

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24166

(13) С1

(46) 2024.02.28

(51) МПК

С 10G 21/16 (2006.01)

С 10G 27/12 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО МАСЛА-МЯГЧИТЕЛЯ

(21) Номер заявки: а 20210362

(22) 2021.12.24

(43) 2023.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Грушова Евгения Иванов-
на; Жолнеркевич Вероника Игорев-
на; Книга Дарья Юрьевна;
Важинский Никита Юрьевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) БЕНОБИДИ Б. и др. Экстракционная
очистка масла-мягчителя ПН-6ш от
канцерогенных полициклоаренов сме-
сями N-метилпирролидона с эти-
ленгликолем. Нефтепереработка и
нефтехимия, 2015, № 11, с. 37-39.

RU 2581649 C2, 2016.

SU 1018959 A, 1983.

SU 342890, 1972.

ГАЙЛЕ А.А. и др. Экстракционная
очистка ароматических масел-мягчи-
телей от канцерогенных полицикло-
аренов диметилсульфоксидом и
смешанным экстрагентом N-метил-
пирролидон-этиленгликоль. Журнал
прикладной химии, 2020, т. 93, вып. 7,
с. 1012-1017.

(57)

Способ получения ароматического масла-мягчителя, при котором экстракт селектив-
ной очистки масляных дистиллятов окисляют гидропероксидом водорода в присутствии
ледяной уксусной кислоты, после чего обрабатывают растворителем, содержащим
90 мас. % N-метилпирролидона и 10 мас. % этиленгликоля, при кратности 1:(1,5-3,0).

Настоящее изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности и мо-
жет быть использовано для снижения содержания в ароматических маслах-мягчителях
канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), особенно
4-6-ядерных ПАУ, чтобы обеспечить получение экологически безопасной синтетической
резиновой продукции.

Известен способ получения ароматического масла-мягчителя для резинотехнических
изделий, состоящий в смешении экстракта селективной очистки масляных фракций с тя-
желым нефтяным остатком в массовом отношении к экстракту (0,05:1):1 [1].

Недостатком известного способа является большое содержание в масле-мягчителе
канцерогенных ПАУ.

Известен способ получения ароматического масла-мягчителя селективной очистки масляного экстракта системой диметилсульфоксид - насыщенный Нефрас С2-80/120 [2].

Недостатком известного способа является невысокая термическая стабильность диметилсульфоксида, что существенно усложняет технологию его регенерации.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по сущности и достигаемому результату является способ получения ароматического масла-мягчителя, состоящий в обработке экстракта селективной очистки масляных дистиллятов, деасфальтизата или их смесей полярным растворителем состава 90 мас. % N-метилпирролидона (N-МП) и 10 мас. % этиленгликоля (ЭГ) [3]. Однако известный способ не обеспечивает высокого выхода и качества ароматического масла-мягчителя.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является повышение эффективности способа получения ароматического масла-мягчителя.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения ароматического масла-мягчителя экстракт селективной очистки масляных дистиллятов окисляют гидропероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты, после чего обрабатывают растворителем, содержащим 90 мас. % N-метилпирролидона и 10 мас. % этиленгликоля, при кратности 1:(1,5-3,0).

Известно, что наибольшую опасность для человека представляют полициклические ароматические углеводороды, содержащие 4-5 ненасыщенных циклических структур в молекуле [4]. С другой стороны, наиболее эффективное воздействие на свойства каучуков, резин оказывают ароматические масла-мягчители, содержащие до трех ароматических колец в молекуле [5]. Поскольку окислению при повышенной температуре легче подвергаются наиболее высокомолекулярные ароматические углеводороды [6], то при окислении экстрактов, выделенных из высоковязких нефтепродуктов, в первую очередь будут разрушаться структуры, содержащие 4 и более конденсированных колец, и будут накапливаться соединения, содержащие карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы [7], что позволяет селективно удалить их из исходного сырья экстракцией полярным растворителем.

Изобретение поясняется примерами.

Пример 1 (прототип).

Исходное сырье - экстракт, полученный при селективной очистке N-метилпирролидоном нефтяного вакуумного дистиллята ВД-3 ($n_D^{50} = 1,5405$) при температуре 50 °С перемешивали в течение 20 мин в термостатированном стеклянном экстракторе с полярным растворителем, состоящим из 90 мас. % N-МП + 10 мас. % ЭГ. Массовое соотношение растворитель:сырье составляло 2:1. Полученную смесь отстаивали 30 мин и далее разделяли экстрактную и рафинатную фазы. Рафинатный раствор промывали водой до показателя преломления промывной воды $n_D^{50} = 1,3333$ и полученный рафинат осушали цеолитом. Экстрактный раствор подвергали вакуумной перегонке и отгоняли растворитель. Полученные рафинат и экстракт анализировали.

