原料加氢精制减三线油中所含的52#蜡质量分数为30%左右。利用JMP软件，采用“逐步回归法”“ P 值阈值”、“后退”等规则对实验结果进行拟合，建立模型，自动剔除 P 值小于0.05的参数项。

响应值收率、熔点、含油量分别记为 $Y_{\text{收率}}$ 、 $Y_{\text{熔点}}$ 、 $Y_{\text{含油量}}$ ，考察因素剂油比、溶剂比、结晶时间、降温速率、结晶温度分别记为 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 ，则关于响应值和关键因素之间的拟合方程可以简化为式(2)~式(4)。

$$Y_{\text{含油量}} = -0.043 - 0.078X_1 + 0.209X_2 + 0.0035X_3 - 0.062X_4 + 0.043X_5 - 0.023(X_1 - 6.662)(X_2 - 5) - 0.010(X_1 - 6.662)(X_3 - 7.5) - 0.003(X_3 - 7.5)^2 - 0.108(X_1 - 6.661)(X_4 - 0.9) + 0.0197(X_2 - 5)(X_4 - 0.9) + 1.470(X_4 - 0.9)^2 + 0.024(X_2 - 5)(X_5 - 5) + 0.007(X_3 - 7.5)(X_5 - 5) - 0.015(X_4 - 0.9)(X_5 - 5) + 0.006(X_5 - 5)^2 \quad (2)$$

$$Y_{\text{收率}} = 27.965 - 1.061X_1 + 2.763X_2 + 0.336X_3 - 6.746X_4 - 1.494X_5 - 0.156(X_3 - 7.5)^2 + 0.508(X_3 - 7.5)(X_4 - 0.9) + 14.273(X_4 - 0.9)^2 \quad (3)$$

$$Y_{\text{熔点}} = 50.209 + 0.448X_1 - 0.844X_2 - 0.119X_3 + 1.971X_4 + 0.431X_5 - 0.022(X_1 - 6.661)(X_2 - 5) + 0.026(X_3 - 7.5)^2 + 0.085(X_1 - 6.661)(X_4 - 0.9) - 0.068(X_3 - 7.5)(X_4 - 0.9) + 0.027(X_1 - 6.662)(X_5 - 5) - 0.026(X_2 - 5)(X_5 - 5) \quad (4)$$

2.2 模型方差分析

利用JMP软件对实验结果进行拟合，通过“含油量”“收率”“熔点”回归模型的方差分析，检验模型的充分性和显著性；通过相关系数 R^2 、校正相关系数 R_{Adj}^2 、 P 值、残差正态性检验、 F 值等各项指标对各参数项进行方差分析。其中， P 值大小可以描述一件事情发生的概率，统计学中认为 P 值小于0.05，即认为该参数项具有显著性；模型的拟合优度检验值 $R^2 = 1 - \text{残差}/\text{总方差}$ ，能够反映回归方程中的残差占总方差的分值， R^2 越高，说明模型的显著性可以被设计所接受，模型不具备“欠拟合”的问题； R^2 与 R_{Adj}^2 越接近，可以认为模型包含了正确的项，模型拟合度高且具备合理性^[13-14]；残差代表的是预测值和实测值的差值，通过残差分析可以考察模型的适应性以及假定的合理性，残差分布的拟合优度检验值 $W > 0.05$ ，说明残差服从正态分布，拟合效果不依赖于某些特定的值，模型真实可靠^[15]；模型检验统计量 F 值表示回归模型的方差与残差的比值，其值越大，代表残差越小，对应参数

项对模型影响越显著^[16]。

(1) 熔点回归模型的方差分析 表3为熔点回归模型的方差分析结果。由表3可知，关于产品熔点回归模型的 P 值 < 0.0001 ，明显小于0.05，说明模型显著，所建回归模型适用于产品蜡熔点的分析；模型失拟项的 P 值为0.6992 > 0.05 ，说明由于纯误差造成的失拟项不显著，模型的预测精度高；由各参数项的 P 值和相应的统计量 F 值判断考察各个因素对产品蜡熔点影响的显著性，考察的5个因素剂油比、溶剂比、结晶时间、降温速率、结晶温度对熔点的影响均显著，且溶剂比 $>$ 结晶温度 $>$ 剂油比 $>$ 降温速率 $>$ 结晶时间；二阶交互作用对产品熔点的影响程度，结晶时间的平方效应 $>$ 剂油比和结晶温度的交互作用 $>$ 溶剂比和结晶温度的交互作用 $>$ 结晶时间和降温速率的交互作用；拟合模型的相关系数 R^2 和校正决定系数 R_{Adj}^2 比较接近，且均接近于1，两者差值0.001697，说明模型质量高，拟合度高；残差的拟合优度检验值 $W = 0.1803$ ，大于0.05，说明残差服从正态分布，关于“熔点”的回归模型真实可靠。

(2) 含油量模型的方差分析 表4为含油量模型的方差分析结果。由表4可知，关于产品含油量模型的 P 值 < 0.0001 ，明显小于0.05，说明模型显著，所建回归模型适用于产品蜡含油量分析；模型失拟项 P 值为0.5758 > 0.05 ，说明回归模型的拟合程度高，失拟项相对于绝对误差不显著；由模型一

表3 熔点回归模型的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	285.795	11	25.981	587.799	< 0.0001
X_1	36.079	1	36.079	816.245	0.00000
X_2	109.475	1	109.475	2476.746	0.00000
X_3	13.575	1	13.575	307.121	0.00000
X_4	23.947	1	23.947	541.782	0.00000
X_5	79.906	1	79.906	1807.780	0.00000
X_1X_2	0.731	1	0.731	16.539	0.00080
X_3^2	14.547	1	14.547	329.109	0.00000
X_1X_4	0.436	1	0.436	9.855	0.00598
X_3X_4	1.513	1	1.513	34.227	0.00002
X_1X_5	3.168	1	3.168	71.681	0.00000
X_2X_5	2.418	1	2.418	54.705	0.00000
残差	0.751	17	0.044	—	—
失拟项	0.640	15	0.043	0.767	0.6992
纯误差	0.111	2	0.055	—	—
$R^2 = 0.997378$					
$R_{\text{Adj}}^2 = 0.995681$					
$W = 0.1803 > 0.05$					

