

Anna Bartyzel  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Badanie selektywności rozpuszczalników organicznych stosowanych w procesach ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej wysokoaromatycznych olejów naftowych

### Wstęp

Wysokoaromatyczne oleje naftowe, stosowane jako oleje-zmiękczacze (plastyfikatory) w produkcji kauczuków i gumy, powszechnie uznawane są za produkty zawierające związki rakotwórcze. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), a zwłaszcza benzo[a]piren (BaP) są najlepiej poznaną pod względem właściwości rakotwórczych grupą związków; ich wpływ na organizm ludzki i środowisko naturalne jest od wielu lat intensywnie badany. Badania oddziaływania WWA na organizmy żywe dotyczą głównie ich toksyczności i kancerogenności oraz wpływu na mutację łańcuchów DNA [3]. Przeprowadzone badania potwierdziły również występowanie korelacji pomiędzy poziomem zawartości wielopierścieniowych związków aromatycznych (WZA) w produktach naftowych a ilością przypadków zachorowań na raka. Oceniono, że przy wzroście zawartości WZA powyżej 3% (*m/m*) wyraźnie wzrasta stopień ryzyka powstawania raka skóry u zwierząt. Wyniki uzyskane w tych badaniach posłużyły do określenia w produktach naftowych bezpiecznej granicznej zawartości WZA na poziomie 3% (*m/m*). Zakłada się, że przekroczenie tej wartości zdecydowanie zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia raka u organizmów żywych, natomiast produkty, w których zawartość WZA nie przekracza 3% (*m/m*) uznaje się za nierakotwórcze [2].

Oznacza to konieczność eliminowania wysokoaromatycznych olejów z wyrobów gumowych, szczególnie z opon, ponieważ w trakcie ich eksploatacji, w efekcie ścierania bieżnika, generowane są zanieczyszczenia szkodliwe

dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego. W związku z tym, w dniu 16 listopada 2005 r. została uchwalona Dyrektywa 2005/69/WE Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniająca po raz dwudziesty siódmy Dyrektywę Rady 76/69/EWG [4], w której określone zostały dopuszczalne zawartości ośmiu indywidualów WWA i ekstraktu WZA w olejach-zmiękczacach stosowanych do produkcji opon samochodowych. Implementację tej Dyrektywy do prawodawstwa krajowego wdrożono Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 11 grudnia 2006 roku (Dz.U. z 2006 roku nr 239, poz. 1731) [7]. Na terenie Unii Europejskiej wyżej wymienione ograniczenia wprowadzone zostały Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. (załącznik XVII do REACH, czyli ograniczenia dotyczące produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania niektórych niebezpiecznych substancji, mieszanin i wyrobów) [6].

Zakaz stosowania wysokoaromatycznych olejów naftowych do produkcji opon samochodowych obowiązuje od 1.01.2010 r. na terenie całej Unii Europejskiej.

W wyniku ograniczeń stawianych przez Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. dotychczas używane wysokoaromatyczne oleje naftowe zostały wyłączone ze stosowania i zastąpione przez proekologiczne plastyfikatory TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extract*).

Poziom limitowania WWA w plastyfikatorach TDAE dotyczy:

- zawartości benzo[a]pirenu, która nie powinna być wyższa niż 1 mg/kg,
  - sumy WWA, tj.: benzo[a]pirenu (BaP), benzo[e]pirenu (BeP), benzo[a]antracenu (BaA), chryzenu (CHR), benzo[b]fluorantenu (BbF), benzo[j]fluorantenu (BjF), benzo[k]fluorantenu (BkF), dibenzo[a,h]antracenu (DBahA), których łączna zawartość nie powinna być wyższa niż 10 mg/kg,
- a zawartość wielopierścieniowych związków aromatycznych,

oznaczanych metodą IP 346, nie powinna przekraczać poziomu 3% (*m/m*).

Według normy IP 346, przez wielopierścieniowe związki aromatyczne rozumie się węglowodory aromatyczne i towarzyszące im heterocykliczne związki zawierające atomy S, N i O, składające się z trzech lub więcej skondensowanych pierścieni aromatycznych. Pierścienie te mogą posiadać krótkie podstawniki alkilowe, względnie cykloalkilowe.

### Cel pracy

Dotychczasowe doświadczenia w zakresie procesów rafinacji selektywnej dotyczą badań prowadzonych dla typowych surowców naftowych, w których poziom węglowodorów aromatycznych osiąga maksimum 50% (*m/m*). Schemat i opis działania takiego procesu rafinacji zamieszczono w artykule autorki [1]. W wyniku zastosowania tej metody surowiec zostaje rozdzielony na dwie frakcje, w rafinacie następuje obniżenie zawartości policyklicznych węglowodorów aromatycznych, a w ekstrakcie – ich skumulowanie.

Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było określenie selektywności rozpuszczalników organicznych zastosowanych w procesach ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej wysokoaromatycznych olejów naftowych. W rafinacie uzyskanych laboratoryjnie określono podstawowe właściwości fizykochemiczne, zawartość WZA i ośmiu indywiduów WWA oraz przeprowadzono analizę składów grupowych. W ekstraktach oznaczono składy grupowe. Otrzymane wyniki były podstawą do oceny efektywności i selektywności działania badanych rozpuszczalników.

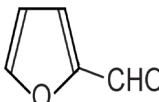
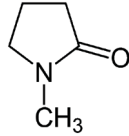
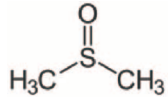
### Stanowisko badawcze i metodyka badań

W badaniach laboratoryjnych wykorzystano stanowisko technologiczne umożliwiające prowadzenie procesów rafinacji ciągłej, symulujące proces przemysłowy stosowany na bloku olejowym w rafinerii ropy. Kolumna laboratoryjna do rafinacji wypełniona była szklanymi pierścieniami

Raschiga. Sprawność kolumny ekstrakcyjnej odpowiada 7 teoretycznym stopniom ekstrakcji.

Segmenty kolumny ogrzewano elektrycznie z możliwością płynnej regulacji temperatury. Rozpuszczalniki podawano na szczyt, a surowiec na dół kolumny za pomocą

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne rozpuszczalników organicznych stosowanych w procesach ekstrakcji [5, 8]

Właściwości	Furfural	NMP	DMSO
Wzór chemiczny			
Względna masa cząsteczkowa	96,1	99,1	78,1
Temperatura wrzenia [°C]	161,7	202,0	189,0
Temperatura topnienia [°C]	-38,7	-23,0	18,5
Temperatura zapłonu [°C]	56	90	87
Gęstość w temp. 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,16	względna $d_4^{25}$ 1,03	1,10
Współczynnik załamania światła	1,5261	1,4684	1,4785
Lepkość dynamiczna w temp. 140°C [mPa·s]	0,95	1,02	w temp. 20°C 2,14
Klasyfikacja produktu	toksyczny T	toksyczny T	-

dozującej laboratoryjnej pompy nurnikowej. Ze szczytu kolumny odbierano roztwór rafinatu, a z dołu kolumny roztwór ekstraktu. W celu oddestylowania rozpuszczalników z roztworów rafinatów i ekstraktów przeprowadzono proces destylacji ze strippingiem przegrzaną parą wodną.

Przy doborze parametrów prowadzenia procesów ekstrakcji założono, że otrzymane laboratoryjnie rafinaty powinny charakteryzować się podobną lepkością kinematyczną. Wymagało to przeprowadzenia wstępnej optymalizacji warunków procesu ekstrakcji dla każdego badanego rozpuszczalnika. W wyniku tych badań zaobserwowano istotne różnice w prowadzeniu procesów ekstrakcji dla po-

szczególnych rozpuszczalników. Parametrami zmiennymi w procesach były: stosunek rozpuszczalnika do surowca oraz temperatury dołu i góry kolumny ekstrakcyjnej.

W badaniach laboratoryjnych procesów ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej wykorzystano trzy rozpuszczalniki organiczne: furfural, dimetylosulfotlenek (DMSO) i N-metylopirolidon (NMP). W tabelicy 1 przedstawiono ich właściwości.

Do oceny właściwości fizykochemicznych badanych próbek wykorzystano znormalizowane procedury badawcze. Uzyskane wyniki mieściły się w granicach powtarzalności stosowanych metod.

### Surowiec do badań

Surowcem do badań był ciężki ekstrakt furfurołowy otrzymywany jako produkt uboczny w produkcji oleju

bazowego. W tabelicy 2 podano podstawowe właściwości tego ekstraktu.

