

*Products of solvent refining of vacuum fractions
from hydrodesulfurization of vacuum residue as plasticizers*

Produkty rozpuszczalnikowej rafinacji frakcji próżniowych z hydroodsiarczenia pozostałości próżniowej jako plastyfikatory

DOI: 10.15199/62.2023.1.8

Vacuum fractions from hydrodesulfurization of vacuum residue were single and 2-stage refined with furfural, N-methyl-2-pyrrolidone and Me₂SO to remove polycyclic arom. hydrocarbons. The exts. and raffinate were studied for d., kinematic viscosity, flow point and group compn. The raffinate was proposed as plasticizers for polymers. The studies are continued.

Keywords: solvent refining, heavy vacuum fractions, hydrodesulfurization, plasticizers

Frakcje próżniowe z hydroodsiarczenia pozostałości próżniowej poddano jedno- i dwuetapowej rafinacji furfurałem, N-metylo-2-pirolidonom lub DMSO w celu usunięcia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Oznaczono właściwości fizyczno-chemiczne otrzymanych ekstraktów i rafinatów, takie jak gęstość, lepkość kinematyczna, punkt płynięcia i skład grupowy. Rafinaty zaproponowano jako plastyfikatory polimerów. Badania są kontynuowane.

Słowa kluczowe: rafinacja rozpuszczalnikowa, ciężkie frakcje próżniowe, hydroodsiarczenie, plastyfikatory

Rafinacja rozpuszczalnikowa olejów bazowych ma na celu usunięcie węglowodorów aromatycznych zawierających heteroatomy oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W konsekwencji gotowy produkt charakteryzuje się lepszą stabilnością oksydacyjną oraz wyższym wskaźnikiem lepkości. Rafinat po oddestylowaniu rozpuszczalnika stanowi wsad do odparafinowania, a następnie poddawany jest hydrorafinacji w celu dogłębnego oczyszczenia. Ostatecznie po blendingu i wprowadzeniu dodatków otrzymywany jest handlowy olej smarowy. Ekstrakt po oddzieleniu rozpuszczalnika zawiera wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA oraz nafteny i charakteryzuje się dużą zawartością siarki. Najczęściej stanowi on komponent wsadu do instalacji krakingu katalicznego lub hydrokrakingu. Możliwe jest też użycie go do produkcji

sadzy, opon i do innych zastosowań, gdzie nie ma zagrożenia dla ludzi i środowiska naturalnego¹⁾. Ciężki olej pochodzący z procesów wodorowych pozostałości próżniowej jest produktem o ujemnej marży handlowej, który najczęściej wykorzystuje się w przemyśle jako olej opałowy.

W pracy zbadano możliwość wykorzystania produktów rafinacji oleju uzyskanego z uwodornienia pozostałości próżniowej jako plastyfikatorów naftowych. Plastyfikatory te są substancjami organicznymi dodawanymi do kauczuków lub innych wyrobów gumowych, poprawiającymi ich właściwości (szczególnie właściwości przetwórcze) oraz powodującymi zmniejszenie ich ceny^{2, 3)}.

Wymagania, które muszą spełniać aromatyczne plastyfikatory naftowe przedstawiono w tabeli 1^{2, 4)}. Dyrektywa UE⁵⁾ zakazuje stosowania ekstraktów wysokoaromatycznych



Mgr inż. Oliwia LIBEREK (ORCID: 0000-0003-3188-5553) w roku 2019 ukończyła studia na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. Od 2020 r. pracuje w Zakładzie Chemii i Technologii Organicznej Instytutu Chemii tej samej uczelni. Specjalność – technologia chemiczna.



Mgr inż. Dawid KAJKOWSKI w roku 2019 ukończył studia na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. Specjalność – technologia chemiczna.