表4 含油量模型的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	15.971	15	1.065	252.213	<0.0001
X_1	1.049	1	1.049	248.401	0.00000
X_2	6.567	1	6.567	1555.510	0.00000
X_3	0.007	1	0.007	1.622	0.22518
X_4	0.032	1	0.032	7.507	0.01689
X_5	0.798	1	0.798	188.949	0.00000
X_1X_2	0.782	1	0.782	185.317	0.00000
X_1X_3	0.933	1	0.933	221.041	0.00000
X_3^2	0.026	1	0.026	6.078	0.02838
X_1X_4	0.713	1	0.713	168.934	0.00000
X_2X_4	0.020	1	0.020	4.776	0.04775
X_4^2	0.210	1	0.210	49.762	0.00001
X_2X_5	2.132	1	2.132	504.923	0.00000
X_3X_5	1.133	1	1.133	268.417	0.00000
X_4X_5	0.035	1	0.035	8.283	0.01294
X_5^2	0.021	1	0.021	4.935	0.04469
残差	0.055	13	0.004	—	—
失拟项	0.047	11	0.004	1.078	0.5758
纯误差	0.008	2	0.004	—	—

$R^2=0.996$
 $R^2_{Adj}=0.992$
 $W=0.4765>0.05$

阶参数项、二阶交互项的P值可以判断主效应、交互效应对产品蜡含油量影响的显著性,结合统计量F值判断影响的显著程度。溶剂比对产品蜡的含油量影响比较大,一次参数项结晶时间的P值为0.22518>0.05,F值为1.6215,较小,说明结晶时间对产品含油量影响不显著,但同时由P值得出,结晶时间的平方效应对含油量有显著影响。结合F值判断,含油量受考察因素的二阶交互作用影响显著,溶剂比和结晶温度的交互作用>结晶时间和结晶温度的交互作用>剂油比和结晶时间的交互作用;模型的相关系数 R^2 和校正决定系数 R^2_{Adj} 值非常接近,且接近于1,说明回归模型具有较好的预测精度和合理性;残差的拟合优度检验值 $W=0.4765$ 大于0.05,说明残差服从正态分布,关于“含油量”的回归模型真实可靠。

(3) 收率模型的方差分析 表5为收率模型的方差分析结果。由表5可知,关于收率模型的P值<0.0001,明显小于0.05,说明模型显著,所建回归模型适用于产品蜡收率分析;失拟项可以用来判断模型是否可接受检验,实验结果是否具有统计学意义,失拟项P值为0.1664>0.05,说明模型拟

合程度较高,预测值和实际值较为接近,置信水平为95%以内^[17];由各参数项的P值可以判断主效应和交互效应对收率影响的显著性,而统计量F值越大表示该参数项对目标函数的影响越显著,由此可以判定溶剂比、结晶温度、降温速率、剂油比、结晶时间对产品收率的影响均显著,且溶剂比>结晶温度>降温速率>剂油比>结晶时间;同时,结晶时间的平方以及降温速率的平方效应、结晶时间和降温速率的交互作用对产品收率的影响具有显著性;模型的相关系数 $R^2=0.96268$,校正决定系数 $R^2_{Adj}=0.947$,二者相近且接近于1,说明模型的分辨能力以及拟合度较高;残差的拟合优度检验值 $W=0.1532$ 大于0.05,说明残差服从正态分布,拟合模型真实可靠,拟合效果与实验进行的先后顺序无关。

表5 收率模型的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	2925.057	8	365.632	64.488	<0.0001
X_1	217.152	1	217.152	38.300	0.0000
X_2	1168.309	1	1168.309	206.059	0.0000
X_3	107.840	1	107.840	19.020	0.0000
X_4	278.555	1	278.555	49.129	0.0000
X_5	948.261	1	948.261	167.248	0.0003
X_3^2	72.162	1	72.162	12.727	0.00102
X_3X_4	83.631	1	83.631	14.750	0.00193
X_4^2	26.589	1	26.589	4.689	0.04261
残差	113.395	20	5.669	—	—
失拟项	111.126	18	6.174	5.439	0.1664
纯误差	2.270	2	1.135	—	—

$R^2=0.962$
 $R^2_{Adj}=0.947$
 $W=0.1532>0.05$

通过对收率、熔点、含油量回归模型的方差分析,可知三者模型的P值均小于0.05,说明模型显著; R^2 和 R^2_{Adj} 比较接近,且均接近于1,说明拟合结果较好;三者模型的残差均服从正态分布,关于残差的拟合优度检验值W均大于0.05,说明了模型假设的合理性。由此可以说明关于“收率”“含油量”“熔点”的拟合模型具有合理性,预测精度高,质量可靠。

2.3 回归模型的响应曲面分析

通过对回归模型的方差分析可知,各考察因素对收率、含油量、熔点的影响不是简单的线性关系,总体都呈现曲面关系。通过因子交互作用图、曲面图、帕累托图(Pareto chart)分析各考察因素

以及因素间的交互作用对响应值的影响，进一步分析52#蜡萃取-结晶机理。曲面图描述的是当其他三个因子处于中心水平时，另外两个因素如何影响响应值变化；因子交互作用图描述的是当一个因子处于低水平或高水平时，另外一个因子从低水平到高水平变化所引起的响应值如何变化；其中，虚线为相互平行的线，表示两者无交互作用，实线表示二者有交互作用。帕累托图可以描述独立变量及它们之间的标准化效应，图中的柱长表示每个参数项对响应的标准化效应，包括一次项、二次项和它们的交叉项^[18-20]；其中，每个柱状图上端的正负号代表相应参数估计值的正负，标准化效应越大代表该参数项影响越显著。

(1) 熔点模型的响应曲面分析 由图1可知，产品蜡熔点受体系溶剂比的影响最大，其次是结晶温度。其中，考察因素一次项所占比例为77.44%，平方项所占比例为8.69%，交叉项所占比例为13.87%，因此拟合模型具有一定的线性关系，但同时具有曲面关系。由因子交互作用图2可知，当

