



Всегда в движении!

Регулирование нефтяных дисперсных систем при производстве масел-пластификаторов

Россия, г.Москва
16 декабря 2011г.

Цаплина М.Е.
ООО «ЛЛК-Интернешнл»



О пластификаторах

Пластификация – процесс, при котором в высокомолекулярное вещество вводят особый класс вспомогательных веществ- пластификаторов.

Пластификаторы – низкомолекулярные органические соединения, применяемые для повышения пластичности и расширения интервала высокоэластического состояния полимерных материалов.

Действие пластификатора – снижение вязкости резиновой смеси, снижение температуры смешения, уменьшение преждевременной вулканизации.

Возможные свойства – морозостойкость, сопротивление старению, выносливость, понижение газопроницаемости, улучшение водостойкости.



Классификация пластификаторов

- **Продукты нефтяного происхождения**
- **Продукты, выделяемые при переработке каменного угля**
- **Продукты растительного и животного происхождения**
- **Синтетические продукты**





Классификация нефтяных масел - пластификаторов (ASTM)

В соответствии с ASTM D2226 нефтяные масла для резиновой промышленности делятся на 4 типа в зависимости от состава.

Тип		Содержание асфальтенов, макс, %	Содержание полярных компонентов макс, %	Содержание насыщенных углеводородов, %
Обозначение	Характеристика			
101	Высокоароматическое	0,75	25	20,0 макс
102	Ароматическое	0,5	12	20,1-35,0
103	Нафтенное	0,3	6	35,1-65,0
104	Парафиновое	0,1	1	65,0 мин

В качестве универсального типа пластификатора для резиновых смесей на основе каучуков общего назначения, используются ароматические масла типа 101 и 102., они хорошо совмещаются с каучуком, обеспечивают упругость, улучшают перерабатываемость. Для шинной промышленности используются высокоароматические масла типа 101.



Высокоароматические масла в составе шинных резин

- Высокоароматические масла использовались в производстве шинных и других видов резин в течение многих лет
- Считается, что данные высокоароматические масла вызывают рак, мутации и нарушения репродуктивной функции (НРФ) у людей и отрицательно влияют на окружающую среду
 - по причине высокого содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в данных маслах
- ЕС борется за улучшение охраны здоровья человека и окружающей среды



Запрещены в шинах для использования в ЕС с 1-го января 2010 г.

Директивы ЕС:
2005/69/ЕС и 76/769/ЕЕС





Выдержка из новой директивы



Пункт, добавленный к Приложению 1 к директиве 76/769/ЕЕС

50. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)

1. Бенз(а)пирен (BaP)
№ по CAS 50-32-8
2. Бенз(е)пирен (BeP)
№ по CAS 192-97-2
3. Бензантрацен (BaA)
№ по CAS 56-55-3
4. Хризен (CHR)
№ по CAS 218-01-9
5. Бенз(б)флуорантен (BbFA)
№ по CAS 205-99-2
6. Бенз(j)флуорантен (BjFA)
№ по CAS 205-82-3
7. Бенз(к)флуорантен (BkFA)
№ по CAS 207-08-9
8. Дибенз (а, h)антрацен (DBAhA)
№ по CAS 53-70-3

1. Масла-мягчители не могут предлагаться на рынке и использоваться для производства шин или частей шин, если они содержат:
 - BaP в количестве более 1 мг/кг или
 - вышеперечисленные ПАУ в количестве более 10 мг/кг.

Данные предельные значения считаются выдержанными, если экстракт полициклических ароматических соединений (ПАС) содержит их в количестве менее 3% по массе при измерении согласно стандарту Института нефти IP346: 1998 (Определение содержания ПАС в неиспользованных базовых смазочных маслах и не содержащих асфальтенов фракциях нефти — рефракционный метод с экстракцией диметилсульфоксидом), при условии соблюдения предельных значений по BaP и перечисленным ПАУ, а также соответствия измеренных значений содержанию в экстракте ПАС. Контроль проводится изготовителем или импортером каждый шесть месяцев или после каждого значительного операционного изменения, в зависимости от того, какое событие наступает ранее.
2. Кроме того, шины и протекторы для восстановления шин, изготовленные после 1-го января 2010 года не могут предлагаться на рынке, если они содержат масла-мягчители в количестве, превышающем предельные значения, указанные в пункте 1:

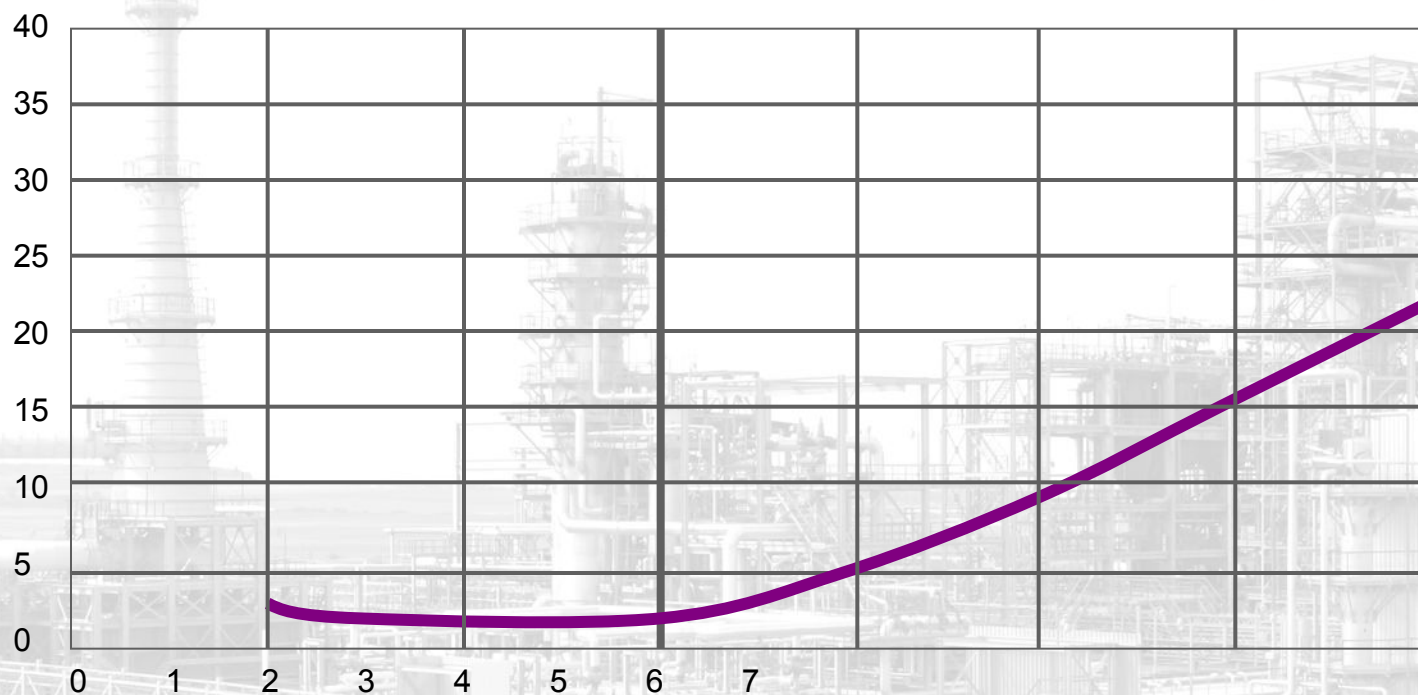
Данные предельные значения считаются выдержанными, если для вулканизированных резиновых смесей не превышено предельное значение содержания протонов в зонах изгиба атомного скелета молекул (bay regions), равное 0,35%, при измерении и расчетах согласно ISO 21461 (Вулканизированная резина – Определение степени ароматичности масла в вулканизированных резиновых смесях)
3. В порядке частичной отмены пункт 2 не распространяется на восстановленные шины, если их протектор не содержит масла-мягчители в количестве, превышающем предельные значения, указанные с пункте 1.



