Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 7 УДК 66.061

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА АРОМАТИЧЕСКИХ МАСЕЛ-МЯГЧИТЕЛЕЙ ОТ КАНЦЕРОГЕННЫХ ПОЛИЦИКЛОАРЕНОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И СМЕШАННЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

© А. А. Гайле[1], В. Н. Клементьев[1], А. А. Щепалов[2], А. Р. Воробьёва[1]

[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
[2] АО «Управляющая компания «Оргхим»,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Белинского, д. 55а
E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2019 г.
После доработки 13 марта 2020 г.
Принята к публикации 15 апреля 2020 г.

Приведены сравнительные экспериментальные данные четырехступенчатой противоточной экстракционной очистки смеси нафтенового вакуумного газойля и остаточного экстракта диметилсульфоксидом и смесью N-метилпирролидона с этиленгликолем состава 90:10 мас%. Смешанный экстрагент на основе N-метилпирролидона обеспечивает более глубокую очистку ароматического масла-мягчителя от восьми канцерогенных полициклоаренов, в том числе от бензо(а)пирена, при меньшем отношении к сырью по сравнению с диметилсульфоксидом.

Ключевые слова: *ароматическое масло-мягчитель; экстракция; канцерогенные полициклоарены; диметилсульфоксид; смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем*
DOI: 10.31857/S0044461820070129

По результатам исследований, проведенных в Москве, до 60% загрязняющих и опасных для здоровья веществ выбрасывается в воздух с истертой в мелкую пыль резиной автопокрышек [1]. В соответствии с экологическими требованиями Евросоюза, вступившими в силу 1 января 2010 г., все шины должны производиться с использованием нефтяных масел-мягчителей, содержащих не более 3 мас% экстракта полиароматических углеводородов (ПАУ), не более 10 мг·кг$^{-1}$ суммы восьми канцерогенных ПАУ, в том числе не более 1 мг·кг$^{-1}$ наиболее канцерогенного бензо(а)пирена.* Из-за износа протектора шин каждый автомобиль вносит в окружающую среду около 200 г/год нефтепродуктов, в основном полиароматических углеводородов [2, 3].

Ассоциация Европейской резиновой промышленности (BLIC) и Европейская секция Международного института синтетической резиновой продукции (IISPR) в результате выполнения программы по замене DAE (дистиллятный ароматический экстракт) и RAE (остаточный ароматический экстракт) пришли к заключению, что только масла MES (умеренно очищенный экстракт), NAP (нафтеновое масло), а также TDAE (очищенный дистиллятный ароматический экстракт) и TRAE (очищенный остаточный ароматический экстракт) удовлетворяют требованиям по безопасности окружающей среды [4]. Однако масла MES и NAP характеризуются недостаточной совместимостью с резиновыми смесями ввиду низкого содержания аренов и негативно влияют на прочностные свойства резин. Масла-мягчители TDAE и TRAE получают вторичной обработкой ароматических экстрактов экстрагентами, селективно растворяющими полициклоарены (ПЦА).

Получение экологически безопасных масел-мягчителей каучука и резины, применяемые и предложенные для их экстракционной очистки от канце-

* Directive 2005/69/EC of the European Parlament and of the Council of 16 November 2005.

рогенных соединений селективные растворители рассмотрены в обзорах [5, 6]. Биохимический холдинг «Оргхим» производит ароматические масла-мягчители марки NORMAN экстракционной очисткой смеси дистиллятных и остаточных экстрактов диметилсульфоксидом (ДМСО) [7, 8].

В качестве селективного растворителя для производства неканцерогенных пластификаторов запатентован также пропиленкарбонат [9, 10]. При сравнительном исследовании эффективности диметилсульфоксида и пропиленкарбоната установлено, что диметилсульфоксид обеспечивает более глубокую очистку остаточного экстракта от канцерогенных углеводородов [11]. При этом допустимое содержание воды в диметилсульфоксиде не должно превышать 2 мас%, а в пропиленкарбонате — 5 мас%: при большем содержании воды трудно добиться выполнения экологических требований к маслам-мягчителям [12].