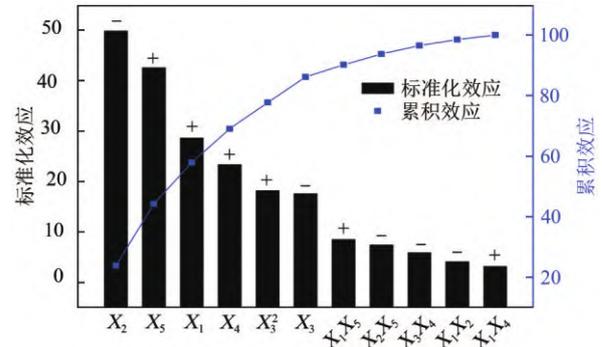


图1 各考察因素及其间的标准化效应对Y_{熔点}的影响

溶剂比或结晶时间或降温速率或结晶温度处于低水平或高水平时，随着剂油比增加，产品的熔点增加；产品蜡的熔点由其自身的馏分组成决定，结晶过程加入的溶剂可以降低蜡液的黏度，有利于蜡晶的扩散，但加入溶剂过多也会增加蜡晶的扩散距离，不利于晶体的生长^[21]，因此只有部分分子量大的烷烃析出，故剂油比增加，导致产品的熔点增加。当剂油比或结晶时间或降温速率或结晶温度处于低水平或高水平时，随着溶剂比增加，产品的熔

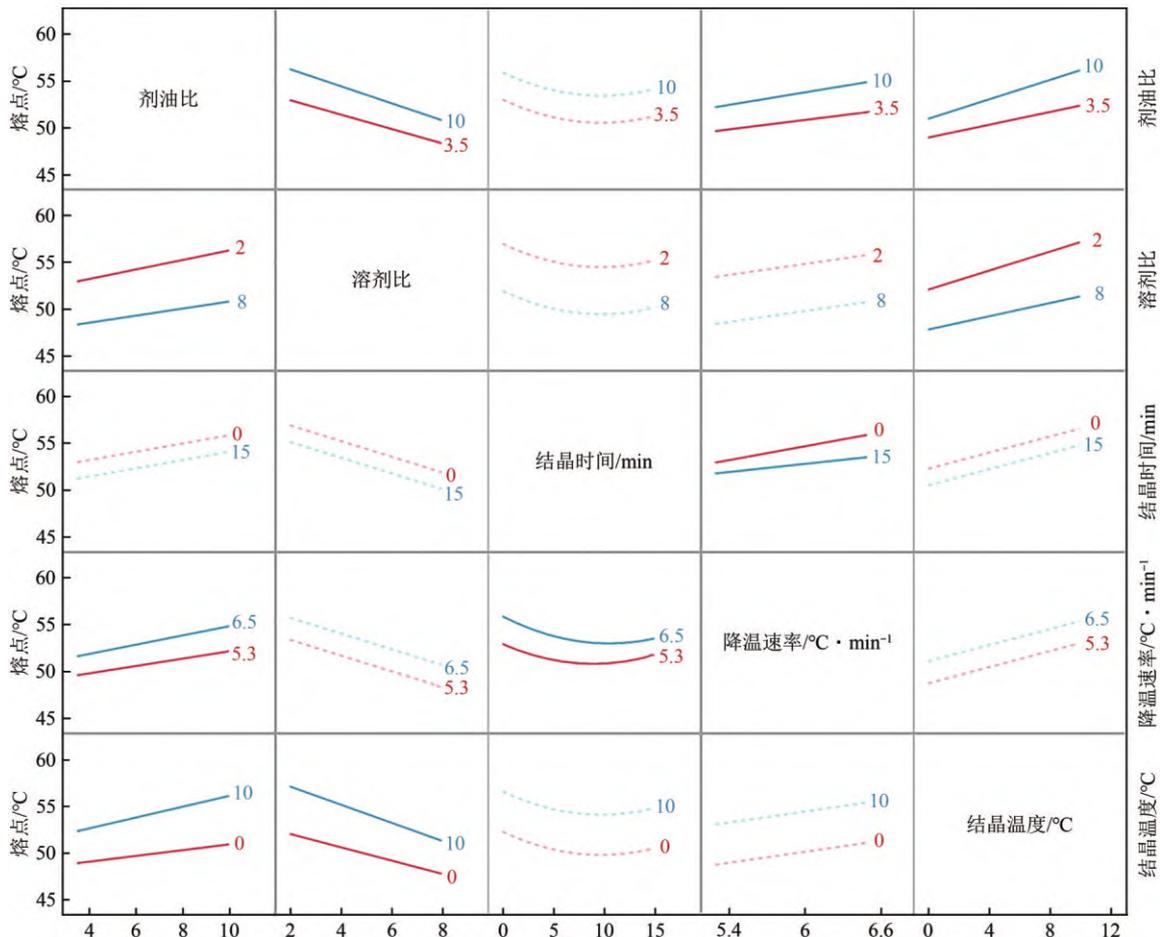


图2 Y_{熔点}的因子交互作用图

点下降;这是因为溶剂比增加,意味着溶解油能力强的溶剂量少,更多的分子量较低的烃类物质存在于蜡晶表面或包裹在蜡晶内部,降低结晶产品的熔点^[11]。由帕累托图1可知,结晶温度对熔点的影响比较显著,因子交互作用图中也呈现出随着结晶温度升高,产品熔点增加。这是因为在降温过程中,溶解度相对较小的高熔点的长链烷烃会不断析出,随着温度的降低,低熔点的短链烃类也会析出,故结晶温度的降低会引起产品的熔点降低,相反结晶温度高,引起产品熔点增加。另外,由曲面图3可知,降温速率和结晶时间之间存在交互作用,对熔点影响显著,当降温速率比较快、结晶时间比较短时,产品的熔点比较高。

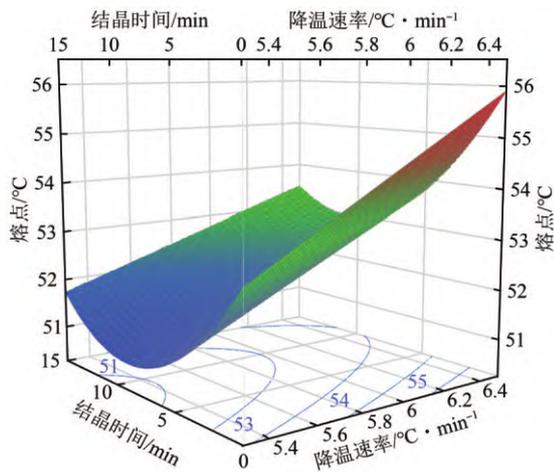


图3 $Y_{\text{熔点}} = f(X_3, X_4)$ 的响应曲面图

(2) 含油量模型的响应曲面分析 由图4可知,溶剂比对产品蜡含油量的影响最大;各考察因素一次项所占比例为37.98%,平方项所占比例为15.95%,交叉项所占比例为46.07%;由此可以说明,体系的溶剂比及所考察因素的交互作用对含油量具有显著性,拟合模型显示出曲面关系,如图5~图7所

