

Stefan Ptak

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego – odparafinowanie plastyfikatora TDAE

Plastyfikatory naftowe dzielą się na aromatyczne, naftenowe i parafinowe w zależności od udziału węgla w strukturach aromatycznych, naftenowych i parafinowych. Klasyfikacja plastyfikatorów naftowych oparta na metodach ich wytwarzania wyróżnia następujące typy: DAE, TDAE, MES, RAE, NAP. Plastyfikatory stanowią bardzo istotny składnik wyrobów gumowych i w zasadniczy sposób wpływają na ich właściwości eksploatacyjne. Organizacja COCAWE wydała w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku szereg publikacji na temat kancerogenności produktów naftowych. Z badań tych wynika, że wysokoaromatyczne oleje naftowe, stosowane jako plastyfikatory do produkcji kauczuków i gum, uznawane są za produkty zawierające związki rakotwórcze. Związane jest to z występowaniem w ich składzie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Plastyfikatory TDAE, spełniające aktualne wymagania w zakresie rakotwórczości, okazują się najlepszą alternatywą dla plastyfikatora wysokoaromatycznego DAE. Do produkcji plastyfikatorów TDAE stosowane są różne metody technologiczne. Jednym z podstawowych sposobów wytwarzania plastyfikatora aromatycznego TDAE jest proces powtórnej ekstrakcji furfurolem ciężkich ekstraktów z rafinacji selektywnej rozpuszczalnikiem w blokach olejowych w rafinerii. Próby produkcyjne rafinacji ciężkich ekstraktów w warunkach przemysłowych obniżają znacząco ilość atomów węgla w strukturach aromatycznych rafinatów, często poniżej wymaganych 25%. W badaniach przeprowadzono proces odparafinowania rozpuszczalnikowego rafinatów TDAE w celu sprawdzenia możliwości poprawienia składu strukturalnego plastyfikatora TDAE, w kierunku zwiększenia zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych.

Słowa kluczowe: plastyfikatory naftowe, klasyfikacja plastyfikatorów, plastyfikator TDAE, odparafinowanie rozpuszczalnikowe, mutagenność, kancerogenność plastyfikatorów.

### Petroleum plasticizers for the rubber industry – dewaxing TDAE plasticizer

Petroleum plasticizers are divided into aromatic, naphthenic and paraffinic, depending on the carbon content of the aromatic, naphthenic and paraffinic structures. The classification of plasticizers based on their production methods is distinguished by the following types of plasticizers: DAE, TDAE, MES, RAE, NAP. Plasticizers are a very important component of rubber products and have a major impact on their quality. The COCAWE organization published a number of publications on the carcinogenicity of petroleum products in the 1990s. This study shows that high-grade petroleum oils, used as plasticizers in the manufacture of rubbers and rubbers, are considered to be carcinogenic. This is due to the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in their composition. TDAE plasticizers meeting current carcinogenic requirements are proving to be the best alternative to the highly sensitive DAE plasticizer. Various technological methods are used for the production of TDAE plasticizers. One of the basic ways to produce TDAE aromatic plasticizers is the re-extraction of furfural heavy solvent selective extraction in oil blocks at the refinery. Production trials of refining heavy extracts under industrial conditions significantly reduce the number of carbon atoms in aromatic raffinates, often below the required 25%. TDAE solvent dewaxing was performed to test the possibility of improving the structural composition of the TDAE plasticizer to increase the carbon content of the aromatic structures.

Key words: petroleum plasticizers, classification of plasticizers, TDAE plasticizer, solvent dewaxing, mutagenicity, carcinogenicity of plasticizers.

## Wstęp

Plastyfikatory naftowe stosowane do produkcji kauczuków i wyrobów gumowych wytwarzane są z użyciem różnych rozwiązań technologicznych, głównie powstają w wyniku przerobu frakcji próżniowych z ropy naftowej, w instalacjach bloku olejowego.

Plastyfikatory naftowe stosowane są jako dodatek zmiękczający w procesach wulkanizacji kauczuków, szczególnie kauczuków syntetycznych styrenowo-butadienowych (SBR), oraz jako składnik mieszanek gumowych w procesie ich wytwarzania i wulkanizacji. Udział plastyfikatorów naftowych w wyrobach gumowych może sięgać do 40% [9].

Plastyfikatory stanowią bardzo istotny składnik wyrobów gumowych i w zasadniczy sposób wpływają na ich właści-

wości eksploatacyjne. Powinny one spełniać dla przemysłu gumowego 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,
- posiadać niską lotność w warunkach procesu produkcji kauczuków oraz w procesach wytwarzania mieszanek gumowych i ich wulkanizacji,
- nie wykazywać działania toksycznego [9].