Пример 2.

Получение ароматического масла-мягчителя осуществляли согласно примеру 1. Исходный экстракт перед селективной очисткой полярным растворителем состава 90 мас. % N-МП и 10 мас. % ЭГ подвергали окислению по следующей методике: к ароматическому экстракту (сырье) при перемешивании в термостатируемой делительной воронке добавляли 3 мас. % водного раствора пероксида водорода (30%-ного) и 2 мас. % катализатора (ледяная уксусная кислота). Полученную смесь при перемешивании выдерживали 90 мин при температуре 60 °С, затем в течение 30 мин отстаивали и отделяли органический слой от водного. Органический слой промывали водой до показателя преломления воды 1,3333, осушали цеолитом и затем очищали полярным растворителем при кратности растворителя к сырью 2:1.

Пример 3.

Получение ароматического масла-мягчителя осуществляли согласно примеру 2. Экстракцию растворителем состава 90 мас. % N-МП + 10 мас. % ЭГ проводили при кратности растворитель:сырье, равной 1,5: 1.

Пример 4.

Получение ароматического масла-мягчителя осуществляли согласно примеру 2 при кратности полярного растворителя к сырью 3:1.

Результаты очистки ароматического экстракта, полученного при селективной очистке вакуумного дистиллята ВД-3 N-метилпирролидоном, от опасных для человека и окружающей среды ароматических углеводородов приведены в таблице.

Окисление исходного ароматического масляного экстракта до обработки его полярным растворителем позволяет увеличить выход целевого продукта - ароматического масла-мягчителя (рафината) - на 1-5 мас. %. При этом возрастают плотность рафината, его показатель преломления за счет перераспределения ароматических структур между рафинатной и экстрактной фазами при появлении в составе очищаемого нефтепродукта полярных кислородсодержащих соединений. При этом оптимальным соотношением растворителя к сырью является соотношение 2:1. При меньшем расходе полярного растворителя (1,5:1) в масле-мягчителе будет содержаться много ароматических структур ($n_D^{50} = 1,5279$ вместо 1,5205 у прототипа), отвечающих за канцерогенность продукта.

Результаты очистки ароматического масла-мягчителя от опасных соединений окислением и селективной экстракцией

Показатель	Сырье	Без окисления (прототип)	С предокислением, примеры		
			2	3	4
Кратность растворителя к сырью	-	2:1	2:1	1,5:1	3:1
Выход очищенного ароматического масла-мягчителя (рафинат), мас. %	-	58,6	62,5	63,7	59,4
Показатель преломления, n_D^{50}	1,5405	1,5205	1,5252	1,5279	1,5218
Плотность, ρ_4^{20}	0,9915	0,9774	0,9894	-	-
Спектральные коэффициенты:					
$C_1 = D_{1600}/D_{1460}$	6,91	2,00	3,86	-	-
$C_2 = D_{1600}/D_{720}$	1,07	0,96	1,15	-	-

Подтверждает значительный переход ароматических структур в очищенное масло-мягчитель при окислении сырья рост коэффициентов C_1 и C_2 , рассчитанных на основе ИК-спектров нефтепродуктов.

При кратности растворителя к сырью более 3:1 выход и показатель преломления целевого продукта, полученного из окисленного сырья, изменяются незначительно.

Данное изобретение может быть реализовано на ОАО "Нафтан".

Источники информации:

1. RU 2133260, 1999.
2. RU 2313562, 2007.
3. БЕНОБИДИ Б. и др. Экстракционная очистка масел-мягчителя ПН-6ш от канцерогенных полициклоаренов смесями N-метилпирролидона и этиленгликоля. Нефтепереработка и нефтехимия, 2015, № 11, с. 37-39.

4. Рекомендации по применению Регламента ЕС № 1907/2006 для предприятий, поставляющих продукцию на рынок ЕС. Научно-производственное республиканское унитарное предприятие "Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации". Минск, 2020.

5. КАРМИН Б.К. и др. Влияние природы и строения углеводородных фракций нефтяных пластификаторов на свойства маслonaполненных каучуков и резин на их основе / Тр. МИНХ и ГП им. М.И.Губкина. 1970, в. 85, с. 35-45.

6. ЧАН, Нят Тан. Регулирование термоокислительной стабильности дорожных битумов и битумных материалов: автореф. дис.... к. т. н.: 05.17.07 / ЧАН, Нят Тан; РТУ нефти и газа им. И.М.Губкина. Москва, 2010, 121 с.

7. МУХАМЕТОВА Р.Р. и др. Влияние окисления масляных дистиллятов на качество рафинатов селективной очистки N-метилпирролидоном. Нефтегазовое дело [электронный ресурс]. Найдено на: [<http://www.ogbus.ru>] [найденo 2021.12.13].