

УДК 665.761

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ МАСЕЛ-ПЛАСТИФИКАТОРОВ

© 2017 г. С. В. Заглядова¹, С. А. Антонов^{1, *}, И. А. Маслов¹, М. В. Китова¹,
К. Б. Рудяк¹, Т. Д. Лейметер²

¹Общество с ограниченной ответственностью “Объединенный центр исследований и разработок”, Москва

²ООО “РН-Смазочные материалы”, Москва

*E-mail: AntonovSA@rn-rdc.ru

Поступила в редакцию 28.03.2017 г.

Приведен обзор методов получения экологически безопасных ароматических масел-пластификаторов для нефтехимической и шинной промышленности. Для экстракционного удаления канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из сырья — экстрактов селективной очистки — используются селективные растворители с оптимальным сочетанием селективности, термической стабильности и токсичности.

Ключевые слова: масло-пластификатор, экстракт селективной очистки, полициклические ароматические углеводороды.

DOI: 10.7868/S0028242117060168

Нефтяные масла и продукты на их основе широко используются в качестве пластификаторов и мягчителей резиновых смесей при производстве шин и резинотехнических изделий (РТИ), а также в производстве маслonaполненных бутадиенстирольных каучуков [1, 2].

Нефтяные масла-пластификаторы в зависимости от состава классифицируются в соответствии с международным стандартом ASTM D 2226 на 4 типа (табл. 1) [3].

Мировое потребление нефтяных масел-пластификаторов оценивается на уровне 1.5 млн т/год [4].

До настоящего времени традиционной технологией производства ароматических масел для резиновой промышленности и шин являлось их получение на основе дистиллятных (DAE—distillate aromatic extract) и остаточных (RAE—residual aromatic extract) экстрактов селективной очистки масел [5, 6]. Однако эти масла относятся к потенциально канцерогенным продуктам из-за значительного содержания ПАУ [7, 8]. Они могут выделяться не только при изготовлении резиновой смеси и ее вулканизации, но и при эксплуатации шин при высоких скоростях движения автомобиля, когда протектор сильно разогревается [9, 10].

Автомобильные шины как источники продуктов износа до недавнего момента оставались вне поля зрения специалистов, занимающихся тех-

ническим нормированием. Долгое время считалось, что размеры частиц износа протекторов шин достаточно велики и не могут причинить вред здоровью человека. Однако, исследования врачей-аллергологов, обративших внимание на повышенную чувствительность к аллергическим и онкологическим заболеваниям жителей домов, расположенных вблизи автострад городов, позволили предположить, что при естественном износе автомобильных шин в воздушную среду попадает значительное количество аэрозоля [11]. Изучив дисперсный состав воздуха на шоссе с умеренным движением автотранспорта, исследователи обнаружили высокую концентрацию фрагментов шин в воздухе — 3800–6900 частиц/м³ воздуха, более 58% из них оказалось размером менее 10 мкм. Ввиду высокой дисперсности данные частицы способны легко проникать в легкие человека, вызывая бронхиальную астму, аллергические реакции и онкологические заболевания. При этом такая шинная пыль не выводится из организма человека [12].

По результатам исследований, проведенных в Москве, основным загрязнителем городского воздуха также является истертая в мелкую пыль резина автомобильных шин [13]. Международным агентством по изучению рака, а в Российской Федерации — Федеральным центром Госсанэпиднадзора, предприятия резиновой и шинной промышлен-

Таблица 1. Классификация масел-пластификаторов согласно ASTM D 2226

Тип	Наименование	Содержание, мас. % (по ASTM D 2007)		
		асфальтены	полярные компоненты	насыщенные углеводороды
101	Высокоароматическое	0.75	25	≤2.0
102	Ароматическое	0.5	12	20.1–35.0
103	Нафтовое	0.3	6	35.1–65.0
104	Парафиновое	0.1	1	≥65.0

Таблица 2. Требования, предъявляемые к маслам-пластификаторам согласно директиве № 2005/69/ЕС

Наименование показателя	Значение
Содержание экстракта ПАУ (по методу IP 346), мас. %, не более	3.0
Содержание бензо(а)пирена (РАН-0397 – Grimmer method), мг/кг (ppm), не более	1
Содержание суммы канцерогенных ПАУ (РАН-0397 – Grimmer method) бензо(а)пирена, бензо(е)пирена, бензо(а)антрацена, хризена, бензо(б)флуорантена, бензо(д)флуорантена, бензо(к)флуорантена, дибенз(а,н)антрацена, мг/кг (ppm), не более	10

ности включены в список канцерогенно опасных [14, 15]. Установлено, что в шинной пыли присутствует более 140 химических соединений различной степени токсичности.

В работе [16] показано, что при анализе состава воздуха на шоссе с умеренным движением автотранспорта до 60% загрязняющих и опасных для здоровья веществ, приводящих к онкологическим заболеваниям, выбрасывается в воздух именно с истертой в мелкую пыль резиной автопокрышек. В Швеции ежегодно вместе с 10 тыс. т продуктов износа шин в окружающую среду выбрасывается 14 т ПАУ, в том числе канцерогенных [17, 18].

Критерием канцерогенной безопасности является суммарное содержание 4–5 кольчатых ПАУ, которое не должно превышать значений, указанных в табл. 2.

