

Stefan Ptak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Ocena procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE

Plastyfikatory stanowią bardzo istotny składnik wyrobów gumowych i w zasadniczy sposób wpływają na ich właściwości eksploatacyjne. Plastyfikatory naftowe stosowane do produkcji kauczuków i wyrobów gumowych uzyskiwane są w procesach technologicznych przerobu frakcji próżniowych z ropy naftowej, głównie w instalacjach bloku olejowego. W Unii Europejskiej wprowadzono od 1 stycznia 2010 roku zakaz stosowania plastyfikatorów wysokoaromatycznych, które wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne. Jednym z podstawowych sposobów wytwarzania plastyfikatora aromatycznego TDAE, spełniającego wymagania w zakresie zawartości ekstraktu DMSO oraz zawartości ośmiu WWA określonych w rozporządzeniu 1907/2006 UE, jest proces powtórnej ekstrakcji furfurolem ekstraktów z rafinacji selektywnej w blokach olejowych w rafinerii. Próby produkcyjne rafinacji ciężkich ekstraktów w warunkach przemysłowych powodują obniżenie zawartości poniżej 25% atomów węgla w strukturach aromatycznych rafinatów. W badaniach przeprowadzono proces odparafinowania rozpuszczalnikowego rafinatów TDAE w celu sprawdzenia możliwości poprawienia składu strukturalnego plastyfikatora TDAE.

Słowa kluczowe: plastyfikatory naftowe, plastyfikator TDAE, odparafinowanie rozpuszczalnikowe.

Evaluation of the dewaxing process of the solvent plasticizer TDAE

Plasticizers are a very important component of rubber and significantly impact their exploitation properties. Petroleum plasticizers used in the manufacture of rubber and rubber products are obtained in the technological processes of the processing of petroleum vacuum fractions, mainly in oil block installations. In the European Union, since 1 January 2010, a ban has been implemented on the use of highly aromatic carcinogens that have been shown to be carcinogenic or mutagenic. One of the basic ways to produce a TDAE aromatic plasticizer meeting the DMSO extract content and the content of eight PAHs as defined in EU Regulation 1907/2006 is the re-furfural extraction process of selective refining extracts in oil blocks at the refinery. Production trials of refining heavy extracts under industrial conditions cause a reduction in the content of less than 25% carbon atoms in aromatic raffinate structures. TDAE solvent dewaxing was performed in the studies to verify the possibility of improving the structural composition of the TDAE plasticizer.

Key words: plasticizers petroleum, plasticizers TDAE, solvent dewaxed.

Wstęp

Plastyfikatory naftowe stosowane do produkcji kauczuków i wyrobów gumowych uzyskiwane są w procesach technologicznych przerobu frakcji próżniowych z ropy naftowej, głównie w instalacjach bloku olejowego.

Plastyfikatory naftowe wykorzystywane są jako dodatki zmiękczający w procesach wulkanizacji kauczuków, szczególnie kauczuków syntetycznych styrenowo-butadienowych (SBR), oraz jako składnik mieszanek gumowych w procesie ich wytwarzania i wulkanizacji. Udział plastyfikatorów w wyrobach gumowych może sięgać do 40% [5].

Plastyfikatory stanowią bardzo istotny składnik wyrobów gumowych i w zasadniczy sposób wpływają na ich właściwości eksploatacyjne. Funkcja zmiękczaczy mineralnych polega na:

- poprawie właściwości przetwórczych mieszanek gumowych poprzez obniżenie ich lepkości oraz temperatury procesu w trakcie mieszania, kalandrowania, wytłaczania,
- poprawie stopnia zdyspergowania napelnacza,
- obniżeniu zawartości kauczuku oraz obniżeniu kosztu wyrobów gumowych,

- modyfikacji właściwości fizycznych gumy, szczególnie poprzez poprawę wytrzymałości na rozciąganie, twardości, rozdzierności, elastyczności w niskich temperaturach. Plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego powinny spełniać szereg wymagań wynikających ze specyfiki procesów wytwórczych oraz warunków eksploatacji wyrobów gumowych, w tym szczególnie:
 - posiadać wymagany dla danego zastosowania skład chemiczny oraz charakteryzować się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi,
 - wykazywać dobrą kompatybilność ze stosowanym kauczukiem,
 - odznaczać się niską lotnością w warunkach procesu produkcji kauczuków oraz w procesach wytwarzania mieszanek gumowych i ich wulkanizacji,
 - nie posiadać działania toksycznego [6].

Charakterystyka plastyfikatorów naftowych

Plastyfikatory naftowe dzielą się na aromatyczne, naftowe i parafinowe, w zależności od udziału węgla w strukturach aromatycznych, naftenowych i parafinowych. Plastyfikatory te różnią się właściwościami fizykochemicznymi, tj. gęstością, lepkością kinematyczną, współczynnikiem załamania światła, punktem anilinowym, składem grupowym.

Wskaźnikiem pozwalającym w sposób przybliżony określić skład węglowodorowy plastyfikatora jest jego stała lepkościowo-gęstościowa (VGC).

W zależności od typu oleju stała lepkościowo-gęstościowa przyjmuje wartość:

- dla olejów parafinowych – 0,790÷0,819,
- dla olejów naftenowych – 0,820÷0,899,
- dla olejów aromatycznych – 0,900÷1,050 [6].

Właściwości fizykochemiczne plastyfikatora naftowego mają decydujący wpływ na kompatybilność układu kauczuk–plastyfikator.

Pogłębione informacje o składzie węglowodorowym plastyfikatorów uzyskiwane są w oparciu o metody spektrometrii w podczerwieni i nadfiolecie, chromatografii cieczowej,

chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią masową i innych.

Charakter chemiczny plastyfikatora naftowego ma decydujący wpływ na kompatybilność układu kauczuk–plastyfikator [6]. Pełną kompatybilność – niezależnie od typu oleju – wykazują kauczuki: naturalny (NR), styrenowo-butadienowy (SBR), izoprenowy (IR) i butadienowy (BR). Kompatybilność ograniczoną tylko do określonych typów olejów posiadają kauczuki: butadienowo-akrylonitrylowy (NBR), chlorobutadienowy (CR) i propylenowo-etylenowo-dienowy (EPDM).

