

Badanie procesu ekstrakcji wysokoaromatycznych surowców naftowych z zastosowaniem współrozpuszczalnika

Study on extraction process of high aromatic oils using co-solvent

Artur Antosz, Stefan Ptak

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Obecnie jedną z najpopularniejszych metod wytwarzania plastyfikatora TDAE do kauczuków i gumy jest metoda bazująca na procesie rafinacji ekstraktów naftowych furfurolem. Proces ten zapewnia obniżenie w ekstraktach zawartości rakotwórczych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) do wymaganego poziomu. Technologia produkcji plastyfikatora sprawiała liczne problemy w warunkach przemysłowych związane z koniecznością prowadzenia procesu w niskich temperaturach, co powoduje utrudnienia w przebiegu wymiany masy w kolumnie ekstrakcyjnej w związku z wysoką lepkością przerabianego surowca w niskich temperaturach. Konieczność użycia niższych temperatur w trakcie procesu rafinacji wysokoaromatycznych frakcji wynika z ich charakterystyki rozpuszczalności w furfurole, oznaczanej na podstawie krytycznej temperatury rozpuszczalności. W artykule zostały przedstawione badania nad wpływem zastosowania współrozpuszczalnika w procesie rafinacji wysokoaromatycznych surowców naftowych na jakość uzyskanych plastyfikatorów oraz możliwość prowadzenia procesu w wyższych temperaturach, zbliżonych do temperatur pracy kolumny podczas ekstrakcji klasycznych frakcji próżniowych. Potwierdzono korzystny wpływ dodatku współrozpuszczalnika na wydajność procesu oraz zwiększenie selektywności ekstrakcji. Badania nad procesem ekstrakcji rozpuszczalnikowej prowadzono na dwóch surowcach charakteryzujących się różnymi lepkościami przy zastosowaniu jako współrozpuszczalnika formamidu w stężeniach 5% i 7,5%. Wykonano również proces ekstrakcji bez współudziału formamidu, służący jako proces odniesienia dla porównania wydajności i jakości otrzymanych rafinatów. W badaniach technologicznych wykorzystano stanowiska wielokolaboracyjne umożliwiające prowadzenie procesów rafinacji rozpuszczalnikowej, symulującej proces przemysłowy stosowany na bloku olejowym w rafinerii naftowej. W próbach rafinacji rozpuszczalnikowej poszczególnych ekstraktów zastosowano parametry technologiczne dostosowane do wyznaczonych temperatur krytycznych rozpuszczalności dla danych układów. Uzyskane wyniki temperatur krytycznych wskazują na istotny wpływ udziału współrozpuszczalnika na oznaczony wynik temperatury krytycznej dla danego układu. Próbkę otrzymanych rafinatów zostały poddane ocenie właściwości fizykochemicznych w zakresie wymaganym dla plastyfikatora TDAE. Wraz z większym udziałem formamidu poprawie ulegały oznaczane w rafinatach kluczowe właściwości fizykochemiczne z punktu widzenia wymagań wobec plastyfikatorów, wzrastała lepkość, gęstość, współczynnik załamania światła oraz zawartość węgla w strukturach C_A . Wszystkie procesy rafinacji pozwoliły na obniżenie zawartości WWA poniżej 3% (*m/m*). Najlepsze efekty w tym zakresie dał proces R1390 przy udziale współrozpuszczalnika w ilości 7,5% (*m/m*), ponieważ obniżając poziom WWA, nie spowodował gwałtownego spadku zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych. Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie korzystnego wpływu zastosowania współrozpuszczalnika w procesie rafinacji wysokoaromatycznych surowców naftowych na jakość uzyskanych plastyfikatorów TDAE. Rafinacja z udziałem współrozpuszczalnika zgodnie z założoną koncepcją projektu pozwoliła na wyeliminowanie problemów związanych z prowadzeniem tego procesu w niskich temperaturach. Zaobserwowano również duży wpływ dodatku współrozpuszczalnika na wydajność uzyskiwanych plastyfikatorów w trakcie ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

Słowa kluczowe: ekstrakcja rozpuszczalnikowa, współrozpuszczalnik, plastyfikator.

ABSTRACT: Currently, one of the most popular methods of producing TDAE plasticizer for latex and rubber is the method based on furfural refining of petroleum extracts. This process ensures reduction of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in extracts to the required level. The technology of plasticizer production caused numerous problems in industrial conditions related to the necessity of conducting the process at low temperatures, which impedes the mass exchange process in the extraction column due to high viscosity of the processed raw material at low temperatures. The necessity of using lower temperatures during the refining process of highly aromatic fractions results from their solubility characteristics in furfural determined on the basis of the critical solubility temperature. The paper presents research on the influence of the use of co-solvent in the refining process of highly aromatic crude oils on the quality of plasticizers obtained and the possibility of conducting the process at higher temperatures, similar to those of the column during extraction of classical vacuum fractions. The beneficial effect of co-solvent addition on process efficiency and increased extraction

Autor do korespondencji: A. Antosz, e-mail: artur.antosz@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 09.06.2021 r. Zatwierdzono do druku: 04.10.2021 r.

selectivity was confirmed. Studies on the solvent extraction process were conducted on two raw materials characterized by different viscosities, using formamide as a co-solvent at concentrations of 5% and 7.5%. An extraction process without formamide co-solvent was also performed and served as a reference process to compare the yield and quality of the obtained raffinates. In the technological studies, large-scale laboratory workstations were used to carry out solvent refining processes, simulating the industrial process used in an oil block in a petroleum refinery. For solvent refining of individual extracts, technological parameters adjusted to the determined critical temperatures of solubility for given systems were used. The obtained critical temperature results indicate a significant influence of the co-solvent proportion on the determined critical temperature result for a given system. The samples of the obtained raffinates were subjected to physicochemical properties evaluation within the range required for the TDAE plasticizer. With a higher proportion of formamide, the key physicochemical properties determined in the raffinates from the point of view of plasticizer requirements improved. Viscosity, density, refractive index and carbon content in C_A structures increased. All refining processes allowed to decrease PAH content below 3% (*m/m*). The R1390 process with 7.5% (*m/m*) of co-solvent gave the best results in this respect as it did not cause a sharp decrease in carbon atoms content in aromatic structures while lowering PAHs level. The studies carried out confirmed the beneficial influence of the co-solvent application in the refining process of highly aromatic petroleum raw materials on the quality of the obtained TDAE plasticizers. The refining process with the use of co-solvent allowed, in line with the project concept, to eliminate the problems associated with conducting the process at low temperatures. A considerable effect of co-solvent addition on the yield of obtained plasticizers during solvent extraction was also observed.

Key words: solvent extraction, co-solvent, plasticizer.

Wstęp

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 w wyrobach gumowych może sięgać do 40% (Bosman et al., 2004; Ptak, 2017a).

Plastyfikatory naftowe i inne produkty naftowe zawierające WZA (wielopierścieniowe związki aromatyczne) wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne. Szczególnie niebezpieczne dla organizmów żywych są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), o potwierdzonym działaniu rakotwórczym i mutagennym. Od stycznia 2010 roku na mocy rozporządzenia UE 1907/2007, zwanego powszechnie REACH, wprowadzono zakaz stosowania plastyfikatorów wysokoaromatycznych, co postawiło przed przemysłem naftowym i oponiarskim wyzwanie zastąpienia plastyfikatorów wysokoaromatycznych DAE (ang. *distillate aromatic extract*) innymi olejami procesowymi. Plastyfikatory TDAE (ang. *treated distillate aromatic extracts*), spełniające obecne wymagania w zakresie rakotwórczości, okazują się najlepszą alternatywą dla plastyfikatorów wysokoaromatycznych DAE. Plastyfikatory TDAE są wytwarzane przez wielu producentów produktów naftowych. Obecnie jedną z popularniejszych metod wytwarzania plastyfikatora TDAE jest metoda bazująca na procesie rafinacji furfurolem ekstraktów naftowych (Ptak et al., 2018).

