

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235775**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422221**

(22) Data zgłoszenia: **14.07.2017**

(51) Int.Cl.
C10G 21/16 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08J 3/18 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania zmodyfikowanego plastyfikatora naftowego TDAE
przeznaczonego do kauczuku i gumy, szczególnie do opon samochodowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
28.01.2019 BUP 03/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.10.2020 WUP 16/20

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU-PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**STEFAN PTAK, Gorlice, PL
JANUSZ JAKÓBIEC, Kraków, PL
ARTUR ANTOSZ, Kraków, PL
AGNIESZKA WIECZOREK, Kowala, PL
WOJCIECH KRASODOMSKI, Kraków, PL
ZYGMUNT BURNUS, Kraków, PL
WOJCIECH WILK, Świniary, PL
ALEKSANDER MAZANEK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Dосkoczyńska-Groyecka

PL 235775 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zmodyfikowanego plastyfikatora naftowego TDAE przeznaczonego do kauczuku i gumy, szczególnie do opon samochodowych.

Wysokoaromatyczne plastyfikatory naftowe charakteryzują się dobrą kompatybilnością z kauczukami, szczególnie syntetycznym kauczukiem butadienowo-styrenowym SBR i kauczukiem naturalnym NR, powszechnie stosowanymi w produkcji opon samochodowych. Plastyfikatory te wprowadzane są jako dodatek do kauczuku SBR na etapie jego wytwarzania oraz jako komponent w procesie wytwarzania mieszanek gumowych.

Plastyfikatory wysokoaromatyczne ze względu na wysoką zawartość policyklicznych węglowodorów aromatycznych PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) o działaniu rakotwórczym zaliczone są do 2 kategorii rakotwórczości. Stąd też istotnym problemem jest obniżanie w nich zawartości związków rakotwórczych. Dla oceny poziomu zawartości związków rakotwórczych powszechnie przyjęta jest metoda IP 346 oznaczenia policyklicznych związków aromatycznych PCA (Polycyclic Aromatic Compounds) ekstrahowanych dimetylosulfotlenkiem. Za bezpieczny poziom przyjmuje się zawartość poniżej 3% PCA. Unia Europejska wymaga dodatkowo (Rozporządzenie 1907/2006 UE) oznaczania ośmiu indywidualnych policyklicznych węglowodorów aromatycznych PAH. Za bezpieczny poziom uznano zawartość poniżej 10 ppm sumy ośmiu PAH, w tym poniżej 1 ppm benzo(a)pirenu.

Wysokoaromatyczne plastyfikatory naftowe DAE (Distillate Aromatic Extract) wytwarzane są w oparciu o ekstrakty aromatyczne uzyskiwane jako produkt uboczny przy produkcji olejów bazowych metodą rozpuszczalnikową. Stosowane są w tym celu ekstrakty aromatyczne z rafinacji selektywnej furfurolem lub N-metylopirolidonom, w starszych procesach krezolem lub fenolem, destylatów próżniowych rop naftowych. Stosowane są także ekstrakty aromatyczne z rafinacji selektywnej odasfaltowanej pozostałości próżniowej ropy naftowej.

Plastyfikatory DAE charakteryzują się dobrymi własnościami przetwórczymi i użytkowymi, zawierają jednak węglowodory rakotwórcze PAH w ilości kilkakrotnie przekraczającej wartości graniczne przyjęte dla plastyfikatorów uznanych za nierakotwórcze. Metody obniżania zawartości węglowodorów PAH w ekstraktach aromatycznych z rafinacji selektywnej destylatów próżniowych i odasfaltowanej pozostałości próżniowej ropy naftowej polegają na wydzieleniu ich z ekstraktu aromatycznego poprzez ponowną rafinację selektywną lub ich uwodornienie w procesie katalitycznej hydro rafinacji. Stosowane są również procesy mieszane z wstępną rafinacją selektywną połączoną z hydorafinacją. Procesy te umożliwiają wytwarzanie plastyfikatorów aromatycznych o obniżonym poziomie węglowodorów PAH.

Plastyfikator aromatyczny TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract) spełnia wymagania stawiane plastyfikatorom nierakotwórczym w zakresie zawartości związków aromatycznych PCA i PAH i w związku z zakazem stosowania w Unii Europejskiej od 1 stycznia 2010 roku plastyfikatora wysokoaromatycznego DAE, jest jego najważniejszym zamiennikiem w produkcji kauczuków i opon samochodowych.

Przykłady rafinacji selektywnej ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego w kolumnie ekstrakcyjnej przy użyciu furfurołu jako ekstrahenta przedstawia opis patentowy DE 3930422. Rafinację selektywną z dwustopniowym wydzieleniem rafinatu z roztworu ekstraktu aromatycznego w furfurole, poprzez obniżenie temperatury, przedstawia opis patentowy EP 839891. W opisie tym podano przykłady rafinacji furfurolem ekstraktu aromatycznego uzyskanego z destylatu próżniowego oraz odasfaltowanej pozostałości próżniowej ropy naftowej.

Procesy mieszane rafinacji selektywnej ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego a następnie rafinacji wodorem ujawniają opisy patentowe: DE 2343238 i EP 1106673. W charakterze ekstrahenta w procesie według zgłoszenia DE 2343238 stosowany jest furfurole, a według zgłoszenia EP 1106673: N-metylopirolidon.

Proces hydorafinacji prowadzący do uwodornienia policyklicznych węglowodorów aromatycznych w mieszaninie ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego z destylatem próżniowym ropy naftowej przy użyciu katalizatorów Ni-Mo/Al₂O₃ i Ni-Co-Mo/Al₂O₃ przedstawia opis patentowy EP 1260569.

W opisach patentowych przedstawione są ekstrakty o zróżnicowanych właściwościach. Dla ekstraktu aromatycznego z rafinacji selektywnej destylatu próżniowego zawartość PCA wynosi od 16% według opisu patentowego EP 839891, natomiast do 29% według opisu patentowego EP 1106673. Dla ekstraktu z rafinacji selektywnej odasfaltowanej pozostałości próżniowej według opisu patentowego EP 839891 zawartość PCA wynosi 5,5%.