## Charakterystyka plastyfikatorów naftowych i ich rynek

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

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

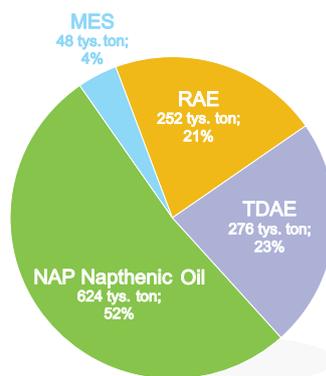
W zależności od typu oleju stała lepkościowo-gęstościowa przyjmuje wartość:

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

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 [6].

Plastyfikatory wysokoaromatyczne DAE charakteryzują się najwyższą zawartością węglowodorów aromatycznych i związaną z tym najwyższą zawartością wielopierścieniowych związków aromatycznych oraz benzo[a]pirenu. Plastyfikatory TDAE i MES spełniają aktualne wymagania w zakresie rakotwórczości [9].

Wykazano [10], że najlepszą alternatywą dla DAE jest plastyfikator TDAE. Mieszanki zawierające TDAE wyróżniają się także najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi w porównaniu z MES i NAP. Sposób kształtowania się światowego rynku plastyfikatorów naftowych po roku 2010, po wyeliminowaniu plastyfikatora DAE ze względu na mutagenne i rakotwórcze działanie, przedstawiono na rysunku 1 [3].



Rys. 1. Globalne roczne zapotrzebowanie na plastyfikatory naftowe

## Klasyfikacja plastyfikatorów

Jedną z klasyfikacji plastyfikatorów naftowych opartą jest na metodach ich wytwarzania. Wyróżnia ona następujące typy plastyfikatorów [1, 4, 10]:

- 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 (*Naphthenic Plasticisers*) – rafinat z ekstrakcji rozpuszczalnikowej destylatu próżniowego z rop naftenowych.

### Badania prowadzone przez organizację CONCAWE związane z oceną rakotwórczego działania produktów naftowych

Wysokoaromatyczne oleje naftowe stosowane jako plastyfikatory do produkcji kauczuków i gum uznawane są za produkty zawierające związki rakotwórcze. Związane jest to z występowaniem w ich składzie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA).

Organizacja COCAWE (*The Oil Companies European Organization for Environment, Health and Safety*), założona w 1963 roku przez europejskich producentów olejów, wydała w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku szereg publikacji na temat kancerogenności produktów naftowych, w tym ekstraktów aromatycznych stosowanych jako wysokoaromatyczne plastyfikatory do produkcji kauczuków i gum.

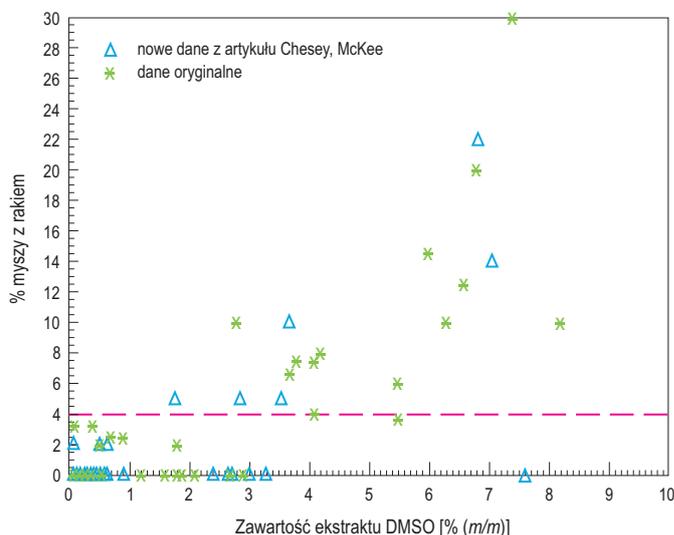
W raporcie CONCAWE *Produkt dossier – aromatic extracts* nr 92/101 przedstawiono typowe właściwości ekstraktów aromatycznych oraz badania ich wpływu na organizmy żywe, przejawiające się w trzech formach oddziaływania, tj.:

- toksyczności,
- kancerogenności,
- mutagenności [11].

W raporcie CONCAWE *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* nr 94/51 przedstawiono znormalizowaną metodę według IP 346:92, która zalecana jest do oceny potencjalnej rakotwórczości badanego produktu. Procedura opisana w cytowanej normie umożliwia oznaczenie sumarycznej zawartości wielopierścieniowych związków aromatycznych (WZA) określanych jako ekstrakt DMSO [12].

Według normy IP 346 przez wielopierścieniowe związki aromatyczne należy rozumieć 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.

Przeprowadzone badania potwierdziły występowanie korelacji pomiędzy poziomem zawartości ekstraktu DMSO w produktach naftowych a ilością przypadków zachorowań na raka. Oceniono, że przy wzroście zawartości ekstraktu DMSO powyżej 3% (*m/m*) wyraźnie powiększa się stopień ryzyka powstawania raka skóry u zwierząt. Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy zawartością ekstraktu DMSO w olejach i ekstraktach aromatycznych a wystąpieniem raka skóry u myszy, określoną na podstawie długoletnich badań [12].