*** Adres do korespondencji:**

Instytut Chemii, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska Filia w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, tel: (24) 367-22-42, e-mail: oliwia.liberek@pw.edu.pl

Table 1. Requirements for an aromatic petroleum plasticizer

Tabela 1. Wymagania dla aromatycznego plastyfikatora naftowego

Badane właściwości	Wymagania dla plastyfikatora TDAE	
	min.	maks
Gęstość w 15°C, kg/m ³	930,00	980,00
Lepkość kinematyczna w 100°C, mm ² /s	15,00	25,00
Stała lepkościowo-gęstościowa VGC	0,860	0,930
Zawartość WWA, % m/m	-	2,99
Temperatura zapłonu, °C	240	-
Zawartość siarki, % mas.	-	4,00
Temperatura płynięcia, °C	-	30

przekraczających określony poziom zawartości ośmiu związków należących do WWA (benzo[a]piren, benzo[e]piren, benzo[a]antracen, chryzen, benzo[b]fluoranten, benzo(j)-fluoranten, benzo(k)fluoranten i dibenzo[a,h]antracen). Sumaryczna zawartość tych związków w plastyfikatorach nie może być większa niż 10 mg/kg. Dyrektywa wprowadziła też oddzielny limit dla benzo[a]pirenu, który w plastyfikatorach może stanowić maksymalnie 1 mg/kg^{2, 5)}.

W celu zbadania potencjału frakcji otrzymanych w procesie rafinacji rozpuszczalnikowej uwodornionych frakcji próżniowych oznaczono gęstość, lepkość kinematyczną, temperaturę płynięcia i skład grupowy próbek uzyskanych w wyniku jedno- i dwustopniowej rafinacji ciężkiego oleju próżniowego.

Część doświadczalna

Surowce

Stosowano ropę naftową nieznanego pochodzenia uzyskaną od firmy z branży naftowej (siarkową, średniej gęstości, o mieszanym charakterze parafinowo-naftenowym) oraz furfural (Sigma-Aldrich), *N*-metylo-2-pirolidon (NMP) (Pol-Aura) i dimetylosulfotlenek (DMSO) (Pol-Aura). Wszystkie rozpuszczalniki były odwodnione i charakteryzowały się czystością powyżej 99,0%.

Metodyka badań

Ropę naftową poddano destylacji atmosferycznej, a następnie pozostałość z operacji poddano destylacji próżniowej w warunkach laboratoryjnych. Otrzymaną w ten sposób pozostałość próżniową poddano obróbce wodrowej, a następnie rafinowano za pomocą furfuralu, NMP oraz DMSO.

Dobór rozpuszczalników i parametrów rafinacji oparto na przeglądzie literatury^{1, 6–11)} oraz na badaniach wstępnych.

Dla wszystkich rafinatów i ekstraktów określono skład grupowy, lepkość kinematyczną, gęstość i temperaturę płynięcia metodami wg norm^{12–15)}.

Rafinację rozpuszczalnikową ciężkiego oleju prowadzono w układzie składającym się z kolby dwuszynnej okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i rtęciowy termometr laboratoryjny. Pod kolbą znajdowała się czasza grzejna podłączona do autotransformatora umieszczona na podnośniku laboratoryjnym. Do odważonego oleju dodawano rozpuszczalnik, którym był, w zależności od badanej próbki, furfural, NMP lub DMSO, w takiej ilości, aby stosunek masowy rozpuszczalnik:olej wynosił zawsze 3,3:1²⁾.

Zastosowane rozpuszczalniki były dobrane ze względu na zastosowanie ich w przemyśle, w przypadku furfuralu i NMP, oraz ze względu na dobrą rozpuszczalność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez DMSO, co potwierdza raport Concave na temat normy⁴⁾. Temperatura wewnątrz kolby była utrzymywana w przedziale 92–100°C. Zakres temperatur stanowił średnią temperaturę podawaną w opisie patentowym⁸⁾ oraz był zbliżony do warunków temperaturowych, w jakich rafinacja prowadzona jest w warunkach przemysłowych^{1, 7)}. Rafinację prowadzono przez 30 min od momentu osiągnięcia przez mieszaninę zadanej temperatury. Po tym czasie gorącą mieszaninę przelewano do rozdzielacza. Ciecz pozostawiano do ostygnięcia w temperaturze pokojowej przez 60 min, w którym to czasie następował rozdział faz. Po 1 h rozdzielano ekstrakt i rafinat do ważonych i opisanych butelek.