Procesy rafinacji rozpuszczalnikowej, które wykorzystują selektywne działanie rozpuszczalników, są głównie wykorzystywane podczas rafinacji olejów bazowych oraz w wielu innych procesach przeróbki ropy naftowej. Frakcje uzyskane podczas destylacji pod obniżonym ciśnieniem mogą zawierać liczne niepożądane składniki oraz zanieczyszczenia. Należą

do nich związki organiczne zawierające siarkę, azot i tlen, sole nieorganiczne i związki metaloorganiczne, które były obecne w surowcu. Ponadto destylaty próżniowe przerabiane w kierunku uzyskania olejów bazowych zawierają również składniki ujemnie wpływające na jakość finalnych produktów bloku olejowego – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz substancje asfaltenowo-żywiczne. Proces rafinacji rozpuszczalnikowej pozwala na usunięcie niepożądanych składników z destylatów, wykorzystując różną rozpuszczalność węglowodorów w rozpuszczalnikach organicznych. Węglowodory aromatyczne w stosowanych rozpuszczalnikach ulegają łatwemu rozpuszczeniu, w przeciwieństwie do węglowodorów parafinowych i naftenowych. Rozpuszczalnik jest mieszany z surowcem podczas ciągłego procesu przeciwnadobowego w ekstraktorze kolumnowym z wirującymi dyskami (Kirk-Othmer, 2007).

W latach 2004–2005 w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów INiG – PIB opracowano technologię wytwarzania plastyfikatora TDAE do kauczuków i gumy opartą na procesie rafinacji ekstraktów naftowych furfurolem. Proces ten zapewnił obniżenie w ekstraktach zawartości rakotwórczych WWA do poziomu wymaganego przez dyrektywę 2005/69/WE. Opracowana technologia produkcji plastyfikatora sprawiała liczne problemy podczas wdrażania w warunkach przemysłowych związane z koniecznością prowadzenia procesu w niskich temperaturach, powodujących utrudnienia w przebiegu wymiany masy w kolumnie ekstrakcyjnej związane z wysoką lepkością przerabianego surowca. Konieczność stosowania niższych temperatur w trakcie procesu rafinacji wysokoaromatycznych frakcji wynika z ich charakterystyki rozpuszczalności w furfurole, oznaczanej na podstawie krytycznej temperatury rozpuszczalności.

Badania prowadzone w INiG – PIB w latach 2018 i 2019 nad zastosowaniem współrozpuszczalników w procesie rafinacji

rozpuszczalnikowej klasycznych frakcji próżniowych wykazały istotny wpływ współrozpuszczalników na możliwość prowadzenia procesu w wyższych temperaturach oraz możliwości zwiększenia wydajności i poprawy jakości uzyskiwanych plastyfikatorów (Antosz i Ptak, 2018, 2019).

Charakterystyka plastyfikatorów naftowych

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

- poprawie właściwości przetwórczych mieszanek gumowych poprzez obniżenie ich lepkości oraz temperatury w takich procesach jak: mieszanie, kalandrowanie, wytłaczanie;
- poprawie stopnia zdyspergowania wypełniacza;
- obniżeniu zawartości kauczuku oraz obniżeniu kosztu wyrobów gumowych;
- modyfikacji właściwości fizycznych gumy, szczególnie poprzez poprawę wytrzymałości na rozciąganie, twardości, rozdzierności, elastyczności w niskich temperaturach (Steinmec et al., 2006; Ptak et al., 2018).

Plastyfikatory dla przemysłu gumowego powinny spełniać szereg wymagań wynikających ze specyfiki procesów wytwórczych oraz warunków eksploatacji wyrobów gumowych, w tym szczególnie:

- posiadać wymagany do danego zastosowania skład chemiczny oraz charakteryzować się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi;

- wykazywać dobrą kompatybilność ze stosowanym kauczukiem;
- wykazywać niską lotność w warunkach procesu produkcji kauczuków oraz w procesach wytwarzania mieszanek gumowych i ich wulkanizacji;
- nie wykazywać działania toksycznego (Ptak, 2017b; Steinmec i Bartyzel, 2006).

Plastyfikatory naftowe dzielą się na aromatyczne, naftenowe i parafinowe, w zależności od udziału atomów 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 (Mohammed i Al-Rubai, 2008):

- dla olejów parafinowych: 0,790–0,819;
- dla olejów naftenowych: 0,820–0,899;
- dla olejów aromatycznych: 0,900–1,050.

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

Typowe właściwości fizykochemiczne plastyfikatorów DAE, TDAE i MES przedstawiono w tabeli 1.

Plastyfikatory wysokoaromatyczne otrzymywane jako produkt uboczny w trakcie rafinacji rozpuszczalnikowej destylatów próżniowych ropy naftowej w procesie wytwarzania olejów

Tabela 1. Typowe właściwości fizykochemiczne plastyfikatorów DAE, TDAE i MES (Bosman et al., 2004)

Table 1. Typical physicochemical properties of DAE, TDAE and MES plasticizers (Bosman et al., 2004)

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

bazowych zyskały duże znaczenie w procesie produkcji opon samochodowych z uwagi na korzystne właściwości użytkowe. O ich dominującej pozycji na rynku świadczy fakt, że obecnie na świecie 86% plastyfikatorów aromatycznych używanych jest do produkcji opon samochodowych (Tonkonogov et al., 2015).

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 WWA. Organizacja CONCAWE (The Oil Companies International Study Group for Conservation of Clean Air and Water in Europe), założona w 1963 r. 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 *Product dossier – aromatic extracts* nr 92/101 (CONCAWE, 1992) przedstawiono typowe właściwości ekstraktów aromatycznych oraz badania ich wpływu na organizmy żywe, przejawiającego się w trzech formach oddziaływania, tj.:

- toksyczności;
- kancerogenności;
- mutagenności.

W raporcie CONCAWE *The use of the dimethyl sulfoxide (DMSO) extract by the IP 346 as an indicator of the carcinogenicity of lubricant base oils and distillate aromatic extracts* nr 94/51 (CONCAWE, 1994) 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 WZA określanych jako ekstrakt DMSO.

Przeprowadzone badania potwierdziły występowanie korelacji pomiędzy poziomem zawartości 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.

18 grudnia 2006 r. Parlament Europejski wydał rozporządzenie nr 1907/2006 wprowadzające zakaz stosowania

ekstraktów wysokoaromatycznych o przekroczonym limicie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W związku z tym na terenie Unii Europejskiej od 1 stycznia 2010 r. obowiązują:

- zakaz wprowadzania na rynek i stosowania do opon niektórych olejów aromatycznych zawierających WWA;
- zakaz wprowadzania na rynek opon zawierających te oleje oraz bieżników do bieżnikowania zużytych opon i części opon służących do naprawy opon uszkodzonych, jeżeli zawartość ośmiu indywidualów 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 indywidualów WWA uznanych za rakotwórcze nie większa niż 10 mg/kg;
- za spełniające te warunki uznaje się też oleje, dla których zawartość WZA 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 indywidualów WWA.