Недостаток как диметилсульфоксида, так и пропиленкарбоната — сравнительно невысокая растворяющая способность по отношению к полициклоаренам, вследствие чего процесс экстракции приходится проводить при повышенных массовых соотношениях растворитель:сырье [(2–4):1 для диметилсульфоксида] и температуре до 120°C [8]. Другой недостаток этих растворителей — невысокая термическая стабильность: температура начала разложения диметилсульфоксида 140°C, что осложняет его регенерацию ректификацией. Так, в процессе, разработанном во французском институте нефти (Institut Français du Pétrole) [13] с применением диметилсульфоксида для выделения экстракцией бензола и его гомологов из катализата риформинга, регенерация экстрагента проводится не ректификацией, а более сложным способом реэкстракции аренов из экстрактной фазы бутан-пентановой фракцией. Еще менее термически стабилен пропиленкарбонат, что в сочетании с его повышенной температурой кипения (241.7°C при 760 мм рт. ст.) приведет к еще большим проблемам при регенерации ректификацией [11].

В качестве экстрагента при получении пластификаторов предложено также использовать раствор ацетанилида в диметилформамиде или диметилсульфоксиде при концентрации ацетанилида 40–50 мас% [14]. Однако недостатки ацетанилида — очень высокие температуры плавления и кипения — соответственно 114.3 и 304°C, что осложняет его применение и регенерацию.

Еще один способ получения пластификаторов основан на использовании в качестве экстрагента канцерогенных аренов N-метилпирролидона с 2 мас% воды при массовом отношении к сырью (0.8–1.2):1 и температуре 35–50°C [15]. Однако в описании этого изобретения не указан выход рафинатов, который при содержании воды 2 мас% и использовании ароматического сырья может быть низким. Повышение содержания воды в N-метилпирролидоне может привести к гидролизу продукта окисления — N-метилсукцинимида с образованием янтарной кислоты, вызывающей сильную коррозию оборудования. С этой проблемой столкнулись на российских нефтеперерабатывающих заводах на установках селективной очистки масел при замене фенола и фурфурола на N-метилпирролидон с 1–2 мас% воды.

Цель работы — сравнение эффективности применяемого в промышленности для производства экологически чистых масел-мягчителей экстрагента — диметилсульфоксида и предлагаемой смеси N-метилпирролидона с этиленгликолем, добавление которого для образования гетерогенной системы с ароматическим сырьем вместо добавления воды не должно сопровождаться коррозией оборудования.

Экспериментальная часть

В данной работе вместо обводненного N-метилпирролидона использована смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем, добавление которого приводит к образованию гетерогенной системы с ароматическим сырьем и к увеличению выхода рафината — очищенного от канцерогенов масла-мягчителя.

Для снижения вязкости системы и повышения выхода рафината по отношению к сырью добавляли прямогонную бензиновую фракцию, фракционный состав которой представлен в табл. 1.

Физико-химические свойства смеси нафтенового вакуумного газойля и остаточного экстракта, используемой в качестве сырья для получения ароматического масла-мягчителя на заводе Биохимического холдинга «Оргхим», приведены в табл. 2, содержание канцерогенных полициклоаренов — в табл. 3.

Определение свойств и состава сырья и полученных в результате экстракционной очистки рафинатов проводили по стандартным методикам:

— кинематическая вязкость — ГОСТ 33–2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости»;

— плотность — ГОСТ 3900–85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности»;

— показатель преломления — ГОСТ 18992.2–73 «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления»;

Таблица 1

Фракционный состав прямогонной бензиновой фракции

% отгона	Температура, °C
н.к.	64
10	75
20	81
30	86
40	90
50	94
60	100
70	106
80	115
90	128
к.к. (96)	150

— содержание экстракта полициклоаренов — IP 346/92 «Determination of PAC in lubrificants»;

— содержание серы — ASTM D 4294 «Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry»;