В РФ пока не введены ограничительные меры по использованию масел-пластификаторов, однако, ориентируясь на внешний рынок, производители должны соблюдать требования Директивы № 2005/69/ЕС, вступившей в силу 1 января 2010 г., согласно которой, все импортированные в Европейский союз шины должны производиться с использованием нефтяных масел, отвечающих требованиям, представленным в табл. 2 [19, 20]; при этом в паспортах на масла-пластификаторы основным показателем, нормирующим канцерогенную безопасность, являлось содержание экстракта ПАУ по методу IP 346. Однако, 23 сентября

2016 г. вступил в силу Регламент Комиссии (ЕУ) 2015/326 от 2 марта 2015 года [21], в котором указано, что метод IP 346 неспецифичен для канцерогенных ПАУ и имеет ряд ограничений: не может использоваться для базовых масел без присадок, масел, не содержащих асфальтенов и имеющих в своем составе не менее 5% компонентов с температурой выкипания ниже 300°C. Для образцов, которые не отвечают данным требованиям, этот метод может быть непригоден. Таким образом, Комиссия считает целесообразным заменить методу IP 346 на стандарт EN 16143:2013 “Нефтепродукты – Определение содержания бензо(а)пирена и некоторых полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в маслах-наполнителях – Метод с применением двойной очистки методом жидкостной хроматографии и последующего анализа с применением хромато-масс-спектрометрии – ГХ/МС” как рекомендуемый метод определения соответствия масел-пластификаторов ограничительным требованиям.

Ассоциация Европейской Резиновой Промышленности (BLIC) и Европейская секция международного института синтетической резиновой продукции (IISPR) в результате выполнения программы по замене DAE и RAE пришли к заключению, что масла MES (mild extract solvate – сольваты слабой очистки), NAP (naphtenic oil – нафтоновые масла), а также TDAE (treatment distillate aromatic extract – очищенные DAE) и TRAE (treatment residual aromatic extract – очищенные

Таблица 3. Характеристика масел-пластификаторов различных типов

Наименование показателя	DAE	TDAE	NAP	MES
Плотность при 15°C, кг/м ³	1002	939	938	909
Показатель преломления при 20°C	1.5700	1.5200	1.5120	1.5010
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	31.0	14.5	25.0	14.2
Содержание серы, мас.%	4.0	2.8	1.0	0.4
Анилиновая точка, °C	50	74	85	99
Температура вспышки, °C	260	264	252	266
Температура застывания, °C	30	27	-15	-5
ВВК	0.957	0.880	0.863	0.840
Углеродородный состав по ASTM D 2140, %				
– арены	41	23	11	12
– нафтены	31	19	43	30
– парафины	28	58	46	58
Температура стеклования, °C	-43	-58	-43	-64
Содержание экстракта ПЦА по IP 346	20.0	1.3	1.2	1.4
Содержание ПАУ, ppm:				
– флуорантен	1	<0.1	0.1	<0.1
– пирен	7	0.1	0.3	<0.1
– бензо(а)флуорен	26	0.1	0.4	<0.1
– бензо(б+с)флуорен	15	0.1	0.1	<0.1
– бензо(б)нафто(2,1-d)тиофен	15	0.4	0.1	<0.1
– бензо(г)флуорантен	6	<0.1	<0.1	<0.1
– бензо(а)антрацен	6	<0.1	0.1	<0.1
– хризен+трифенилен	48	0.2	0.4	0.2
– 1+2+3+4+5+6-метилхризены	73	0.4	1.7	0.9
– бензо(б+j+k) флуорантен	64	0.1	0.3	<0.1
– бензо(е)пирен	45	0.1	0.4	0.5
– бензо(а)пирен	12	<0.1	0.2	0.2
– перилен	49	<0.1	0.4	0.3
– бензо(а, j)антрацен	1	<0.1	<0.1	<0.1
– индено(1,2,3-с,d)пирен	8	<0.1	<0.1	<0.1
– дибензо(а,h)антрацен, -(а,с)-	8	<0.1	<0.1	0.5
– бензо(б)хризен		0.1	0.1	<0.1
– дибензо(г,h,i)перилен	49	<0.1	0.2	0.8
– антантрен	6	<0.1	<0.1	<0.1
– коронен	4	<0.1	0.1	2.8
Суммарное содержание ПАУ	443	2	5	6
Содержание суммы ПАУ, указанных в Директиве № 2005/69/ЕС (бензо(а)пирен, бензо(е)пирен, бензо(а)антрацен, хризен, бензо(б)флуорантен, бензо(j)флуорантен, бензо(к)флуорантен, дибенз(а,h)антрацен), ppm	183	<0.7	<1.5	<1.6

RAE) удовлетворяют требованиям по безопасности окружающей среды [22–24].

Основные характеристики масел типов DAE, TDAE, NAP и MES представлены в табл. 3 [5].

Принципиальная схема производства масел указанных типов представлена на схеме 1. Масла типа TDAE и TRAE получают селективной очисткой масел типа DAE и RAE соответственно; масла типа MES получают компаундированием базовых масел с экстрактами селективной очистки; наф-

теновые масла типа NAP получают гидроочисткой тяжелых вакуумных дистиллятов нефти нафтенового основания [25].

Однако масла MES и NAP характеризуются недостаточной совместимостью с резиновыми смесями ввиду низкого содержания ароматических углеводородов и негативно влияют на прочностные свойства резин [26], в связи с чем, у производителей шин и каучуков более востребованы масла-пластификаторы типа TDAE и TRAE [27].