W opisie patentowym PL-207051 przedstawiono wytworzenie plastyfikatora TDAE w wyniku rafinacji selektywnej ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego w kolumnie ekstrakcyjnej przy użyciu furfurołu jako ekstrahenta uzyskano rafinat o niskim poziomie WWA (Wielopierścieniowych Węglowodórów Aromatycznych), który jest komponowany w odpowiedniej proporcji z plastyfikatorem RAE (Residual Aromatic Extract). Opis patentowy PL224956 dotyczy udoskonalenia sposobu wytwarzania plastyfikatora naftowego do kauczuku i gumy według patentu PL207051, polegającego na rozszerzeniu o frakcję zaciemnioną surowca podlegającego odasfaltowaniu propanem i zastosowaniu uzyskanego ekstraktu jako kolejnego składnika do wytworzenia plastyfikatora.

W opisach patentowych PL-207052 i PL-207056 przedstawiono wytworzenie plastyfikatora TDAE w wyniku rafinacji selektywnej z destylatu próżniowego w kolumnie ekstrakcyjnej przy użyciu furfurołu i następnie ponownej rafinacji furfurolem uzyskanego rafinatu o niskim poziomie WWA, uzyskując pożądany ekstrakt aromatyczny, który jest komponowany w odpowiedniej proporcji z plastyfikatorem RAE lub poddany destylacji próżniowej na frakcje i komponując uzyskane frakcje dla osiągnięcia wymaganej jakości plastyfikatora naftowego do kauczuku i gumy.

Opis patentowy PL 208531 dotyczy wytwarzania plastyfikatora aromatycznego zawierającego poniżej 3% PCA. Sposób wytwarzania plastyfikatora polega na poddaniu ekstraktu działaniu polarnego rozpuszczalnika dimetylosulfotlenku w stosunku wagowym polarnego rozpuszczalnika do ekstraktu w granicach (2,0–4,0):1, w temperaturze pomiędzy 30°C i 120°C i zastosowanie otrzymanego rafinatu jako plastyfikatora aromatycznego.

Zgłoszenie patentowe WO2011098096 (A1) dotyczy produkcji olejów procesowych z rafinacji olejów mineralnych z ulepszonymi właściwościami, przy czym metoda ta obejmuje ekstrakcję ekstraktu RAE (Residual Aromatic Extract) uzyskanego przy rafinacji DAO (Deasphalted Oil) w celu wytwarzania Brightstocku albo mieszaniny ekstraktów, która składa się z ekstraktu Brightstock TRAE (Treated Residual Aromatic Extract) i jednego albo większej ilości olejów procesowych DAE (Distillate Aromatic Extract), TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract) i MES (Mild Extraction Solvates).

Przedmiotem wynalazku według zgłoszenia patentowego WO2011098096 jest metoda produkcji rafinowanego oleju procesowego, która obejmuje jako etap produkcyjny ekstrakcję ekstraktu Brightstock (RAE) albo mieszaniny, składającej się z ekstraktu Brightstock oraz jednego albo większej ilości olejów procesowych, przy czym otrzymywanym produktem jest olej procesowy z zawartością policyklicznych związków aromatycznych $\leq 3\%$ (m/m), który może zostać zastosowany jako zmiękcacz, bądź plastyfikator do kauczuków i ich mieszanin.

Plastyfikatory naftowe stanowią bardzo istotny składnik wyrobów gumowych i w zasadniczy sposób wpływają na ich właściwości eksploatacyjne. Funkcja zmiękczaczy mineralnych polega między innymi na modyfikacji właściwości fizycznych gumy, szczególnie poprzez poprawę wytrzymałości na rozciąganie, twardości, rozdzierności oraz elastyczności w niskich temperaturach.

Proces odparafinowania rozpuszczalnikowego jest powszechnie stosowany przy produkcji olejów bazowych mineralnych, głównie Grupy I wg API.

W historycznym zarysie, w procesach rozpuszczalnikowego odparafinowania olejów i odolejania gaczków, wykorzystywano różnego rodzaju związki chemiczne oraz rozpuszczalniki organiczne takie jak: ditlenek siarki i benzen; benzol i aceton oraz toluen i aceton; propan; trichloroetylen (tri) – (metoda separator – Nobel); dichloroetan – benzen (metoda Barisol); mocznik (karbamid); eter metylo-tert-butyłowy (MTBE).

Proces benzen-aceton ostatecznie przekształcił się w procesy wykorzystujące mieszaniny ketonów z węglowodarami aromatycznymi np. metyloetyloketonu z toluenem (MEK/TOL) lub mieszaniny ketonów np. metyloetyloketonu z metyloizobutyloketonem (MEK/MIBK). Procesy z zastosowaniem obu mieszanin rozpuszczalników są podobne, ale różnią się sposobem chłodzenia oraz odzyskiem rozpuszczalników z procesu. Są to najbardziej rozpowszechnione procesy odparafinowania rozpuszczalnikowego na świecie, używane w produkcji olejów bazowych i odolejania gaczków. Oprócz odparafinowania z użyciem ketonów stosowane są procesy odparafinowania mieszaniną rozpuszczalników chlorowcopochodnych, dichloroetanu i dichlorometanu (Di/Me) oraz propanem.

Technologia procesu rozpuszczalnikowego odparafinowania ketonami opisana w opisach wynalazków objętych patentami DE 2827494 i US 3972779, opiera się na odparafinowaniu oleju rozpuszczalnikiem ketonowym, będącym mieszaniną metyloetyloketonu i toluenu, na drodze stopniowego rozcieńczania wsadu. Zastosowanie rozpuszczalnika o typowym składzie: MEK 60% a toluen 40%, powoduje, że w temperaturze filtracji olej jest nadal dobrze rozpuszczalny w mieszaninie rozpuszczalników a wosk nie. Wielkość rozcieńczeń wyrażona stosunkiem rozpuszczalnika do oleju wynosi od 1:1

do 4:1, w zależności od lepkości surowca. Ciężkie i pozostałościowe wsady olejowe wymagają stosowania większych rozcieńczeń w ciągu chłodzenia.