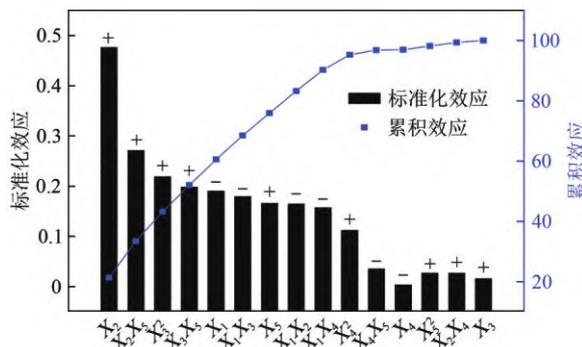


图4 各考察因素及其间的标准化效应对 $Y_{\text{含油量}}$ 的影响

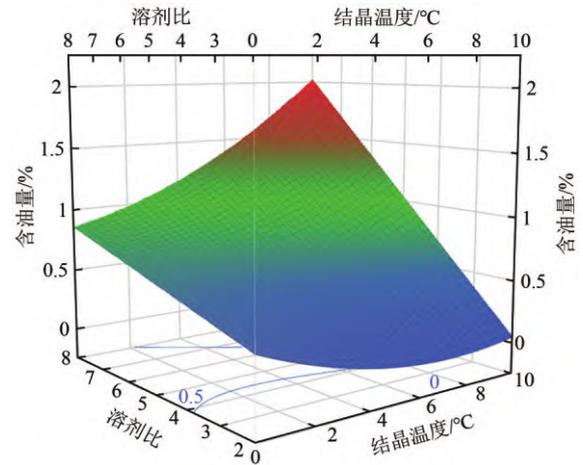


图5 $Y_{\text{含油量}} = f(X_2, X_5)$ 的响应曲面图

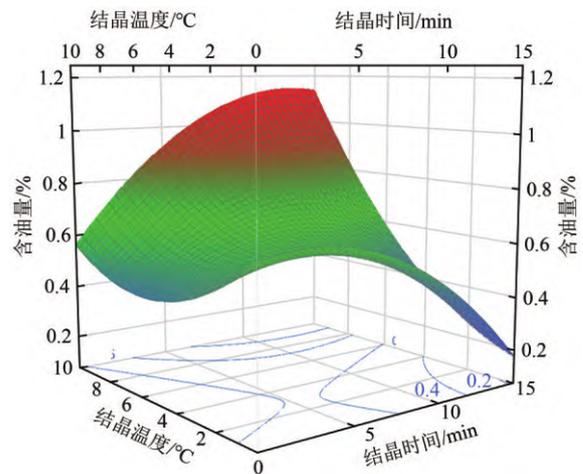


图6 $Y_{\text{含油量}} = f(X_3, X_5)$ 的响应曲面图

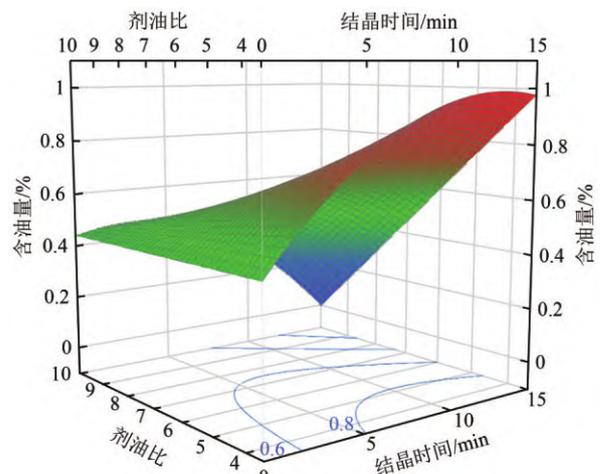


图7 $Y_{\text{含油量}} = f(X_1, X_3)$ 的响应曲面图

示。产品蜡中的油主要由异构烃及一些熔点较低的正构烃组成,溶剂萃取结晶过程,利用相似相溶的原理,NICE2溶剂比NICE1溶剂对异构烃和分子量

较低的正构烃类的溶解性较好，故溶剂比增加，产品的含油量增加^[22]；由因子交互作用图8可知，当结晶温度一定时，产品的含油量随着溶剂比的增加也呈现增加的趋势。结晶时间增加，可能会导致分子量较低的烃类物质扩散附着在晶体的表面，产品的含油量增加^[23]；但结晶温度升高，溶剂对蜡的溶解度增加，会导致只有部分高熔点的、分子量较大的长链烷烃析出，形成产品的熔点高，含油量低，故结晶时间和结晶温度的交互作用对产品含油量的影响显著，呈现曲面关系，如图7所示。由帕累托图4可知，剂油比与产品的含油量呈现负相关的关系，剂油比增加，不仅对原料中蜡的溶解量增加，对油的溶解量也增加，故导致产品的含油量下降；同时，剂油比和结晶时间之间的交互作用对含油量影响显著，如图8所示。

(3) 收率模型的响应曲面分析 由图9可知，溶剂比对产品蜡收率的影响最显著，其次是结晶温度；其中，溶剂比、结晶温度、降温速率、剂油比、结晶时间的一次项占比为81.68%，平方项所

占比为11.38%，交叉项所占比为6.94%；拟合模型主要呈现出一次关系，总体仍呈曲面关系。对于混合溶剂，当溶剂比大时，溶剂溶解油的能力不强，导致油相溶解不充分，使得溶剂中的油处于过饱和状态，不断析出，故产品蜡的收率增加。结晶温度较高时，溶剂对蜡和油的溶解能力增强，蜡液体系不易达到过饱和状态，不利于晶体析出，降低产品熔点。当结晶时间一定时，随着降温速率的增加，产品的收率呈现先下降后升高的趋势；当降温速率一定时，随着结晶时间的增加，收率呈现先增加后下降的趋势，二者之间存在交互作用，如图10所示。降温速率快，会造成晶核数目多，但形成的晶体来不及长大且有可能被溶解掉，造成产品的收率低；但降温速率过快，使得体系中晶核数目多且“晶核”浓度大，虽形成产品的晶粒小，但收率增加^[24]。结晶时间增加能够使体系结晶完全，晶粒得到充分生长，产品收率增加；结晶时间过长，此时形成的晶粒有可能会因为长时间的机械搅拌而破损，故呈现出产品收率下降的趋势^[25]，如图11所示。

