

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244779 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438070**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.05 BUP 49/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.03.04 WUP 10/2024**

(51) MKP:

C08C 19/00 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C10G 21/16 (2006.01)

C10G 21/20 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**ARTUR ANTOSZ, Kraków, PL
STEFAN PTAK, Gorlice, PL
WOJCIECH WILK, Drwinia, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Anna Dorskoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL**

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania wysokoaromatycznego plastyfikatora RAE

PL 244779 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoaromatycznego plastyfikatora RAE przeznaczonego do kauczuku i gumy.

Wysokoaromatyczne plastyfikatory naftowe charakteryzują się dobrą kompatybilnością z kauczukami, szczególnie z syntetycznym kauczukiem butadienowo styrenowym SBR i z 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 furfurałem lub N-metylopirolidonem, 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 hydrorafinacji. Stosowane są również procesy mieszane z wstępną rafinacją selektywną połączoną z hydrorafinacją. Procesy te umożliwiają wytwarzanie plastyfikatorów aromatycznych o obniżonym poziomie węglowodorów PAH.

Plastyfikator aromatyczny RAE (Residual 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 jednym obok plastyfikatora TDAE jego zamiennikiem w produkcji kauczuków i opon samochodowych.

Plastyfikatory o charakterze aromatycznym typu TDAE, RAE, TRAE mają podobne zastosowanie, a różnice właściwości fizykochemicznych wynikają stąd, że są uzyskiwane poprzez wytwarzanie ich z różnych frakcji próżniowych lub odasfaltowanej pozostałości próżniowej. Przykładem tych różnic są wymagania lepkościowe dla tych aromatycznych plastyfikatorów naftowych. Ich zakres lepkościowy w temperaturze 100°C jest różny i może zawierać się w przedziale:

- dla plastyfikatora TDAE od 15 do 25 mm²/s
- dla plastyfikatora TRAE od 28 do 50 mm²/s
- dla plastyfikatora RAE od 45 do 75 mm²/s

Cechą charakterystyczną tych plastyfikatorów jest spełnianie wymagań rozporządzenia REACH (Rozporządzenie 1907/2006 UE), którego wcześniejszym potwierdzeniem jest zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WZA (ekstraktu DMSO) poniżej 3,0 m/m wg normy IP 346, a obecnie 8 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) poniżej 10 mg/kg i poniżej 1 mg/kg benzo(a)pirenu.

Przykłady rafinacji selektywnej ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego w kolumnie ekstrakcyjnej przy użyciu furfuralu jako ekstrahenta przedstawia opis patentowy DE 3930422. Rafinację selektywną z dwustopniowym wydzieleniem rafinatu z roztworu ekstraktu aromatycznego w furfuralu, poprzez obniżenie temperatury, przedstawia opis patentowy EP 839891. W opisie tym podano przykłady rafinacji furfurałem 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 furfural, 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%.

Omawiane powyżej przykłady nie określają typu ropy naftowej oraz charakterystyki destylatów próżniowych z których wytwarzane są ekstrakty aromatyczne stosowane do wytwarzania plastyfikatorów.

W opisie patentowym PL-207051 przedstawiono wytworzenie plastyfikatora TDAE w wyniku rafinacji selektywnej ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego w kolumnie ekstrakcyjnej przy użyciu furfuralu jako ekstrahenta; uzyskano rafinat o niskim poziomie WWA (Wielopierścieniowych Węglowodorów Aromatycznych), który jest komponowany w odpowiedniej proporcji z ekstraktem uzyskiwanym w procesie rafinacji deasfaltyzatu (DAO). 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.

Patent 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).

W opisie patentowym RU2659794C1 opisano metodę otrzymywania z destylatu próżniowego uzyskanego z ropy naftowej, nie działających rakotwórczo plastyfikatorów do gumy i kauczuku, polegającą na selektywnej dwustopniowej ekstrakcji, rozpuszczalnikami N-metylopirolidonem, furfurałem lub fenolem, i zmieszaniu w odpowiedniej proporcji ekstraktu z drugiej rafinacji i ekstraktu z pierwszej rafinacji.