Kompatybilność układu kauczuk–plastyfikator dla różnych gatunków kauczuków przedstawiono w tabelicy 1.

Plastyfikatory wysokoaromatyczne, otrzymywane jako produkt uboczny w trakcie rafinacji rozpuszczalnikowej destylatów próżniowych z ropy naftowej w procesie wytwarzania olejów bazowych, zyskały duże znaczenie w procesie produkcji opon samochodowych z uwagi na korzystne właściwości użytkowe. O ich dominującej w przeszłości pozycji na rynku świadczył fakt, że na świecie do 2010 roku 86% plastyfikatorów aromatycznych stosowanych było do produkcji opon samochodowych [4].

Tablica 1. Kompatybilność układu kauczuk–plastyfikator [6]

Typ plastyfikatora	Typ kauczuku						
	naturalny NR	styrenowo-butadienowy SBR	izoprenowy IR	butadienowy BR	nitrylowy NBR	chloroprenowy CR	etylenowo-propylenowy EPDM
Parafinowy	+	+	+	+	–	+	+
Naftenowy	+	+	+	+	–	+	0
Aromatyczny	+	+	+	+	+/0	0	–

Oznaczenia:

- + – kompatybilny,
- 0 – kompatybilność ograniczona,
- – brak kompatybilności.

Klasyfikacja plastyfikatorów

Dla rozróżnienia plastyfikatorów naftowych o zdecydowanie różnym składzie węglowodorowym wprowadzono system ich

klasyfikacji. Plastyfikatory naftowe w sposób ogólny są sklasyfikowane w międzynarodowej normie ISO 6743-10:1989 [11],

Tablica 2. Fragment klasyfikacji środków smarowych do innych zastosowań [11]

Kod	Zastosowanie ogólne	Zastosowanie szczegółowe	Zastosowanie szczególnie wskazane	Skład i właściwości szczególne	Symbol ISO-L	Zastosowanie typowe
Y	inne zastosowania	proces	zmiękczenie kauczuków i tworzyw sztucznych	ekstrakty aromatyczne	YEA	–
				rafinowane oleje mineralne o charakterze naftenowym	YEB	–
				rafinowane oleje mineralne o charakterze parafinowym	YEC	–
				oleje białe techniczne głęboko rafinowane	YED	inne zastosowania (np. niezalecane do bezpośredniego kontaktu z żywnością)
					YEE	polistyren i kauczuk zalecany do bezpośredniego kontaktu z żywnością i do wyposażenia medycznego

w której ujęto szczegółową klasyfikację środków smarowych używanych do specyficznych zastosowań o stosunkowo małym zapotrzebowaniu ilościowym.

W tablicy 2 został przedstawiony fragment normy ISO 6743-10, dotyczący klasyfikacji zmiękczaczy (plastyfikatorów) do kauczuków i tworzyw sztucznych.

W USA za podstawę klasyfikacji plastyfikatorów naftowych przyjęto kryterium składu chemicznego plastyfikatora. Klasyfikacja ta, obowiązująca dla plastyfikatorów dla gum (kauczuków) SBR i BR, ujęta została w normie ASTM D 2226-93 (2012) [10]. Przedstawia ją tablica 3.

Norma ASTM D 2226-93 (2012) obejmuje cztery główne typy plastyfikatorów, w tym jeden podzielony na dwie podgrupy: od plastyfikatorów aromatycznych o zmniejszającej się aromatyczności (101, 102 i 103) do naftenowych (104A) i parafinowych (104B).

W Europie podstawą klasyfikacji jest metoda wytwarzania plastyfikatorów naftowych. Wyróżnia ona następujące typy plastyfikatorów [1, 3, 7]:

- DAE (*Distillate Aromatic Extract*) – ekstrakt aromatyczny uzyskany z destylatu próżniowego ropy naftowej,
- TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extract*) – modyfikowany ekstrakt aromatyczny z destylatu próżniowego ropy naftowej,
- MES (*Mild Extraction Solvates*) – rafinat z łagodnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej destylatu próżniowego ropy naftowej,
- RAE (*Residual Aromatic Extract*) – ekstrakt aromatyczny uzyskany z DAO przy produkcji Brighstocku,
- NAP – plastyfikatory naftenowe (*Naphthenic Plasticisers*) – rafinat z ekstrakcji rozpuszczalnikowej destylatu próżniowego z rop naftenowych.

Tablica 3. Klasyfikacja plastyfikatorów naftowych stosowanych do wytworzenia gum SBR i BR. ASTM D 2226-93 (2012) [10]

Typ plastyfikatora	Asfalteny [maks. %]	Związki polarne [maks. %]	Węglowodory nasycone [%]	Stała lepkościowo-gęstościowa VGC
101	0,75	25	maks. 20,0	–
102	0,50	12	20,1÷35,0	–
103	0,30	6	35,1÷65,0	–
104A	0,10	1	min. 65,0	pow. 0,820
104B	0,10	1	min. 65,0	maks. 0,820

Porównanie właściwości fizykochemicznych plastyfikatorów

Typowe właściwości fizykochemiczne plastyfikatorów: DAE, TDAE i MES przedstawiono w tablicy 4 [4].

Plastyfikatory wysokoaromatyczne typu DAE charakteryzują się najwyższą zawartością węglowodorów aromatycznych i związaną z tym najwyższą zawartością wielopierścieniowych związków aromatycznych, w tym benzo[a]pirenu.