Zarówno z próbek otrzymanych w wyniku jednokrotnej, jak i dwukrotnej rafinacji furfurałem odparowywano rozpuszczalnik za pomocą wyparki laboratoryjnej. W przypadku próbek poddanych rafinacji NMP oraz DMSO wykorzystano destylację prostą. Zastosowanie wyparki laboratoryjnej nie było możliwe w przypadku tych próbek ze względu na wysokie temperatury wrzenia rozpuszczalników (202°C dla NMP oraz 189°C dla DMSO).

Po analizie właściwości ekstraktów i rafinatów uzyskanych z rafinacji jednostopniowej wybrano próbki, które poddano ponownej rafinacji. Rozpuszczalnikami użytymi do dalszych badań były jedynie furfural i NMP. Parametry prowadzenia operacji były jednakowe dla drugiego stopnia rafinacji, jedynie próbkę 2E postanowiono poddać rafinacji



Dr inż. Paweł GRABOWSKI (ORCID: 0000-0001-8918-4624) w roku 2008 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W 2012 r. na tym samym wydziale uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii. Od 2014 r. pracuje w Zakładzie Chemii i Technologii Organicznej Instytutu Chemii Politechniki Warszawskiej w Płocku, obecnie na stanowisku adiunkta. Specjalność – produkcja biodiesla, modyfikacja biodiesla za pomocą promieniowania jonizującego, wykorzystanie ultradźwięków w produkcji biodiesla.



Fig. 1. Scheme of obtaining samples by two-stage refining

rys. 1. Schemat otrzymywania próbek w wyniku dwustopniowej rafinacji

w temperaturze otoczenia, by sprawdzić wpływ temperatury na ekstrakcję. Schemat otrzymywania próbek w wyniku dwustopniowej rafinacji przedstawiono na rys. 1.

Ekstrakty z procesu rafinacji oznaczano literą E, a rafinaty literą R. Takie samo oznaczenie stosowano dla próbek otrzymanych w drugim etapie rafinacji. Dlatego pierwsza litera oznacza produkt z pierwszego procesu rafinacji. Ekstrakty, które otrzymano z rafinacji ekstraktu oznaczano jako EE, a z rafinacji rafinatu RE.

Wyniki badań i ich omówienie

Rafinacja jednostopniowa

Właściwości próbek uzyskanych w wyniku jednostopniowej rafinacji przedstawiono w tabeli 2, a ich składy grupowe przedstawiono na rys. 2.

Uzyskane wyniki składów grupowych dla próbek po jednostopniowej rafinacji potwierdziły wnioski z oceny wizualnej. Najjaśniejszy był rafinat NMP, który w swoim składzie zawierał najwięcej węglowodorów nasyconych. Wskazuje na to także wysoka wartość temperatury płynięcia. Ponadto zawierał małe ilości węglowodorów aromatycznych, aby stanowić dobry surowiec do drugiej rafinacji. Wskazuje na to również stała VGC, wg której rafinat nie jest klasyfikowany jako aromatyczny. Dlatego też zrezygnowano z jego ponownej rafinacji w celu uzyskania plastyfikatora naftowego.