Канцерогенность



% мышей с опухолями после нанесения на кожу



Источник: отчет CONCAWE 94 /51

Соединения, экстрагированные ДМСО по методике IP346, %



Потенциальная канцерогенность нефтяных масел

- Наличие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в составе масла (3-7 колец) обуславливает потенциальную канцерогенность нефтяных масел
- В Евросоюзе согласно Директиве 67/548/ЕЕС минеральные масла отнесены к опасным веществам
- **Критерий потенциальной канцерогенности: % ПАУ => 3**
- Метод, позволяющий определить содержание ПАУ, это **IP 346** (определение массовой доли молекул, экстрагируемых **диметилсульфоксидом**)
- Если результат анализа по методу IP 346 $\geq 3\%$ масс., то продукт канцерогенноопасен



Международная классификация масел-пластификаторов

Нефтяные масла-пластификаторы для каучуков и резин подразделяются на следующие классы:

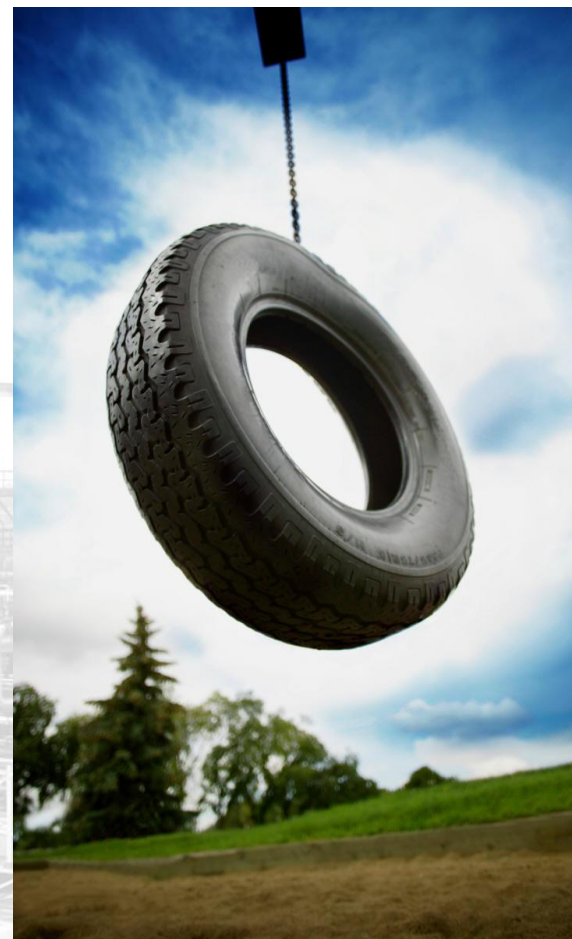
- **RAE** (Residual aromatic extract) — остаточный ароматический экстракт: продукт с наименьшей степенью очистки (**ПН-6 содержание ПЦА выше 6%**);
- **DAE** (Distillated aromatic extract) — дистиллированный ароматический экстракт (**содержание ПЦА выше 6%**);
- **MES** (Mild extracted solvent) — сольваты слабой экстракции;
- **TDAE** (treated distillated aromatic extract) — очищенный дистиллированный ароматический экстракт: продукт с наивысшей степенью очистки (**содержание ПЦА до 2,9%**);
- **TRAЕ** (treated Residual aromatic extract) — очищенный остаточный ароматический экстракт: продукт с наивысшей степенью очистки (**содержание ПЦА до 2,9%**);

Согласно требованиям REACH, с 1 декабря 2010 г. все производимые или ввозимые в Европу масла, где содержание ПАУ больше или равно 3%, должны быть заменены.



Новая классификация нефтяных пластификаторов

- **Обработанные ароматические экстракты, изготавливаемые с использованием метода двойной экстракции: TDAE, TRAE**
- **Среднее технологическое масло, получаемое из экстрагированного или гидрогенизированного сольвата: MES**





Основные свойства нефтяных пластификаторов

- **Вязкость**
- **Температура застывания**
- **Температура вспышки**
- **Анилиновая точка**
- **Содержание ПЦА**





Свойства современных масел-мягчителей в сравнении с DAE

Наименование	TDAE	DAE
Плотность (кг/м ³)	950	990
Вязкость (сСт), 100оС	410	1240
Распределение углеводородов (%) C _A / C _N / C _P	25/30/45	40/25/35
Анилиновая точка (°С)	68	43
Температура вспышки Твсп. (°С)		
Температура застывания Тз (°С)	-4	+30
Содержание ПАУ, экстрагируемых по IP 346 (% по весу)	< 3	20
Классификация по соответствию требованиям ОТ,ООС	Соотв.	Не соотв.