Rys. 2. Wpływ zawartości ekstraktu DMSO w olejach i ekstraktach aromatycznych na pojawienie się raka skóry u myszy [12]

W późniejszym czasie badania CONCAWE i wnioski z nich wypływające potwierdzone zostały przez wyniki dodatkowych badań uzupełniających przedstawionych przez Chaseya i McKee'ego [9].

W USA opracowano metodę badania działania rakotwórczego i mutagennego olejów, opartą na działaniach na bakterie *Salmonella*. Metodyka badania bazująca na pracy Amesa i współpracowników z lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku ujęta jest normą ASTM E 1687-98.

Opierając się między innymi na wynikach prac CONCAWE, Europejska Organizacja Przemysłu Gumowego BLIC (*European Association of Rubber Industry*) w sporządzonych zaleceniach uznała za bezpieczne (dopuszczyła nieoznakowywanie znakiem niebezpieczeństwa) plastyfikatory aromatyczne, w których zawartość ekstraktu DMSO jest poniżej 3% (*m/m*) oraz dodatkowo poniżej 10 ppm określonych indywidualnych węglowodorów PAH, poniżej 50 ppm całkowitej zawartości węglowodorów PAH i poniżej 1 indeksu mutagenności [9].

Obecność węglowodorów PAH i ich stężenie zależą od składu i pochodzenia ropy naftowej oraz procesów technologicznych stosowanych podczas jej przetworzenia. Szczególnie duża zawartość węglowodorów PAH występuje w ekstraktach aromatycznych, znacznie przekraczając granice określone przez CONCAWE oraz BLIC.

Badania policyklicznych węglowodorów aromatycznych w olejach i ekstraktach aromatycznych przyczyniły się do

udoskonalenia technik analitycznych, umożliwiając identyfikację coraz większej liczby indywidualnych węglowodorów PAH obecnych w olejach. Badania aktywności rakotwórczej doprowadziły do wytypowania kilkunastu rakotwórczych węglowodorów PAH o zróżnicowanym poziomie właściwości rakotwórczych. W grupie tej szczególnie wysoką aktywność rakotwórczą wykazuje benzo(a)piren. Jest on traktowany jako rakotwórczy marker, a jego zawartość w oleju coraz częściej jest podstawą do oceny właściwości rakotwórczych olejów [9].

Postęp, jaki się dokonał w badaniach metodami identyfikacji węglowodorów PAH, oraz poznanie ich aktywności rakotwórczej doprowadziły do poglądu, że to nie sumaryczna ilość związków aromatycznych PCA ekstrahowanych DMSO, ale zawartość węglowodorów PAH, w tym szczególnie benzo(a)pirenu, i ich wzajemny udział ilościowy decydują o właściwościach rakotwórczych oleju.

Tego typu pogląd był podstawą do zatwierdzenia w czerwcu 2005 roku przez Parlament Europejski 27 poprawki do dyrektywy 76/769/EEC [13]. Poprawka ta zakazuje od 1 stycznia 2010 roku wprowadzania do obrotu handlowego oraz stosowania przy produkcji opon dla pojazdów mechanicznych plastyfikatorów zawierających powyżej 1 mg/kg benzo(a)pirenu oraz powyżej 10 mg/kg sumy ośmiu węglowodorów WWA.

Wyniki uzyskane w tych badaniach posłużyły do określenia w produktach naftowych bezpiecznej granicznej zawartości ekstraktu DMSO na poziomie 3% (m/m). Zakłada się, że przekroczenie tej wartości zdecydowanie zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia raka u organizmów żywych, natomiast produkty, w których zawartość ekstraktu DMSO nie przekracza 3% (m/m) uznaje się za nierakotwórcze [9].

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 [2].

Badania oddziaływania WWA na organizmy żywe dotyczyły głównie ich toksyczności i kancerogenności oraz wpływu na mutację łańcuchów DNA [5].

W 1992 roku Nisbet i LaGoy opublikowali tzw. względne współczynniki kancerogenności dla poszczególnych WWA. Autorzy przyjęli, że benzo(a)piren jest związkiem odniesienia i wartość względnego współczynnika kancerogenności dla tego związku wynosi 1. Siła oddziaływania kancerogenego innych WWA obliczana jest w stosunku do BaP [7].

Przykładowe wartości względnych współczynników kancerogenności przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Wartości względnych współczynników kancerogenności (k) dla WWA [7]

Nazwa związku	Względny współczynnik kancerogenności (k)
Dibenzo(a,h)antracen	5,000
Benzo(a)piren	1,000
Benzo(a)antracen	0,100
Benzo(b)fluoranten	0,100
Benzo(k)fluoranten	0,100
Indeno(123-c,d)piren	0,100
Antracen	0,010
Benzo(g,h,i)perylene	0,010
Chryzen	0,010
Acenaften	0,001
Acenaftylen	0,001
Fenantren	0,001
Fluoranten	0,001
Fluoren	0,001
Naftalen	0,001
Piren	0,001

### Regulacje prawne obowiązujące w Unii Europejskiej dotyczące plastyfikatorów naftowych

Wprowadzenie regulacji w Unii Europejskiej w celu lepszego ochrony środowiska i zdrowia człowieka przed zagrożeniami, jakie mogą stanowić substancje chemiczne, 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)* [14], 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 zawierających WWA. Zakaz dotyczy wprowadzania na rynek opon za-

wierających 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 określona jest w sposób następujący:

- zawartość benzo(a)pirenu nie większa niż 1 mg/kg,
- sumaryczna zawartość ośmiu WWA uznanych za rakotwórcze nie większa niż 10 mg/kg.