Procesy ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Proces rozpuszczalnikowej ekstrakcji stosowany do produkcji plastyfikatora TDAE jest powszechnie wykorzystywany w przemyśle podczas przeróbki frakcji próżniowych oraz deasfaltyzatu DAO w klasycznym bloku olejowym. Uzyskane w procesach przeróbki mineralne oleje bazowe składają się z molekuł parafinowych, naftenowych i aromatycznych z niewielkimi ilościami związków zawierających siarkę, tlen i azot, wymieszanych w trzech podstawowych strukturach. Większość cząsteczek jest połączeniem dwóch lub trzech podstawowych typów węglowodorów, ale klasyfikuje się je według ich dominujących właściwości (Sequeira, 1989).

Parafiny charakteryzują się dobrą odpornością na zmianę lepkości wraz z temperaturą (wysoki wskaźnik lepkości) oraz bardzo wysoką odpornością na utlenianie wśród wszystkich typów węglowodorów wchodzących w skład olejów bazowych. Struktury pierścieni naftenowych z długimi łańcuchami bocznymi mogą mieć wysoki wskaźnik lepkości i dobre właściwości odporności na utlenianie. Struktury wielopierścieniowe z krótkimi łańcuchami bocznymi mają niski wskaźnik lepkości. Jednopierścieniowe aromaty z długimi łańcuchami bocznymi mogą mieć wysoki wskaźnik lepkości i dobre właściwości smarne. Jednak związki wielopierścieniowe i naftenoaromatyczne są ogólnie uważane za niepożądane w oleju bazowym, jako że sprzyjają procesom starzenia, a zatem ich stężenie

jest zminimalizowane podczas produkcji (Yousef i Ahmed Muhammad Ali, 2018).

Związki siarki w olejach bazowych to generalnie struktury benzotiofenowe, które mogą działać jako naturalne przeciwutleniacze. Związki zawierające azot i tlen na ogół działają jako prooksydanty i dlatego są uważane za cząsteczki ujemnie wpływające na właściwości finalnych produktów bloku olejowego. Cząsteczki oleju bazowego zazwyczaj zawierają od 20 atomów węgla w przypadku olejów o niższej lepkości do 50 atomów węgla lub więcej w przypadku olejów o większej lepkości (Epelle et al., 2016).

Destylaty próżniowe (olej wrzecionowy, lekkie, średnie i ciężkie destylaty), a także oleje odasfaltowane zawierają związki aromatyczne i inne niepożądane składniki, które powodują szybkie pogorszenie barwy, brak odporności na utlenianie i skłonność do koksowania podczas pracy (Pillon, 2007). Ekstrakcja rozpuszczalnikowa służy do usuwania niepożądanych składników olejów bazowych, zmniejszenia ich toksykologicznej agresywności oraz poprawy jakości produkowanych olejów (Hussein et al., 2014; Luo et al., 2018).

Rozpuszczalność węglowodorów w rozpuszczalnikach stosowanych w procesie ekstrakcji maleje w szeregu aromaty, nafteny, parafiny. Wzrost temperatury prowadzi do wzrostu rozpuszczalności węglowodorów w rozpuszczalniku i tym samym do zmniejszenia jego selektywności. Po przekroczeniu określonej temperatury, zwanej krytyczną temperaturą rozpuszczalności (KTR), występuje zjawisko całkowitego rozpuszczenia frakcji w rozpuszczalniku. W pobliżu tej temperatury rozpuszczalnik traci swoje właściwości selektywne (Pillon, 2007). W publikacji z 2008 roku (Mohammed i Al-Rubai, 2008) przedstawiono badania nad zwiększeniem wskaźnika lepkości frakcji oleju smarowego o klasie lepkości SAE 30 przez ekstrakcję niepożądanych węglowodorów aromatycznych, które w istotny sposób obniżają wskaźnik lepkości. W badaniach jako rozpuszczalnik stosowano dwa rodzaje rozpuszczalników: furfural oraz N-metylopirolidon. W trakcie badań potwierdzono uzyskanie wyższego wskaźnika lepkości rafinatu przy zastosowaniu NMP zamiast furfuralu przy tych samych zmiennych operacyjnych (temperatura ekstrakcji i stosunek rozpuszczalnika do frakcji próżniowej).

Podobne badania porównujące procesy rafinacji rozpuszczalnikowej z furfurałem oraz N-metylopirolidonom były wykonywane w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w 2010 roku. W wyniku tych badań, prowadzonych na frakcjach próżniowych uzyskanych z dostępnej na krajowym rynku ropy naftowej, potwierdzono możliwość osiągnięcia porównywalnego poziomu jakości rafinatów przy zastosowaniu łagodniejszych parametrów technologicznych podczas procesów rafinacji NMP w porównaniu do procesów ekstrakcji furfurałem. Pozwoliłoby to na obniżenie kosztów

eksploatacji w wyniku obniżenia stosunku rozpuszczalnika do surowca oraz stosowania niższych temperatur pracy kolumny ekstrakcyjnej przy zachowaniu jakości olejów bazowych na wymaganym poziomie (Pelc et al., 1988, 1989; Bartyzel, 2010, 2011a, 2011b, 2012).

Procesy ekstrakcji z zastosowaniem współrozpuszczalnika

W procesach ekstrakcji rozpuszczalnikowej pojedynczy rozpuszczalnik może nie posiadać wszystkich wymaganych właściwości do pełnego zoptymalizowania jego działania w trakcie procesu – w szczególności, jeśli wykazuje wysoki potencjał rozpuszczalności węglowodorów aromatycznych w niskich temperaturach. Dodając współrozpuszczalnik, będący substancją, której potencjał do rozpuszczania węglowodorów aromatycznych jest niski, można uzyskać kompozycję rozpuszczalników, której potencjał rozpuszczania oraz selektywność lepiej nadają się do przeprowadzenia rozważanego rozdziału węglowodorów. Zastosowanie współrozpuszczalników w procesach ekstrakcji jest generalną metodą zwiększenia selektywności ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz zwiększenia koncentracji węglowodorów aromatycznych w otrzymanym ekstrakcie podczas rafinacji frakcji próżniowych przerabianych w kierunku uzyskania olejów bazowych (Fakhr Hoseini et al., 2009b).

Zastosowanie N-metylopirolidonu w procesach selektywnej rafinacji frakcji próżniowych wymusiło użycie współrozpuszczalnika w postaci wody. Wykorzystanie wody w przemysłowych procesach rafinacji frakcji próżniowych z udziałem N-metylopirolidonu pozwala na podwyższenie temperatury krytycznej rozpuszczalności, a co za tym idzie – na podniesienie temperatur pracy kolumny rafinacyjnej, umożliwiając tym samym przeprowadzenie procesu dla wysoko krzepnących frakcji próżniowych. Zaobserwowano również pozytywny wpływ dodatku wody na selektywność rozpuszczalnika (Fakhr Hoseini et al., 2009a).