W opisie patentowym US 9567532 B2 przedstawiono wytworzenie plastyfikatora TDAE, RAE i TRAE w procesach rafinacji selektywnej ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego lub deasfaltyzatu (DAO), w których rozpuszczalnikiem jest mieszanina dimetylosulfotlenku i N-metylopirolidonu, przy czym stosunek wagowy dimetylosulfotlenku do N-metylopirolidonu zawiera się w zakresie 1: 0,1–0,5.

W zgłoszeniu patentowym US20120181220A1 opisano proces wytwarzania plastyfikatora aromatycznego, o zawartości aromatycznego węgla powyżej 20% wag., o zawartości policyklicznych aromatów poniżej 3% wag., mającego temperaturę anilinową niższą niż 80°C, lepkość kinematyczną od 15 do 30 mm²/s w 100°C i temperaturę zapłonu wyższą niż 250°C, w procesach rafinacji selektywnej ekstraktu aromatycznego z destylatu próżniowego lub deasfaltyzatu (DAO); z następnym zmieszaniem tych ekstraktów i rafinacją rozpuszczalnikową takiej mieszaniny rozpuszczalnikami wybranymi z grupy obejmującej furfural, N-metylopirolidon, dimetylosulfotlenek, węglan propylenu i ich mieszaniny.

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.

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, czyli może działać przeciwnie lub równoległe w stosunku do głównego rozpuszczalnika. Współrozpuszczalnik w procesie ekstrakcji ciecz-ciecz może zwiększyć wydajność ekstrakcji na dwa sposoby:

- działając przeciwnie do głównego rozpuszczalnika (zmniejsza rozpuszczalność głównego rozpuszczalnika i ułatwia ponowną ekstrakcję pożądanych składników do fazy rafinatu),
- działając równoległe z głównym rozpuszczalnikiem (zwiększa polarność i selektywność głównego rozpuszczalnika, zmienia rozkład równowagi ciecz-ciecz i wpływa na wydajność i jakość produktu).

W opisie patentowym US2003100813 z 2003 roku przedstawiono ulepszony proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej z zastosowaniem furfuralu dla destylatów próżniowych przerabianych w kierunku uzyskania olejów podstawowych przez dodanie współrozpuszczalnika do rozpuszczalnika głównego. Najlepiej funkcję współrozpuszczalnika spełniały alifatyczne amidy lub mieszaniny amidów dodawane do podstawowego rozpuszczalnika.

W artykule pt. "Extraction of Aromatic Hydrocarbons from Lube Oil Using Different Co-Solvent" (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) (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) 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 współrozpuszczalniki opisano formamid i N-metylopirolidon zmieszane z furfurałem w różnych proporcjach, które użyto do jedno stopniowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

W artykule pt. „Role of water as the co-solvent in eco-friendly processing oil extraction: Optimization from experimental data and theoretical approaches” (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), 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 wprowadzono wodę jako współrozpuszczalnik i badano jej wpływ na proces ekstrakcji.

Istotą niniejszego wynalazku jest zastosowanie do wytwarzania wysokoaromatycznego plastyfikatora RAE wsadu zawierającego od 55 do 100 części masowych pozostałości próżniowej z ropy naftowej parafinowo-siarkowo-asfaltowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 485°C, zawartości asfaltenów poniżej 14% mas. oraz od 0 do 45 części masowych, frakcji zaciemnionej z destylacji próżniowej ropy naftowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 448°C, lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C powyżej 32 mm²/s i zawartości asfaltenów poniżej 6% mas., który to wsad poddaje się odasfaltowaniu propanem przy stosunku masowym wsadu do propanu 1 : 4,8 ÷ 10,5 przy temperaturze: dół kolumny 35 ÷ 60°C oraz góra kolumny 55 ÷ 90°C, uzyskując produkt – ekstrakt, który spełnia wymagania plastyfikatora RAE.