Plastyfikatory TDAE i MES spełniają aktualne wymagania w zakresie rakotwórczości. Plastyfikator DAE przekracza

Plastyfikatory TDAE i MES spełniają aktualne wymagania w zakresie rakotwórczości. Plastyfikator DAE przekracza

Tablica 4. Porównanie właściwości fizykochemicznych plastyfikatorów: DAE, TDAE i MES [4]

Właściwości	Plastyfikator		
	DAE	TDAE	MES
1. Gęstość w temperaturze 15°C [g/cm ³]	1,007	0,948	0,918
2. Lepkość kinematyczna: – w temperaturze 40°C [mm ² /s] – w temperaturze 100°C [mm ² /s]	846,0 20,9	464,0 19,9	208,0 16,5
3. Stała lepkościowo-gęstościowa VGC	0,971	0,885	0,852
4. Współczynnik załamania światła n ²⁰ _D	1,558	1,524	1,505
5. Temperatura zapłonu [°C]	284	279	288
6. Skład grupowy: – węglowodory nasycone [% (m/m)] – węglowodory aromatyczne [% (m/m)] – węglowodory polarne [% (m/m)]	11 73 16	32 62 6	60 37 3
7. Skład strukturalny, udział atomów węgla w strukturach: – aromatycznych CA [%] – naftenowych CN [%] – parafinowych CP [%]	42 19 39	27 28 45	12 28 60
8. Zawartość WZA (ekstrakt DMSO) [% (m/m)]	22,7	1,6	0,8
9. Zawartość benzo[a]pirenu [mg/kg]	18,1	0,4	0,2

poziom wymagań dotyczący ekstraktu DMSO i zawartości benzo(a)pirenu od kilku do kilkunastu razy [6].

W Unii Europejskiej wprowadzono jednak od 1 stycznia 2010 roku zakaz stosowania plastyfikatorów wysokoaromatycznych [19]. Przeprowadzone na przestrzeni ostatnich lat badania właściwości wulkanizatów SBR z udziałem nier-

kotwórczych plastyfikatorów TDAE i MES jako zamienników plastyfikatora DAE wykazały, że plastyfikator TDAE może zastąpić DAE. Zamiana plastyfikatora DAE na MES stwarza problemy, które wynikają z gorszej kompatybilności plastyfikatora MES z kauczukiem SBR [3].

Wykazano [7], że najlepszą alternatywą dla DAE jest plastyfikator TDAE. Mieszanki zawierające TDAE wyróżniają się także najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi w porównaniu z MES i NAP.

W literaturze [1] przedstawiono również badania dwóch gatunków olejów naftenowych (LNAP i HNAP) oraz plastyfikatorów TDAE i MES do produkcji kauczuków NR (BR i SBR) i wytwarzania z nich opon. Opony odznaczają się dobrymi parametra-

mi ścieralności z wyróżnieniem dla plastyfikatorów TDAE i MES, jednak wykazują pogorszenie przyczepności w porównaniu z oponami wytworzonymi z kauczuków zawierających plastyfikator DAE. Jednak w sumie najlepsze parametry jakościowe opon uzyskuje się dla plastyfikatora TDAE jako zamiennika DAE.

Regulacje prawne obowiązujące w Unii Europejskiej dotyczące plastyfikatorów naftowych

Wysokoaromatyczne oleje naftowe stosowane jako plastyfikatory w produkcji kauczuków i gum uznawane są za produkty zawierające związki rakotwórcze. Związane jest to z występowaniem w ich składzie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, zwłaszcza benzo[a]piren, są najlepiej poznana pod względem rakotwórczości grupą związków, a ich wpływ na organizm ludzki i środowisko naturalne jest od wielu lat intensywnie badany [2].

Stworzenie systemu REACH w Unii Europejskiej spowodowało uchwalenie przez Parlament Europejski i Radę w dniu 18 grudnia 2006 roku rozporządzenia nr 1907/2006 w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) [12], które uchyliło dyrektywę 76/769/EEC i przejęło zapisy 27. poprawki, wprowadzające zakaz stosowania ekstraktów wysokoaromatycznych o przekroczonym limicie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Na terenie Unii Europejskiej od dnia 1 stycznia 2010 roku obowiązuje zakaz wprowadzania na rynek i stosowania do

opon niektórych olejów aromatycznych posiadających w składzie WWA. Zakazano wprowadzania na rynek opon zawierających te oleje oraz bieżników do bieżnikowania zużytych opon i części opon, służących do naprawy opon uszkodzonych, jeżeli zawartość ośmiu WWA, wykazujących działanie rakotwórcze, przekracza określony poziom.

Dopuszczalna zawartość WWA w plastyfikatorach wyznaczona została w sposób następujący:

- zawartość benzo[a]pirenu nie większa niż 1 mg/kg,
- sumaryczna zawartość 8 WWA uznanych za rakotwórcze nie większa niż 10 mg/kg.

Na liście 8 WWA znalazły się takie związki jak:

- benzo[a]piren (BaP),
- benzo[e]piren (BeP),
- benzo[a]antracen (BaA),
- chryzen (CHR),
- benzo[b]fluoranten (BbFA),
- benzo(j)fluoranten (BjFA),
- benzo(k)fluoranten (BkFA),
- dibenzo[a,h]antracen (DBaA).

Za spełniające te warunki uznaje się też oleje, dla których ekstrakt DMSO nie przekracza 3% (*m/m*), pod warunkiem, że producent lub importer potwierdzą odrębnymi badaniami (co pół roku lub przy zmianach w procesie produkcyjnym), że nie zostały przekroczone limity BaP i 8 WWA.

27. poprawka do dyrektywy 76/769/EEC została wprowadzona dyrektywą 2005/69/WE [9] Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 listopada 2005 roku.

Obecnie załącznik XVII do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 zawiera między innymi ograniczenia, wdrożone dyrektywą 2005/69/WE, wprowadzania do obrotu i stosowania olejów–zmiękczaczy (plastyfikatorów) do produkcji opon lub części opon. Ograniczenie to jest obecnie określone w pozycji 50 kolumna 2 pkt 1 załącznika XVII do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006. W momencie przyjmowania tego ograniczenia nie były dostępne zharmonizowane metody badawcze określania specyficznych stężeń ośmiu wymienionych WWA w olejach–zmiękczaczy (plastyfikatorach). W związku z tym w ograniczeniu jest mowa o metodzie analitycznej IP 346:1998, stosowanej przez przemysł naftowy do określania stężenia ekstraktu wielopierścieniowych związków aromatycznych (WZA), jako o pośredniej

metodzie określania zgodności ze stężeniami granicznymi, określonymi dla BaP i dla sumy wszystkich wymienionych WWA. Zgodnie z zaleceniem dyrektywy 2005/69/WE w dniu 3 lipca 2007 roku Komisja UE wydała Europejskiemu Komitetowi Normalizacyjnemu (CEN) zlecenie normalizacji w celu opracowania bardziej szczegółowej metody. Nowa metoda standardowa została przyjęta i opublikowana przez CEN jako EN 16143:2013 *Oznaczanie zawartości benzo[a]pirenu (BaP) i wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w olejach–zmiękczaczy – Procedura z zastosowaniem podwójnego oczyszczenia techniką LC i analizy GC/MS*.