* Оценка соответствия требованиям ОТОСБ производилась путем определения количественного содержания каждого из ПАУ, которое дополнялось тестом на канцерогенность *in vitro* (модифицированный тест Эймса)



Производители нефтяных пластификаторов

Зарубежные производители

- **San Oil Co**
- **Shell**
- **Mobil**
- **BP Oil**
- **Nynas Naphthenics**
- **H&R**

Отечественные производители

- **ЛЛК-Интернешнл(НОРСИ, ВНП)**
- **Газпромнефть (Омский НПЗ)**
- **Роснефть (Н-Куйбышевский НМЗ)**
- **ЯНОС (ТНК+ Газпромнефть)**
- **Оргхим**



Свойства отечественных масел-мягчителей

Показатели	ПН-6ш	ПН-6к	ЯрМарка ЯП-15У	ЯрМарка ЯП-Евро
Плотность при 20°C, г/см ³	0,96–0,98	0,95–0,98	0,95–0,99	0,95–0,97
Вязкость при 100°C	35–40	30–35	15	18
Показатель преломления при 50°C	1,52–1,54	1,520–1,535	1,525–1,550	
Анилиновая точка, °C	55–65	55–67	35–60	50–65
T вспышки, не менее	230	230	210	220
T застыв., не более	+36	+36	+32	+35
Содержание воды, %	следы	следы	следы	следы
Парафинонафтеновые углеводороды, %	14	14	10–15	10–15
Смолы, %	8	8		



Свойства зарубежных масел-мягчителей в сравнении с ПН-6ш

Фирма Тип	ф. BP Global Special Products			ф. Shell	ф. Nynas	ф. Mobil			ПН-6ш
	DAE	TDAE	MES	MES	TDAE	DAE	TDAE	MES	
Торговая марка	Ener-flex 65	Вива Тек 500	Вива Тек 200	Catenex SNR	Nytex 840	Mobisol 30	Mobil Tyrex 20	Mobil Prorex 15	
Физико – химическая характеристика масел									
Плотность при 15°C, кг/м ³	990	950	915	909	935	990	965	915	973
Вязкость кинем. при 100°C	26	19	16	14,0	18,5	25	20	15	37
ВВК	0,940	0,886	0,884	0,840	0,851	0,935	0,900	0,850	0,867
Индекс рефракции ПД 20	1,561	1,528	1,505	1,501	1,531	1,560	1,532	1,502	1,523
Анилин. точка				99	99	48	56	89	58
T застывания, °C		+24		-6	-6	+30	+6	-6	+33
Распределение атомов углерода (ASTM D 2140), %									
Сера	1,2	0,9	0,6	0,2	0,08				
С _A	40	25	14	12	15	37	27	15	
С _H				32	34	22	26	29	
С _P				56	51	41	47	56	
Гель хроматография (ASTM D 2007), %									
Полярные		7,5		1		12,5	1,0		
Ароматические		61,7		44		72,0	69,5		
Насыщенные		38,0		55		15,5	29,5		
Содержание ПАУ, %		2,6		2,0	2,0	7,0	1,8	1,6	8,9



Новые масла взамен ПН-6Ш(К)

Характеристики	"Nynas Naphthenics"			"Hansen & Rosenthal KG"			Россия	
	Nytex 840	Nytex 4700	Nytex 8450	Vivate c 500	Vivatec 200	Pionier 4073	ПН-6Ш	Норма н-346 МВ
Тип масла	нафт.	Нафт.	TDAE	TDAE	MES	параф.	RAE	TDAE
Анилиновая точка, °C ***	96	90	82	69	97	122	35-70	64-72
Содержание углеводородов, % масс.:								
С(аром.)	15	25	14	25	15	4	н/о	25
С (нафт.)	34		43	31	27	28	н/о	
С (парафин.)	51		43	44	58	68	н/о	
Температура вспышки, °C	230	220	223	271	280	290	230	220
Вязкость при 100°C, мм ² /с	18,5	28	15,9	19,6	16,1	30,8	22-40	16-23
Содержание ПАУ (метод IP 346),%	< 3,0	<3,0	<3,0	< 2,5	< 2,5	<1,0	не норм. (> 3,0)	<=2,9