W opisie patentowym US 4146461 przedstawiono modyfikację procesu MEK, wprowadzając oryginalną metodę krystalizacji wosków w krystalizatorze typu Dilchill. Proces może być stosowany dla surowców o szerokim zakresie lepkości. Typowymi dla tego procesu rozpuszczalnikami są mieszaniny metyloetyloketonu i metyloizobutyloketonu (MEK/MIBK) lub metyloetyloketonu i toluenu (MEK/toluen). Proces polega na bezpośrednim wtryskiwaniu zimnego rozpuszczalnika do gorącego surowca, w środowisku intensywnego, dynamicznego mieszania. Typowy stosunek objętościowy rozpuszczalnika do surowca w procesie odparafinowania wynosi od 2,5:1 do 6:1, w zależności od właściwości surowca.

W opisach patentowych: DE 2753163 i GB 1155695, ujawniono proces odparafinowania Di/Me, który bazuje na wysokiej selektywności rozpuszczalnika. Rozpuszczalnikiem jest mieszanina dichloroetanu i dichlorometanu. Dla lekkich i średnich destylatów (rafinatów) optymalny stosunek Di : Me wynosi 50:50, dla destylatów pozostałościowych (brightstocku) 35:65. Ilość rozpuszczalnika użytego do odparafinowania wynosi zwykle od 400–700% (V/V) w odniesieniu do surowca.

W opisie patentowym US 4375403 opisano proces odparafinowania propanem, który preferowany jest do odparafinowania ciężkich destylatów olejowych, ale w przypadku lekkich frakcji również zapewnia dobre rezultaty. Ilość rozcieńczalnika zależy od lepkości surowca, stosunek propanu do surowców lekkich wynosi 1,5:1 i rośnie do 3:1 dla ciężkich frakcji.

W opisie patentowym US 4444648 opisano proces odparafinowania surowców olejowych z zastosowaniem eteru metylo-tert-butyłowego, względnie jego mieszanin z innymi antyrozpuszczalnikami, np.: niskocząsteczkowym ketonem lub chlorowcopochodną alifatyczną. Na podstawie badań ustalono, że najefektywniejszą kompozycją rozpuszczalnikową jest mieszanina metyloetyloketonu z eterem metylo-tert-butyłowym o składzie 60% (V/V) MEK i 40% (V/V) MTBE. Zgodnie z opatentowanym rozwiązaniem w procesie odparafinowania, jako surowce olejowe można stosować różnego rodzaju frakcje naftowe umożliwiające wytwarzanie olejów bazowych.

W opisach patentowych PL 141875 i PL 162782 opisano proces odparafinowania rozpuszczalnikowego surowców olejowych z destylacji próżniowej parafinowej ropy naftowej z dodatkiem modyfikatora krystalizacji.

W opisach patentowych PL 151667 i PL 188731 opisano proces odparafinowania rozpuszczalnikowego surowców olejowych z destylacji próżniowej ropy naftowej.

W opisie patentowym PL 161658 opisano proces odolejania rozpuszczalnikowego gaczków parafinowych uzyskanych w procesach rafinacji rozpuszczalnikowej i odparafinowania rozpuszczalnikowego na bloku olejowym.

Opisane wcześniej plastyfikatory naftowe TDAE charakteryzują się dodatnią temperaturą płynięcia co jest cechą mogącą wpływać niekorzystnie na elastyczność wyrobów gumowych w niskich temperaturach. Pożądane byłoby obniżenie temperatury płynięcia tych plastyfikatorów poprawiające ich działanie w niskich temperaturach.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że poddanie typowego plastyfikatora TDAE o dodatnich temperaturach płynięcia, procesowi rozpuszczalnikowego odparafinowania, który to proces jest stosowany standardowo do odparafinowania olejów i odolejania gaczków, pozwala na uzyskanie zmodyfikowanego plastyfikatora naftowego TDAE.

Istotą wynalazku jest poddanie procesowi rozpuszczalnikowego odparafinowania wsadu (surowca), zawierającego inne niż klasyczne wsady, grupy związków węglowodorowych, o skomplikowanej mieszanej strukturze, bardziej polarnych związków parafmowo-naftenowych, aromatycznych i żywic oraz – co ważne – z niewielką zawartością związków posiadających długie łańcuchy n-parafinowe. Węglowodory n-parafinowe są podstawowym składnikiem usuwanym z wsadu w klasycznym odparafinowaniu rozpuszczalnikowym i są głównym składnikiem ubocznego produktu tego procesu, jakim jest gacz parafinowy.

Takim nieklasycznym surowcem jest typowy plastyfikator TDAE o dodatnich temperaturach płynięcia. Nieoczekiwanie okazuje się, że odparafinowanie rozpuszczalnikowe plastyfikatora TDAE o dodatnich temperaturach płynięcia, spełniającego wymagania Rozporządzenia 1907/2006 UE, zachowuje dobrą selektywność procesu i pozwala na obniżenie od kilkunastu do kilkudziesięciu stopni, temperatury płynięcia plastyfikatora, co ma wpływ na poprawienie właściwości reologicznych i niskotemperaturowych.