W procesach ekstrakcji rozpuszczalnikowej w celu zwiększenia efektywności procesu oraz jego selektywności można zastosować dodatek drugiego rozpuszczalnika, zwanego również współrozpuszczalnikiem. Ogólnie rzecz biorąc, drugi rozpuszczalnik wpływa na proces ekstrakcji jako przeciwrozpuszczalnik lub wzmacnia działanie podstawowego rozpuszczalnika, może zatem działać przeciwnie lub równoległe w stosunku do głównego rozpuszczalnika. Współrozpuszczalnik w procesie ekstrakcji ciecz–ciecz może zwiększyć wydajność ekstrakcji na dwa sposoby (Hussein et al., 2014; Epelle et al., 2016):

- działając przeciwnie do głównego rozpuszczalnika;
- działając równoległe z głównym rozpuszczalnikiem.

W pierwszym przypadku drugi rozpuszczalnik zmniejsza rozpuszczalność głównego rozpuszczalnika i ułatwia ponowną ekstrakcję pożądaných składników do fazy rafinatu. W artykule z 2009 roku opisane zostały badania nad selektywnością wymiany jonowej z udziałem współrozpuszczalnika, które wykazały, że zastosowanie dodatku lekkich związków węglowodorowych może zwiększyć wydajność ekstrakcji związków aromatycznych (Fakhr Hoseini et al., 2009a). W drugim przypadku dodatek współrozpuszczalnika zwiększa polarność i selektywność głównego rozpuszczalnika, dlatego drugi rozpuszczalnik zmienia rozkład równowagi ciecz–ciecz i wpływa na wydajność i jakość produktu. Selektywność w stosunku do aromatów może być zwiększona przez dodanie wody do NMP; zaobserwowano, że dodatek wody ma pozytywny wpływ na wydajność rafinatu w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej (Guan et al., 2014).

Bardzo korzystny wpływ na selektywność procesu ekstrakcji z zastosowaniem współrozpuszczalnika ma wyższa rozpuszczalność stosowanego współrozpuszczalnika w jednej z faz ekstraktu lub rafinatu (Ibtehal i Muslim, 2015; Luo et al., 2018; Yousef i Ahmed Muhammad Ali, 2018).

Raman i współautorzy sugerowali w 2010 roku stosowanie formamidu jako współrozpuszczalnika z N-metylopirolidonom w celu zwiększenia wydajności ekstrakcji o ponad 6% wagowych w stosunku do rafinatu uzyskanego przy użyciu samego N-metylopirolidonu. Zastosowany współrozpuszczalnik wybrano w trakcie badań nad wprowadzeniem do ekstrakcji rozpuszczalnikowej współrozpuszczalnika z grupy amidów (Patent US2010243533). W tym samym roku realizowane były badania nad poprawą właściwości olejów bazowych wytwarzanych z destylatów próżniowych w rafinerii Al Daura (Ghafil, 2010). Badania ekstrakcji rozpuszczalnikowej pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzono w różnych temperaturach. Główny nacisk położono na zwiększenie uzysku wydajności rafinatu. Podczas badań zastosowano różne kompozycje rozpuszczalnika składające się z furfuralu i N-metylopirolidonu pomieszanych w różnych proporcjach. Najlepsze wyniki zostały osiągnięte w przypadku kompozycji zawierających od 80% do 60% furfuralu oraz od 20% do 40% N-metylopirolidonu. Podczas tych prób wskaźnik lepkości wzrósł do 114, a współczynnik załamania światła zmniejszył się wraz ze wzrostem wydajności rafinatu.

W artykule pt. *Extraction of Aromatic Hydrocarbons from Lube Oil Using Different Co-Solvent* (Ibtehal i Muslim, 2015) przedstawiono badania prowadzone nad wpływem dodatku współrozpuszczalnika na proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej dwóch rodzajów frakcji otrzymanych z instalacji destylacji próżniowej w rafinerii Daura w Bagdadzie. W przedstawionej pracy jako współrozpuszczalników użyto formamidu i N-metylopirolidonu zmieszanych z furfurałem w różnych

proporcjach i zastosowano do jednostopniowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej przeprowadzonej w szklanej kolbie; proces rozdziału prowadzono w szklanym rozdzielaczu (Ibtehal i Muslim, 2015).

W artykule pt. *Role of water as the co-solvent in eco-friendly processing oil extraction: Optimization from experimental data and theoretical approaches* (Luo et al., 2018) opisano badania prowadzone w Chinach nad ekstrakcją rozpuszczalnikową z zastosowaniem furfuralu jako głównego współrozpuszczalnika do usuwania policyklicznych związków aromatycznych (PCA) z wysokoaromatycznych frakcji naftowych. W celu zwiększenia selektywności i wydajności otrzymywanego w procesie produktu wprowadzano wodę jako współrozpuszczalnik i badano jej wpływ na proces ekstrakcji. Określono wpływ zawartości wody w furfuralu na:

- wydajność otrzymywanego rafinatu;
- zawartość policyklicznych związków aromatycznych;
- rozkład i zawartość atomów węgla w poszczególnych strukturach.

Badania dowiodły, że możliwe jest 9-procentowe zwiększenie uzysku rafinatu poprzez dobranie odpowiedniego stosunku furfuralu do wody w procesach dwustopniowej rafinacji przy utrzymaniu jakości produktu na akceptowalnym poziomie. W badaniach wykorzystano model matematyczny służący do prognozowania składu produktu po ekstrakcji. Przeprowadzone badania potwierdziły zadowalającą zgodność przewidywań modelu obliczeniowego z wynikami eksperymentalnymi na stanowisku laboratoryjnym (Luo et al., 2018).

Charakterystyka surowców do badań

Surowiec do wytwarzania plastyfikatora TDAE powinien charakteryzować się wysoką lepkością kinematyczną, wysoką gęstością, a także odpowiednio wysoką zawartością węglowodorów aromatycznych. Z produktów naftowych takie wymagania jakościowe spełniają ekstrakty furfurolowe uzyskiwane jako produkt uboczny w trakcie rafinacji ciężkich destylatów próżniowych. Do badań laboratoryjnych wytypowano dwie próbki ekstraktu o numerach identyfikacyjnych 90/B1 i 100/B1.

W tabeli 2 przedstawiono właściwości tego ekstraktu.

Proces rafinacji rozpuszczalnikowej

W badaniach technologicznych wykorzystano stanowiska wielkolaboratoryjne umożliwiające prowadzenie procesów rafinacji rozpuszczalnikowej, symulującej proces przemysłowy stosowany na bloku olejowym w rafinerii naftowej.

Proces rafinacji selektywnej furfurolem lub furfurolem z udziałem współrozpuszczalnika ekstraktów prowadzono w sposób ciągły na kolumnie wielkolaboratoryjnej.

Tabela 2. Charakterystyka ekstraktów przeznaczonych do badań
Table 2. Characteristics of the extracts to be tested

Rodzaj oznaczenia	90/BI	100/BI
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	0,9922	0,9922
Gęstość względna w temperaturze 15,6°C [g/cm ³]	0,9697	0,9697
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	21,28	38,02
Lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C [mm ² /s]	272,33	817,60
Lepkość kinematyczna w temperaturze 37,78°C [mm ² /s]	722,45	2677,00
Wskaźnik lepkości	-15	-58
Współczynnik załamania światła w temperaturze 70°C	1,5286	1,5412
Współczynnik załamania światła w temperaturze 20°C	1,5486	1,5612
Barwa	D 8,0	D 8,0
Zawartość siarki [% (m/m)]	3,04	3,29
Zawartość WZA [% (m/m)]	11,70	13,80
Stała lepkościowo gęstościowa VGC	0,9248	0,9031
Węgiel, zawartość w strukturach [%]:		
- CA	31,03	31,18
- CN	17,42	8,01
- CP	51,55	60,81

Wymiary kolumny:

- wysokość – 2300 mm;
- średnica wewnętrzna – 36 mm;
- wypełnienie: szklane pierścienie Raschiga o wymiarach: Ø – 6 mm, wysokość – 6 mm.