Tabela 2. Właściwości surowca

Badane właściwości	Surowiec	Metody badań
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,9731	PN-EN ISO 12185
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	21,09	PN-EN ISO 3104
Zawartość siarki [% (m/m)]	2,67	PN-EN ISO 8754
Zawartość WZA [% (m/m)]	11,7	IP 346
Skład grupowy [% (m/m)]		ASTM D 2007
– węglowodory nasycone	19,9	
– węglowodory aromatyczne	68,2	
– związki polarne	11,9	
Zawartość WWA [mg/kg]		metoda GC
benzo[a]piren	11,2	
benzo[e]piren	43,6	
benzo[a]antracen	1,9	
chryzen	23,2	
benzo[b]fluoranten		
benzo[j]fluoranten	14,2	
benzo[k]fluoranten		
dibenzo[a,h]antracen	11,6	
suma WWA	105,7	

### Dyskusja wyników

Zasadniczym celem laboratoryjnie przeprowadzonych procesów ekstrakcji było uzyskanie rafinatów o zawartości WZA nieprzekraczającej 3% (m/m) oraz zawartości ośmiu indywiduów WWA na poziomie wymaganym przez Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r.

W tabelicy 3 zestawiono właściwości otrzymanych rafinatów, a w tabelicy 4 – składy grupowe ekstraktów.

Badanie składów grupowych ekstraktów zostało wykonane metodą PN-C-04025:72, która pozwala na rozbitcie węglo-

wodorów aromatycznych na grupy, w zależności od wartości współczynnika załamania światła. Umownie przyjmuje się, że węglowodory aromatyczne o współczynniku załamania światła  $n_D^{20} < 1,55$  określają jedno i dwupierścieniowe związki, natomiast aromaty o  $n_D^{20} > 1,55$  charakteryzują trójpierścieniowe i policykliczne węglowodory aromatyczne.

Ocena właściwości próbek rafinatów i ekstraktów uzyskanych podczas laboratoryjnych procesów ekstrakcji umożliwiła porównanie efektywności działania badanych rozpuszczalników organicznych.

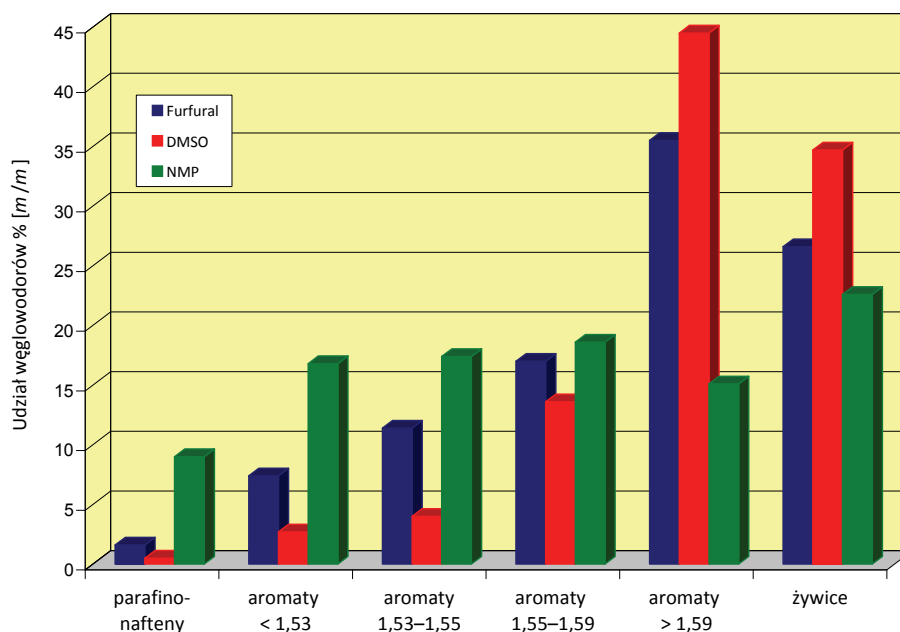
Tablica 3. Właściwości rafinatów

Badane właściwości	Rafinat			Metody badań
	furfural	DMSO	NMP	
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,9326	0,9326	0,9253	PN-EN ISO 12185
Lepkość kinem. w temp. 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	14,26	14,81	13,84	PN-EN ISO 3104
Zawartość siarki [% (m/m)]	2,15	2,22	2,00	PN-EN ISO 8754
Zawartość WZA [% (m/m)]	1,5	< 1	< 1	IP 346
Skład grupowy [% (m/m)]				ASTM D 2007
– węglowodory nasycone	34,3	32,8	37,4	
– węglowodory aromatyczne	60,8	62,4	58,4	
– związki polarne	4,9	4,8	4,2	
Zawartość WWA [mg/kg]				metoda GC
benzo[a]piren	< 0,1	0,2	< 0,1	
benzo[e]piren	< 0,1	0,1	< 0,1	
benzo[a]antracen	< 0,1	0,2	< 0,1	
chryzen	< 0,1	0,1	0,1	
benzo[b]fluoranten				
benzo[j]fluoranten	< 0,1	0,2	< 0,1	
benzo[k]fluoranten				
dibenzo[a,h]antracen	< 0,1	0,5	< 0,1	
suma WWA	< 0,1	1,3	0,1	