Sposób wytwarzania zmodyfikowanego plastyfikatora naftowego TDAE przeznaczonego do kauczuku i gumy, szczególnie do opon samochodowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że su-

rowiec, którym jest plastifikator TDAE o dodatniej temperaturze płynięcia, poddaje się procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego obejmującego etap krystalizacji i etap filtracji, przy czym w etapie krystalizacji surowiec poddaje się pierwszemu rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem zawierającym 30% – 70% (*m/m*) metyloetyloketonu i odpowiednio 70% – 30% (*m/m*) eteru metylo-tert-butylo-wego, uzyskując mieszaninę surowca i rozpuszczalnika, którą następnie oziębia się z kontrolowaną prędkością, z równoczesnym doprowadzeniem oziębionego rozpuszczalnika w 1–6 porcjach, przy szybkości schładzania w zakresie 0,2–8,0°C/min, aż do osiągnięcia temperatury od -16 do -30°C, przy czym stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do wsadu zawiera się w przedziale od 2:1 do 11:1 (*m/m*), a wielkość rozcieńczeń wyrażona stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca wynosi od 0,5:1 do 4:1 (*m/m*), po czym w zakresie temperatur od -15 do -30°C, odfiltrowuje się wydzielone węglowodory, które przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem o takim samym składzie jak rozpuszczalnik używany w etapie krystalizacji, stosowanym w ilości od 0,6:1 do 6:1 (*m/m*), a następnie z filtratu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując produkt końcowy o ujemnej temperaturze płynięcia, w zakresie od -13 do -18°C.

Korzystnie do surowca wprowadza się dodatkowo modyfikator krystalizacji w ilości od 50 do 5000 ppm (mg/kg), najkorzystniej 1000 ppm.

Węglowodory z cięższych frakcji olejowych mają tendencję do tworzenia znacznie mniejszych kryształów, tworząc przestrzenie pomiędzy kryształami, w których zostaje uwięziony roztwór deparafinatu, co negatywnie wpływa na proces rozdzielenia roztworu deparafinatu od gaczu. Rozwiązaniem jest wprowadzenie modyfikatorów krystalizacji, które w znaczący sposób wpływają na poprawę procesów filtracyjnych. Dodatki stosowane w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego są substancjami polimerowymi, które wpływają na proces krystalizacji wspomagając tworzenie się dużych regularnych kryształów. Modyfikatory poprawiają szybkość i efektywność procesu filtracji, wpływając na strukturę tworzącej się warstwy gaczu na filtrze. Odpowiednio dobrane i stosowane modyfikatory wpływają na poprawę wydajności i efektywności całego procesu odparafinowania. Modyfikatory krystalizacji stosowane w procesach odparafinowania rozpuszczalnikowego w dużej mierze oparte są na polimetakrylanach alkilu (PAMA).

Korzystnie rozpuszczalnik stosowany w etapie krystalizacji i w etapie filtracji zawiera 40% – 60% (*m/m*) metyloetyloketonu i odpowiednio 60% – 40% (*m/m*) eteru metylo-tert-butylo-wego.

Korzystnie mieszaninę w etapie krystalizacji schładza się z szybkością 0,8–2,5°C/min do wartości temperatury od -24 do -29°C.

Korzystnie stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do wsadu zawiera się w przedziale od 4,6:1 do 6,4:1 (*m/m*).

Korzystnie liczba rozcieńczeń w etapie krystalizacji wynosi od 3 do 4.

Korzystnie wydzielone węglowodory odfiltrowuje się w zakresie temperatur od -24 do -29°C i przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem stosowanym w ilości od 2:1 do 4:1 (*m/m*). Korzystnie w etapie krystalizacji temperatura rozpuszczalnika w punkcie dostrzyku do mieszaniny jest równa lub różni się maksymalnie o $\pm 3^\circ\text{C}$ od temperatury oziębianej mieszaniny. Ma to na celu zapobieżenie zakłóceniu procesu krystalizacji węglowodorów w mieszaninie.

Korzystnie w etapie krystalizacji pierwszą porcję rozpuszczalnika do surowca wprowadza się w temperaturze, w której surowiec jest jednorodną fazą ciekłą nie zawierającą kryształów, najkorzystniej w temperaturze z przedziału 40–60°C.

Zmodyfikowany plastifikator naftowy TDAE przeznaczony do kauczuku i gumy, zwłaszcza do opon samochodowych, wytworzony sposobem według wynalazku, ma temperaturę płynięcia zawartą w zakresie od -13 do -18°C.

Sposób według wynalazku, polegający na prowadzeniu procesu odparafinowania rozpuszczalnikowego plastifikatora TDAE o dodatniej temperaturze płynięcia daje korzyści polegające na uzyskaniu zmodyfikowanego plastifikatora TDAE zachowującego wymagania Rozporządzenia 1907/2006 UE i cechującego się ujemną temperaturą płynięcia, to jest obniżoną o kilkanaście do kilkudziesięciu stopni Celsjusza w stosunku do temperatury płynięcia plastifikatora TDAE, będącego surowcem w sposobie według wynalazku, co przekłada się na istotną poprawę właściwości reologicznych plastifikatora w niskich temperaturach.

Przedmiot wynalazku został objaśniony w przedstawionych poniżej przykładach wykonania, nie ograniczających zakresu jego ochrony.

Dla potrzeb przykładów nazwa plastifikator TDAE umownie jest stosowana dla plastifikatora TDAE zawierającego powyżej 25% C_A zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych, a nazwa rafinat plastifikatora TDAE umownie jest stosowana dla plastifikatora TDAE zawierającego poniżej 25% C_A zawartości atomów węgla w strukturach aromatycznych.

Przykład 1

Destylat próżniowy z ropy parafinowo-siarkowo-asfaltowej o temperaturze wrzenia trakcji 5% do 421°C i temperaturze wrzenia frakcji 95% do 578°C, współczynniku załamania światła n_D^{70} 1,5018 i lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C 17,5 mm²/s poddano rafinacji selektywnej furfurolem przy stosunku destylat do furfurołu 1:3,2 i temperaturze kolumny ekstrakcyjnej: dół kolumny 88°C, góra kolumny 116°C, uzyskując ekstrakt z wydajnością 48,1%, charakteryzujący się współczynnikiem załamania światła n_D^{70} 1,541, zawartością PCA 12,8% i lepkością kinematyczną w temperaturze 100°C 36,8 mm²/s. Ekstrakt następnie poddano rafinacji selektywnej furfurolem przy stosunku ekstraktu do furfurołu 1:1,3, i temperaturze kolumny ekstrakcyjnej: dół kolumny 48°C, góra kolumny 64°C, uzyskując rafinat z wydajnością 42,2% stanowiący rafinat plastyfikatora TDAE o parametrach jakościowych przedstawionych w tablicy 1 (ozn. TDAE 1).