Segmenty kolumny ogrzewano elektrycznie z możliwością płynnej regulacji temperatury. Furfurol lub furfurol z współrozpuszczalnikiem podawano na szczyt, a surowiec – na dół kolumny za pomocą dozującej laboratoryjnej pompy nurnikowej.

Łączne obciążenie kolumny surowcem i rozpuszczalnikiem utrzymywano na poziomie 2 kg/h. Ze szczytu kolumny odbierano roztwór rafinatu, a z dołu kolumny – roztwór ekstraktu. W celu oddestylowania rozpuszczalników z roztworów rafinatów przeprowadzono proces destylacji ze strippingiem przegrzaną parą wodną. Sprawność kolumny ekstrakcyjnej odpowiada siedmiu teoretycznym stopniom ekstrakcji. Wydajność rafinatu i ekstraktu obliczano w stosunku do ilości surowca – wsadu do rafinacji.

Oznaczanie temperatury krytycznej

W celu określenia zależności rozpuszczalności próbek ekstraktów w furfurole lub furfurole z współrozpuszczalnikiem od temperatury oznaczono temperaturę krytyczną dla badanych układów z surowcem. Krytyczna temperatura rozpuszczalności KTR to najniższa temperatura, w jakiej mieszanina rozpuszczalnika z wsadem jest jeszcze roztworem jednofazowym; obniżanie temperatury dla danego roztworu poniżej krytycznej temperatury rozpuszczalności powoduje rozdzielenie się roztworu na dwie fazy.

Do szklanej probówki z płaszczem próżniowym nalano rozpuszczalnik i surowiec w odpowiednim stosunku masowym, następnie ogrzewano probówkę w łaźni olejowej, mieszając roztwór i obserwując rozdział faz. Za temperaturę krytyczną przyjęto temperaturę, w której mieszanina stała się homogeniczna i nie występował rozdział faz pomiędzy rozpuszczalnikiem i surowcem.

Laboratoryjne procesy rafinacji ciągłej

W celu określenia parametrów technologicznych prowadzenia procesów ekstrakcji oznaczono temperatury krytyczne dla każdej z próbek surowców z poszczególnymi kompozycjami rozpuszczalników. Na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych w INiG – PIB nad opracowaniem technologii produkcji plastyfikatorów przyjęto stosunek rozpuszczalnika lub kompozycji rozpuszczalników 1,5 : 1 dla ekstraktu 90/BI i 1,4 : 1 dla ekstraktu 100/BI.

Rozkład temperatur krytycznych dla danych układów furfurołu i furfurołu + formamid z badanymi surowcami przedstawiono w tabeli 3.

Uzyskane wyniki temperatur krytycznych wskazują na istotny wpływ udziału współrozpuszczalnika na oznaczony wynik temperatury krytycznej danego układu. Generalnie można stwierdzić, że wzrost udziału formamidu powoduje wzrost temperatury krytycznej w przypadku obu surowców.

Dla ekstraktu 90/BI wyznaczono temperatury krytyczne czterech układów: z samym furfurolem oraz furfurolem

Tabela 3. Temperatury krytyczne dla badanych procesów ekstrakcji**Table 3.** Critical temperatures for the studied extraction processes

Surowiec/Stosunek rozpuszczalnika do surowca	Temperatura krytyczna [°C]			
	dla układu z furfurolem	dla układu z furfurolem + 5% formamid	dla układu z furfurolem + 7,5% formamid	dla układu z furfurolem + 10% formamid
90/B1 1,5 : 1	95	116	131	143
100/B1 1,4 : 1	78	105	126	134

z dodatkiem współrozpuszczalnika w stężeniu 5%, 7,5% oraz 10%. Dodatek 5% formamidu do głównego rozpuszczalnika spowodował podwyższenie krytycznej temperatury rozpuszczalności o 21°C. W przypadku dodatku formamidu w stężeniu 7,5% odnotowano wzrost temperatury krytycznej o 36°C, natomiast w układzie z udziałem 10% współrozpuszczalnika temperatura krytyczna wzrosła o 48°C w stosunku do układu z samym furfurolem.

Na podstawie analizy wyników z 7,5-procentowym udziałem współrozpuszczalnika dla dwóch badanych surowców można zauważyć różnicę w podatności na wzrost temperatury krytycznej w zależności od rodzaju ekstraktu. W rozważanym przypadku większą podatność na wzrost temperatury krytycznej wykazuje cięższy i bardziej aromatyczny ekstrakt.

W warunkach prawidłowo prowadzonej rafinacji selektywnej dla frakcji o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych temperatura góry kolumny powinna być o około 20°C niższa od temperatur krytycznych danego układu rozpuszczalnik–surowiec.

W celu porównania procesów rafinacji rozpuszczalnikowej z furfurolem oraz furfurolem z udziałem współrozpuszczalnika

postanowiono dostosować temperatury prowadzenia procesów z uwzględnieniem wyznaczonych temperatur krytycznych dla wszystkich laboratoryjnych testów. W tabelach 4 i 5 przedstawiono ustalone parametry procesu rafinacji obu frakcji dla procesów z jednym rozpuszczalnikiem i układu z udziałem współrozpuszczalnika. Przeprowadzone procesy rafinacji rozpuszczalnikowej w warunkach laboratoryjnych przebiegały bez zakłóceń dla frakcji wysokoaromatycznej 90/B1, natomiast w przypadku rafinacji surowca 100/B1 konieczne były niewielkie korekty temperatur pracy kolumny, które pozwoliły na przeprowadzenie procesu. Regenerację rozpuszczalnika z roztworów rafinatu i ekstraktu prowadzono, stosując proces destylacji z przegrzaną parą wodną o temperaturze 140–160°C.

Ocena wpływu zastosowanego dodatku współrozpuszczalnika na wydajność oraz jakość uzyskanych plastyfikatorów

Badania laboratoryjne procesów ekstrakcji frakcji wysokoaromatycznych 90/B1 i 100/B1 z wykorzystaniem jako

Tabela 4. Parametry procesów rafinacji frakcji wysokoaromatycznej 90/B1**Table 4.** Process parameters for refining 90/B1 high aromatic fraction

Parametry procesu rafinacji	Dla układu z furfurolem	Dla układu z furfurolem + 5% formamid	Dla układu z furfurolem + 7,5% formamid
Stosunek rozpuszczalnika do surowca	1,5 : 1	1,5 : 1	1,5 : 1
Temperatura góry kolumny [°C]	75	96	111
Temperatura dołu kolumny [°C]	55	76	91
Obciążenie kolumny [kg/h]	2	2	2

Tabela 5. Parametry procesów rafinacji frakcji wysokoaromatycznej 100/B1**Table 5.** Process parameters for refining 100/B1 high aromatic fraction

Parametry procesu rafinacji	Dla układu z furfurolem	Dla układu z furfurolem + 7,5% formamid
Stosunek rozpuszczalnika do surowca	1,4 : 1	1,4 : 1
Temperatura góry kolumny [°C]	70	105
Temperatura dołu kolumny [°C]	50	85
Obciążenie kolumny [kg/h]	2	2

rozpuszczalnika głównego furfurołu oraz jako współrozpuszczalnika formamidu pozwoliły na otrzymanie próbek rafinatów i ekstraktów. Próbki rafinatów zostały poddane ocenie właściwości fizykochemicznych w zakresie wymaganym w przypadku plastyfikatora TDAE. Właściwości rafinatów uzyskanych podczas procesów z zastosowaniem furfurołu bez udziału współrozpuszczalnika były punktem odniesienia do

oceny pozostałych rafinatów wytworzonych podczas procesów rafinacji z udziałem współrozpuszczalnika.