Na liście ośmiu 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 (DBahA).

Za spełniające powyższe 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 ośmiu WWA. Po opracowaniu przez Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) normy EN 16143:2013, służącej do oznaczania zawartości benzo(a)pirenu (BaP) i wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w plastyfikatorach, wydano rozporządzenie Komisji UE nr 2015/326 [15] z dnia 2 marca 2015 roku zastępujące metodę IP 346 od 2 września 2016 roku, w celu sprawdzania zgodności plastyfikatorów z rozporządzeniem nr 1907/2006.

### Badania procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE

Do wytwarzania plastyfikatora TDAE spełniającego wymagania w zakresie zawartości ekstraktu DMSO oraz zawartości ośmiu WWA, określonych w rozporządzeniu 1907/2006, mogą służyć następujące metody:

- jednostopniowej i dwustopniowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej,
- ekstrakcji rozpuszczalnikowej z finalizującym procesem wodorowym,
- ekstrakcji rozpuszczalnikowej zakończone wydzielaniem pseudorafinatu,
- hydrorafinacji i finalizującej ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

Obecnie podstawowym sposobem wytwarzania plastyfikatora aromatycznego TDAE jest proces powtórnej ekstrakcji furfurolem ciężkich ekstraktów z rafinacji selektywnej rozpuszczalnikami w blokach olejowych w rafinerii. Próby produkcyjne rafinacji ciężkich ekstraktów w warunkach przemysłowych obniżają znacząco ilość atomów węgla w strukturach aromatycznych rafinatów, często poniżej wymaganych 25%. W badaniach przeprowadzono proces odparafinowania rozpuszczalnikowego rafinatów TDAE w celu sprawdzenia możliwości poprawienia składu strukturalnego plastyfikatora TDAE w kierunku zwiększenia zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych.

### Proces laboratoryjnego odparafinowania rozpuszczalnikowego

Krystalizację węglowodorów stałych w laboratorium prowadzi się metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny oleju z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszczony jest w łaźni chłodzącej wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostaty podłączona jest nuczka filtracyjna posiadająca 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 porcję 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 ciągłe 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 nuczki próżniowej. Roztwór oleju (filtrat) gromadzi się w odbieralniku. Odfiltrowane węglowodory stałe przemywa się porcją zimnego rozpuszczalnika. Zebrane z nuczki węglowodory stałe, a także filtrat poddaje się procesowi regeneracji rozpuszczalnika. Operacja regeneracji rozpuszczalnika prowadzona jest metodą destylacji ze strippingiem azotem.

### Charakterystyka surowców

Surowcem do badania procesu odparafinowania był rafinat plastyfikatora TDAE uzyskany z rafinacji ciężkiego ekstraktu. Właściwości fizykochemiczne próbki zostały przedstawione w tablicy 2. Surowiec do badań (oznaczenie próbki 44/B1) uzyskany z ekstraktu SAE-30 miał gęstość w tempe-

raturze 20°C – 0,9398 g/cm<sup>3</sup>, lepkość kinematyczną w temperaturze 100°C – 15,33 mm<sup>2</sup>/s, współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C – 1,5223, zawartość atomów węgla w strukturach aromatycznych na poziomie 20,3% oraz zawartość WZA (ekstrakt DMSO) – 2,7% (*m/m*).

Tablica 2. Wymagania dla rafinatu TDAE

Właściwości	Rafinat TDAE	Metody badań
Numer ewidencyjny	44/B1	–
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,9398	PN-EN ISO 12185
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	15,33	PN-EN ISO 3104
Temperatura zapłonu [(t.o.)°C]		PN-EN ISO 2592
Współczynnik załamania światła n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,5223	PN-C-04952:81
Zawartość siarki [% (m/m)]	2,5356	PN-EN ISO 8754
Temperatura płynięcia [°C]	+33	PN-ISO 3016
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO) [% (m/m)]	2,7	IP 346
Zawartość atomów węgla w strukturach:		ASTM D 2140
– C <sub>A</sub> [%]	20,3	
– C <sub>N</sub> [%]	24,2	
– C <sub>P</sub> [%]	55,5	

### Procesy odparafinowania rozpuszczalnikowego MEK-TOL i DI/ME

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

Dodatkowo do procesu odparafinowania, jeden raz, wprowadzono modyfikator krystalizacji. Zastosowane parametry technologiczne zamieszczono w tablicach wraz z bilansami masowymi oraz właściwościami uzyskanych deparafinatów i gaczów z procesów odparafinowania. Wyjściowy wsad próbek rafinatu TDAE 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 44/B1 zostały przedstawione w tablicy 3.