W związku z tym wydano rozporządzenie Komisji UE nr 2015/326 [13] z dnia 2 marca 2015 roku zastępujące odniesienie do metody IP 346:1998 nową normą EN 16143:2013 jako metodą referencyjną. Ponieważ nowa metoda analityczna jest bardziej złożona i kosztowna w stosowaniu niż IP 346, został ustalony okres przejściowy trwający 18 miesięcy (okres przejściowy skończył się 2 września 2016 roku), podczas którego do określania zgodności z tym ograniczeniem można będzie alternatywnie stosować zarówno starą, jak i nową metodę analityczną.

Badania procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego rafinatu plastyfikatora TDAE

Jednym z podstawowych sposobów wytwarzania plastyfikatora aromatycznego TDAE, spełniającego wymagania w zakresie zawartości ekstraktu DMSO oraz zawartości ośmiu WWA, określonych w rozporządzeniu 1907/2006 UE, jest proces powtórnej ekstrakcji furfurolem ciężkich ekstraktów z rafinacji selektywnej w blokach olejowych w rafinerii.

Próby produkcyjne rafinacji ciężkich ekstraktów w warunkach przemysłowych powodują obniżenie zawartości poniżej 25% atomów węgla w strukturach aromatycznych rafinatów. W badaniach przeprowadzono proces odparafinowania rozpuszczalnikowego rafinatów TDAE w celu sprawdzenia możliwości poprawienia składu strukturalnego plastyfikatora TDAE.

Proces odparafinowania rozpuszczalnikowego

Krystalizację węglowodorów stałych w laboratorium prowadzi się metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny oleju z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszcza się w łaźni chłodzącej wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłącza się nuczę filtracyjną wyposażoną w płaszcz, w którym krąży czynnik chłodzący.

Proces krystalizacji prowadzony jest metodą rozcieńczeń poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika, w odpowiednich momentach cyklu schładzania. Pierwszą porcją rozpuszczalnika do surowca wprowadza się w temperaturze, w której surowiec jest jednorodną fazą ciekłą niezawierającą kryształów. Natomiast w punkcie do-

strzyku do mieszaniny temperatura rozpuszczalnika ma być taka, aby zapobiegała zakłóceniu procesu krystalizacji węglowodorów w mieszaninie.

W procesie krystalizacji stosuje się ciągle mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kołtewiczną, o szybkości mieszania dostosowanej do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji następuje odfiltrowanie wydzielonych węglowodorów stałych, zawierających zaokludowany rozpuszczalnik, od roztworu oleju na nuczy próżniowej. Roztwór oleju (filtrat) gromadzi się w odbieralniku. Odfiltrowane węglowodory stałe przemywa się porcją zimnego rozpuszczalnika.

Zebrane z nuczy węglowodory stałe, a także filtrat poddaje się procesowi regeneracji rozpuszczalnika. Regeneracja rozpuszczalnika prowadzona jest metodą destylacji.

Charakterystyka surowców

Surowcem do badania procesu odparafinowania był rafinat plastyfikatora TDAE pochodzący z przerobu ekstraktu wysokoaromatycznego na instalacji selektywnej rafinacji furfurolem. Właściwości fizykochemiczne próbki zostały przedstawione w tabelicy 5.

Surowiec do badań (oznaczenie próbki 925/BI) w temperaturze 20°C miał gęstość 0,9478 g/cm³, lepkość kinematyczną w temperaturze 100°C – 22,29 mm²/s, współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C – 1,5302, zawartość atomów węgla w strukturach aromatycznych na

poziomie 23,86% oraz zawartość WZA (ekstrakt DMSO) – 1,9% (m/m).

Tabelica 5. Wymagania dla rafinatów TDAE

Właściwości	Rafinat TDAE	Metody badań
Nr ewidencyjny	925/BI	–
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	0,9478	PN-EN ISO 12185
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	22,31	PN-EN ISO 3104
Temperatura zapłonu (t.o.) [°C]	276	PN-EN ISO 2592
Współczynnik załamania światła n _D ²⁰	1,5303	PN-C-04952
Zawartość siarki [% (m/m)]	2,69	PN-EN ISO 8754
Temperatura płynięcia [°C]	+30	PN-ISO 3016
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO) [% (m/m)]	1,9	IP 346
Zawartość atomów węgla w strukturach:		
– C _A [%]	23,86	ASTM D 2140
– C _N [%]	19,14	
– C _P [%]	56,99	

Procesy odparafinowania rozpuszczalnikowego MEK–TOL i DI/ME

Próbki rafinatów TDAE poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego dla dwóch rodzajów rozpuszczalników stosowanych w przemyśle: MEK–TOL i DI/ME, w skali laboratoryjnej. Do przeprowadzenia procesów odparafinowania rozpuszczalnikowego w instalacji laboratoryjnej wybrano podobne parametry technologiczne, jakie stosowane są w instalacjach przemysłowych. Dodatkowo, dla nie-

których prób wprowadzano modyfikator krystalizacji o nazwie handlowej VISCOPLEX 9-350.

Zastosowane parametry technologiczne zamieszczono w tabelicach wraz z bilansami masowymi oraz właściwościami uzyskanych deparafinatów i gaczu z procesów odparafinowania. Wyjściowy wsad destylatu próżniowego w procesie odparafinowania wynosił 300 g dla wszystkich przeprowadzonych prób.

Wyniki badań odparafinowania rozpuszczalnikiem MEK–TOL rafinatu TDAE

Procesy odparafinowania rozpuszczalnikiem MEK–TOL z próbki surowca 925/BI zostały przedstawione w tabelicy 6.

W porównaniu z surowcem 925/BI w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 17 zaobserwowano wzrost gęstości w temperaturze 20°C z 0,9478 do 0,9524 g/cm³. Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C zmieniła się z 22,29 na 23,80, współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C wzrósł z 1,5302 do 1,5331.