W tabeli 6 zestawiono właściwości próbek rafinatów otrzymanych w badaniach laboratoryjnych.

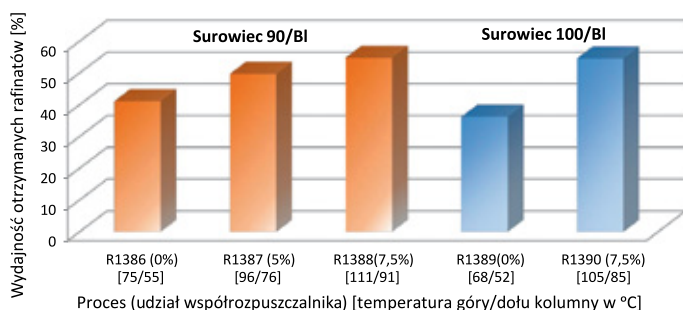
Ponieważ proces rafinacji prowadzony był przy niskim stosunku rafinacji, ilość wprowadzanego surowca i furfurołu na kolumnę, tzw. obciążenie kolumny, była niższa niż stosowana

Tabela 6. Właściwości uzyskanych rafinatów

Table 6. Properties of the refined products obtained

	Rafinaty laboratoryjne				
	R 1386	R 1387	R 1388	R1389	R1390
Warunki rafinacji					
Surowiec	90/BI	90/BI	90/BI	100/BI	100/BI
Rozpuszczalnik	Furfurol	Furfurol + 5% formamid	Furfurol + 7,5% formamid	Furfurol	Furfurol + 7,5% formamid
Stosunek furfurołu do wsadu	1,5 : 1	1,5 : 1	1,5 : 1	1,4 : 1	1,4 : 1
Temperatura góra / dół kolumny [°C]	75/55	96/76	111/91	68/52	105/85
Obciążenie kolumny [kg/h]	2	2	2	2	2
Wydajność rafinatu liczona na wsad [% (m/m)]	41,1	49,7	54,8	36,2	54,6
Właściwości					
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	0,9218	0,9313	0,9363	0,9479	0,9618
Gęstość względna w temperaturze 20°C [g/cm ³]	0,9254	0,9348	0,9398	0,9514	0,9652
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	13,47	14,57	15,19	21,47	24,88
Lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C [mm ² /s]	96,20	113,10	126,20	222,70	314,10
Lepkość kinematyczna w temperaturze 37,78°C [mm ² /s]	198,90	242,10	278,20	534,00	819,10
Wskaźnik lepkości	63	53	43	37	13
Współczynnik załamania światła n _D ⁷⁰	1,4915	1,4983	1,5020	1,5086	1,5190
Współczynnik załamania światła n _D ⁷⁰	1,5115	1,5183	1,5220	1,5286	1,5390
Temperatura zapłonu [°C]	270	264	266	268	270
Zawartość siarki [% (m/m)]	2,25	2,49	2,59	2,73	2,95
Zawartość WZA [% (m/m)]	<1,00	1,10	<1,00	2,20	2,80
Stała lepkościowo gęstościowa VGC	0,8633	0,8742	0,8798	0,8898	0,9065
Intercept refrakcji	1,0506	1,0527	1,0539	1,0547	1,0581
Węgiel, zawartość w strukturach [%]:					
– CA	15,76	18,94	20,67	22,58	26,97
– CN	22,72	21,46	20,65	21,66	20,10
– CP	61,52	59,60	58,68	55,76	52,93
Zawartość WWA [mg/kg]:					
– benzo[a]piren	–	–	0,2	–	0,4
– benzo[e]piren	–	–	0,3	–	0,6
– benzo[a]antracen	–	–	0,2	–	0,5
– chryzen	–	–	0,5	–	0,8
– benzo[b]fluoranten	–	–	0,2	–	1,2
– benzo[j]fluoranten	–	–	–	–	–
– benzo[k]fluoranten	–	–	–	–	–
– dibenzo[a,h]antracen	–	–	< 0,1	–	0,2
Suma WWA	–	–	1,4	–	3,7

zawyczaj w trakcie procesów rafinacji furfurolem destylatów próżniowych. Miało to spowodować wydłużenie czasu kontaktu i zapewnić odpowiednią głębokość ekstrakcji. Na rysunku 1 przedstawiono wydajności uzyskanych rafinatów w zależności od udziału formamidu dla obu wysokoaromatycznych frakcji.



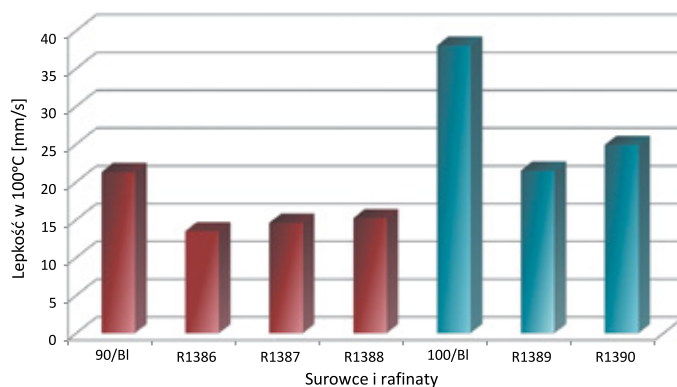
Rys. 1. Wydajności rafinatów w zależności od udziału formamidu dla obu wysokoaromatycznych frakcji

Fig. 1. Raffinates efficiency depending on the formamide percentage for both high aromatic fractions

Porównując wyniki uzyskane w laboratoryjnych procesach ekstrakcji furfurolem (proces R1386) i furfurolem z dodatkiem 5% i 7,5% formamidu (procesy R1387 i R1388) dla wysokoaromatycznej frakcji 90/BI, można zauważyć proporcjonalny wzrost wydajności rafinatu w stosunku do wzrostu udziału współrozpuszczalnika. W procesie z udziałem 5% formamidu wydajność uzyskanego rafinatu wzrosła do 49,7% (*m/m*), a w procesie z udziałem 7,5% współrozpuszczalnika – wzrosła do 54,8% w porównaniu do procesu bez dodatku współrozpuszczalnika, dla którego wydajność wyniosła 41,1% (*m/m*). Wraz z większym udziałem formamidu poprawie ulegały oznaczane w rafinatach kluczowe właściwości fizykochemiczne z punktu widzenia wymagań wobec plastyfikatorów, wzrastała lepkość, gęstość, współczynnik załamania światła oraz zawartość węgla w strukturach C_A . W rafinatach uzyskanych z surowca 90/BI poziom zawartości WZA oscylował w okolicach 1% (*m/m*), co z dużą rezerwą pozwala na spełnienie wymagań stawianych plastyfikatorom przez rozporządzenie nr 1907/2006.