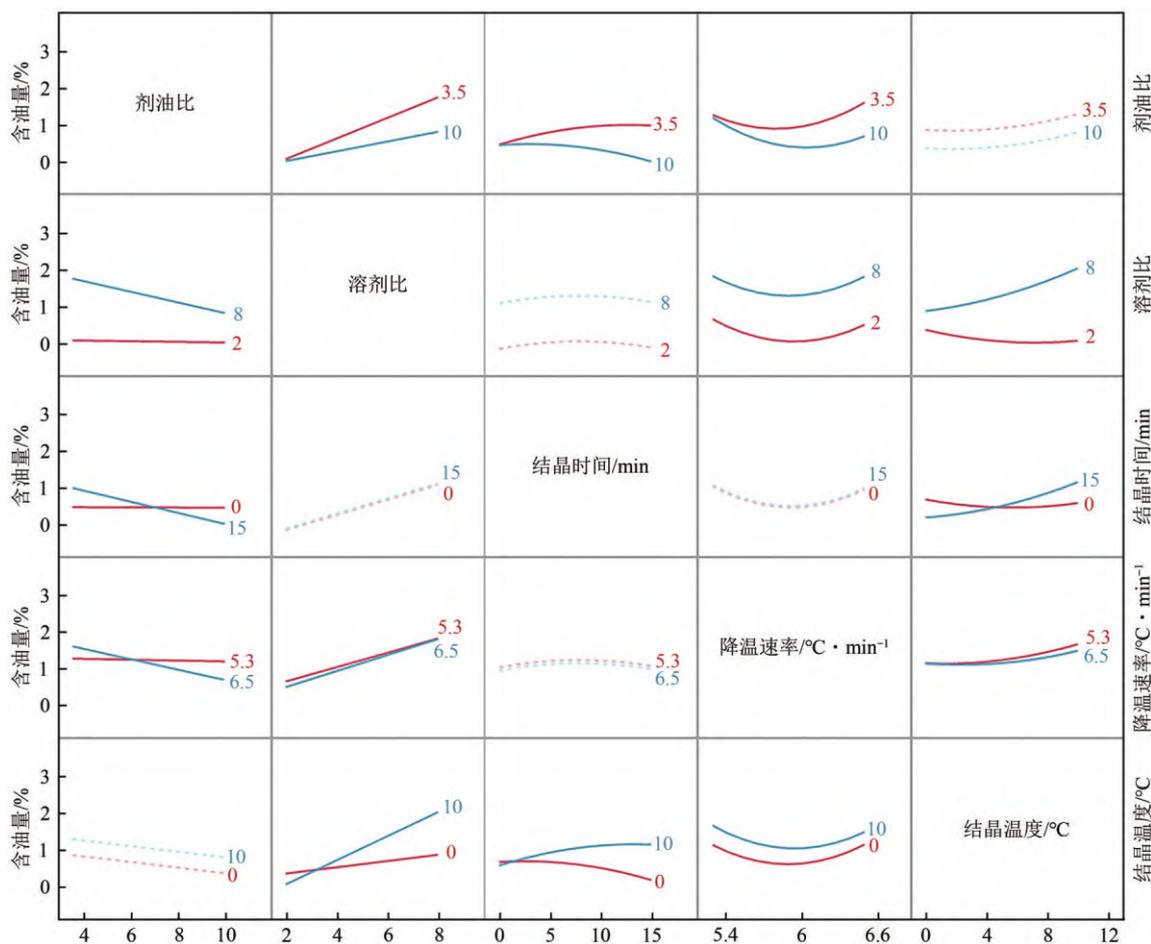


图8 $Y_{\text{含油量}}$ 的因子交互作用图

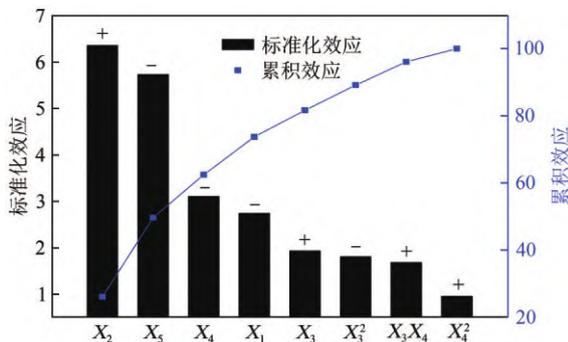


图9 各考察因素及其间的标准化效应对Y_{收率}的影响

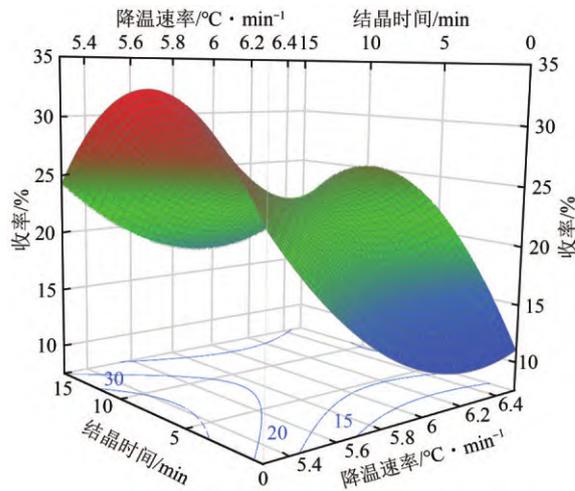


图11 Y_{收率} = f(X₃, X₄)的响应曲面图

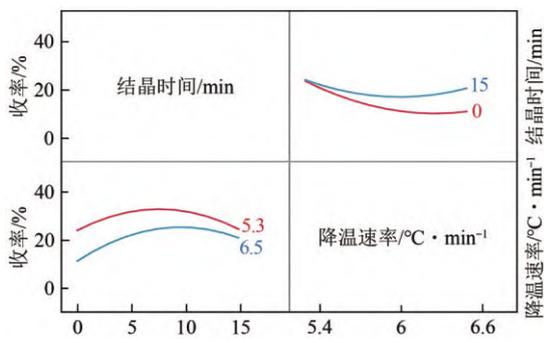


图10 Y_{收率}的因子交互作用图

2.4 结晶机理分析

通过对标准化效应的帕累托图、因子交互作用图以及响应曲面图分析可知, 产品的熔点和收率均受考察因素一次项影响比较显著, 含油量受溶剂比影响比较显著, 其次是考察因素交互作用的影响。如图12所示, 利用2D Vision Probe在线成像系统捕捉结晶体系中不同结晶温度下的照片。在降温结晶过程中, 蜡逐渐从溶剂中结晶出来, 形成细小的结晶核, 并逐渐长大形成雪花状透明晶体, 然后晶体