— анилиновая точка — ASTM D 6114 «Standard Specification for Asphalt-Rubber Binder»;

— содержание ароматических колец, нафтеновых и парафиновых цепей — ASTM D2140-08(2017) «Standard Practice for Calculating Carbon-Type Composition of Insulating Oils of Petroleum Origin»;

— вязкостно-весовая константа — ASTM D2140-08(2017) «Standard Practice for Calculating Carbon-Type Composition of Insulating Oils of Petroleum Origin»;

— содержание канцерогенных полиароматических углеводородов — EN 16143/2013 «Нефтепродукты. Определение содержания бензо(а)пирена и некоторых полициклических ароматических углеводородов в маслах-наполнителях — Метод с применением двойной очистки методом жидкостной хроматографии и последующего анализа с применением хромато-масс-спектрометрии – ГХ/МС».

Экстракционную очистку сырья проводили в системе четырех термостатированных делительных воронок по классической схеме, моделирующей процесс четырехступенчатой противоточной экстракции [16]. Температура процесса экстракции во всех опытах 45°C, массовое соотношение бензиновой фракции и сырья 0.4:1.

Таблица 2

Физико-химические показатели сырья и рафинатов, полученных при четырехступенчатой противоточной экстракции диметилсульфоксидом (ДМСО) и смешанным экстрагентом N-метилпирролидон–этиленгликоль (N-МП–ЭГ) состава 90:10 мас%

Показатель	Сырье	Рафинат при массовом соотношении		
		ДМСО:сырье = 1:1	N-МП–ЭГ:сырье	
			0.97:1	0.68:1
Выход рафината, мас%	100	92.0 ± 0.1	84.0 ± 0.1	86.9 ± 0.1
Плотность при 20°C, кг·м$^{-3}$	964.0	961.2	951.6	953.6
Кинематическая вязкость, мм^2·с$^{-1}$:	618.7	513.9	209.7	334.4
40°C	24.1	22.7	14.7	18.3
100°C				
Показатель преломления n_D^{20}	1.5400	1.5395	1.5250	1.5311
n_D^{50}	1.5280	1.5275	1.5130	1.5191
Содержание серы, мас%	—	3.80 ± 0.01	3.20 ± 0.01	3.61 ± 0.01
Содержание экстракта ПЦА, мас%	7.5 ± 0.4	5.5 ± 0.4	2.7 ± 0.4	4.1 ± 0.4
Анилиновая точка, °C	—	62.8	74.7	68.0
Вязкостно-весовая константа	0.912	0.909	0.904	0.902
Содержание атомов углерода, %:	31.0	31.4	23.4	27.1
ароматических колец CA	31.7	29.7	43.5	34.8
нафтеновых колец CN	37.3	38.9	33.3	38.1
парафиновых цепей CP				

Таблица 3

Содержание канцерогенных полиароматических углеводородов в сырье и рафинатах четырехступенчатой противоточной экстракции диметилсульфоксидом и смешанным экстрагентом N-метилпирролидон–этиленгликоль состава 90:10 мас%

Показатель	Содержание, мг·кг$^{-1}$			
	сырье	рафинат при массовом соотношении		
		ДМСО: сырье = 1:1	N-МП–ЭГ:сырье	
			0.97:1	0.68:1
Бензо(a)пирен	2.9 ± 0.2	0.26 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.15 ± 0.02
Бензо(a)антрацен	1.0 ± 0.1	0.54 ± 0.02	0.17 ± 0.02	0.29 ± 0.02
Хризен	12.0 ± 0.5	0.51 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.55 ± 0.02
Бензо(b)флуорантен	4.4 ± 0.2	0.46 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.36 ± 0.02
Бензо(j) флуорантен	1.6 ± 0.1	<0.1 ± 0.02	<0.1 ± 0.02	0.10 ± 0.02
Бензо(k) флуорантен	1.2 ± 0.1	0.19 ± 0.02	<0.1 ± 0.02	0.06 ± 0.02
Бензо(e)пирен	9.5 ± 0.2	0.79 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.56 ± 0.02
Дибензо(a,h)антрацен	1.5 ± 0.1	0.14 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.07 ± 0.02
Сумма	34.1	2.90	0.74	2.14

В качестве полярного селективного растворителя использовали диметилсульфоксид, а также смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем состава 90:10 мас%. В качестве примера в табл. 4 приведен материальный баланс экстракции с использованием смеси N-метилпирролидон–этиленгликоль при массовом отношении к сырью 0.97:1.