W porównaniu z surowcem 44/B1 w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 31 zaobserwowano wzrost gęstości w temperaturze 20°C z 0,9398 do 0,9424 g/cm<sup>3</sup>. Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C zmieniła się z 15,33 na 15,68, współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C wzrósł z 1,5223 do 1,5245.

W wyniku odparafinowania wzrost zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie wynosi 0,98%, ilość atomów węgla w strukturach naftenowych zmalała o 3,59%, natomiast zawartość atomów węgla w strukturach parafinowych zwiększyła się o 2,61%. Proces odparafinowania charakteryzuje się zwiększeniem koncentracji siarki w deparafinacie w porównaniu z frakcją odparafinowaną. W odparafinowaniu nr 31 siarka w deparafinacie ma wartość 2,97% (m/m), a w surowcu 2,54% (m/m), zgodnie z normą stosowaną do obliczania składu strukturalnego węglowodorów. Większa zawartość siarki powoduje obniżenie ilości węgla aromatycznych i naftenowych przy zwiększeniu zawartości węgla parafinowych.

W procesie odparafinowania uzysk deparafinatu wyniósł 88,0% (m/m), a uzysk gaczu 9,0% (m/m). Czas filtracji wy-

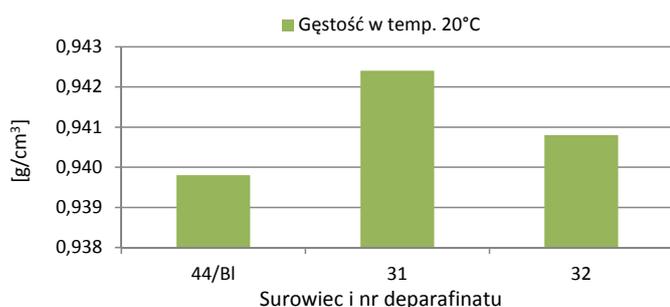
nosił 35 sekund z powodu bardziej krystalicznej konsystencji gaczu osadzającego się na filtrze niż w przypadku przedstawionego w artykule *Ocena procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE* [8] procesu odparafinowania z surowca 925/B1 o lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C – 22,29 mm<sup>2</sup>/s. Surowiec 44/B1 jest lżejszy i zawiera więcej węglowodorów o niższej masie cząsteczkowej, pozwala to na lepszą krystalizację. W porównaniu z surowcem 44/B1 w wyniku procesu odparafinowania w gaczu z próby nr 31 nastąpiło zmniejszenie wartości współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C z 1,5223 do 1,4705, temperatura krzepnięcia zwiększyła się z +32 do +55°C. Porównanie tych właściwości wskazuje na selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Selektywność ta nie przekłada się na poprawę składu strukturalnego deparafinatu z powodów opisanych powyżej.

Analizując uzyskane wyniki z próby nr 32, która różniła się od próby nr 31 wyższą temperaturą krystalizacji, można zauważyć, że nie wpłynęło to na poprawę składu strukturalnego uzyskanego deparafinatu, a wyniki badań i wnioski dla obu prób są podobne.

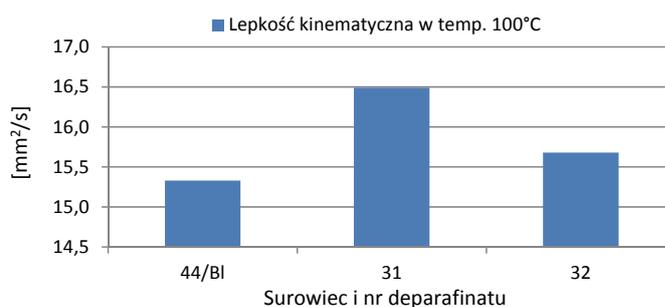
Ilustrację graficzną wyżej opisywanych parametrów przedstawiono na rysunkach 3–6.

Tablica 3. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanych deparafinatów i gaczów z procesów odparafinowania MEK-TOL z próbki surowca 44/BI