T a b l i c a 1
Właściwości rafinatu TDAE 1

Właściwości	TDAE 1	Metody badań
Gęstość w temp. 20°C. g/cm ³	0,9478	PN-EN ISO 12185
Lepkość kinem. w temp. 50°C. mm ² /s	232,91	PN-EN ISO 3104
Lepkość kinem. w temp. 100°C. mm ² /s	22,29	PN-EN ISO 3104
Temperatura zapłonu, (t.o.) °C	276	PN-EN ISO 2592
Współczynnik zał. światła n_D^{20}	1,5302	PN-C-04952
Zawartość siarki, %(m/m)	2,68	PN-EN ISO 8754
Temperatura płynięcia. °C	+ 30	PN-ISO 3016
Temperatura krzepnięcia. °C	+ 28	PN-55/C-04016
Zawartość WZA [wielopierścieniowe związki aromatyczne] (ekstrakt DMSO), %(m/m)	1,9	IP 346
Zawartość atomów węgla w strukturach: C _A , % C _N , % C _P , %	23,86 19,14 56,99	ASTM D 2140

Próbkę rafinatu TDAE (ozn. TDAE 1) w ilości 300 g poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i eteru metylo-tert-butyłowego (MTBE).

Krystalizację węglowodorów w laboratorium przeprowadzono metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszczony był w łaźni chłodzącej, wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłączona była nuczka filtracyjna wyposażona w płaszcz, w którym krąży czynnik chłodzący.

Proces krystalizacji prowadzony był metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika, w odpowiednich momentach cyklu schładzania.

W procesie krystalizacji stosowano ciągłe mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kotwiczną, o szybkości mieszania dostosowanej do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji na nuczy próżniowej odfiltrowano wydzielone węglowodory stałe, zawierające zaokludowany rozpuszczalnik, od roztworu oleju. Roztwór oleju gro-

madził się w odbieralniku. Odfiltrowane węglowodory stałe przemywano porcją zimnego rozpuszczalnika. Zebrane z nuczy węglowodory stałe, a także filtrat poddano procesowi regeneracji rozpuszczalnika. Operację regeneracji rozpuszczalnika prowadzono metodą destylacji ze strippingiem azotem.

W tablicy 2 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu odparafinowania, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego odparafinowanego rafinatu plastyfikatora TDAE.

T a b l i c a 2

Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego deparafinatu surowca TDAE 1

Nr odparafinowania	1
<i>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</i>	
Rozpuszczalnik MEK-MTBE	60:40
Nr odparafinowania	1
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-28
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	5,0 : 1
Rozcieńczenie I, temp. 60 °C, (m/m)	1,2 : 1
Rozcieńczenie II, temp. 20 °C, (m/m)	0,7 : 1
Rozcieńczenie III, temp. 4 °C, (m/m)	1,0 : 1
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C, (m/m)	1,5 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,6 : 1
<i>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</i>	
Wydajność deparafinatu, %(m/m)	91,0
Wydajność gaczu, %(m/m)	7,0
Straty, %(m/m)	2,0
<i>Właściwości deparafinatu</i>	
Lepkość kinematyczna w temp. 10 °C, mm ² /s	12908
Lepkość kinematyczna w temp. 50 °C, mm ² /s	295,8
Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C, mm ² /s	24,74
Współczynnik zał. światła n_D^{20}	1,5331
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm ³	0,9524
Zawartość siarki, %(m/m)	2,98
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO), %(m/m)	2,1
Zawartość atomów węgla w strukturach:	
C _A , %	24,67
C _X , %	18,49
C _P , %	56,84
Temperatura płynięcia, °C	-18

Przykład 2

Próbkę rafinatu TDAE (ozn. TDAE 1) w ilości 300 g poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalnika metyloetyloketonu (MEK) i eteru metylo-tert-butylowego (MTBE) wg zasad postępowania opisanych w przykładzie 1 z tą różnicą, że przed krystalizacją do surowca dodano modyfikator lepkości w ilości 1000 ppm.

W tablicy 3 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu odparafinowania, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego odparafinowanego rafinatu plastyfikatora TDAE.

T a b l i c a 3

Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego deparafinatu surowca TDAE 1

Nr odparafinowania	2
<i>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</i>	
Rozpuszczalnik MEK-MTBE, stosunek mas.	40 : 60
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-28
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	5,0 : 1
Rozcieńczenie I, temp. 60 °C, (m/m)	1,2 : 1
Rozcieńczenie II, temp. 20 °C, (m/m)	0,7 : 1
Rozcieńczenie III, temp. 4 °C, (m/m)	1,0 : 1
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C, (m/m)	1,5 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,6 : 1
<i>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</i>	
Wydajność deparafinatu, %(m/m)	92,0
Wydajność gaczu, %(m/m)	6,0
Straty, %(m/m)	2,0
<i>Właściwości deparafinatu</i>	
Lepkość kinematyczna w temp. -5 °C, mm ² /s	12894
Lepkość kinematyczna w temp. 50 °C, mm ² /s	289,7
Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C, mm ² /s	24,74
Współczynnik zał. światła n _D ²⁰	1,5332
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm ³	0,9528
Zawartość siarki, %(m/m)	2,94
Zaw. WZA (ekstrakt DMSO), %(m/m)	2,2
Zawartość atomów węgla w strukturach:	
C _A , %	24,58
C _N , %	18,34
C _P , %	57,08
Temperatura płynięcia, °C	-15

Przykład 3

Próbkę rafinatu TDAE (ozn. TDAE 1) w ilości 300 g poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalnika metyloetyloketonu (MEK) i eteru metylo-tert-butyloвого (MTBE) wg zasad postępowania opisanych w przykładzie 1.

W tablicy 4 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu odparafinowania, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego od parafinowanego rafinatu plastyfikatora TDAE.