Sposób wytwarzania wysokoaromatycznego plastyfikatora RAE do kauczuku i gumy, polega według wynalazku na tym, że wsad zawierający od 55 do 100 części masowych pozostałości próżniowej z ropy naftowej parafinowo-siarkowo-asfaltowej, o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 485°C, zawartości asfaltenów poniżej 14% mas. oraz od 0 do 45 części masowych frakcji zaciemnionej z destylacji próżniowej ropy naftowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 448°C, lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C powyżej 32 mm²/s i zawartości asfaltenów poniżej 6%

mas., poddaje się odasfaltowaniu propanem przy stosunku wsadu do propanu 1 : 4,8 ÷ 10,5 przy temperaturze: dół kolumny 35 ÷ 60°C oraz góra kolumny 55 ÷ 90°C, a następnie uzyskany deasfaltyzat (DAO) o wartości PCA niższej lub równej 1,4 poddaje się rafinacji mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem o zawartości od 2% do 5% m/m, w przeliczeniu na masę mieszaniny rozpuszczalników, przy stosunku masowym deasfaltyzat : (mieszanina furfural + formamid) wynoszącym 1 : 3,0 ÷ 4,4 i temperaturze rafinacji: dół kolumny 110 ÷ 128°C, góra kolumny 134 ÷ 145°C, uzyskując produkt – ekstrakt spełniający wymagania wysokoaromatycznego plastyfikatora RAE.

Korzystnie wysokoaromatyczny plastyfikator RAE wytwarza się z wsadu zawierającego 75 do 90 części masowych pozostałości próżniowej ropy naftowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 485°C, zawartości asfaltenów poniżej 14% mas. oraz od 10 do 25 części masowych frakcji zaciemnionej z destylacji próżniowej ropy naftowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 448°C, lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C powyżej 32 mm²/s i zawartości asfaltenów poniżej 6% mas., poddanego odasfaltowaniu propanem przy stosunku masowym wsadu do propanu 1:3,6 ÷ 10,5 przy temperaturze: dół kolumny 30 ÷ 60°C oraz góra kolumny 45 ÷ 90°C, z następnym poddaniem rafinacji uzyskanego deasfaltyzatu (DAO) o wartości PCA niższej lub równej 1,4, mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem o zawartości od 3% do 4% m/m, przy stosunku masowym deasfaltyzat : (mieszanina furfural + formamid) wynoszącym 1 : 3,4 ÷ 3,8 i temperaturze rafinacji: dół kolumny 112 ÷ 124°C, góra kolumny 137 ÷ 142°C.

Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie plastyfikatora wysokoaromatycznego o wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych oraz niskiej zawartości policyklicznych związków aromatycznych PCA, spełniającego wymagania stawiane plastyfikatorowi RAE, przy czym wprowadzenie współrozpuszczalnika pozwala na prowadzenie procesu rafinacji ekstraktu w warunkach temperaturowych dołu i góry wieży ekstrakcyjnej wyższych niż do rafinacji deasfaltyzatu furfurem. Rafinacja deasfaltyzatu mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem prowadzona więc jest w wyższych temperaturach niż rafinacja czystym furfurem i zauważalna jest poprawa selektywności w porównaniu do selektywności rafinacji samym furfurem.

Efekt podwyższenia temperatur ekstrakcji jest wynikiem zmiany krytycznej temperatury rozpuszczalności (KTR). Na podstawie wieloletniego doświadczenia wiadomo, że w trakcie prowadzenia procesów rafinacji rozpuszczalnikiem, temperatury utrzymywane w górnej części kolumny ekstrakcyjnej powinny być niższe od 15°C do 20°C od oznaczonych temperatur krytycznych, aby zapewnić odpowiedni rozdział faz i uzyskać dobrą selektywność procesu ekstrakcji.

KTR – jest to najniższa temperatura, w której mieszanina rozpuszczalnika z wsadem jest jeszcze roztworem jednofazowym; obniżanie temperatury dla danego roztworu poniżej krytycznej temperatury rozpuszczalności powoduje rozdzielenie się roztworu na dwie fazy. Zmiany temperatur krytycznych dla danych układów furfuralu i furfuralu + formamid z deasfaltyzatem DAO 1 przedstawiono w tablicy 1A, natomiast wykres krzywych krytycznej temperatury rozpuszczalności na rysunku Fig. 1A.