Zwiększenie wartości trzech wyżej wymienionych właściwości w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej ekstraktów ma wpływ na wzrost zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych rafinatu TDAE.

W wyniku odparafinowania zwiększenie zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie wynosi 1,01%, zawartość atomów węgla w strukturach nftenowych wzrosła o 0,25%, natomiast ilość atomów węgla w strukturach parafinowych zmniejszyła się o 1,26%. Ta niewielka różnica w składzie strukturalnym węglowodorów

we frakcji spowodowana jest niską zawartością związków n-parafinowych (co przekłada się na bardzo wysoki uzysk deparafinatu – 98,0% (m/m), a także bardzo niski uzysk gaczu – 1,0% (m/m)) oraz zwiększeniem się zawartości siarki w deparafinacie o 0,06% w porównaniu z frakcją. Ilość siarki ma wpływ na obliczanie składu strukturalnego.

Czas filtracji wynosił 279 sekund z powodu niekryształicznej konsystencji gaczu oraz problemów z prawidłowym procesem rozdzału.

Dla uzyskanego gaczu z próby nr 17, jak i pozostałych gaczu (ze względu na małą ilość) wykonano badania tylko trzech parametrów jakościowych.

Wartość współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C, wynosząca 1,4548, oraz temperatura krzepnięcia +59°C gaczu w porównaniu z surowcem wskazują na selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Selektowność ta nie przekłada się na wyraźną poprawę składu strukturalnego deparafinatu, w tym przypadku z powodu małego uzysku gaczu.

Tablica 6. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanych deparafinatów i gaczków z procesów odparafinowania MEK–TOL z próbki surowca 925/B1

Numer odparafinowania	17	22	25	27
Modyfikator lepkości	–	Viscoplex 9-350	–	–
Parametry technologiczne procesów odparafinowania				
Rozpuszczalnik MEK–TOL [stosunek mas.]	40 : 60	40 : 60	40 : 60	40 : 60
Temperatura krystalizacji/filtracji [°C]	–28	–28	–20	–28
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do frakcji	11 : 1	11 : 1	6 : 1	6 : 1
Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione				
Czas sączenia [s]	279	77	166	166
Wydajność deparafinatu [% (m/m)]	98,0	94,0	85,0	84,0
Wydajność gaczu [% (m/m)]	1,0	4,0	11,0	12,0
Straty [% (m/m)]	1,0	2,0	4,0	4,0
Właściwości deparafinatu				
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	23,80	23,09	24,17	24,78
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	1,5331	1,5335	1,5330	1,5334
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	0,9524	0,9528	0,9563	0,9528
Zawartość siarki [% (m/m)]	2,74	3,22	3,15	3,13
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO) [% (m/m)]	–	–	2,10	2,10
Zawartość atomów węgla w strukturach:				
– C _A [%]	24,87	24,58	24,09	24,37
– C _N [%]	19,39	17,66	18,41	17,60
– C _P [%]	55,74	57,76	57,50	58,04
Właściwości gaczu				
Współczynnik załamania światła n_D^{70}	1,4548	1,4522	1,4900	1,4880
Temperatura krzepnięcia [°C]	59,0	60,0	52,8	53,0
Zawartość oleju [% (m/m)]	8,68	0,73	73,83	62,0

W porównaniu z surowcem 925/B1 w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 22 nastąpił również wzrost gęstości, lepkości kinematycznej i współczynnika załamania światła. Zastosowanie modyfikatora lepkości obniżyło uzysk deparafinatu do 94,0% (m/m) i zwiększyło uzysk gaczu do 4,0% (m/m), w porównaniu z odparafinowaniem nr 17. Nie ma to jednak wpływu na poprawę składu strukturalnego w deparafinacie. Wzrost zawartości najbardziej pożądanych atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie wynosi poniżej 1%. Czas filtracji (77 sekund) był ponad 4-krotnie krótszy od odparafinowania nr 17. Pokazuje to pozytywny wpływ modyfikatora na proces filtracji.

Badane właściwości gaczu z próby nr 22 wskazują na selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Gacz ten ma najniższą zawartość oleju, która wynosi 0,73% (m/m), co związane jest z pozytywnym efektem zastosowania modyfikatora krystalizacji.

W porównaniu z surowcem 925/B1 w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 25 zaobserwowano: wzrost gęstości w temperaturze 20°C z 0,9478 do

0,9563 g/cm³. Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C zmieniła się z 22,29 na 24,17; współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C wzrósł z 1,5302 do 1,5330.

W wyniku odparafinowania wzrost zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie wynosi 0,23%, zawartość atomów węgla w strukturach naftenowych zmniejszyła się o 0,73%, natomiast zawartość atomów węgla w strukturach parafinowych zwiększyła się o 0,51%.

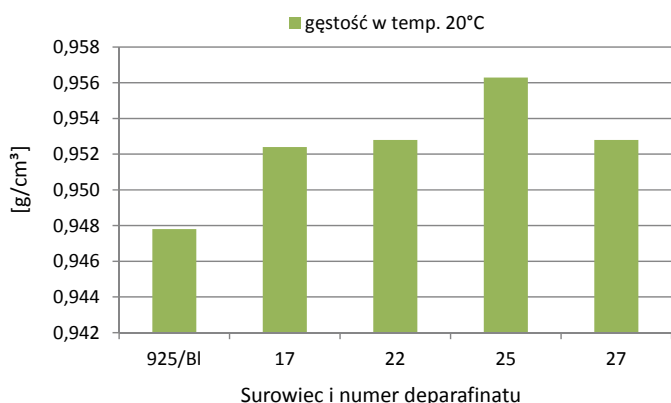
W próbie tej brak mycia w temperaturze sączenia spowodował zmniejszenie uzysku deparafinatu do 85,0% (m/m), a uzysk gaczu wyniósł 11,0% (m/m).

Pomimo wyraźnego wzrostu – w odniesieniu do poprzednich prób – udziału masowego gaczu, skład strukturalny deparafinatu nie zmienił się w pożądanym kierunku. Czas filtracji był duży i wyniósł 166 sekund.