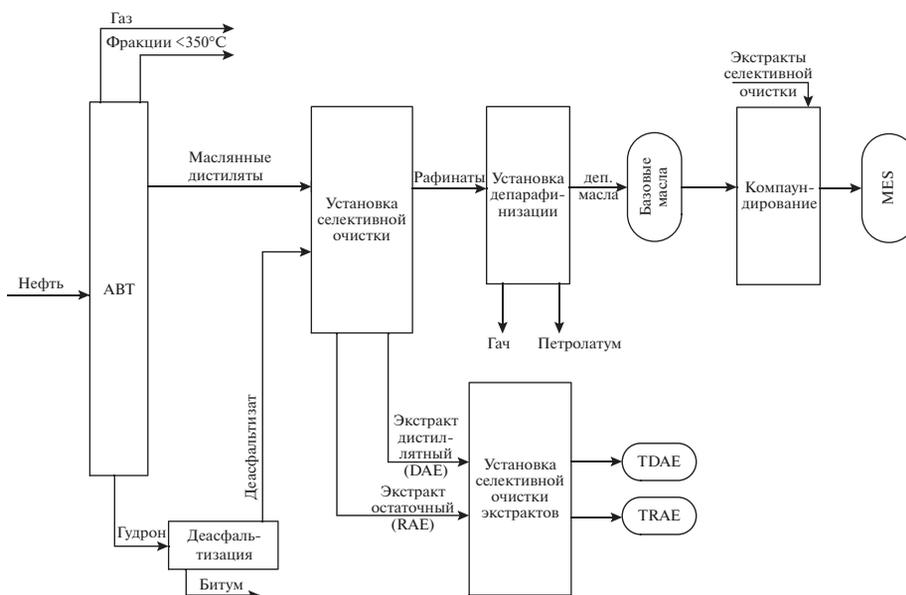


Схема 1. Схема производства масел-пластификаторов.

Мировое потребление масел-пластификаторов типа TDAE составляет порядка 280–300 тыс. т/год [4]. Лидерами по их производству являются компании Nynas, Hansen&Rosethnal, ExxonMobil, BP Oil, Shell.

Производство экстрактов селективной очистки в нашей стране составляет порядка 1.5 млн т/г [28], из которых из которых около 80 тыс. т/год идет на производство масел-пластификаторов, остальное количество экстрактов может использоваться в качестве компонента сырья установок замедленного коксования, установок производства битумов, вовлекаться в качестве компонента котельных топлив [29–32].

Основные производители масел-пластификаторов в РФ – ООО “НЗМП”, ООО “Газпромнефть-Смазочные материалы” (филиал “ОЗСМ”), ПАО АНК “Башнефть” “Башнефть-Новоил”, ООО “ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка”, ООО “ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез” и ПО “Оргхим”.

На ООО “НЗМП” имеются две установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном (УСОМ) и 37/7, вырабатывающие около 300 тыс. т/год экстрактов. Завод, в основном, реализует ПН-6 на внутренний рынок, а именно, на производство каучуков – около 70% и около 30% на производство шин.

ООО “Газпромнефть-СМ” (филиал “ОЗСМ”) имеет две установки селективной очистки масел 37/1 № 5 и 37/1 № 4, использующие в качестве растворителя фенол и N-метилпирролидон соответственно. Завод производит около 130 тыс. т/год экстрактов. В последнее время завод поставляет масло ПН-6 в качестве сырья для ПО “Оргхим”, а также на производство шин и каучуков.

ПАО АНК “Башнефть” “Башнефть-Новоил” имеет 3 установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном: 37/1, 37/2 и 37/3. Производство экстрактов составляет около 300 тыс. т/год. В структуре реализации масла ПН-6 завод ориентируется на внутренний рынок.

Таблица 4. Характеристика масел-пластификаторов различных производителей

Производитель	Традиционно вырабатываемые на НПЗ	Nynas	Hansen & Rosental	ExxonMobil	ПО Оргхим
Тип масла	DAE	TDAE	TDAE	TDAE	TDAE
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	17.41	18.5	19.6	20.6	16–23
ВВК	0.957	0.851	0.886	0.900	0.863–1.915
Плотность при 15°C, г/см ³	0.989	0.935	0.950	0.965	0.930–0.970
Показатель преломления при 20°C	–	1.531	1.528	1.532	1.508–1.528
Показатель преломления при 50°C	1.5492	–	–	–	1.520–1.540
Температура застывания, °C	11	–6	24	6	30
Анилиновая точка, °C	–	99	69	56	64–72
Углеводородный состав по ASTM D 2140, %					
– арены	32	15	25	27	≥25
– нафтены	64	34	31	26	
– парафины	4	51	44	47	
Содержание экстракта ПАУ (по методу IP 346), мас. %	17.9	2.0	2.5	1.8	≤2.9

На ООО “ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка” имеется 3 установки селективной очистки масел 37/1 № 24, 37/1 № 25, 37/1 № 26; на ООО “ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез” также имеется 3 установки селективной очистки 37-10 (А-37/1), 37-30 (А-37/1), 37-40 (А-37/3ВМ), на которых суммарно вырабатывается около 600 тыс. т экстрактов в год. В структуре реализации ПН-6 завод ориентируется на внутренний и внешний рынки, при этом, в последнее время снижается объем поставок конечным потребителям за счет роста поставок ПН-6 как сырья ПО “Оргхим” [28].