Принципиальная схема производства масел I группы и новых ароматических масел типа TDAE, TRAE, MES

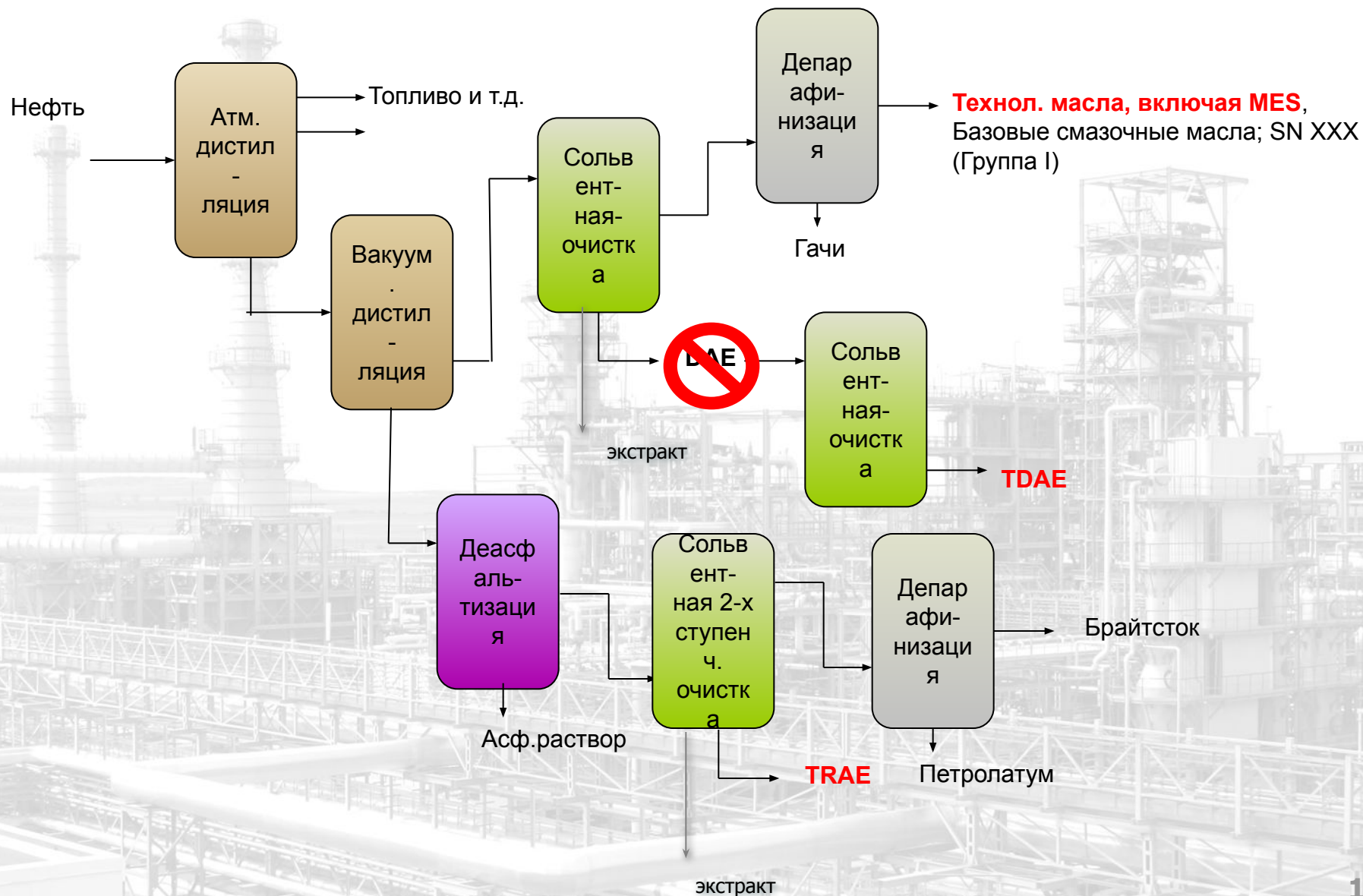