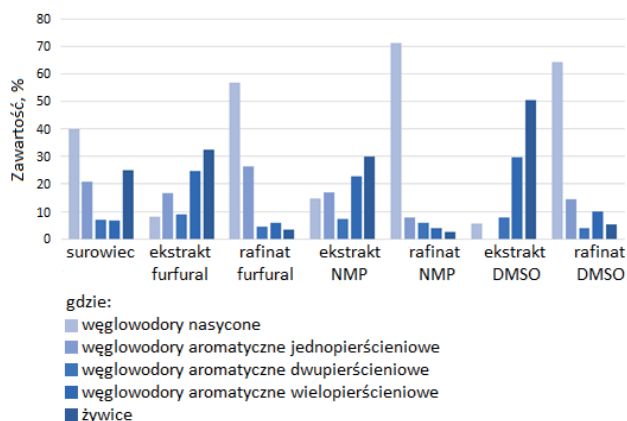


Fig. 2. Group composition of extracts and raffinates from single-stage refining

Rys. 2. Skład grupowy ekstraktów i rafinatów z jednostopniowej rafinacji

Table 2. Physicochemical properties of samples after one-stage refining

Tabela. 2. Właściwości fizyczno-chemiczne próbek po jednostopniowej rafinacji

Próbka	VGC	Temperatura płynięcia, °C	Gęstość w 15°C, kg/m ³	Lepkość kinematyczna, mm ² /s	
				w 40°C	w 100°C
Surowiec	-	27	928,30	45,64	6,67
Ekstrakt furfuralowy	0,986	-2	1018,37	75,52	6,63
Rafinat furfuralowy	0,809	33	880,689	26,52	4,19
Ekstrakt NMP	0,950	13	981,92	48,07	5,46
Rafinat NMP	0,808	36	867,08	16,87	4,00
Ekstrakt DMSO	1,007	2	1059,82	mała ilość próbki	8,94
Rafinat DMSO	0,816	30	862,32	40,21	5,94

W rafinacie furfuralowym otrzymanym w wyniku pierwszej rafinacji dominowały węglowodory parafinowe, jednak znaczny udział miały w nim monocykliczne węglowodory aromatyczne, które należało usunąć. Dlatego poddano go ponownej rafinacji, aby uzyskać ekstrakt zawierający niewielką ilość WWA, których zawartość jest w plastyfikatorach limitowana. Zarówno ekstrakty furfuralu, jak i NMP ponownie rafinowano w celu ekstrakcyjnego usunięcia niepożądanych składników.

DMSO okazał się dobrym ekstrahentem WWA. Ekstrakt DMSO po jednostopniowej rafinacji zawierał najwięcej żywicy i WWA (29,58%) spośród wszystkich badanych próbek. Rafinaty DMSO nie były dostatecznie oczyszczone z węglowodorów aromatycznych, a ekstrakty zawierały znaczne ilości węglowodorów będących plastyfikatorami naftowymi. Rafinat DMSO użyto jako surowiec do drugiego stopnia rafinacji, ale rozdział faz był najwolniejszy i dlatego stosowanie tego rozpuszczalnika na skalę przemysłową może być problematyczne. Na podstawie uzyskanych parametrów, szczególnie dużej zawartości WWA w ekstrakcie, stwierdzono, że DMSO nie jest dobrym rozpuszczalnikiem do rafinacji (zwłaszcza w przypadku cięższych surowców). Dlatego jedynie furfural i NMP wykorzystano do dalszych badań dwuetapowej rafinacji ciężkiego oleju próżniowego.

Ekstrakt NMP miał najwyższą temperaturę płynięcia spośród wszystkich ekstraktów uzyskanych w badaniach. Badanie składu grupowego potwierdziło, że rozpuszczalnik wymywał również niewielkie ilości liniowych węglowodorów nasyconych, co powodowało zwiększenie temperatury płynięcia. Ekstrakt furfuralowy miał najniższe wartości tego parametru. Rozpuszczalnik ten okazał się zatem najbardziej selektywny w usuwaniu węglowodorów aromatycznych i związków zawierających heteroatomy.

Rafinacja dwustopniowa

Podczas badań wstępnych stwierdzono, że NMP i DMSO nie są odpowiednimi rozpuszczalnikami do ponownej rafinacji furfuralowych ekstraktów ciężkiego oleju próżniowego. Ekstrakt ten był całkowicie rozpuszczalny w NMP lub DMSO, o czym świadczył brak rozdziału faz, a NMP i furfural ekstrahowały węglowodory aromatyczne z rafinatów znacznie lepiej niż DMSO, co potwierdzają wcześniej przedstawione wyniki uzyskane dla rafinacji jednostopniowych.