ЗАО ПО “Оргхим” является единственным производителем экологически безопасных масел-пластификаторов типа TDAE – Норман-346 и TPAE-Норман-583 [33, 34], остальные предприятия производят масла-пластификаторы типа DAE (ПН-6) смешением дистиллятных и остаточного экстрактов [34–38]. В структуре реализации компания ПО “Оргхим” в основном ориентирована на внешний рынок. Объем импорта нефтяных масел-пластификаторов в РФ имеет тенденцию к росту, так как около 70% масел-пластификаторов приходится на канцерогенный продукт ПН-6 [28].

В табл. 4 представлены основные характеристики масел-пластификаторов различных производителей.

Таким образом, в связи со вступлением в силу Директивы 2005/69/ЕС возникла необходимость

разработки отечественных технологий и совершенствования зарубежных технологий производства экологически безопасных масел-пластификаторов. Наибольшее распространение получили экстракционные технологии, подчиняющиеся общеизвестным закономерностям жидкостной экстракции масляного сырья [39–43] с применением селективных растворителей, среди которых: диметилсульфоксид (ДМСО), фенол, фурфурол, N-метилпирролидон (N-МП), N-МП в смеси с этиленгликолем, диметилформамид в смеси с ацетанилидом и др.

Известен способ получения экологически чистых масел-пластификаторов с применением в качестве растворителя ДМСО [44, 45]. Технический результат достигается использованием 3–4 ступеней очистки в реакторе, снабженном мешалкой. В качестве сырья может применяться остаточный экстракт или его смесь с дистиллятным экстрактом. Перед началом процесса исходный продукт смешивают с промежуточным низкокипящим углеводородным растворителем для снижения вязкости сырья и улучшения контакта фаз, после чего в смесь загружается ДМСО. Селективная очистка экстракта проводится при массовом соотношении сырье : промежуточный растворитель : ДМСО = 1 : 0.5 : 4 на каждой стадии очистки. Время перемешивания 20 мин, отстаивания – 30 мин при той же температуре. Температура по ступеням очистки составляет 40, 45,

55°C, после каждой ступени экстрактный раствор сливают, а в рафинат добавляют отработанный экстрактный раствор, взятый с последующей ступени очистки. После окончания процесса растворители отгоняются. По указанным способам получают продукт с содержанием ПАУ в рафинате – 1.4–2.7 мас. %. Варьирование соотношения остаточный : дистиллятный экстракт дает возможность получать экологически чистые масла-пластификаторы с вязкостью 19.5–35.0 мм²/с. Рафинат применяют в качестве пластификатора, а вторичный экстракт может быть использован в качестве компонента котельного топлива, в производстве битума и для других целей. Применение ДМСО в качестве селективного растворителя ограничивается его низкой термической стабильностью – температура начала разложения 140°C [46, 47].

В работе [48] приводится сравнение ДМСО со смесью растворителей N-метилпирролидон/этиленгликоль и предлагается способ получения экологически-чистых масел-пластификаторов из масла ПН-6ш с использованием смеси N-метилпирролидон/этиленгликоль. Экстракция проводилась в одну, две и три ступени, при этом соотношение растворитель : сырье (по массе) находилось в пределах 2 : 1, 1.5 : 1, 1 : 1, состав растворителя N-метилпирролидон/этиленгликоль изменялся от 90/10 до 80/20. Установлено, что степень извлечения ПАУ возрастает при уменьшении содержания этиленгликоля в смеси с N-МП и при повышении соотношения смешанного экстрагента к сырью. Однако, одноступенчатая экстракция даже при содержании этиленгликоля 10 мас. % и соотношении экстрагента к сырью 2 : 1 по массе не позволяет снизить содержание экстракта ПАУ в рафинате до требуемого уровня 2.9 мас. %. При трехступенчатой очистке масла ПН-6ш при соотношении экстрагента к сырью 2 : 1 (по массе) смешанным экстрагентом N-МП/этиленгликоль состава 90/10 (по массе) возможно получение масла-пластификатора, характеризующегося содержанием экстракта ПАУ 1.1 мас. %, показателем преломления при 20°C – 1.5175, кинематической вязкостью при 100°C – 32.3 мм²/с.

В патенте [49] описывается способ получения технологических масел с применением в качестве растворителя фурфурола. Продукт характеризуется содержанием ароматических углеводородов более 50 мас. % (по ASTM D 2007), содержанием ПАУ (по IP 346) менее 3 мас. %. Процесс протекает при соотношении сырья к фурфуролу 1 : 1–1 : 1.8 (по объему). Температура верх противоточной экстракционной колонны – 50–90°C, температу-

ра низа – 20–60°C. Разность между температурой верх и низа колонны должна составлять как минимум 10°C. Содержание ароматических углеводородов в сырье – первичном экстракте составляет около 65–85 мас. %, ПАУ не более 25 мас. %.

В [50–52] описаны способы получения технологических масел с содержанием ПАУ менее 3 мас. %. Особенность изобретений в том, что в качестве сырья используется смесь с различным содержанием базового масла (3–60 об. %) и экстракта (40–97 об. %), полученного при селективной очистке масляных дистиллятов фурфуролом. Процесс экстракции проводится в противоточной колонне при следующих условиях: соотношение растворителя к сырью – 0.5–2.5, температура верх экстракционной колонны 50–110°C, температура низа колонны 30–80°C. Получаемый продукт имеет плотность 0.870–0.970 г/см³, кинематическую вязкостью при 100°C 10–30 мм²/с, температуру выкипания 5 об. % около 370–530°C.