间逐渐团聚在一起形成大的聚合颗粒状并最终连接成片。

溶剂主要起稀释和选择性溶解作用, 维持整个结晶过程在较低黏度下进行, 它不仅溶解蜡原料中的油, 对费托蜡组分也有一定的溶解能力, 而组合溶剂的溶解度受限于溶剂的组成比例。在降温的过程中, 蜡在溶液中的溶解度降低, 当蜡液达到过饱和状态时, 会有蜡晶析出, 溶剂的用量、溶剂比和结晶温度均会影响体系的过饱和度, 从而影响产品的收率和熔点。溶剂用量太大, 增加对蜡的溶解量, 降低脱油蜡的收率; 溶剂用量较少时, 蜡液的黏度比较大, 不利于蜡分子的扩散, 在结晶过程中蜡晶粒容易形成网状结构, 使得分子量较小的异构烃和正构烃物质更容易存在于蜡晶粒表面或者蜡晶网的表面, 导致产品的含油量升高。同时, 由安德

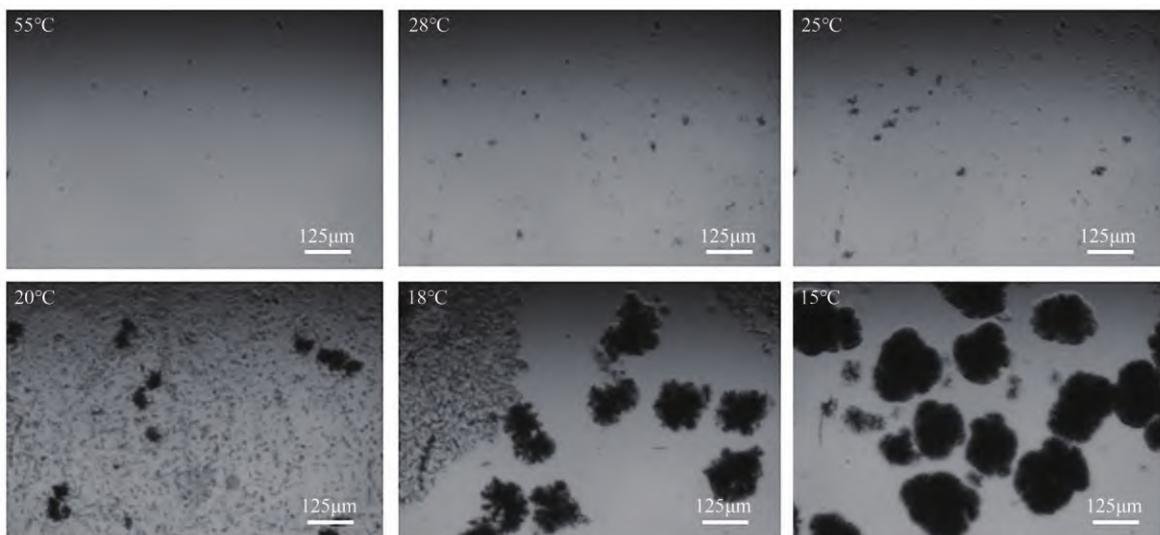


图12 加氢精制减三线油在复配溶剂中的结晶过程

列夫公式可知，降温速率对蜡在溶液中的过饱和度也有影响^[26]，会影响晶粒的扩散速度，对产品的收率影响显著。在52°蜡制备工艺过程中，确定溶剂种类后，剂油比、溶剂比、降温速率、结晶时间、结晶温度对产品的熔点、含油量和收率均有影响。

2.5 多目标优化

全精炼蜡的性能指标要求产品的熔点范围为52~54℃，含油量范围为0.2%~0.8%（质量分数），含油量太高不利于石蜡制品的储存，含油量太低不利于改善石蜡制品的光泽，影响产品在铸模领域的应用^[27]。根据整个工艺路线的经济性考虑，期望产品的收率不低于15%（质量分数），由此界定3个响应值的上下限和目标值，通过设置意愿，最大化意愿之后，得出最佳的制备工艺参数。其中，产品的熔点、含油量对产品质量的影响比较大，收率决定产品的产量进而影响经济性，因此设置熔点和含油量的重要性为3，高于收率的重要性1。通过预测刻画器，最大化意愿之后，得出最佳的制备工艺参数油比为4.8，溶剂比为2.0，结晶时间5.7min，结晶温度4.6℃，降温速率为5.3℃/min，结合实际操作状况本项目选择剂油比为5、溶剂比为2、结晶时间6min、结晶温度5℃、降温速率5.3℃/min为最佳制备工艺参数。

基于此最佳制备工艺参数组合进行5000次的蒙特卡洛模拟，计算分析模型的过程能力指数Cpk。其中，熔点的Cpk为3.524，含油量的Cpk为3.379，收率的Cpk为8.799，均大于国内的基本要求1.33，说明模型过程能力强，模型质量可靠^[28]。

如图13所示，以日常操作中较为容易控制的结晶时间、剂油比为变量，其他因素包括溶剂比为2、降温速率为5.3℃/min、结晶温度为5℃，均为固定水平，白色区域为结晶时间和剂油比的可操作区间；同样，当溶剂比为2、结晶时间为6min、降温速率为5.3℃/min时，以结晶温度、剂油比为操作变量，白色区域为二者的可操作区间。由此可以说明，在满足产品性能指标前提下，考察因素的可操作范围广，操作窗口宽。

2.6 模型验证

基于优选的最佳制备工艺参数，在实验室进行重复验证试验6组（N1，N2，N3，N4，N5，N6），且产品的含油量、熔点、收率均落在了预测区间内，计算出来关于收率的过程性能指数Ppk为2.468，熔点的Ppk为1.907，含油量的Ppk为2.412，均大