Dla próbek mogących stanowić aromatyczny plastyfikator naftowy (zaznaczonych pogrubieniem na rys. 1) oznaczono skład grupowy, który przedstawiono na rys. 3. Rafinaty otrzymane w wyniku dwuetapowej rafinacji furfurałem (1ER i 2ER), niezależnie od tego, czy operację prowadzono w temperaturze podwyższonej czy w temperaturze otoczenia, miały zbliżone zawartości najcięższych składników. W przypadku rafinatów 1ER i 2ER stwierdzono zwiększoną ilość węglowodorów nasyconych, a w przypadku ekstraktu 1RE zawartość poszczególnych grup była zbliżona. Rafinaty 1ER i 2ER zawierały stosunkowo niewielką ilość WWA,

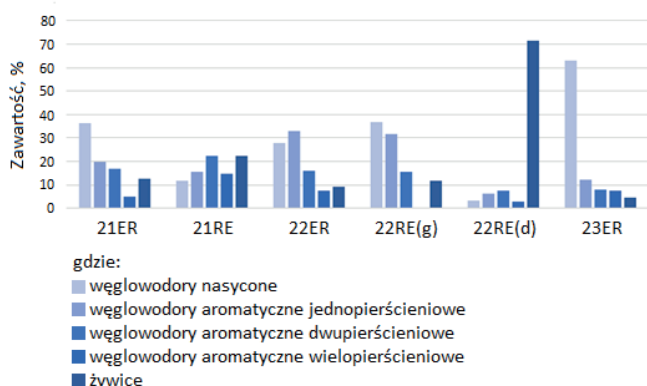


Fig. 3. Group composition of samples obtained by two-stage refining

Rys. 3. Skład grupowy próbek uzyskanych w wyniku dwustopniowej rafinacji

co było korzystnym efektem ze względu na konieczność ograniczenia zawartości tych związków w modyfikowanych plastyfikatorach aromatycznych. Niemniej jednak wysoki udział związków nasyconych w tych produktach mógł niekorzystnie wpływać na ich temperaturę płynięcia. Podczas ponownej rafinacji furfurałem w temperaturze otoczenia w rafinacie pozostawała znaczna ilość monocyklicznych węglowodorów aromatycznych. Jeżeli celem operacji było uzyskanie rafinatu oczyszczonego z tych związków, było to zjawisko negatywne, ale może jednak okazać się korzystne w produkcji plastyfikatorów.

Analizując skład próbki 2RE, należy zwrócić uwagę na jej dolną fazę, czyli właściwy produkt rafinacji. NMP użyty jako rozpuszczalnik w drugiej rafinacji rozpuszczał nie tylko węglowodory aromatyczne, ale także węglowodory nasycone. Z tego powodu po oczyszczeniu próbki 2RE podzieliła się ona na dwie fazy, co utrudniło jej analizę. W celu ustalenia czy górna faza próbki jest w rzeczywistości częścią nieoddzielonego wcześniej rafinatu, porównano parametry z parametrami wcześniej oddzielonego rafinatu. Próbką 3ER zawierała w swoim składzie niewielkie ilości węglowodorów aromatycznych i żywicy, co niekorzystnie wpływało na właściwości plastyfikujące.

Podsumowanie

Rafinacja NMP może być korzystnym rozwiązaniem w produkcji olejów smarowych. Rozpuszczalnik ten dogłębnie oczyszcza rafinaty ze związków aromatycznych, dodatkowo rozpuszcza też częściowo węglowodory parafinowe. Dzięki temu uzyskuje się rafinat o dużej czystości (można ominąć oczyszczania), jednakże o mniejszej wydajności. Jednak produkcja mniejszej ilości rafinatu, ale lepszej jakości może być pozytywną alternatywą dla pozyskiwania bazowych olejów smarowych. Otrzymane w trakcie tego procesu ekstrakty mogą stanowić surowiec do produkcji modyfikowanego plastyfikatora naftowego TDAE (*treated distillate aromatic extract*).