T a b l i c a 4

Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego deparafinatu surowca TDAE 1

Nr odparafinowania	3
<i>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</i>	
Rozpuszczalnik MEK-MTBE, stosunek mas.	70 : 30
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-20
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	7 : 1
Rozcieńczenie I, temp. 60 °C, (m/m)	1,5 : 1
Rozcieńczenie II, temp. 20 °C, (m/m)	1 : 1
Rozcieńczenie III, temp. 4 °C, (m/m)	1,5 : 1
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C, (m/m)	2 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	1,0
<i>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</i>	
Wydajność deparafinatu, %(m/m)	92,0
Wydajność gaczu, %(m/m)	5,0
Straty, %(m/m)	3,0
<i>Właściwości deparafinatu</i>	
Lepkość kinematyczna w temp. 10 °C, mm ² /s	12843
Lepkość kinematyczna w temp. 50 °C, mm ² /s	298,4
Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C, mm ² /s	24,68
Współczynnik zał. światła n_D^{20}	1,5333
Nr odparafinowania	3
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm ³	0,9562
Zawartość siarki, %(m/m)	3,02
Zaw. WZA (ekstrakt DMSO), %(m/m)	2,2
Zawartość atomów węgla w strukturach:	
C _A , %	24,86
C _N , %	18,45
C _T , %	56,69
Temperatura płynięcia, °C	-13

Przykład 4

Próbkę rafinatu TDAE (ozn. TDAE 1) w ilości 300 g poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalnika metyloetyloketonu (MEK) i eteru metylo-tert-butyloвого (MTBE) wg zasad postępowania opisanych w przykładzie 1.

W tablicy 5 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu odparafinowania, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego od parafinowanego rafinatu plastyfikatora TDAE.

T a b l i c a 5

Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego deparafinatu surowca TDAE 1

Nr odparafinowania	4
<i>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</i>	
Rozpuszczalnik MEK-MTBE, stosunek mas.	60 : 40
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-20
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca. (m/m)	5,7 : 1
Rozcieńczenie I, temp. 60 °C. (m/m)	1,2 : 1
Rozcieńczenie II, temp. 20 °C. (m/m)	0,8 : 1
Rozcieńczenie III, temp. 4 °C. (m/m)	1,0 : 1
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C. (m/m)	1,5 : 1
Nr odparafinowania	4
Mycie w temperaturze sączenia. (m/m)	1,2 : 1
<i>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</i>	
Wydajność deparafinatu, %(m/m)	93,0
Wydajność gaczu. %(m/m)	5,0
Straty. %(m/m)	2,0
<i>Właściwości deparafinatu</i>	
Lepkość kinematyczna w temp. 10 °C. mm ² /s	12847
Lepkość kinematyczna w temp. 50 °C. mm ² /s	293,5
Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C. mm ² /s	24,67
Współczynnik zał. światła n _D ²⁰	1,5330
Gęstość w temp. 20 °C. g/cm ³	0,9524
Zawartość siarki. %(m/m)	2,94
Zaw. WZA (ekstrakt DMSO). %(m/m)	2,1
Zawartość atomów węgla w strukturach: C _A , % C _N , % C _P , %	24,87 17,94 57,19
Temperatura płynięcia, °C	-16

Przykład 5

Destylat próżniowy z ropy parafinowo-siarkowo-asfaltowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% do 411°C i temperaturze wrzenia frakcji 95% do 553°C, współczynnika załamania światła n_D^{70} 1,5008 i lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C 16,5 mm²/s poddano rafinacji selektywnej furfurolem przy stosunku destylat do furfurołu 1:3,4 i temperaturze kolumny ekstrakcyjnej: dół kolumny 90°C, góra kolumny 118°C, uzyskując ekstrakt z wydajnością 47,8% charakteryzujący się współczynnikiem załamania światła n_D^{70} 1,5402, zawartością PCA 13,8% i lepkością kinematyczną w temperaturze 100°C. 27,4 mm²/s. Ekstrakt następnie poddano rafinacji selektywnej furfurolem przy stosunku ekstraktu do furfurołu 1:1,5 i temperaturze kolumny ekstrakcyjnej: dół kolumny 50°C, góra kolumny 70°C, uzyskując rafinat z wydajnością 38,7% stanowiący rafinat plastyfikatora TDAE o parametrach jakościowych przedstawionych w tablicy 6 (ozn. TDAE 2).

T a b l i c a 6
Właściwości rafinatu TDAE 2

Właściwości	TDAE 2	Metody badań
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm ³	0,9398	PN-EN ISO 12185
Lepkość kinem. w temp. 50 °C, mm ² /s	125,54	PN-EN ISO 3104
Lepkość kinem. w temp. 100 °C, mm ² /s	15,33	PN-EN ISO 3104
Temperatura zapłonu, (t.o.) °C	228	PN-EN ISO 2592
Współczynnik zał. światła n_D^{20}	1,5223	PN-C-04952
Zawartość siarki, %(m/m)	2,5356	PN-EN ISO 8754
Temperatura płynięcia, °C	+ 33	PN-ISO 3016
Temperatura krzepnięcia, °C	+35	PN-55/C-04016
Zaw. WZA (ekstrakt DMSO), %(m/m)	2,7	IP 346
Zawartość atomów węgla w strukturach:		ASTM D 2140
C _A , %	20,3	
C _N , %	24,2	
C _P , %	55,5	

Próbkę rafinatu TDAE (ozn. TDAE 2) w ilości 300 g poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i eteru metylo-tert-butyloвого (MTBE).

Krystalizację węglowodorów w laboratorium przeprowadzono metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny surowca z rozpuszczalnikami. Krystalizator umieszczony był w łaźni chłodzącej, wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatłu podłączona była nuczka filtracyjna wyposażona w płaszcz, w którym krąży czynnik chłodzący.

Proces krystalizacji prowadzony był metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikami kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika, w odpowiednich momentach cyklu schładzania.