Tablica 4. Składy grupowe ekstraktów

Skład grupowy [% (m/m)]	Ekstrakt			Metoda badania
	furfural	DMSO	NMP	
parafino-nafteny	1,6	0,5	9,0	PN-C-04025:72
aromaty o n <sub>D</sub> <sup>20</sup> < 1,53	7,4	2,7	16,8	
aromaty o n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,53÷1,55	11,4	4,0	17,4	
aromaty o n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,55÷1,59	17,0	13,6	18,6	
aromaty o n <sub>D</sub> <sup>20</sup> > 1,59	35,5	44,5	15,1	
żywice	26,6	34,7	22,6	

Różnice, jakie wystąpiły w składach grupowych rafinatów, a zwłaszcza zawartość węglowodorów nasyconych, świadczą o tym, że proces rafinacji NMP pozwolił na lepsze usunięcie węglowodorów aromatycznych i związków polarnych z rafinowanego surowca. Większą efektywność w usuwaniu węglowodorów aromatycznych przez NMP potwierdzają również inne właściwości rafinatu, takie jak: niższa wartość gęstości i niższa zawartość siarki – w porównaniu do poziomu oznaczonego w rafinacie furfurolowym i rafinacie z procesu DMSO. Właściwości rafinatu z procesu eks-



Rys. 1. Składy grupowe rafinatów

trakcji NMP wskazują na wystąpienie głębszego procesu rafinacji ekstraktu niż w przypadku dwóch pozostałych rozpuszczalników.

Na rysunku 1 przedstawiono w formie wykresu składy grupowe rafinatów (wyniki zamieszczono w tabelicy 3) uzyskanych w procesach rafinacji ekstraktu różnymi rozpuszczalnikami organicznymi.

Zawartość węglowodorów nasyconych jest najwyższa w rafinacie z procesu ekstrakcji NMP – 37,4% (*m/m*), a najniższa w rafinacie z procesu ekstrakcji DMSO – 32,8% (*m/m*). Odwrotny układ występuje w przypadku zawartości węglowodorów aromatycznych, w rafinacie z procesu NMP – 58,4% (*m/m*), a w rafinacie z procesu DMSO – 62,4% (*m/m*). Zawartość związków polarnych w rafinatach furfurolowym i z procesu ekstrakcji DMSO jest na podobnym poziomie – 4,9% (*m/m*) i 4,8% (*m/m*), najniższą zawartość tych związków ma rafinat z procesu ekstrakcji NMP – 4,2% (*m/m*).

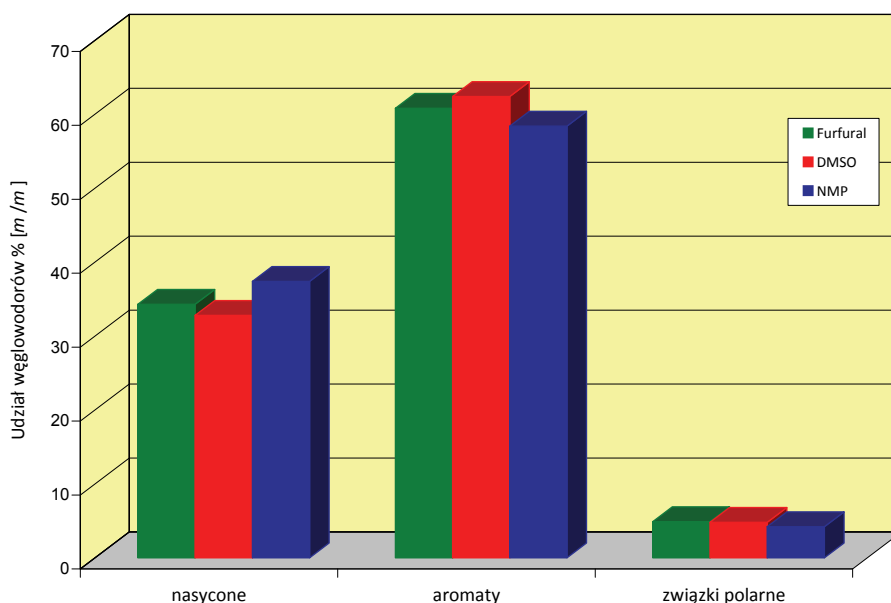
Rafinat z procesu ekstrakcji DMSO charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do właściwości rafinatu furfurolowego. Istotną różnicę stanowi zawartość węglowodorów aromatycznych. Chociaż poziom tych węglowodorów jest wyższy o 1,6% (*m/m*) niż w rafinacie furfurolowym, to zawartość WZA oznaczona metodą IP 346 jest zdecydowanie niższa. Świadczy to o bardziej selektywnym działaniu rozpuszczalnika DMSO w procesie rafinacji wysokoaromatycznego surowca i ekstrahowaniu innych związków aromatycznych, w porównaniu do działania furfuralu.