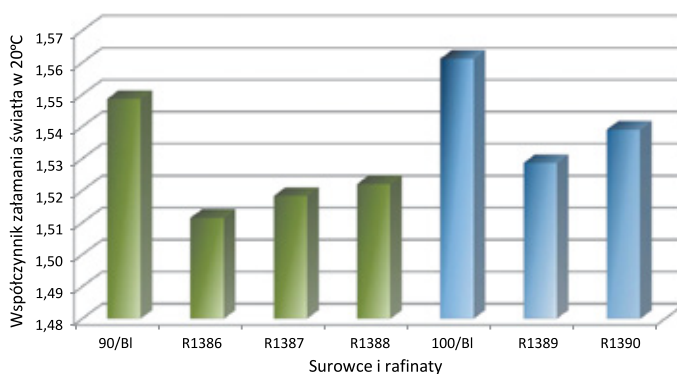
Na rysunku 2 przedstawiono lepkość kinematyczną w 100°C oznaczoną w surowcach i rafinatach, a na rysunku 3 oznaczony współczynnik załamania światła w 20°C. Rysunek 4 przedstawia zawartość WZA w rafinatach.

Dla wysokoaromatycznej frakcji 100/BI przeprowadzone zostały dwa procesy rafinacji rozpuszczalnikowej. Wykonano rafinację z udziałem samego furfuroli i rafinację z udziałem 7,5% współrozpuszczalnika. Podobnie jak w przypadku rafinacji z surowca 90/BI zaobserwowano znaczny wzrost wydajności rafinatu dla procesu z udziałem współrozpuszczalnika do 54,6% (*m/m*) w porównaniu z procesem odniesienia, dla którego wydajność wyniosła 36,2% (*m/m*), oraz znaczną poprawę reszty badanych parametrów. Uzyskany rafinat R1390



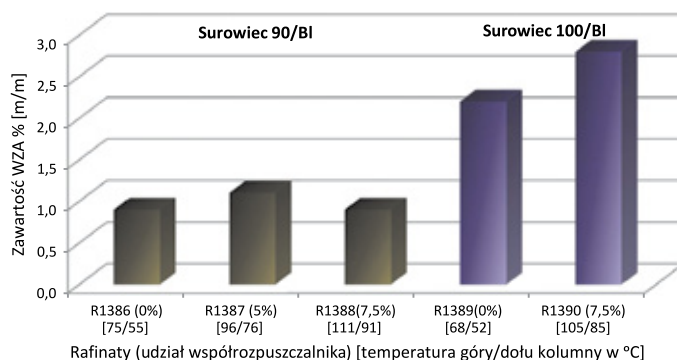
Rys. 2. Lepkość kinematyczna w 100°C oznaczona w surowcach i uzyskanych rafinatach

Fig. 2. Kinematic viscosity at 100°C determined in the raw materials and obtained raffinates



Rys. 3. Współczynnik załamania światła w 20°C oznaczony w surowcach i uzyskanych rafinatach

Fig. 3. Refractive index at 20°C determined in the raw materials and obtained raffinates



Rys. 4. Zawartość WZA w uzyskanych rafinatach

Fig. 4. WZA content in the obtained raffinates

charakteryzował się lepkością kinematyczną w temperaturze 100°C na poziomie 24,88 mm²/s, zawartością wielopierścieniowych związków aromatycznych wynoszącą 2,8% (*m/m*), współczynnikiem załamania światła $n_D^{20} = 1,590$ i zawartością atomów węgla w strukturach aromatycznych 26,97%. Właściwości tego rafinatu spełniały wymagania określone w stosunku do plastyfikatora aromatycznego TDAE.

Wszystkie procesy rafinacji pozwoliły na obniżenie zawartości ekstraktu DMSO (zawartość WZA) poniżej 3% (*m/m*). Należy przyjąć, że najlepsze efekty w tym zakresie dał proces R1390, przy udziale współrozpuszczalnika w ilości 7,5% (*m/m*), ponieważ obniżając poziom ekstraktu DMSO poniżej 3% (*m/m*), nie spowodował gwałtownego spadku zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych. Zbyt głęboka rafinacja wpływa niekorzystnie na skład węglowodorowy uzyskiwanego rafinatu i tym samym na jakość plastyfikatora.

Dla rafinatów R1388 i R1390 wykonano badania ilościowe ośmiu indywiduów WWA wymienionych w rozporządzeniu 1907/2006. Stwierdzono, że w przypadku tych dwóch procesów osiągnięto poziom zawartości benzo[a]pirenu oraz sumy wyszczególnionych indywiduów WWA wymagane przez rozporządzenie. Poziom zawartości benzo[a]pirenu wynosił poniżej 1 mg/kg, a suma wyszczególnionych WWA – poniżej 10 mg/kg.

W tabeli 7 porównano właściwości wybranych dwóch rafinatów, po jednym z każdego surowca, z wymaganiami wobec plastyfikatora TDAE. Uzyskane rafinaty spełniają wymagania w zakresie lepkości kinematycznej, gęstości i współczynnika załamania światła, WZA, siarki, temperatury zapłonu i stałej lepkościowo-gęstościowej VGC, natomiast wymagania dotyczące zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych C_A są spełnione tylko w przypadku rafinatu R1393 uzyskanego surowca 100/B1.

Tabela 7. Porównanie właściwości wybranych rafinatów z procesów rafinacji frakcji wysokoaromatycznych z udziałem współrozpuszczalnika z wymaganiami dla plastyfikatora TDAE

Table 7. Comparison of the properties of selected raffinates from the refining processes of high aromatic fractions with the participation of a co-solvent with the requirements for the TDAE plasticizer

Badane właściwości	Rafinat Numer identyfikacyjny		Plastyfikator TDAE	
	R 1388	R 1390	min	max
Gęstość w temperaturze 15,6°C [g/cm ³]	0,9389	0,9642	w 15°C 0,9300	w 15°C 0,9800
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	15,19	24,88	15,00	25,00
Współczynnik załamania światła n _D ²⁰	1,5220	1,5390	1,5200	1,5400
Temperatura zapłonu [°C]	266	270	240	–
Zawartość siarki [% (<i>m/m</i>)]	2,59	2,95	–	4,00
Zawartość WZA [% (<i>m/m</i>)]	<1,00	2,80	–	2,99
Stała lepkościowo-gęstościowa VGC	0,8798	0,9065	0,8600	0,9300
Węgiel, zawartość w strukturach [%]:				
– C _A	20,67	26,97	25,00	–
– C _N	20,65	20,10	–	–
– C _P	58,68	52,93	–	–

Literatura

Antosz A., Ptak S., 2018. Wpływ zastosowania współrozpuszczalnika w procesie ekstrakcji na jakość uzyskanych rafinatów. *Dokumentacja, nr archiw. DK-4100-0072/2018. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*

Antosz A., Ptak S., 2019. Wpływ zastosowania współrozpuszczalnika w procesie ekstrakcji na jakość uzyskanych rafinatów. Cz. 2. *Dokumentacja, nr archiw. DK-4100-0009/2019. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie korzystnego wpływu zastosowania współrozpuszczalnika w procesie rafinacji wysokoaromatycznych surowców naftowych na jakość uzyskanych plastyfikatorów TDAE oraz możliwość prowadzenia procesu w wyższych temperaturach. Konieczność prowadzenia procesu ekstrakcji w kierunku uzyskania plastyfikatorów TDAE w wyższej temperaturze najlepiej można było zaobserwować w przypadku procesu R1389, podczas którego pojawiły się typowe problemy technologiczne występujące w warunkach przemysłowych w czasie wytwarzania plastyfikatorów.