Zastosowanie furfuralu jako rozpuszczalnika do drugiej rafinacji pozwala na uzyskanie surowca o małej zawartości

wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, ale o dużej zawartości węglowodorów parafinowych, co może mieć niekorzystny wpływ na zastosowanie plastyfikatora w niższych temperaturach. Dodatkowo występują problemy z usuwaniem rozpuszczalnika.

W celu prowadzenia dalszych badań w zakresie otrzymywania plastyfikatorów z ciężkiego oleju próżniowego konieczne jest opracowanie metody odzyskiwania rozpuszczalników z wydzielonych rafinatów, tak aby pozostałości rozpuszczalników nie miały wpływu na wyniki dalszych oznaczeń.

Największy potencjał mają próbki otrzymane z dwuetapowej rafinacji furfurałem. Ze względu na dużą zawartość węglowodorów nasyconych może zaistnieć konieczność ich usunięcia z gotowego produktu lub zastosowanie go w podwyższonej temperaturze otoczenia.

W badaniu tym wykluczono użycie NMP, a następnie furfuralu w rafinacji ekstraktu. Duża zawartość związków nasyconych może niekorzystnie wpływać na kompatybilność otrzymanego plastyfikatora z butadienem styrenowym stosowanym do produkcji gumy.

Ciężki olej próżniowy może być alternatywnym surowcem do otrzymywania modyfikowanych plastyfikatorów aromatycznych. Aby potwierdzić jego potencjał, należy zbadać zawartość 8 limitowanych WWA. Niezbędne jest również wykonanie dodatkowych badań potwierdzających jakość otrzymanego produktu, które mogłyby jednoznacznie wykluczyć lub potwierdzić możliwość zastosowania otrzymanego produktu jako modyfikowanego plastyfikatora aromatycznego.

Otrzymano: 09-11-2022

LITERATURA:

- [1] J. Surygala, *Vademecum rafinera. Ropa naftowa. Właściwości, przetwarzanie i produkty*, WNT, Warszawa 2006.
- [2] S. Ptak, *Nafta-Gaz* 2017, **9**, 675.
- [3] J.R. White, S.K. De, *Poradnik technologa gumy*, Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów 2003.
- [4] S. Ptak, A. Antosz, *Nafta-Gaz* 2021, **10**, 692.
- [5] Dyrektywa Rady z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (76/769/EEC), *Dz.Urz. UE* 317, 13/t. 3.
- [6] R.J. Ellison, The use of the dimethyl sulphoxide (DMSO) extract by the IP 346 method as an indicator of the carcinogenicity of the lubricant base and distillate aromatic extracts, *Concawe Report* nr **94/51**, Brussels 1994.
- [7] A. Bartyzel, *Nafta-Gaz* 2011, **9**, 661.
- [8] *Pat. pol.* 207051 (2010).
- [9] *Pat. pol.* 207056 (2010).
- [10] S. Ezzoddin, A. Abbasian, M. Aman-Alikhanii in., *Iran Polym. J.* 2013, **22**, 697.
- [11] S.A. Antonov, B.P. Tonkonogov, A.Y. Kilyakova i in., *Chem. Technol. Fuels Oils* 2020, **56**, 373.
- [12] PN-C-04025:1972, *Przetwory naftowe. Oznaczanie składu grupowego węglowodorów metodą chromatografii elucyjnej*.
- [13] PN-EN ISO 3104:2004, *Przetwory naftowe. Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste. Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej*.
- [14] PN-EN ISO 3838:2008, *Ropa naftowa i ciekłe lub stałe przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości lub gęstości względnej. Metody z użyciem piknometru z korkiem kapilarnym i piknometru dwukapilarnego z podziałką*.
- [15] PN-ISO 3016:2005, *Przetwory naftowe. Oznaczanie temperatury płynięcia*.