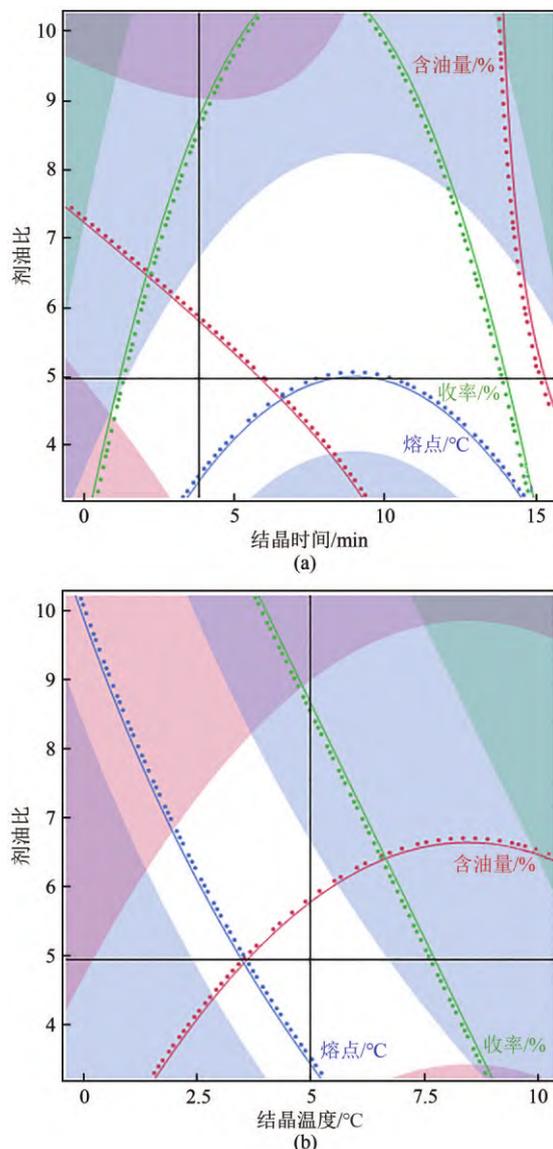


图13 $Y = f(X_1, X_3)$ 的可行域和 $Y = f(X_1, X_3)$ 的可行域

于1.33，进一步说明了模型的过程能力强，质量可靠，预测精度高。在优化出最佳的制备工艺参数和较优的操作区间基础上，顺利地指导了中试试验的进行。

图14为实验室小试和中试试验（100kg/h）效果对比。小试制备所得产品的含油量稍高于中试产品，这可能主要是因为在中试试验过程中，过滤分离时体系的真空度低于小试试验，使得滤饼的晶粒间相对蓬松，在溶剂冲洗的过程中，能够较好地带走蜡晶粒表面的油分，因此中试产品的含油量低于小试产品的含油量。但产品含油量均小于0.8%（质量分数），都满足全精炼蜡的要求，说明模型拟合效果好，质量可靠。

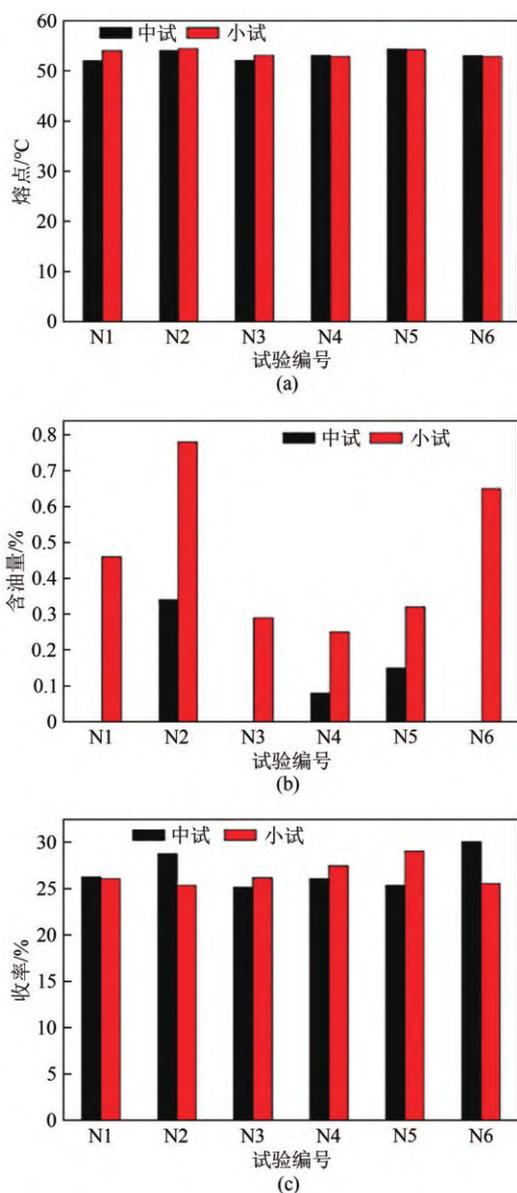


图14 实验室小试与中试试验结果对比
(操作条件: 剂油比5, 溶剂比为2, 结晶时间6min, 结晶温度5°C, 降温速率为5.3°C/min)

3 结论

(1) 通过DFSS方法系统地研究了剂油比、溶剂比、结晶时间、降温速率以及结晶温度等关键因素对产品的收率、熔点和含油量的影响, 建立考察因素和响应值熔点、含油量、收率之间的模型, 通过方差分析、过程能力分析发现3个回归模型拟合度高, 质量可靠, 过程能力强。

(2) 根据帕累托图、因子交互作用图、响应曲面图分析可知, 溶剂比对产品的熔点、含油量、收率的影响均比较显著, 其次是结晶温度对熔点和收

率的影响显著; 产品的熔点和收率均受考察因素一次项影响比较显著, 含油量受溶剂比影响比较显著, 其次是考察因素交互作用的影响显著, 即溶剂比与结晶温度交互作用>结晶时间与结晶温度交互作用>剂油比与溶剂比交互作用>剂油比与降温速率交互作用。

(3) 当操作条件剂油比为5、溶剂比为2、结晶时间6min、结晶温度5°C、降温速率为5.3°C/min时, 小试和中试试验制备出来的产品均符合全精炼蜡的要求, 熔点在52~54°C, 含油量为0.2%~0.8% (质量分数), 收率均大于25% (质量分数)。经试验验证, 试验值均落在对应预测区间内, 模型预测精度高, 质量可靠。