Proces rafinacji R1390, z udziałem współrozpuszczalnika, zgodnie z założoną koncepcją projektu pozwolił na wyeliminowanie problemów związanych z prowadzeniem procesu w niskich temperaturach, w efekcie czego uzyskano próbkę plastyfikatora spełniającego wszystkie wymagania stawiane tego typu produktom. Ponadto zaobserwowano znaczny wzrost wydajności towarzyszący zwiększaniu udziału współrozpuszczalnika w procesie ekstrakcji.

Artykuł opracowano na podstawie pracy statutowej pt. *Badanie procesu ekstrakcji wysokoaromatycznych surowców naftowych z zastosowaniem współrozpuszczalnika* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0033/TO/2020; nr archiwalny: DK-4100-0021/2020.

- Bartyzel A., 2010. Ocena wpływu zastosowania N-metylopirolidonu w procesie ekstrakcji ciągłej na jakość uzyskanych rafinatów i ekstraktów. *Dokumentacja, nr archiw. DK-4100-0086/2010. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*
- Bartyzel A., 2011a. Badania laboratoryjne procesów ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej. *Nafta-Gaz, 9: 661–666.*
- Bartyzel A., 2011b. Badania procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej wysokoaromatycznych surowców naftowych przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników organicznych. *Dokumentacja, nr archiw. DK-4100-0079/2011. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*
- Bartyzel A., 2012. Badanie selektywności rozpuszczalników organicznych stosowanych w procesach ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej wysokoaromatycznych olejów naftowych. *Nafta-Gaz, 10: 693–698.*
- Bosman J., da Via M., Pattnelli M.E., Tortoreto P., 2004. The Influence of Non-Toxic Extender Oil on SBR Performances. *Kausch. Gummi Kunstst., 57(1–2): 31.*
- CONCAWE, 1992. Product dossier – aromatic extracts. *Report nr 92/101. Brussels.*
- CONCAWE, 1994. The use of the dimethyl sulfoxide (DMSO) extract by the IP 346 as an indicator of the carcinogenicity of lubricant base oils and distillate aromatic extracts. *Report nr 94/51. Brussels.*
- Epelle E., Lukman Y., Otaru A.J., 2016. A comparative study of the solvent powers of phenol, furfural and NMP in improving the viscosity index of spent lubricating oil. *International Research Journal on Engineering, 3(1): 8–24.*
- Fakhr Hoseini S.M., Hatampour M.S., Tavakkoli T., Montahae A., 2009a. Experimental Liquid–Liquid Equilibrium of (Lube Cut + Furfural + 2,2,4-tri-Methyl Pentane) Ternary System from T = 323.15–343.15 K and Simulation with NRTL. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 48: 9325–9330. DOI:10.1021/ie9003267.*
- Fakhr Hoseini S.M., Tavakkoli T., Hatampour M.S., 2009b. Extraction of aromatic hydrocarbons from lube oil using n-hexane as a co-solvent. *Separation and Purification Technology, 66: 167–170.*
- Ghafil A.A., 2010. Evolutionary of extraction base oils unit's efficiency utilizing mixed solvent. *Hydrocarbon Process, 88(9): 155–160.*
- Guan C.S., Wang Y.Z., Ding L., Liu Y.R., Wang Z.J., 2014. Extraction separation and sulfur distribution in VGO of Saudi middle crude oil. *Acta Petrol. Sin.: Pet. Process, 30(1): 38–46.*
- Hussein M., Amer A.A., Gaberah A.S., 2014. Used Lubricating Oils Re-Refining by Solvent. *Extraction. American Journal of Environmental Engineering and Science, 1(3): 44–50.*
- Ibtehal K.S., Muslim A.Q., 2015. Extraction of Aromatic Hydrocarbons from Lube Oil Using Different Co-Solvent. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 16(1): 79–90.*
- Kirk-Othmer (ed.), 2007. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. *Wiley J. & Sons, New York. ISBN: 978-0-471-48496-7.*
- Luo T., Zhang L., Zhang C., Ma J., Zhao S., 2018. Role of water as the co-solvent in eco-friendly processing oil extraction: Optimization from experimental data and theoretical approaches. *Chemical Engineering Science, 183(29): 275–287. DOI:10.1016/j.ces.2018.03.015*
- Mohammed A.H.A.K., Al-Rubai A.K.S., 2008. Viscosity Index Improvement of Lubricating Oil Fraction (SAE – 30). *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 9(3): 51–57.*
- Pelc L., Wróblewska B., Dettloff R., Szewczyk A., Kaczmarczyk A., Sęk K., 1989. Badania nad rozeznaniem możliwości intensyfikacji procesu selektywnej rafinacji olejów dla G.Z.R. w wyniku zastąpienia furfurołu N-metylopirolidonem. Etap II. *Dokumentacja Instytutu Technologii Nafty, nr 2184/1989. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*
- Pelc L., Wróblewska B., Dettloff R., Szewczyk A., Sęk K., 1988. Badania nad rozeznaniem możliwości intensyfikacji procesu selektywnej rafinacji olejów dla G.Z.R. w wyniku zastąpienia furfurołu N-metylopirolidonem. Etap I. *Dokumentacja Instytutu Technologii Nafty, nr 2083/1988. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*
- Pillon L.Z., 2007. Interfacial Properties of Petroleum Products. *CRC Press.*
- Ptak S., 2017a. Ocena procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastyfikatora TDAE. *Nafta-Gaz, 8: 605–615. DOI: 10.18668/NG.2017.08.08.*
- Ptak S., 2017b. Plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego – odparafinowanie plastyfikatora TDAE. *Nafta-Gaz, 9: 451–460. DOI: 10.18668/NG.2017.09.07.*
- Ptak S., Jakóbiec J., Antosz A., 2018. Wytwarzanie zmodyfikowanego aromatycznego plastyfikatora naftowego TDAE. *Nafta-Gaz, 1: 49–60. DOI: 10.18668/NG.2018.01.06.*
- Sequeira A., 1989. Lubrication Base Oil Processing. *Lubrication, 75(1): 5–16.*
- Steinmec F., Bartyzel A., 2006. Aromatyczne plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego. [W:] Parasiewicz W., Rzymiski W.M. (red.). *Elastomery i przemysł gumowy. Piastów–Łódź.*
- Steinmec F., Bartyzel A., Antosz A., 2006. Opracowanie technologii wytwarzania plastyfikatora do kauczuków i gum o obniżonej zawartości policyklicznych węglodorów aromatycznych. Praca niepublikowana. *Dokumentacja Instytutu Technologii Nafty, nr 3958/2006. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*
- Tonkonogov B.P., Os'mushnikov V.A., Karimova A.F., 2015. Use of environmentally friendly plasticizers, obtained, by propane deasphalting, in tire rubbers. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 50(6): 475–482. DOI:10.1007/s10553-015-0552-6.*
- Yousef N.S., Ahmed Muhammad Ali, 2018. Dearomatization of lube oil using polar solvents. *International Journal of Scientific & Engineering Research, 9(3): 1280–1284.*

Akty prawne i dokumenty normatywne

- Patent US2010243533 Extraction of aromatics from hydrocarbon oil using n-methyl 2-pyrrolidone and co-solvent.
- Rozporządzenie nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego z dnia 18 grudnia 2006 roku.



Mgr inż. Artur ANTOSZ
Starszy specjalista badawczo-techniczny
w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: artur.antosz@inig.pl



Dr inż. Stefan PTAK
Kierownik Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: stefan.ptak@inig.pl