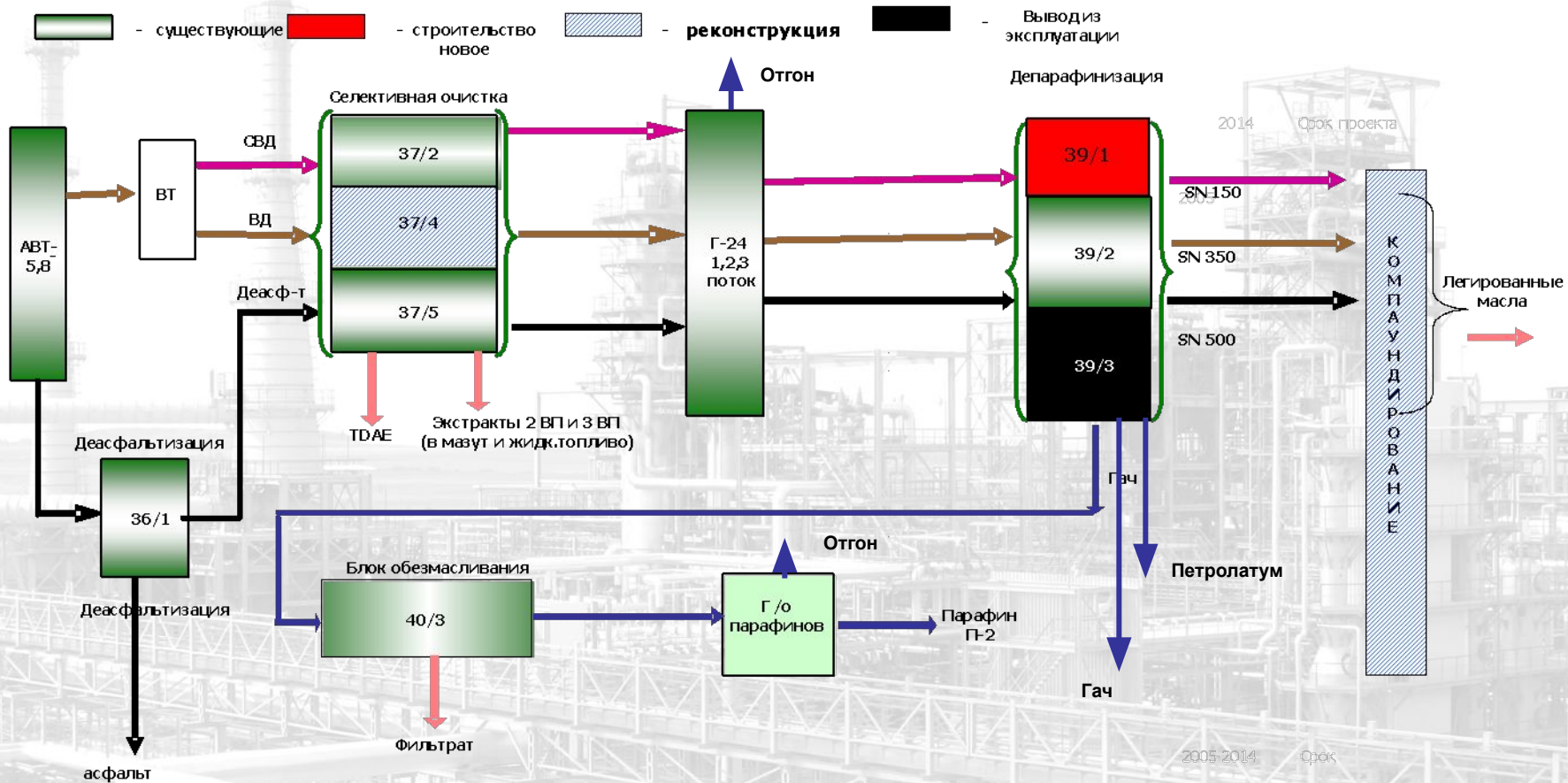




Схема реконструкции маслоблока ООО «ЛУКОЙЛ-НОРСИ» в ГСР 2011-2021 гг.