Из равновесных рафинатной и экстрактной фаз в колбе с дефлегматором отгоняли при атмосферном давлении бензиновую фракцию, концентрирующуюся в основном в рафинатной фазе, затем в вакууме отгоняли смесь полярных растворителей, получая в кубовом остатке рафинат и экстракт.

Обсуждение результатов

При близких значениях отношений диметилсульфоксида и смеси N-МП–ЭГ к сырью (1:1 и 0.97:1 по массе соответственно) характеристики рафината, полученного с использованием экстрагента на основе N-метилпирролидона, по всем показателям существенно различаются: ниже значения плотности, вязкости, показателя преломления, содержание серы и экстракта полициклоаренов, выше анилиновая точка. Это свидетельствует о более высокой растворяющей способности предложенного смешанного экстрагента по сравнению с ДМСО и о более глубокой очистке сырья от полициклоаренов.

При похожих условиях экстракции достигается выполнение экологических требований по содержанию суммы 8 канцерогенных аренов при использовании обоих экстрагентов, однако с ДМСО оно снижается в 11.8 раза, а со смесью N-МП–ЭГ — в 46.1 раза, т. е. снижение в 4 раза больше, чем при применении ДМСО (табл. 4). В то же время выход экстракта с предложенным экстрагентом выше, чем

Таблица 4

Материальный баланс четырехступенчатой противоточной экстракции при 45°C с использованием экстракционной системы N-метилпирролидон–этиленгликоль–бензиновая фракция

Компонент системы	Исходная система		Рафинатная фаза		Экстрактная фаза	
	г	мас%	г	мас%	г	мас%
Сырье	48.9	42.1	41.1	66.6	7.8	14.4
N-МП–ЭГ	47.4	40.8	8.0	13.0	39.4	72.4
Бензиновая фракция	19.8	17.1	12.6	20.4	7.2	13.2
Всего	116.1	100	61.7	100	54.4	100

при использовании ДМСО, лишь в 2 раза, что свидетельствует о высокой селективности экстрагента на основе N-метилпирролидона по отношению к канцерогенным полициклоаренам.

Аналогичное различие проявляется и по отношению к степени извлечения наиболее токсичного бензо(а)пирена: его содержание в рафинате с использованием ДМСО снижается в 11.2 раза, а с предложенным экстрагентом — в 48.3 раза.

Как следует из данных табл. 2, 3, при уменьшении отношения смеси N-МП–ЭГ к сырью до 0.68:1 по массе увеличивается выход рафината, а его качество остается выше, чем при отношении ДМСО к сырью 1:1 по массе. Уменьшение отношения экстрагента к сырью позволит снизить энергозатраты при экстракционной очистке масел-мягчителей, а более высокая термическая стабильность компонентов смешанного экстрагента — снизить потери растворителей и упростить процесс их регенерации ректификацией. Температура начала термического разложения основного компонента предложенного экстрагента —N-метилпирролидона составляет 320°C [17].

К преимуществам применения смешанного экстрагента можно отнести также возможность достижения оптимальных выхода и качества полученного масла-мягчителя путем регулирования содержания этиленгликоля в смеси с N-метилпирролидоном.