Известен способ получения экологически безопасных наполнителей и пластификаторов при двухступенчатой экстракционной очистке с помощью селективного растворителя (например, N-МП, фурфурол, фенол и др.) [53]. Сущность изобретения заключается в том, что на первой ступени экстракции селективный растворитель взаимодействует с рафинатным раствором второй ступени (схема 2) с получением экстрактного раствора первой ступени и рафинатного раствора первой ступени, после регенерации растворителя из него получается базовый рафинат; на второй ступени экстракции сырье взаимодействует с частью экстрактного раствора первой ступени с получением рафинатного раствора второй ступени и экстрактного раствора второй ступени, из которого после регенерации растворителя получается экстракт второй ступени, при этом из второй части экстрактного раствора первой ступени после регенерации растворителя получается экологически безопасный ароматический наполнитель и пластификатор каучука и резины с содержанием ПАУ (по IP 346) – 2.06 мас. % для TDAE и 1.21 мас. % для TRAE. Согласно приведенной схеме экстракт e1 является экологически безопасным пластификатором.

По аналогичной схеме при соотношении растворителя к сырью на 1 стадии в пределах 70–300 об. % (130 об. %), на стадии 2 – 100–400 об. % (260 об. %) получают масла-пластификаторы с содержанием ПАУ (по IP 346) до 2.85 мас. %, а общее содержание ароматических углеводородов по ASTM D 2007 – 28 мас. % [54].



Схема 2. Двухступенчатая схема получения пластификатора.

В патенте [55] для получения экологически чистых пластификаторов используется усовершенствованная схема двухступенчатой очистки с использованием смесителя. Поставленная цель достигается тем, что на второй ступени экстракции сырье взаимодействует с экстрактным раствором первой ступени, при этом часть этого раствора выводится на регенерацию с получением промежуточного экстракта, являющегося наполнителем и пластификатором каучука и резины, а на вторую ступень экстракции также подаются проконтрактировавшие вне экстрактора часть рафинатного раствора первой или второй ступени и часть экстракта первой ступени. Базовый рафинат получается после регенерации растворителя из рафинатного раствора первой ступени. Использование описанной системы взаимосвязанных потоков двух ступеней экстракции позволяет

увеличить отбор получаемых продуктов, создает возможности регулирования количества и качества промежуточного экстракта, повышения отбора и качества базового рафината в результате очистки сырья на двух ступенях экстракции, регулирования нагрузки экстракторов по внутренним потокам. По описанному варианту получают масла-пластификаторы типа TDAE с содержанием ПАУ 2.06–2.87 мас. %, типа TRAE с содержанием ПАУ 1.21–1.83 мас. %. Выход продукта типа TDAE 14.6–21.5 мас. %, типа TRAE – 8.5–16.2 мас. %.

В патенте [56] описан комбинированный способ получения низкосернистых базовых масел и экологически чистых масел-пластификаторов. Технический результат изобретения заключается в том, что масляный дистиллят подвергается селективной очистке и депарафинизации с после-

дующей гидроочисткой или адсорбционной очисткой с получением продукта, содержащего менее 0.03 мас. % серы, деасфальтизат подвергается селективной очистке с получением рафината и экстракта. Экстракт подвергается повторной очистке с получением продукта, после регенерации растворителя из которого получается нефтяной пластификатор или наполнитель каучука и резины. По предлагаемому способу получается пластификатор типа TRAE, характеризующийся следующими свойствами: плотность (при 20°C) 0.967 кг/м³, вязкость кинематическая при 100°C – 20.2 мм²/с, содержание ПАУ (по IP 346) – 0.74 мас. %, содержание бензо-α-пирена – 0.5 ppm, выход пластификатора – 40%.

Еще одним способом получения экологически чистых масел-пластификаторов является использование селективного растворителя, представляющего собой раствор ацетанилида в диметилформамиде (ДМФА) или диметилсульфоксиде (ДМСО) [57]. По предлагаемому варианту с использованием трехступенчатой пилотной установки остаточный экстракт очищают селективным растворителем при соотношении селективный растворитель : остаточный экстракт равном 1–2 : 1 (по массе), и температуре 50–60°C. Концентрация ацетанилида выбрана в интервале 40–50 мас. %, так как при содержании ацетанилида больше 50% начинается его кристаллизация, а раствор с концентрацией меньше 40% проявляет меньшую селективность по извлечению ПАУ из остаточного экстракта. Выход экологически безопасного нефтяного пластификатора составляет 70–80 мас. % при соотношении селективный растворитель : сырье равном 2 : 1, и 75–85 мас. % при соотношении 1 : 1; содержание ПАУ по IP 346 находится в пределах 1.8–2.8 мас. %.

В патенте [58] предлагается сырье предварительно разбавлять кетон-ароматическим растворителем или смесью кетон-ароматического растворителя с N-МП или ДМСО. Экстракцию проводят при 25–55°C кетон-ароматическим растворителем или смесью полярных растворителей: ацетоном, содержащим 5–30% N-МП или ДМСО при соотношении экстракт : смесь полярных растворителей 1 : 3.5–4.0 (по массе) в присутствии антирастворителя, снижающего растворяющую способность и повышающего избирательность растворителя, в качестве которого используют водный раствор 10–25%-ной концентрации гидроксида натрия или сернокислого железа в количестве 10–50% к сырью. По данному способу получают рафинат (который может быть использован как пластификатор) с анилиновой точкой 38–70°C, содержащий 1.2–2.9 мас. % ПАУ (по IP 346).