参考文献

- [1] 相宏伟, 杨勇, 李永旺. 煤炭间接液化: 从基础到工业化[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(12): 1876-1892.
XIANG Hongwei, YANG Yong, LI Yongwang. Indirect coal-to-liquids technology from fundamental research to commercialization[J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(12): 1876-1892.
- [2] ZHAI Peng, LI Yinwen, WANG Meng, et al. Development of direct conversion of syngas to unsaturated hydrocarbons based on Fischer-Tropsch route[J]. Chem, 2021, 7(11): 3027-3051.
- [3] KRYLOVA A Yu. Products of the Fischer-Tropsch synthesis (a review)[J]. Solid Fuel Chemistry, 2014, 48(1): 22-35.
- [4] GRUBER Hannes, LINDNER Lukas, ARLT Stefan, et al. A novel production route and process optimization of biomass-derived paraffin wax for pharmaceutical application[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 275: 124135.
- [5] IVANOVA I K, KASHIRTSEV V A, SEMENOV M E, et al. Effect of the solvent composition on the content of the crystalline phase and melting temperature of paraffin waxes[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2020, 93(4): 603-610.
- [6] MOHAMED N H, ZAKY M T, FARAG A S, et al. Separation of paraffin wax using solvent fractionation[J]. Petroleum Science and Technology, 2008, 26(5): 562-574.
- [7] 郑立辉. 尿素包合法制取低熔点石蜡的研究[J]. 精细石油化工, 2002, 19(6): 11-13.
ZHENG Lihui. Preparation of low melting point paraffin by urea-adduct method[J]. Speciality Petrochemicals, 2002, 19(6): 11-13.
- [8] ZAKY Magdy T, MOHAMED Nermen H, FARAG Amal S. Separation of some paraffin wax grades using solvent extraction technique[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(10): 2024-2029.
- [9] ZAKY Magdy T, MOHAMED Nermen H, FARAG Amal S. Separation of different paraffin wax grades using two comparative deoiling techniques[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(9): 913-920.
- [10] 孙东旭, 戴咏川, 齐程远, 等. 费-托合成蜡溶剂精制及其结构与性质的研究[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(11): 78-81.
SUN Dongxu, DAI Yongchuan, QI Chengyuan, et al. Research on F-T wax solvent deoiling and wax structure and properties[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2016, 47(11): 78-81.
- [11] 吴文广. 酮苯二段低温脱蜡-二段脱油工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
WU Wenguang. Study on two-stage low temperature dewaxing-two-

- stage deoiling process of ketone-benzene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2019.
- [12] 南远方. 酮苯装置脱蜡结晶工艺因素研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
NAN Yuanfang. Study on technological factors of dewaxing and crystallization in ketone-benzene plant[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [13] ESLAMI Akbar, ASADI Anvar, MESERGHANI Maryam, et al. Optimization of sonochemical degradation of amoxicillin by sulfate radicals in aqueous solution using response surface methodology (RSM)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222: 739-744.
- [14] 程永春, 徐志枢, 马桂荣, 等. 基于响应曲面法的SMA沥青混合料试验研究[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2021, 29(2): 493-502.
CHENG Yongchun, XU Zhishu, MA Guirong, et al. Response surface method for asphalt mixture design[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2021, 29(2): 493-502.
- [15] 胡菊华. 基于残差分析的线性回归模型的诊断与修正[J]. *统计与决策*, 2019, 35(24): 5-8.
HU Juhua. Diagnosis and correction of linear regression model based on residual analysis[J]. *Statistics & Decision*, 2019, 35(24): 5-8.
- [16] 李锐, 姜永华, 张燕玲, 等. 基于响应曲面法优化硫酸铵结晶[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(3): 782-790.
LI Rui, JIANG Yonghua, ZHANG Yanling, et al. Optimisation of ammonium sulphate crystallization based on response surface methodology[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(3): 782-790.
- [17] NOORDIN M Y, VENKATESH V C, SHARIF S, et al. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 145(1): 46-58.
- [18] 李恒, 来倩, 何沛, 等. 高介孔率烟梗基活性炭的优化制备[J]. *化学研究*, 2021, 32(5): 438-444.
LI Heng, LAI Qian, HE Pei, et al. Preparation of tobacco stem-based activated carbon with high mesoporosity[J]. *Chemical Research*, 2021, 32(5): 438-444.
- [19] 洪东峰. 基于响应面方法的聚丙烯流程模拟与优化[D]. 北京: 北京理工大学, 2013.
HONG Dongfeng. Simulation and optimization of polypropylene process based on response surface method[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2013.
- [20] YETILMEZSOY Kaan, SARAL Arslan. Stochastic modeling approaches based on neural network and linear-nonlinear regression techniques for the determination of single droplet collection efficiency of countercurrent spray towers[J]. *Environmental Modeling & Assessment*, 2007, 12(1): 13-26.
- [21] 苗恒, 李俊诚, 钱震, 等. 费托合成蜡脱油技术及其研究进展[J]. *当代化工研究*, 2020(14): 138-139.
MIAO Heng, LI Juncheng, QIAN Zhen, et al. Research progress of deoiling technology of Fischer Tropsch synthetic wax[J]. *Modern Chemical Research*, 2020(14): 138-139.
- [22] 徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程[M]. 4版. 北京: 石油工业出版社, 2009: 554-556.
XU Chunming, YANG Chaohe. *Petroleum refining engineering*[M]. 4th ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 554-556.
- [23] MOKHLIF Nassir D, AL-KAYIEM Hussain H, BAHAROM M B. Estimation model for the wax crystal size distribution in solvent dewaxing process[J]. *Journal of Applied Sciences*, 2012, 12(24): 2548-2554.
- [24] MOHAMED Nermen H. Competitive study on separation and characterization of microcrystalline waxes using two deoiling techniques[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 96: 116-122.
- [25] 陈洁, 陈侠. 制备碳酸锂结晶的工艺优化[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(8): 29-32.
CHEN Jie, CHEN Xia. Crystallization process optimization for preparation of lithium carbonate[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(8): 29-32.
- [26] 水天德. 现代润滑油生产工艺[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 233-240.
SHUI Tiande. *Modern lubricating oil production technology*[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1997: 233-240.
- [27] NIKITIN K V, D'YACHKOV V N, NIKITIN V I, et al. Influence of temperature conditions on the shrinkage of wax patterns for investment casting[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 919(2): 022041.
- [28] 张有云. 图像数据过程能力分析系统研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
ZHANG Youyun. Research on image data process capability analysis system[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.