W procesie krystalizacji stosowano ciągłe mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kotwiczną, o szybkości mieszania dostosowanej do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji na nuczy próżniowej odfiltrowano wydzielone węglowodory stałe, zawierające zaokludowany rozpuszczalnik, od roztworu oleju. Roztwór oleju gromadził się w odbieralniku. Odfiltrowane węglowodory stałe przemywano porcją zimnego rozpuszczal-

nika. Zebrane z nuczyny węglowodory stałe, a także filtrat poddano procesowi regeneracji rozpuszczalnika. Operację regeneracji rozpuszczalnika prowadzono metodą destylacji ze strippingiem azotem.

W tablicy 7 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu odparafinowania, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego odparafinowanego rafinatu plastifikatora TDAE.

T a b l i c a 7

Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego deparafinatu surowca TDAE 2

Nr odparafinowania	5
<i>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</i>	
Rozpuszczalnik MEK-MTBE, stosunek mas.	60 : 40
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-28
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	5,0 : 1
Rozcieńczenie I, temp. 60 °C, (m/m)	1,2 : 1
Rozcieńczenie II, temp. 20 °C, (m/m)	0,7 : 1
Rozcieńczenie III, temp. 4 °C, (m/m)	1,0 : 1
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C, (m/m)	1,5 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,6 : 1
<i>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</i>	
Wydajność deparafinatu, %(m/m)	91,0
Wydajność gazu, %(m/m)	6,0
Straty, %(m/m)	3,0
<i>Właściwości deparafinatu</i>	
Lepkość kinematyczna w temp. -5 °C, mm ² /s	7618
Nr odparafinowania	5
Lepkość kinematyczna w temp. 50 °C, mm ² /s	154,2
Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C, mm ² /s	16,47
Współczynnik zał. światła n _D ²⁰	1,5264
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm ³	0,9425
Zawartość siarki, %(m/m)	2,98
Zaw. WZA (ekstrakt DMSO), %(m/m)	2,8
Zawartość atomów węgla w strukturach:	
C _A , %	21,32
C _N , %	20,08
C _P , %	58,60
Temperatura płynięcia, °C	-16

Przykład 6

Próbkę rafinatu TDAE (ozn. TDAE 2) w ilości 300 g poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i eteru metylo-tert-butylowego (MTBE) wg zasad postępowania opisanych w przykładzie 5.

W tablicy 8 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu odparafinowania, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego odparafinowanego rafinatu plastyfikatora TDAE.

Tablica 8

Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego deparafinatu surowca TDAE 2

Nr odparafinowania	6
<i>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</i>	
Rozpuszczalnik MEK-MTBE, stosunek mas.	40 : 60
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-20
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	5,5 : 1
Rozcieńczenie I, temp. 60 °C, (m/m)	1,5 : 1
Rozcieńczenie II, temp. 20 °C, (m/m)	1,2 : 1
Rozcieńczenie III, temp. 4 °C, (m/m)	1,0 : 1
Nr odparafinowania	6
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C, (m/m)	0,8 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	1,0 : 1
<i>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</i>	
Wydajność deparafinatu, %(m/m)	93,0
Wydajność gaczu, %(m/m)	5,0
Straty, %(m/m)	2,0
<i>Właściwości deparafinatu</i>	
Lepkość kinematyczna w temp. -5 °C, mm ² /s	7534
Lepkość kinematyczna w temp. 50 °C, mm ² /s	151,3
Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C, mm ² /s	16,29
Współczynnik zał. światła n _D ²⁰	1,5254
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm ³	0,9424
Zawartość siarki, %(m/m)	2,93
Zaw. WZA (ekstrakt DMSO), %(m/m)	2,8
Zawartość atomów węgla w strukturach:	
C _A , %	21,08
C _X , %	20,59
C _P , %	58,33
Temperatura płynięcia, °C	-14

Przykład 7

Destylat próżniowy z ropy parafinowo-siarkowo-asfaltowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% do 423°C i temperaturze wrzenia frakcji 95% do 579°C, współczynnika załamania światła n_D^{70} 1,5019 i lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C 17,8 mm²/s poddano rafinacji selektywnej furfurolem przy stosunku destylat do furfurołu 1:3,2 i temperaturze kolumny ekstrakcyjnej: dół kolumny 88°C, góra kolumny 116°C, uzyskując ekstrakt z wydajnością 48,2% charakteryzujący się współczynnikiem załamania światła n_D^{70} 1,5412, zawartością PCA 13,0% i lepkością kinematyczną w temperaturze 100°C 37,2 mm²/s. Ekstrakt następnie poddano rafinacji selektywnej furfurolem przy stosunku ekstraktu do furfurołu 1:1,25 i temperaturze kolumny ekstrakcyjnej: dół kolumny 48°C, góra kolumny 63°C, uzyskując rafinat z wydajnością 42,4% stanowiący plastifikator TDAE o parametrach jakościowych przedstawionych w tablicy 9 (ozn. TDAE 3).

Tablica 9
Właściwości plastifikatora TDAE 3

Oznaczana cecha, warunki badania	Jednostka	TDAE 3	Metody badań
Gęstość w temp. 20 °C	kg/m ³	954,1	ASTM D 4052
Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C	mm ² /s	24,43	PN-EN ISO 3104
Lepkość kinematyczna w temp. 50 °C	mm ² /s	281,34	PN-EN ISO 3104
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	-	1,5352	PN-81/C-04952
Zawartość siarki	%(m/m)	3,0	PN-EN ISO 8754
Temperatura zapłonu (t.o.)	°C	271	PN-EN ISO 2592
Temperatura płynięcia	°C	+28	PN-ISO 3016
Zawartość WZA (ekstrakt DMSO)	%(m/m)	2,4	IP 346
Zawartość atomów węgla w strukturach: C _A C _N C _P	% % %	25,84 16,49 57,67	ASTM D 2140
Zawartość WWA: benzo[a]piren benzo[c]piren benzo[a]antracen chryzen benzo[b]fluoranten benzo[j]fluoranten benzo[k]fluoranten dibenzo[a,h]antracen suma WWA	mg/kg mg/kg mg/kg mg/kg mg/kg mg/kg mg/kg mg/kg mg/kg	0,7 0,9 0,4 1,2 1,4 1,4 < 0,1 4,6	Met. GC/MS

Próbkę plastifikatora TDAE (ozn. TDAE 3) w ilości 300 g poddano procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i eteru metylo-tert-butyloвого (MTBE).