Для получения экологически чистых масел кроме селективных растворителей предпринимаются попытки использовать в качестве экстрагента сжиженный пропан. По способу, описанному в [59], в лабораторных условиях смесь дистиллятного и остаточного экстрактов селективной очистки подвергают экстракции сжиженным пропаном (схема 3) при кратности растворителя к сырью 3 : 1 (по массе) при температуре верха деасфальтизационной колонны 55°C, и низа колонны 35–40°C. Полученный раствор деасфальтизата с верха колонны после нагрева в нагревателе 2 поступает в емкость-отстойник 3, в которой поддерживаются следующие условия: температура – 85°C, давление – 4.0–4.5 МПа. Выдержанный при этих условиях раствор деасфальтизата расслаивается на две фазы, которые отбираются отдельно и после отгонки растворителя служат в качестве целевых продуктов. Нижний продукт служит в качестве пластификатора, верхний продукт как компонент сырья для получения смазочных масел.

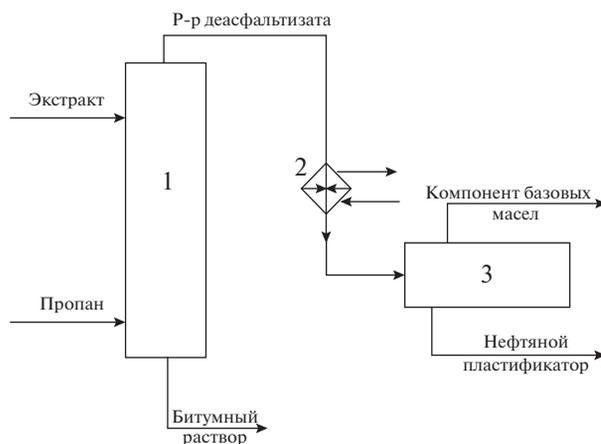


Схема 3. Схема получения пластификатора: 1 – экстракционная колонна, 2 – теплообменник, 3 – емкость-отстойник.

С низа колонны 1 выводится битумный раствор – смесь асфальтенов, смол и часть тяжелых ПАУ и после регенерации растворителя используется как компонент котельного топлива. Недостаток способа – взрывоопасность и большое содержание в готовом пластификаторе ПАУ, которое технологически и аналитически не контролируется.

В работе [60] предложена схема 4 производства масел-пластификаторов типа TRAE с использованием второй ступени установок двухступенчатой деасфальтизации гудрона.



Схема 4. Схема производства масла-пластификатора типа TRAE.

Гудрон поступает на первую ступень установки двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном 36/1. В результате на первой ступени получают деасфальтизат первой ступени и асфальтит первой ступени. Асфальтит первой ступени далее используется в качестве компонента сырья для приготовления битумов и котельного топлива. Остаточный экстракт первой ступени с установки деасфальтизации поступает на селективную очистку масел избирательными растворителями, такими как фенол, фурфурол и N-МП. На установке селективной очистки в качестве целевого продукта получают рафинат остаточный первой ступени и остаточный экстракт первой ступени. Рафинат остаточный первой ступени служит сырьем установки депарафинизации масел, а остаточный экстракт поступает на вторую ступень установки деасфальтизации пропаном. Вторая ступень деасфальтизации работает периодически для производства деасфальтизата второй ступени и масла-пластификатора. С верха колонны деасфальтизации выходит раствор целевого продукта в пропане. С низа колонны деасфальтизации выходит раствор концентрата ПАУ в пропане. После отгона пропана из целевого продукта и концентрата, целевой продукт используется в качестве масла-пластификатора типа TRAE, а концентрат ПАУ используется в качестве компонента котельного топлива и битумов. Использование пропана ограничивается его взрывоопасностью и в случае эксплуатации действующих двухступенчатых установок деасфальтизации возможно возникновение трудностей с очередностью операций получения деасфальтизата второй ступени и масла типа TRAE из-за периодической работы второй ступени. Рекомендуемые параметры процесса: температура верха колонны деасфальтизации – 80°C, кратность пропана к сырью – 8 : 1 (по объему), градиент температур по высоте колонны деасфальтизации – 20°C.

По данной технологии в ходе опытно-промышленного пробегла получена партия масла-пластификатора типа TRAE, характеризующегося следующими показателями: плотность – 973 кг/м³, вязкость кинематическая при 100°C, 19.30 мм²/с, показатель преломления при 20°C – 1.5170, анилиновая точка – 84°C, температура вспышки в открытом тигле – 231°C, содержание экстракта ПАУ (по IP 346) – 2.7 мас. %. Недостатки данной технологии – низкий выход масла-пластификатора типа TRAE – 30% и возникновение сложностей с очередностью операций получения деасфальтизата второй ступени и масла типа TRAE из-за периодической работы второй ступени.

ВЫВОДЫ

Таким образом, производство наиболее подходящих для шинной и нефтехимической промышленности масел-пластификаторов типа TDAE/TRAE основано на использовании традиционного для производства масел процесса селективной очистки.

Для производства экологически чистых масел-пластификаторов наиболее распространенными селективными растворителями являются ДМСО, фенол, фурфурол, N-МП, кетон-ароматические растворители, сжиженный пропан.

Селективный растворитель должен иметь высокую растворяющую способность и селективность, низкую температуру плавления, термическую и гидролитическую стабильность, легко и полностью регенерироваться, иметь значительную разность температур кипения сырья и растворителя, быть не коррозионным и недефицитным, иметь низкую токсичность.