Tablica 1A Temperatury krytyczne dla DAO i furfurołu oraz furfurołu z udziałem formamidu

Stosunek masowy rozpuszczalnika do surowca	Temperatura krytyczna °C		
	Dla układu z furfurem	Dla układu z furfurem + 3% formamid	Dla układu z furfurem + 5% formamid
3,5 : 1	138	148	156

Przedmiot wynalazku został objaśniony w przedstawionych poniżej przykładach wykonania.

Przykład 1

Wsad zawierający pozostałość próżniową w ilości 90 części masowych z ropy naftowej parafinowo-siarkowo-asfaltowej, o temperaturze wrzenia frakcji 5% 493°C, i zawartości asfaltenów 4,62% mas. oraz 10 części masowych frakcji zaciemnionej z destylacji próżniowej ropy naftowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% 454°C, lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C 39,51 mm²/s i zawartości asfaltenów 0,45% mas., poddano odasfaltowaniu propanem przy stosunku masowym wsadu do propanu 1 : 5,8 przy temperaturze: dół kolumny 42°C oraz góra kolumny 70°C, uzyskując

deasfaltyzat z wydajnością 43,9%, o lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C 34,35 mm²/s, o współczynniku załamania światła n_D^{70} 1,5351, o zawartości PCA 1,2% i z pozostałymi parametrami jakościowymi przedstawionymi w tabelicy 1 (ozn. DAO 1).

Tablica 1 Właściwości fizykochemiczne deasfaltyzatu DAO 1

Lp.	Rodzaj oznaczenia	DAO 1	Metody badań
1.	Gęstość w temp. 20°C, g/cm ³	0,9932	PN-EN ISO 12185:02
2.	Lepkość kinematyczna w temp. 100°C, mm ² /s	34,35	PN-EN ISO 3104:04
3.	Lepkość kinematyczna w temp. 50°C, mm ² /s	272,33	PN-EN ISO 3104:04
4.	Współczynnik zał. światła w temp. 20°C	1,5351	PN-81/C-04952
5.	Zawartość siarki, % (m/m)	2,14	ASTM D 7039-15a
6.	Zawartość WZA, % (m/m)	1,2	IP 346
7.	Węgiel, zawartość w strukturach, %		
	C _A	19,05	ASTM D 2140
	C _N	22,56	
	C _P	58,39	

Próbkę deasfaltyzatu (ozn. DAO 1) w ilości ok. 5 kg poddano procesowi rafinacji mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem o zawartości 4% (m/m), w przeliczeniu na masę mieszaniny rozpuszczalników, przy stosunku masowym deasfaltyzat : (mieszanina furfural + formamid) wynoszącym 1 : 3.2 i temperaturze rafinacji: dół kolumny 114°C, góra kolumny 136°C, uzyskując ekstrakt spełniający wymagania plastyfikatora RAE.

Proces rafinacji selektywnej ekstraktów furfurałem lub furfurałem z udziałem współrozpuszczalnika prowadzono w sposób ciągły w kolumnie wielkolaboratoryjnej o wymiarach:

- wysokość 2300 mm
- średnica wewnętrzna 36 mm
- wypełnienie – szklane pierścienie Raschiga o wymiarach \varnothing 6 mm i wysokości 6 mm.

Segmenty kolumny ogrzewano elektrycznie z możliwością płynnej regulacji temperatury. Furfural 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.

W tabelicy 2 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rafinacji, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego plastyfikatora RAE.

Tablica 2 Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego plastyfikatora RAE z surowca deasfaltyzatu DAO 1

Ekstrakt laboratoryjny	RAE 1
Warunki rafinacji	
surowiec	DAO 1
rozpuszczalnik	Furfural + 4% formamid
stosunek masowy mieszaniny furfuralu z formamidem do wsadu	3,2 : 1
temperatura góra / dół kolumny, °C	114/136
obciążenie kolumny, kg/h	2
- wydajność rafinatu liczona na wsad, %(m/m)	44,9
Właściwości	
Gęstość w temp. 20°C, g/cm ³	0,9421
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C, mm ² /s	56,41
Współczynnik załamania światła n _D ²⁰	1,5439
Zawartość siarki, %(m/m)	2,58
Zawartość WZA, %(m/m)	2,7
Węgiel, zawartość w strukturach, %	
C _A	32,15
C _N	16,73
C _P	51,12