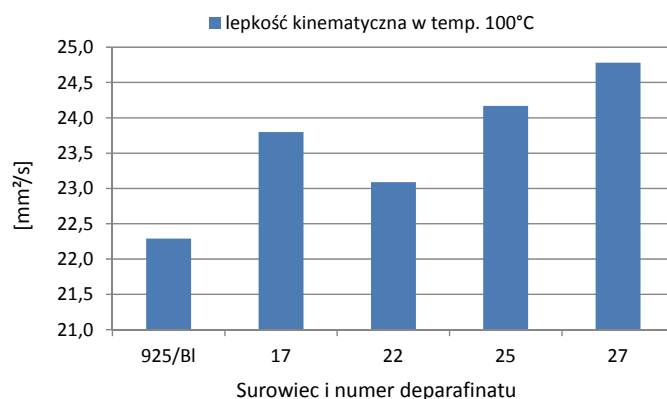
Badane właściwości gaczu z próby nr 25 wskazują na mniejszą selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Gacz ten ma wysoką zawartość oleju, która wynosi 73,83% (m/m), co związane jest z niezastosowaniem mycia rozpuszczalnikiem w trakcie sączenia.

Wyniki z próby nr 27 różniły się od próby nr 25 niższą temperaturą krystalizacji. Nie wpłynęło to na poprawę składu strukturalnego uzyskanego deparafinatu, a wy-

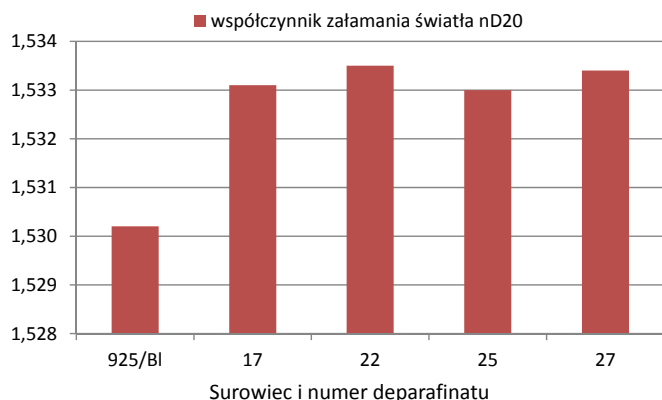
niki badań są podobne jak dla próby nr 25. Ilustrację graficzną wyżej opisywanych parametrów przedstawiono na rysunkach 1–4.



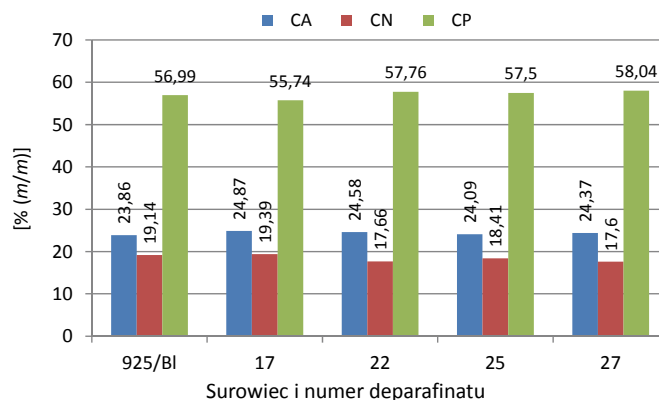
Rys. 1. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości gęstości deparafinatów



Rys. 2. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości lepkości deparafinatów



Rys. 3. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości współczynnika załamania światła



Rys. 4. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę składu strukturalnego deparafinatów

Wyniki badań odparafinowania rozpuszczalnikiem DI/ME rafinatu TDAE

Procesy odparafinowania rozpuszczalnikiem DI/ME z próbki surowca 925/BI zostały przedstawione w tablicy 7.

W porównaniu z surowcem 925/BI w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 20 zaobserwowano wzrost gęstości w temperaturze 20°C z 0,9478 do 0,9541 g/cm³. Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C zmieniła się z 22,29 na 23,16, a współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C wzrósł z 1,5302 do 1,5329.

W wyniku odparafinowania wzrost zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie wynosi 0,05%, ilość atomów węgla w strukturach naftenowych wzrosła o 1,02%, natomiast zawartość atomów węgla w strukturach parafinowych zmniejszyła się o 0,06%.

Ta niewielka różnica w składzie strukturalnym węglodorów we frakcji spowodowana jest bardzo wysokim uzyskiem deparafinatu – 95,0% (m/m), a także bardzo niskim

uzyskiem gaczu – 3,0% (m/m), z jednoczesnym zwiększeniem zawartości siarki w deparafinacie o 0,54% w porównaniu z frakcją (surowcem).

Czas filtracji wynosił 144 sekundy z powodu niekryształicznej konsystencji gaczu oraz problemów z prawidłowym procesem rozdziału.

Dla uzyskanego gaczu z próby nr 20 wykonano badania trzech parametrów jakościowych.

Wartość współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C, wynosząca 1,4549, oraz temperatura krzepnięcia +58,7°C gaczu, w porównaniu z surowcem, wskazują na selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Selektywność ta nie przekłada się na wyraźną poprawę składu strukturalnego deparafinatu z powodu małego uzysku gaczu.

W porównaniu z surowcem 925/BI w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 21 nastąpił

Tablica 7. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanych deparafinatów i gaczów z procesów odparafinowania DI/ME z próbki surowca 925/BI

Numer odparafinowania	20	21	26	28
Modyfikator lepkości	–	Viscoplex 9-350	–	Viscoplex 9-350
Parametry technologiczne procesów odparafinowania				
Rozpuszczalnik DiMe [stosunek mas.]	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50
Temperatura krystalizacji/filtracji [°C]	–20	–20	–20	–20
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do frakcji	11,7 : 1	11,7 : 1	6,5 : 1	6,5 : 1
Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione				
Czas sączenia [s]	144	74	39	45
Wydajność deparafinatu [% (m/m)]	95,0	95,0	87,0	93,0
Wydajność gaczu [% (m/m)]	3,0	3,0	10,0	5,0
Straty [% (m/m)]	2,0	2,0	3,0	2,0
Właściwości deparafinatu				
Lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C [mm ² /s]	251,80	262,4	298,90	271,10
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	23,16	23,52	24,51	23,50
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	1,5329	1,5328	1,5335	1,5324
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	0,9541	0,9575	0,9530	0,9532
Zawartość siarki [% (m/m)]	3,22	3,24	3,26	3,24
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO) [% (m/m)]	–	–	2,00	–
Zawartość atomów węgla w strukturach:				
– C _A [%]	23,91	23,85	24,28	23,56
– C _N [%]	20,16	19,53	17,29	19,54
– C _P [%]	55,93	56,62	58,43	56,89
Właściwości gaczu				
Współczynnik załamania światła n_D^{70}	1,4549	1,4522	1,4830	1,4779
Temperatura krzepnięcia [°C]	58,7	58,0	52,8	55,6
Zawartość oleju [% (m/m)]	7,31	1,75	73,83	41,83

również wzrost gęstości, lepkości kinematycznej i współczynnika załamania światła.