Krystalizację węglowodorów w laboratorium przeprowadzono metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem Krystalizator umieszczony był w łaźni chłodzącej, wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłączona była nuczka filtracyjna wyposażona w płaszcz, w którym krąży czynnik chłodzący.

Proces krystalizacji prowadzony był metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika, w odpowiednich momentach cyklu schładzania.

W procesie krystalizacji stosowano ciągłe mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kotwiczną, o szybkości mieszania dostosowanej do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji na nuczyci próżniowej odfiltrowano wydzielone węglowodory stałe, zawierające zaokludowany rozpuszczalnik, od roztworu oleju. Roztwór oleju gromadził się w odbieralniku. Odfiltrowane węglowodory stałe przemywano porcją zimnego rozpuszczalnika. Zebrane z nuczyci węglowodory stałe, a także filtrat poddano procesowi regeneracji rozpuszczalnika. Operację regeneracji rozpuszczalnika prowadzono metodą destylacji ze strippingiem azotem.

W tablicy 10 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu odparafinowania, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego odparafinowanego rafinatu plastyfikatora TDAE.

T a b l i c a 10

Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego deparafinatu surowca TDAE 3

Nr odparafinowania	7
<i>Parametry technologiczne procesów odparafinowania</i>	
Rozpuszczalnik MEK-MTBE, stosunek mas.	60 : 40
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-28
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	5,5 : 1
Rozcieńczenie I, temp. 60 °C, (m/m)	1,5 : 1
Rozcieńczenie II, temp. 20 °C, (m/m)	1,2 : 1
Rozcieńczenie III, temp. 4 °C, (m/m)	1,0 : 1
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C, (m/m)	0,8 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	1,0 : 1
Nr odparafinowania	6
Rozcieńczenie IV, temp. -11 °C, (m/m)	0,8 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	1,0 : 1
<i>Bilans masowy procesów odparafinowania, wyniki uśrednione</i>	
Wydajność deparafinatu, %(m/m)	93,0
Wydajność gaczu, %(m/m)	5,0
Straty, %(m/m)	2,0
<i>Właściwości deparafinatu</i>	
Łepkość kinematyczna w temp. -5 °C, mm ² /s	7534
Łepkość kinematyczna w temp. 50 °C, mm ² /s	151,3
Łepkość kinematyczna w temp. 100 °C, mm ² /s	16,29
Współczynnik zał. światła n _D ²⁰	1,5254
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm ³	0,9424
Zawartość siarki, %(m/m)	2,93
Zaw. WZA (ekstrakt DMSO), %(m/m)	2,8
Zawartość atomów węgla w strukturach: C _A , % C _X , % C _P , %	21,08 20,59 58,33
Temperatura płynięcia, °C	-14

Powyższe przykłady dowiodły, że wynalazek nadaje się do przemysłowego stosowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zmodyfikowanego plastyfikatora naftowego TDAE przeznaczonego do kauczuku i gumy, szczególnie do opon samochodowych, **znamienny tym**, że surowiec, którym jest plastyfikator TDAE o dodatniej temperaturze płynięcia, poddaje się procesowi odparafinowania rozpuszczalnikowego obejmującego etap krystalizacji i etap filtracji, przy czym w etapie krystalizacji surowiec poddaje się pierwszemu rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem zawierającym 30% – 70% (*m/m*) metyloetyloketonu i odpowiednio 70% – 30% (*m/m*) eteru metylo-tert-butyłowego, uzyskując mieszaninę surowca i rozpuszczalnika, którą następnie oziębia się z kontrolowaną prędkością, z równoczesnym doprowadzeniem oziębionego rozpuszczalnika w 1–6 porcjach, przy szybkości schładzania w zakresie 0,2–8,0°C/min, aż do osiągnięcia temperatury od -16 do -30°C, przy czym stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do wsadu zawiera się w przedziale od 2:1 do 11:1 (*m/m*), a wielkość rozcieńczeń wyrażona stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca wynosi od 0,5:1 do 4:1 (*m/m*), po czym w zakresie temperatur od -15 do -30°C, odfiltrowuje się wydzielone węglowodory, które przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem o takim samym składzie jak rozpuszczalnik używany w etapie krystalizacji, stosowanym w ilości od 0,6:1 do 6:1 (*m/m*), a następnie z filtratu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując produkt końcowy o ujemnej temperaturze płynięcia, w zakresie od -13 do -18°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do surowca wprowadza się dodatkowo modyfikator krystalizacji w ilości od 50 do 5000 ppm (mg/kg), korzystnie 1000 ppm.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik stosowany w etapie krystalizacji i w etapie filtracji zawiera 40% – 60% (*m/m*) metyloetyloketonu i odpowiednio 60% – 40% (*m/m*) eteru metylo-tert-butyłowego.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że mieszaninę w etapie krystalizacji schładza się z szybkością 0,8 – 2,5°C/min do wartości temperatury od -24 do -29°C.
5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do wsadu zawiera się w przedziale od 4,6:1 do 6,4:1 (*m/m*).
6. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że liczba rozcieńczeń w etapie krystalizacji wynosi od 3 do 4.
7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że wydzielone węglowodory odfiltrowuje się w zakresie temperatur od -24 do -29°C i przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem stosowanym w ilości od 2:1 do 4:1 (*m/m*).
8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w etapie krystalizacji temperatura rozpuszczalnika w punkcie dostrzyku do mieszaniny jest równa lub różni się maksymalnie o $\pm 3^{\circ}\text{C}$ od temperatury oziębianej mieszaniny.
9. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w etapie krystalizacji pierwszą porcję rozpuszczalnika do surowa wprowadza się w temperaturze, w której surowiec jest jednorodną łązą cieklą nie zawierającą kryształów, korzystnie z przedziału 40–60°C.