Przykład 2

Próbkę deasfaltyzatu (ozn. DAO 1) w ilości ok. 5 kg poddano procesowi rafinacji mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1 z tą różnicą, że zawartość formamidu wynosiła 5% m/m, w przeliczeniu na masę mieszaniny rozpuszczalników, a proces rafinacji przeprowadzono przy stosunku masowym deasfaltyzatu do (mieszanina furfural + formamid) wynoszącym 1 : 3,4 i temperaturze rafinacji: dół kolumny 120°C, góra kolumny 139°C, uzyskując ekstrakt spełniający wymagania plastyfikatora RAE.

W tablicy 3 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rafinacji, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego plastyfikatora RAE.

Tablica 3 Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego plastyfikatora RAE z surowca deasfaltyzatu DAO 1

Ekstrakt laboratoryjny	RAE 2
Warunki rafinacji	
surowiec	DAO 1
rozpuszczalnik	Furfural + 5% formamid
stosunek masowy mieszaniny furfuralu z formamidem do wsadu	3,4 : 1
temperatura góra / dół kolumny, °C	139/120
obciążenie kolumny, kg/h	2
- wydajność rafinatu liczona na wsad, %(m/m)	45,3
Właściwości	
Gęstość w temp. 20°C, g/cm ³	0,9419
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C, mm ² /s	55,97
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	1,5432
Zawartość siarki, %(m/m)	2,57
Zawartość WZA, %(m/m)	2,8
Węgiel, zawartość w strukturach, %	
C _A	32,04
C _N	16,78
C _P	51,18
Zawartość WWA, mg/kg	
benzo[a]piren	0,3
benzo[e]piren	0,4
benzo[a]antracen	0,5
chryzen	0,7
benzo[h]fluoranten	} 0,9
benzo[j]fluoranten	
benzo[k]fluoranten	
dibenzo[a,h]antracen	0,4
suma WWA	3,2

Przykład 3

Próbkę deasfaltyzatu (ozn. DAO 1) w ilości ok. 5 kg poddano procesowi rafinacji mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1 z tą różnicą, że zawartość formamidu wynosiła 2% m/m, w przeliczeniu na masę mieszaniny rozpuszczalników, a proces rafinacji przeprowadzono przy stosunku masowym deasfaltyzatu do (mieszanina furfural + formamid) wynoszącym 1 : 3,8 i temperaturze rafinacji: dół kolumny 112°C, góra kolumny 132°C, uzyskując ekstrakt spełniający wymagania plastyfikatora RAE.

W tablicy 4 przedstawione zostały parametry technologiczne procesu rafinacji, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego plastyfikatora RAE.

Tablica 4 Parametry technologiczne, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego plastyfikatora RAE 2 z surowca deasfaltyzatu DAO 1

Ekstrakt laboratoryjny	RAE 3
Warunki rafinacji	
surowiec	DAO 1
rozpuszczalnik	Furfural + 2% formamid
stosunek masowy mieszaniny furfuralu z formamidem do wsadu	3,8 : 1
temperatura góra / dół kolumny, °C	132/112
obciążenie kolumny, kg/h	2
- wydajność rafinatu liczona na wsad, %(m/m)	46,8
Właściwości	
Gęstość w temp. 20°C, g/cm ³	0,9416
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C, mm ² /s	55,89
Współczynnik załamania światła n _D ²⁰	1,5429
Zawartość siarki, %(m/m)	2,58
Zawartość WZA, %(m/m)	2,7
Węgiel, zawartość w strukturach, %	
C _A	31,98
C _N	16,76
C _P	51,26