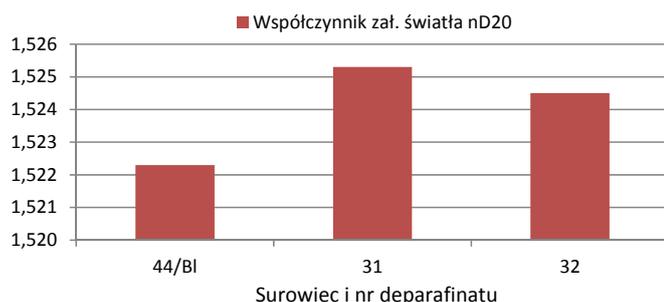
Nr odparafinowania	31	32
Modyfikator lepkości	–	–
<b>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</b>		
Rozpuszczalnik MEK-TOL [stosunek mas.]	40:60	40:60
Temperatura krystalizacji/filtracji [°C]	–28	–20
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do frakcji	11:1	11:1
<b>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</b>		
Czas sączenia [s]	35	18
Wydajność deparafinatu [% (m/m)]	88,0	91,0
Wydajność gaczu [% (m/m)]	9,0	7,0
Straty [% (m/m)]	3,0	2,0
<b>Właściwości deparafinatu</b>		
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	16,49	15,68
Współczynnik załamania światła $n_D^{20}$	1,5253	1,5245
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,9424	0,9408
Zawartość siarki [% (m/m)]	2,97	3,10
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO) [% (m/m)]	–	2,8
Zawartość atomów węgla w strukturach:		
– C <sub>A</sub> [%]	21,28	20,99
– C <sub>N</sub> [%]	20,61	19,87
– C <sub>P</sub> [%]	58,11	59,14
<b>Właściwości gaczu</b>		
Współczynnik załamania światła $n_D^{70}$	1,4705	1,4702
Temperatura krzepnięcia [°C]	55,0	60,0
Zawartość oleju [% (m/m)]	50,65	0,73



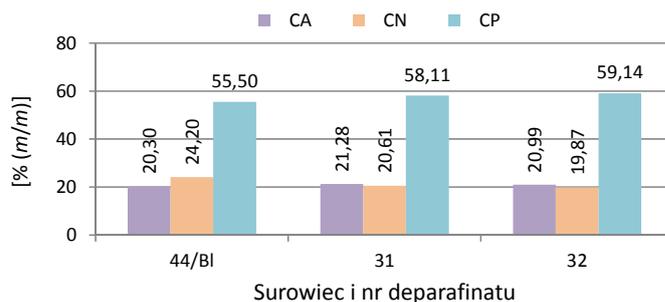
Rys. 3. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości gęstości deparafinatów



Rys. 4. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości lepkości deparafinatów



Rys. 5. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości współczynnika załamania światła



Rys. 6. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę składu strukturalnego deparafinatów

W artykule *Ocena procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE* [8] został przedstawiony proces odparafinowania rozpuszczalnikiem MEK-TOL rafinatu plastyfikatora TDAE o lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C – 22,29 mm<sup>2</sup>/s i zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych na poziomie 23,86%, a obecnie badany rafinat TDAE ma lepkość kinematyczną w temperaturze 100°C – 15,33 mm<sup>2</sup>/s i zawartość atomów węgla w strukturach aromatycznych na poziomie 20,3%.

Z porównania badań tych dwóch surowców wynika, że dla lżejszego rafinatu TDAE czas filtracji jest znacznie krótszy, wynosi średnio około 32 sekund, a dla cięższego rafinatu trwa około 166 sekund. Występuje znacznie większy uzysk gaczu: od około 8% (m/m) do około 1% (m/m) dla ciężkiego rafinatu. Podobnie jak dla rafinatu cięższego w deparafinatach uzyskanych z lżejszego rafinatu następuje niewielka zmiana zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych.

### Wyniki badań odparafinowania rozpuszczalnikiem DI/ME rafinatu TDAE

Procesy odparafinowania rozpuszczalnikiem DI/ME z próbki surowca 44/BI zostały przedstawione w tablicy 4.

W porównaniu z surowcem 44/BI w wyniku procesu odparafinowania w deparafinacie TDAE z próby nr 30 zaobserwowano wzrost gęstości w temperaturze 20°C z 0,9398 do 0,9432 g/cm<sup>3</sup>. Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C zmieniła się z 15,33 na 15,95, współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C wzrósł z 1,5223 do 1,5254.

W wyniku odparafinowania wzrost zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych w deparafinacie wynosi 0,87%, ilość atomów węgla w strukturach naftenowych zmalała o 2,87%, natomiast zawartość atomów węgla w strukturach parafinowych zwiększyła się o 1,99%. W odparafinowaniu nr 30 siarka w deparafinacie ma wartość 3,06% (m/m), a w surowcu 2,54% (m/m). Większa zawartość siarki powoduje obniżenie ilości węgla aromatycznych i naftenowych przy zwiększeniu zawartości węgla parafinowych.

W procesie odparafinowania uzysk deparafinatu wyniósł 92,0% (m/m), a uzysk gaczu 5,0% (m/m). Czas filtracji to 40 sekund.