Ocenę selektywności działania poszczególnych rozpuszczalników oparto również na analizie składów grupowych uzyskanych ekstraktów. Rozkład węglowodorów aromatycznych zawartych w ekstraktach zilustrowano na rysunku 2 oraz zestawiono w tabelicy 4.

Otrzymane wyniki potwierdzają bardzo selektywne działanie rozpuszczalnika DMSO, który z rafinowanego surowca wyeks-

trahował tylko niewielkie ilości węglowodorów parafino-naftenowych (0,5%) i węglowodorów aromatycznych o współczynnikach załamania światła  $n_D^{20} < 1,53$  (2,7%) oraz  $n_D^{20} 1,53-1,55$  (4,0%), natomiast największa ilość wyekstrahowanych węglowodorów dotyczyła aromatów o  $n_D^{20} > 1,59$  (44,5%) i żywic (34,7%). Najgorszą selektywnością charakteryzował się rozpuszczalnik NMP, który ekstrahował poszczególne grupy węglowodorów aromatycznych na podobnym poziomie, w przedziale  $15,1 \div 22,6\%$ .

Efektywność działania poszczególnych rozpuszczalników w usuwaniu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z wysokoaromatycznego surowca określono również na podstawie badania ilościowego ośmiu indywidualów WWA, wymienionych w Rozporządzeniu (WE) nr 1907/2006. Stwierdzono, że wszystkie stosowane w procesie ekstrakcji rozpuszczalniki umożliwiły osiągnięcie wymaganego przez to Rozporządzenie poziomu zawartości benzo[a]pirenu oraz sumy wyszczególnionych WWA. Najlepszy efekt dał proces z wykorzystaniem furfuralu (suma WWA  $< 0,1$  mg/kg), niewiele gorszy wynik uzyskano dla NMP (suma WWA – 0,1 mg/kg), a najwyższe wartości benzo[a]pirenu – 0,2 mg/kg i sumy WWA – 1,3 mg/kg uzyskano dla rozpuszczalnika DMSO.



Rys. 2. Skład grupowy ekstraktów oznaczony metodą PN-C-04025:72

## Podsumowanie

Przeprowadzone w skali laboratoryjnej procesy ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej wysokoaromatycznych olejów naftowych pozwoliły na określenie efektyw-

ności i selektywności rozpuszczalników organicznych zastosowanych w tych badaniach. Uzyskane wyniki potwierdziły możliwość stosowania tych rozpuszczalników

do obniżania zawartości WWA i WZA w rafinowanych olejach i mogą one zostać wykorzystane przy ocenie

procesów technologicznych używanych do produkcji plastyfikatora TDAE.

### Literatura

- [1] Bartyzel A.: *Badania laboratoryjne procesów ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej*. „Nafta-Gaz” 2011, nr 9, s. 661–666.
- [2] CONCAWE report nr 94/51, *The use of the dimethyl sulphoxide (DMSO) extract by the IP 346 as an indicator of the carcinogenicity of lubricant base oils and distillate aromatic extracts*.
- [3] Dul J., Pyskło L., Chmielewski A.: *Wysokoaromatyczne oleje pochodzenia naftowego stosowane w przemyśle gumowym na listach surowców rakotwórczych*. „Elastomery” 1997, 1, nr 2, s. 17–21.
- [4] *Dyrektywa 2005/69/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 16.11.2005*.
- [5] Gary J. H., Handwerk G. E.: *Petroleum Refining Technology and Economics*. Marcel Dekker, Inc. 2001, s. 287–302.
- [6] *Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18.12.2006*.
- [7] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 11.12.2006 roku* (Dz.U. z 2006 roku nr 239, poz. 1731).
- [8] Sequeira A.: *Lubricant Base Oil and Wax Processing*. Marcel Dekker, Inc. 1994, s. 81–118.



Mgr inż. Anna BARTYZEL – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów Instytutu Nafty i Gazu. Brała udział w pracach badawczych dotyczących opracowywania technologii produkcji olejów bazowych oraz plastyfikatorów do kauczuków i gumy.