В РФ в качестве селективного растворителя наиболее широкое распространение получил фе-

нол, благодаря своей доступности, высокой растворяющей способности и избирательности по отношению к ПАУ. Рентабельность получения масел с использованием процесса селективной очистки фенолом достаточно высока. Однако фенол имеет существенные недостатки: интенсивно образует эмульсию масло-фенол, характеризуется высокой токсичностью и способностью образовывать азеотропную смесь с водой, что создает дополнительные трудности при его регенерации из рафинатного и экстрактного растворов. В связи с этим установки фенольной очистки рекомендовано реконструировать с переводом на другие селективные растворители, например N-МП.

Фурфурол получил более широкое распространение за рубежом в качестве селективного растворителя, что, видимо, связано с наличием значительных ресурсов. Фурфурол менее токсичен, обладает хорошей селективностью и растворяющей способностью. К числу существенных недостатков фурфуrolа следует отнести его склонность к окислению в процессе эксплуатации с образованием коксово-смолистых отложений, которые забивают трубы печей и теплообменников. Кроме того, фурфурол образует азеотропную смесь, что затрудняет его регенерацию.

ДМСО характеризуется хорошей избирательностью по отношению к ПАУ и, как следствие, пониженной растворяющей способностью, что требует при его применении повышенной кратности к сырью. ДМСО малотоксичен, но характеризуется низкой термической стабильностью (температура начала разложения 140°C), что накладывает ограничения на условия его регенерации.

N-МП обладает хорошей растворяющей способностью и высокой избирательностью, малой токсичностью, не образует азеотропную смесь с водой и характеризуется удовлетворительной термической стабильностью. Недостатками N-МП является его склонность к осмолению в присутствии воздуха и коррозионная агрессивность по отношению к углеродистым сталям. Благодаря тому, что N-МП сочетает в себе достоинства вышеупомянутых растворителей, он находит все большее распространение в качестве селективного растворителя в России и за рубежом.

Тем не менее, сохраняется актуальность проведения работ по поиску и исследованию новых более эффективных, универсальных и экологически безопасных растворителей, а также оптимизации технологических схем масляных производств с целью получения экологически чистых масел-пластификаторов для нужд нефтехимической промышленности и производства шин и РТИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лыкин А.С.* // Вопросы практической технологии изготовления шин. 2010. № 1. С. 7.
2. *Гусев А.В., Рачинский А.В., Ситникова В.В., Ефремов А.А., Ткачев А.В., Бочаров В.Д., Киреев В.В., Глуховский В.С.* // Каучук и резина. 2010. № 1. С. 14.
3. ASTM D 2226 Classification for Various Types of Petroleum Oils for Rubber Compounding Use.
4. *Мехди Фатхи-Наджафи.* Nynas. Мировой рынок нефтяной продукции, 2011. С. 1.
5. *Null V.* // KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe. 1999. V. 52. № 12. P. 799.
6. *Зиганшина Э.Ф.* Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2011. 26 с.
7. *Фроликова В.Г., Донская М.М., Яловая Л.И., Пичугин А.М., Вишняков И.И.* // Мир шин. 2008. № 9. С. 40.
8. *Охотина Н.А., Шарипов Э.Н., Ильязов М.Ф., Ефимов М.В.* // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 3. С. 129.
9. *Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Минигалиев Т.Б.* // Каучук и резина. 2006. № 3. С. 27.
10. *Knafla A., Phillipps K.A., Brecher R.W., Petrovic S., Richardson M.* // Regulatory Toxicology and Pharmacology. 2006. V. 45. № 2. P. 159.
11. U.S. EPA. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/630/P-03/001F, 2005.
12. *Иванов К.С., Сурикова Т.Б.* // Международ. науч.-тех. конф. "Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров. – МГТУ "МАМИ". М., 2009. С. 63.
13. *Вишняков И.И.* Экологические проблемы резиновой промышленности. Производство и использование эластомеров. М.: ЦНИИТЭ нефтехим. 1995. С. 17.
14. *Азаров В.К.* Дис. ... канд. технич. наук. М.: ГНЦ РФ ФГУП. 2014, 137 с.
15. ФБУЗ "Федеральный центр гигиены и эпидемиологии". <http://fcgie.ru>.
16. *Хесин А.И., Скудатын М.Е., Ушмодин В.Н.* // Национальная безопасность и геополитика России. 2003. № 10–11. С. 51.
17. *Duus U., Ahlbom J., Anderson I.* // Toxic Oil Inrubber Tires. KEMI National Chemicals Inspectorate, 1994. С. 6.
18. *Schneider K., Roller M., Kalberlah F., Schuhmacher-Wolz U.* // J. Appl. Toxicol. 2002. № 1. С. 73.
19. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005.
20. *Цаплина М.Е., Филиппов А.В.* // Мир нефтепродуктов. 2013. № 1. С. 14.
21. Commission Regulation (EU) 2015/326 of 2 March 2015 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as Regards Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalates.