W porównaniu z surowcem 44/BI w wyniku procesu odparafinowania w gaczu z próby nr 30 nastąpiło zmniejszenie wartości współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C z 1,5223 do 1,4565, temperatura krzepnięcia zwiększyła się z +32 do +58°C. Porównanie tych właściwości wskazuje na selektywność procesu odparafinowania rafinatu TDAE. Selektowność ta nie przekłada się na poprawę składu strukturalnego deparafinatu z powodów opisanych powyżej. W procesie odparafinowania rafinatu TDAE nie następuje poprawa składu strukturalnego węglowodorów, dodatkowo w deparafinacie wzrasta zawartość WZA (ekstraktu DMSO), co nie jest wskazane. W odparafinowaniu nr 30 zawartość WZA (ekstraktu DMSO) wynosi 2,8% (m/m), a w surowcu WZA ma wartość 2,7% (m/m).

Analizując uzyskane wyniki z próby nr 29, która różniła się od próby

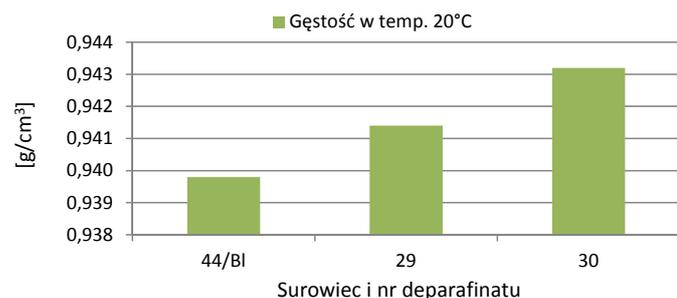
Tablica 4. Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanych deparafinatów i gaczu z procesów odparafinowania DI/ME z próbki surowca 44/BI

Nr odparafinowania	30	29
Modyfikator lepkości	–	Viscoplex 9-350
Parametry technologiczne procesów odparafinowania		
Rozpuszczalnik DI/ME [stosunek mas.]	50:50	50:50
Temperatura krystalizacji/filtracji [°C]	–20	–20
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do frakcji	11,7:1	11,7:1
Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione		
Czas sączenia [s]	40,0	17
Wydajność deparafinatu [% (m/m)]	92,0	90,0
Wydajność gaczu [% (m/m)]	5,0	8,0
Straty [% (m/m)]	3,0	2,0
Właściwości deparafinatu		
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	15,95	16,39
Współczynnik załamania światła n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,5254	1,5257
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,9432	0,9414
Zawartość siarki [% (m/m)]	3,06	3,07
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO) [% (m/m)]	2,8	2,8
Zawartość atomów węgla w strukturach:		
– C <sub>A</sub> [%]	21,17	21,78
– C <sub>N</sub> [%]	21,33	18,40
– C <sub>P</sub> [%]	57,49	59,82
Właściwości gaczu		
Współczynnik załamania światła n <sub>D</sub> <sup>70</sup>	1,4565	1,4650
Temperatura krzepnięcia [°C]	58,0	56,4
Zawartość oleju [% (m/m)]	23,25	37,41

nr 30 zastosowaniem modyfikatora krystalizacji, zauważa się, że nie wpłynęło to na poprawę składu strukturalnego uzyskanego deparafinatu, a wyniki badań i wnioski są podobne jak dla próby nr 30.

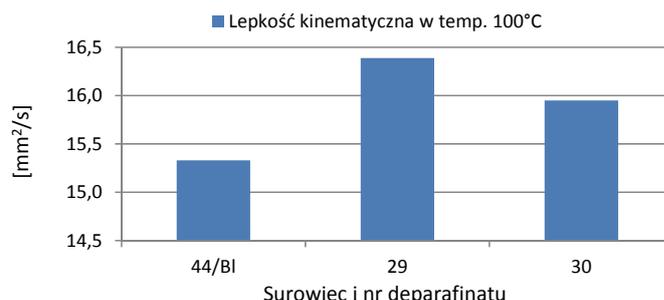
Ilustrację graficzną wyżej opisywanych parametrów przedstawiono na rysunkach 7–10.

W artykule [8] został przedstawiony również proces odparafinowania rozpuszczalnikiem DI/ME rafinatu plastyfikatora TDAE o lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C

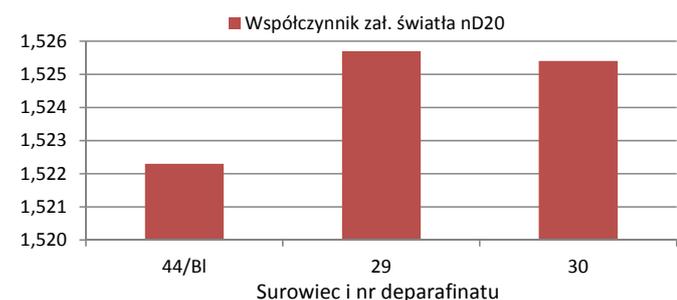


Rys. 7. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości gęstości deparafinatów