Zastosowanie modyfikatora lepkości nie wpłynęło na uzysk deparafinatu i uzysk gaczu w porównaniu z odparafinowaniem nr 20. Skład strukturalny deparafinatu niewiele się zmienił. Zawartość najbardziej pożądanego atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie zmniejszyła się o 0,01% w porównaniu z surowcem. Czas filtracji wynosił 74 sekundy i był 2-krotnie krótszy od odparafinowania nr 20.

Badane właściwości gaczu z próby nr 21 wskazują na selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Gacz ten ma niską zawartość oleju, która wynosi 1,75% (m/m), co związane jest z pozytywnym efektem zastosowania modyfikatora krystalizacji.

W porównaniu z surowcem 925/BI w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 26 zaobserwowano: wzrost gęstości w temperaturze 20°C z 0,9478 do 0,9530 g/cm³. Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C

zmieniła się z 22,29 na 24,51; współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C wzrósł z 1,5302 do 1,5335.

W wyniku odparafinowania wzrost zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie wyniósł 0,42%; zawartość atomów węgla w strukturach naftenowych zmniejszyła się o 1,85%, natomiast zawartość atomów węgla w strukturach parafinowych zwiększyła się o 1,44%.

W próbie tej brak mycia w temperaturze sączenia spowodował zmniejszenie uzysku deparafinatu do 87,0% (m/m), a uzysk gaczu wyniósł 10,0% (m/m).

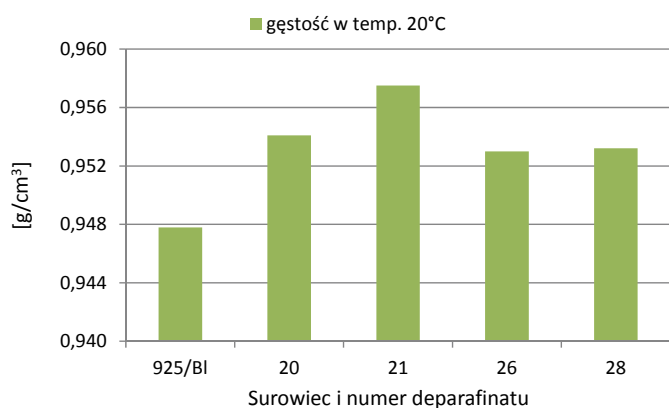
Pomimo wyraźnego wzrostu – w odniesieniu do poprzednich prób – udziału masowego gaczu skład strukturalny deparafinatu nie zmienił się w pożądanym kierunku. Czas filtracji wynosił 39 sekund.

Badane właściwości gaczu z próby nr 26 wskazują na mniejszą selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Gacz ten ma wysoką zawartość oleju, która wynosi 73,83% (m/m), co związane jest z niezastosowaniem mycia

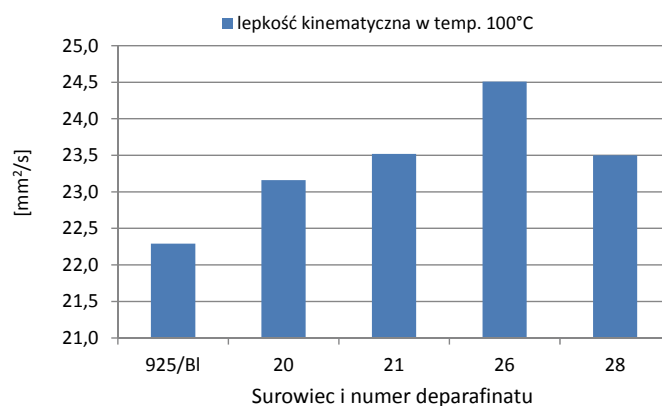
rozpuszczalnikiem w trakcie sączenia. Wyniki z próby nr 28 różniły się od próby nr 26 zastosowaniem modyfikatora krystalizacji, co wpłynęło na zwiększenie uzysku deparafinatu do 93,0%. W wyniku odparafinowania zawartość atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie zmniejszyła się o 0,3%, ilość atomów węgla w strukturach nafteno-

wych zwiększyła się o 0,4%, natomiast zawartość atomów węgla w strukturach parafinowych zmniejszyła się o 0,1%. W tym przypadku widać różnice w składzie strukturalnym deparafinatów nr 26 i 28.

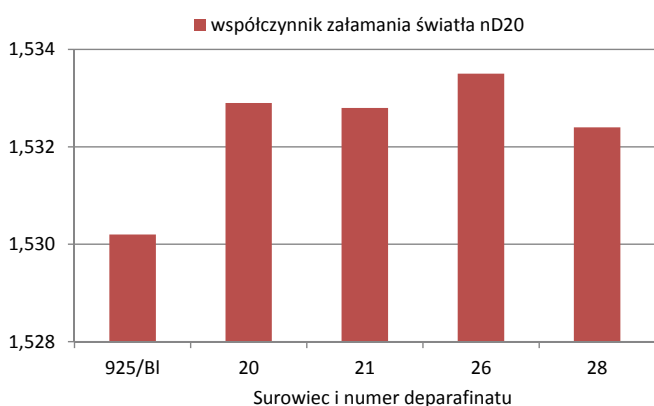
Ilustrację graficzną wyżej opisywanych parametrów przedstawiono na rysunkach 5–8.