22. Радбиль А.Б., Шепалов А.А., Долинский Т.И., Куимов А.Ф., Ходов Н.В. // Каучук и резина. 2013. № 2. С. 42.
23. Радбиль А.Б., Шепалов А.А., Мохнаткина Е.Г., Мингазова Д.Г., Мифтахова З.А., Ходов Н.В. // Каучук и резина. 2014. № 3. С. 24.
24. Осинцев А.А., Зиганишин Г.К., Зиганишин К.Г., Теплов В.М., Мыльцын А.В., Янбаев С.П., Круглов Э.А. // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 10. С. 11.
25. Плеханова И.С., Борисенко В.Н., Ахметов И.Г. // Материалы IX Международ. науч.-практич. конф. "Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии". Нижнекамск, 2016. С. 83.
26. Биалал Б., Гайле А.А., Кузичкин Н.В. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2015. № 30. С. 42.
27. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 505 с.
28. Кожевников Д.А. // Дис. ... канд. тех. наук. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2014. 119 с.
29. Татур И.Р., Бергельсон М.Б., Спиркин В.Г., Леонтьев А.В. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. № 1. С. 10.
30. Тыщенко В.А., Агафонов И.А., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Антонов С.А., Жилкина Е.О. Технология производства смазочных масел и спецпродуктов. М.: Ленанд, 2014. 240 с.
31. Фукс И.Г., Тыщенко В.А., Рудяк К.Б., Фомин В.Н. Технологические пути обеспечения качества смазочных материалов. Самара: Офорт, 2010. 82 с.
32. Бергельсон М.Б., Татур И.Р., Тонконогов Б.П. // Химия и технол. топлив и масел. 2010. № 1. С. 16.
33. Насыров И.Ш., Капанова Р.А., Фаизова В.Ю., Шелудченко В.А., Радбиль А.Б., Маслов А.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С., Шалашова А.А., Шепалов А.А. // Каучук и резина. 2016. № 2. С. 18.
34. Шалашова А.А., Семеньчева Л.Л., Радбиль А.Б., Шепалов А.А., Лазарев М.А. // Материалы 7-й Всерос. науч.-практич. конф. "Экологические проблемы промышленных городов" М., 2015. С. 308.
35. Бергельсон М.Б., Татур И.Р., Миннебаева Э.Р., Спиркин В.Г. // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2014. № 4 (277). С. 88.
36. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. СПб.: Химиздат, 2000. 544 с.
37. Дорожжкин В.П., Минигалиев Т.Б., Ильясов Р.С. // Каучук и резина. 2004. № 2. С. 36.
38. Панкратов В.А., Прокофьева Л.В., Волков М.Н., Янсон Е.Ф. // Каучук и резина. 2002. № 6. С. 20.
39. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с.
40. Школьников В.М., Колесник И.О. Совершенствование процессов селективной очистки и деасфальтизации масляного сырья на основе применения новых растворителей. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1986. 47 с.
41. Яушев Р.Г., Усманов Р.М. Интенсификация процесса селективной очистки масел фенолом. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. 75 с.
42. Фахрутдинов Р.З. Очистка масляных фракций селективными растворителями. Казань: КГТУ, 1983. 24 с.
43. Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей. Л.: Химия, 1987. 192 с.
44. Ходов Н.В., Куимов А.Ф., Долинский Т.И. // Пат. РФ 2279466. Оpubл. 10.07.2006. Бюл. № 19.
45. Ходов Н.В., Куимов А.Ф., Долинский Т.И. // Пат. РФ 2313562. Оpubл. 27.12.2007. Бюл. № 36.
46. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. С.-Пб.: Гос. технол. инст., 2012. 396 с.
47. Ренон Г., Рембо С., Жанжан П. // Экстракция ароматических углеводородов диметилсульфоксидом. Разделение углеводородов, включая проектно-конструкторские разработки. М.: Внешторгиздат, 1971. С. 42.
48. Биалал Б., Гайле А.А., Кузичкин Н.В., Спецов Е.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 11. С. 37.
49. Wolf X., H. Joachim, M. Horst, W. Reinhard // Pat. EP 0417980. Publ. 20.03.1991. Bul. C10G21/00.
50. Takashi K., Kazumitsu F., Yoshiyuki M. // Pat. US 6248929. Publ. 19.06.2001. Bul. C07C1/00.
51. Masami T., Meishi T. Pat. EP 0950703. (Publ. 20.10.1999. Bul. C10G53/06).
52. Masami T., Meishi T. Pat. US 6410816. (Publ. 05.07.2001. Bul. C07C7/10).
53. Семенов М.Б., Калугин А.С., Штейнбрехер А.Г., Зиганишин К.Г., Осинцев А.А., Теплов В.М., Смолин Ю.Б., Борейша Т.Ю., Зиганишин Г.К. // Пат. РФ 2382812. 27.02.2010. Бюл. № 6.
54. Philip D.J., Peta G.K. // Pat. EP 1165724. Publ. 20.01.2002. Bul. C10G2400/10.
55. Осинцев А.А., Зиганишин К.Г., Зиганишин Г.К., Мыльцын А.В. // Пат. РФ 2388793. Оpubл. 10.05.2010. Бюл. № 13.
56. Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Хафизова А.Г., Насыров И.Ш. // Пат. РФ 2450045. Оpubл. 10.05.2012. Бюл. № 13.
57. Теляшев Р.Г., Обрывалина А.Н., Енгулатова В.П., Накипова И.Г. // Пат. РФ 2513099. Оpubл. 20.04.2014. Бюл. № 11.
58. Нигматуллин И.Р., Нигматуллин В.Р., Константинова С.А., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин И.З., Хафизова А.Г., Костенков Д.М. // Пат. РФ 2531271. Оpubл. 20.10.2014. Бюл. № 29.
59. Назаретова А.А., Серейко С.Ф. // Пат. РФ 2156276. Оpubл. 20.09.2000. Бюл. № 26.
60. Тонконогов Б.П., Багдасаров Л.Н., Кожевников Д.А., Каримова А.Ф. // Химия и технол. топлив и масел. 2013. № 5. С. 3.