Выводы

Использование смеси N-метилпирролидона с этиленгликолем вместо применяемого в промышленности диметилсульфоксида позволяет проводить более глубокую экстракционную очистку ароматических масел-мягчителей от канцерогенных полициклоаренов при меньшем массовом отношении экстрагента к сырью. Компоненты смешанного экстрагента имеют более высокую термическую стабильность, что способствует упрощению их регенерации ректификационным методом.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Гайле Александр Александрович, д.х.н., проф., проф. кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1897-8053

Клементьев Василий Николаевич, к.х.н., ст. преп. кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9246-298X

Щепалов Александр Александрович, к.х.н., доцент, нач. отдела развития нефтехимии АО «Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим»,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1577-7774

Воробьёва Анастасия Романовна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1997-4089

Список литературы

[1] *Тонконогов Б. П., Багдасаров Л. Н., Кожевников Д. А., Каримова А. Ф.* Исследование процесса разделения экстрактов селективной очистки жидким пропаном с целью получения нефтяных пластификаторов // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 5. С. 3–6 [*Tonkonogov B. P., Bagdasarov L. N. , Kozhevnikov D. A., Karimova A. F.* Separation of solvent extracts using liquid propane to obtain petroleum plasticizers // Chem. Technol. Fuels Oils. 2013. V. 49. N 5. P. 369–374. https://doi.org/10.1007/s10553-013-0456-2].

[2] *Knafla A., Phillips K. A., Brecher R. W., Petrovic S., Richardson M.* Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2006. V. 45. N 2. P. 159–168. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2006.02.008

[3] *Schneider K., Roller M., Kalberlah F., Schuhmacher-Wolz U.* Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixtures // J. Appl. Toxicol. 2002. V. 22. N 1. P. 73–83.

[4] *Null V.* State processes oils for tiers with low environmental impact // Kautsch. Gummi. Kunstst. 1999. V. 52. N 12. P. 799–805.

[5] *Бенабиди Б., Гайле А. А., Кузичкин Н. В.* Получение экологически безопасных ароматических масел-мягчителей каучука и резины // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2015. № 30 (56). С. 42–48.

[6] *Заглядова С. В., Антонов С. А., Маслов И. А., Китова М. В., Рудяк К. Б., Лейметер Т. Д.* Технологии производства экологически безопасных масел-пластификаторов // Нефтехимия. 2017. № 6. С. 726–736 [*Zaglyadova S. V., Antonov S. A., Maslov I. A., Kitova M. V., Rudyak K. B., Leimeter T. D.* Technologies for producing of environmentally safe process oils // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 1105–1114. https://doi.org/10.1134/S0965544117120167].

[7] Пат. РФ 2279466 (опубл. 2006). Способ селективной очистки масляных фракций нефти от полициклических ароматических соединений.
[8] Пат. РФ 2313562 (опубл. 2007). Способ получения пластификатора и пластификатор.
[9] Пат. РФ 2520096 (опубл. 2014). Способ получения неканцерогенного ароматического технологического масла.
[10] Пат. РФ 2550823 (опубл. 2015). Способ получения неканцерогенного ароматического масла.
[11] *Шалашова А. А., Новоселов А. С., Лазарев М. А., Семенычева Л. Л., Щепалов А. А.* Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для селективной очистки нефтяного остаточного экстракта от полициклических ароматических углеводородов // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 1. С. 155–161.
[12] *Шалашова А. А., Новоселов А. С., Лазарев М. А., Семенычева Л. Л., Щепалов А. А.* Влияние воды на селективность и растворяющую способность диметилсульфоксида и пропиленкарбоната при очистке ароматических масел от канцерогенно опасных компонентов // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2016. Т. 6. № 4. С. 80–85.
[13] *Ренон Г., Рембо С., Жанжан П.* Экстракция ароматических углеводородов диметилсульфоксидом // Разделение углеводородов, включая проектно-конструкторские разработки. М.: Внешторгиздат, 1971. С. 42–55.
[14] Пат. РФ 2513099 (опубл. 2014). Способ получения нефтяного пластификатора.
[15] Пат. РФ 2669936 (опубл. 2018). Способ получения пластификатора.
[16] *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 408.
[17] Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Г.-Й. Биттрих, А. А. Гайле, Д. Лемпе, В. А. Проскуряков, Л. В. Семенов. Л.: Химия, 1987. С. 135.