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokoaromatycznego plastyfikatora RAE do kauczuku i gumy **znamienny tym**, że wsad zawierający od 55 do 100 części masowych pozostałości próżniowej z ropy naftowej parafinowo-siarkowo-asfaltowej, o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 485°C, zawartości asfaltenów poniżej 14% mas. oraz od 0 do 45 części masowych frakcji zaciemnionej z destylacji próżniowej ropy naftowej, o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 448°C, lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C powyżej 32 mm²/s i zawartości asfaltenów poniżej 6% mas., poddaje się odasfaltowaniu propanem przy stosunku wsadu do propanu 1 : 4,8 ÷ 10,5 przy temperaturze: dół kolumny 35 ÷ 60°C oraz góra kolumny 55 ÷ 90°C, a następnie uzyskany deasfaltyzat o wartości PCA niższej lub równej 1,4 poddaje się rafinacji mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem o zawartości od 2% do 5% m/m, w przeliczeniu na masę mieszaniny rozpuszczalników, przy stosunku masowym deasfaltyzat : mieszanina furfural + formamid wynoszącym 1 : 3,0 ÷ 4,4 i temperaturze rafinacji: dół kolumny 110 ÷ 128°C, góra kolumny 134 ÷ 145°C, uzyskując produkt – ekstrakt spełniający wymagania wysokoaromatycznego plastyfikatora RAE.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wytwarzania wysokoaromatycznego plastyfikatora naftowego RAE stosuje się wsad zawierający 75 do 90 części masowych pozostałości próżniowej ropy naftowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 485°C, zawartości asfaltenów poniżej 14 % mas. oraz od 10 do 25 części masowych, frakcji zaciemnionej z destylacji próżniowej ropy naftowej o temperaturze wrzenia frakcji 5% powyżej 448°C, lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C powyżej 32 mm²/s i zawartości asfaltenów poniżej 6% mas., poddany odasfaltowaniu propanem przy stosunku masowym wsadu do propanu 1 : 3,6 ÷ 10,5

przy temperaturze: dół kolumny $30 \div 60^{\circ}\text{C}$ oraz góra kolumny $45 \div 90^{\circ}\text{C}$, z następnym podaniem rafinacji uzyskanego deasfaltyzatu o wartości PCA niższej lub równej 1,4, mieszaniną furfuralu z współrozpuszczalnikiem formamidem o zawartości od 3% do 4% m/m przy stosunku masowym deasfaltyzat : mieszanina furfural + formamid wynoszącym $1 : 3,4 \div 3,8$ i temperaturze rafinacji: dół kolumny $112 \div 124^{\circ}\text{C}$, góra kolumny $137 \div 142^{\circ}\text{C}$.

Rysunek

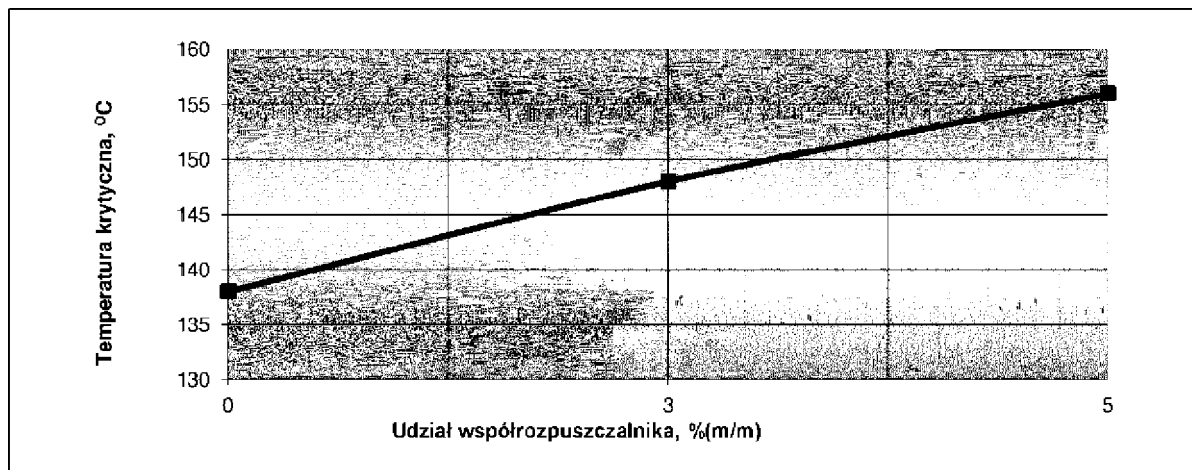


Fig. 1A