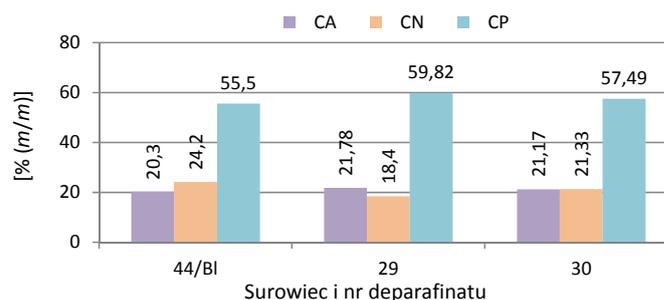
– 22,29 mm<sup>2</sup>/s i zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych na poziomie 23,86%. Z porównania badań dwóch surowców wynika, że dla lżejszego rafinatu TDAE czas filtracji jest krótszy, wynosi średnio około 30 sekund, a dla cięższego rafinatu – około 70 sekund. Występuje większy uzysk gaczu: od około 6% (m/m) do około 3% (m/m) dla ciężkiego rafinatu. Jednak podobnie jak dla rafinatu cięższego w deparafinatach uzyskanych z lżejszego rafinatu następuje niewielka zmiana zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych.



Rys. 8. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości lepkości deparafinatów



Rys. 9. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę wartości współczynnika załamania światła



Rys. 10. Wpływ procesu odparafinowania na zmianę składu strukturalnego deparafinatów

## Podsumowanie

Rafinat TDAE o niższej lepkości niż surowiec odparafinowany opisany w artykule *Ocena procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE* [8], a więc wykazujący mniejszą średnią masę cząsteczkową i mniejszą polarność cząsteczek – nie wpływa na pożądane przesunięcia w składzie strukturalnym deparafinatu w porównaniu z surowcem i nie nadaje się do poprawy pożądanej aromatycznej struktury plastyfikatorów TDAE. W związku z tym w przeprowadzonych próbach odparafinowania rozpuszczalnikowego nie uzyskano korzystnej zmiany składu strukturalnego węglowodorów, zwłaszcza jeśli chodzi o zawartość atomów węgla w strukturach aromatycznych do poziomu powyżej 25%. Podobnie zawartość atomów węgla w strukturach naftenowych dla części prób odparafinowania niewiele rośnie, a dla innych prób maleje w porównaniu z surowcem. Również zawartość atomów węgla w strukturach para-

finowych niewiele maleje lub rośnie w porównaniu z surowcem. Wykonane badania procesu odparafinowania, podobnie jak w przywołanym artykule [8], potwierdzają, że klasyczny proces odparafinowania zastosowany dla surowca, jakim jest rafinat TDAE zawierający inne niż rafinaty furfurołowe grupy związków węglowodorowych, o bardziej skomplikowanej mieszanej strukturze z niewielką zawartością związków n-parafinowych, nie daje oczekiwanych 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 uzyskane składy grupowe otrzymanych deparafinatów, pomimo pewnej selektywności procesu, opierając się na wynikach badań uzyskiwanych gaczków.

Proces rozpuszczalnikowego odparafinowania rafinatu plastyfikatora TDAE, mieszaniną MEK-TOL lub DI/ME, nie pozwala na uzyskanie istotnej poprawy składu strukturalne-

go związków węglowodorowych, w szczególności w kierunku zwiększenia pożądanej aromatycznej struktury plastyfikatorów TDAE.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 9, s. 675–684, DOI: 10.18668/NG.2017.09.07

Artykuł nadesłano do Redakcji 22.06.2017 r. Zatwierdzono do druku 26.07.2017 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] Bastardo-Zambrano L.: *The Global Naphthenic Market: Present and Future-Challenges and Opportunities*. NYNAS, Kraków 2011.
- [4] Bosman J., da Via M., Pattinelli M.E., Tortoreto P.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2004, vol. 57, nr 1–2, s. 31.
- [5] Dul J., Pyskło L., Chmielewski A.: *Wysokoaromatyczne oleje pochodzenia naftowego stosowane w przemyśle gumowym na listach surowców rakotwórczych*. Elastomery 1997, nr 2, s. 17–21.
- [6] Neau A., Joona M.: *Naphthenic plasticisers, an environmentally sound alternative to aromatic extracts*. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Elastomery 2005”, Warszawa, październik 2005.
- [7] Nisbet I.C.T., LaGoy P.K.: *Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. Regulatory Toxicology and Pharmacology 1992, vol. 16, s. 290–300.
- [8] Ptak S.: *Ocena procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE*. Nafta-Gaz 2017, nr 8, s. 605–615, DOI: 10.18668/NG.2017.08.08
- [9] Steinmec F., Bartyzel A.: *Aromatyczne plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego*. Praca zbiorowa, *Elastomery i przemysł gumowy*, Piastów–Łódź 2006.
- [10] 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, s. 475–482.

## Akty prawne i normatywne

- [11] CONCAWE report nr 92/101 *Produkt dossier – aromatic extracts*.
- [12] 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*.
- [13] Dyrektywa 76/769/WE, 27 Poprawka (Dz. Urz. UE L 262/201 z 27.9.1976).
- [14] *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.).
- [15] *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).



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](mailto:stefan.ptak@inig.pl)