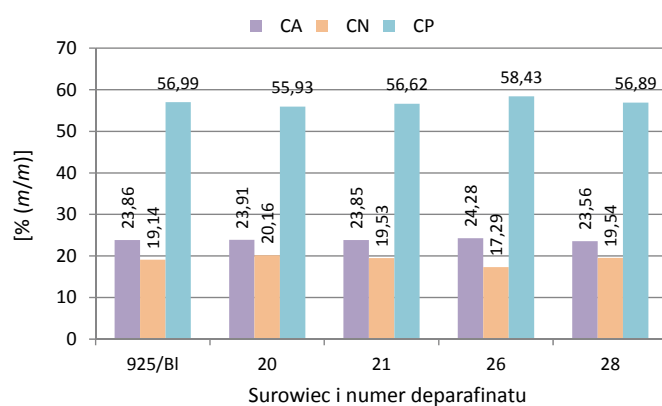
Rys. 5. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości gęstości deparafinatów



Rys. 6. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości lepkości deparafinatów



Rys. 7. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości współczynnika załamania światła



Rys. 8. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę składu strukturalnego deparafinatów

Podsumowanie

Podsumowując wszystkie przeprowadzone próby procesu odparafinowania rafinatu plastyfikatora TDAE, należy podkreślić, że nie uzyskano pozytywnych rezultatów. W żadnej próbie nie otrzymano korzystnej zmiany składu strukturalnego węglowodorów, zwłaszcza jeśli chodzi o zawartość atomów węgla w strukturach aromatycznych do poziomu powyżej 25% (m/m). Także zawartość atomów węgla w strukturach naftenowych dla części prób odparafinowania niewiele wzrasta, a dla innych prób maleje w porównaniu z surowcem. Również zawartość atomów węgla w strukturach parafinowych nieznacznie maleje lub rośnie w porównaniu z surowcem, a pożądane byłoby, aby ilość parafin istotnie zmniejszyła się, poprawiając zawartość przede wszystkim

aromatów. Można wyciągnąć wniosek, że klasyczny proces odparafinowania zastosowany dla surowca rafinatu TDAE, uzyskanego z ciężkich ekstraktów, zawierający inne niż rafinaty furfurołowe grupy związków o bardziej skomplikowanej mieszanej strukturze z niewielką ilością związków n-parafinowych, nie daje pozytywnych efektów. Mechanizm wydzielania poprzez krystalizację związków o strukturze parafinowej, bazujący na różnicach rozpuszczalności węglowodorów parafinowych i pozostałych bardziej polarnych związków aromatycznych i żywic w polarnych rozpuszczalnikach, nie daje pozytywnego efektu. O fakcie tym świadczą otrzymane składy grupowe uzyskanych deparafinatów, pomimo pewnej selektywności procesu (w oparciu o wyniki badań

uzyskiwanych gaczów), która w dużym stopniu jest niwelowana przez zwiększenie zawartości siarki w deparafinacie i niewielkie uzyski gaczów. Proces rozpuszczalnikowego odparafinowania mieszaniny MEK–TOL lub DI/ME, zastososo-

wany dla surowca typu rafinat TDAE powoduje niewielkie przesunięcia w składzie strukturalnym deparafinatu w porównaniu z surowcem i nie nadaje się do poprawy pożądanej aromatycznej struktury plastyfikatorów TDAE.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2017, nr 8, s. 605–615, DOI: 10.18668/NG.2017.08.08

Artykuł nadesłano do Redakcji 30.11.2016 r. Zatwierdzono do druku 3.02.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Ocena procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0044/TO/16/01, nr archiwalny: DK-4100/44/16.

Literatura

- [1] Aman-Alikhani M., Taghvaei Ganjali S.: *The influence of non-carcinogenic petroleum-based process oils on tire compounds' performance*. Iran Polymer and Petrochemical Institute 2013.
- [2] Bartyzel A.: *Badanie selektywności rozpuszczalników organicznych stosowanych w procesach ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej wysokoaromatycznych olejów naftowych*. *Nafta-Gaz* 2012, nr 10, s. 663–698.
- [3] Bosman J., da Via M., Pattinelli M.E., Tortoreto P.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2004, vol. 57, nr 1–2, s. 31.
- [4] Neau A., Joon M.: *Naphthenic plasticisers, an environmentally sound alternative to aromatic extracts*. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna ELASTOMERY 2005, Warszawa, październik 2005.
- [5] Ptak S., Jakóbiec J.: *Ropa naftowa jako główny surowiec energetyczno-przemysłowy*. *Nafta-Gaz* 2016, nr 6, s. 451–460, DOI: 10.18668/NG.2016.06.09.
- [6] Steinmec F., Bartyzel A.: *Aromatyczne plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego*. Praca zbiorowa „Elastomery i przemysł gumowy”, Piastów–Łódź 2006.
- [7] Tonkonogov B.P., Os'mushnikov V.A., Karimova A.F.: *Use of environmentally friendly plasticizers, obtained, by propane deasphalting, in tire rubbers*. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 2015, vol. 50, nr 6.
- [9] Dyrektywa 76/769/WE, 27. Poprawka. (Dz. Urz. UE L 262/201 z 27.9.1976).
- [10] Norma ASTM D 2226-93:2012 *Standard Classification for Various Types of Petroleum Oils for Rubber Compounding Use*.
- [11] Norma PN-ISO 6743-10:1989 *Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L) Klasyfikacja. Część 10: Grupa Y (Inne zastosowania)*.
- [12] *Rozporządzenie (WE) NR 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH)*. (Dz. Urz. UE L 396 z 30.12.2006, z późn. zm.).
- [13] *Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/326 z dnia 2 marca 2015 r. zmieniające załącznik XVII do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ftalanów*. (Dz. Urz. UE L 58/43 z 03.03.2015).

Akty prawne i normatywne

- [8] *Dyrektywa 2005/69/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 listopada 2005 r. zmieniająca po raz dwudziesty siódmy dyrektywę Rady 76/769/EEG w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) w olejach–zmiękczacach i oponach* (Dz. Urz. UE L 323/51 z 09.12.2005).



Mgr inż. Stefan PTAK

Główny specjalista inżynierijno-techniczny;
kierownik Zakładu Olejów, Środków Smarowych
i Asfaltów
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: stefan.ptak@inig.pl