Принципиальная схема производства масел типа TDAE на ООО «ЛУКОЙЛ-НОРСИ» (проект)

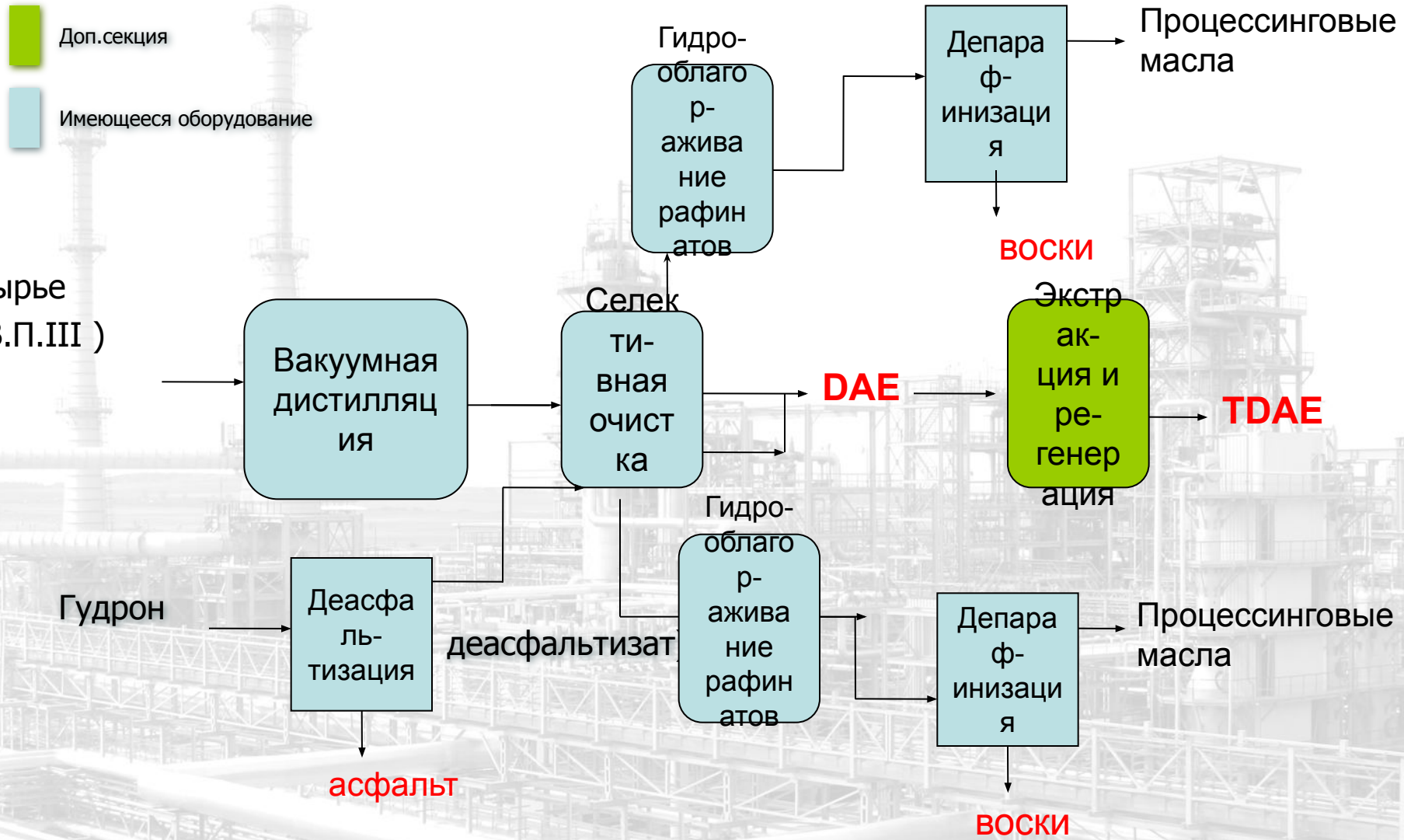
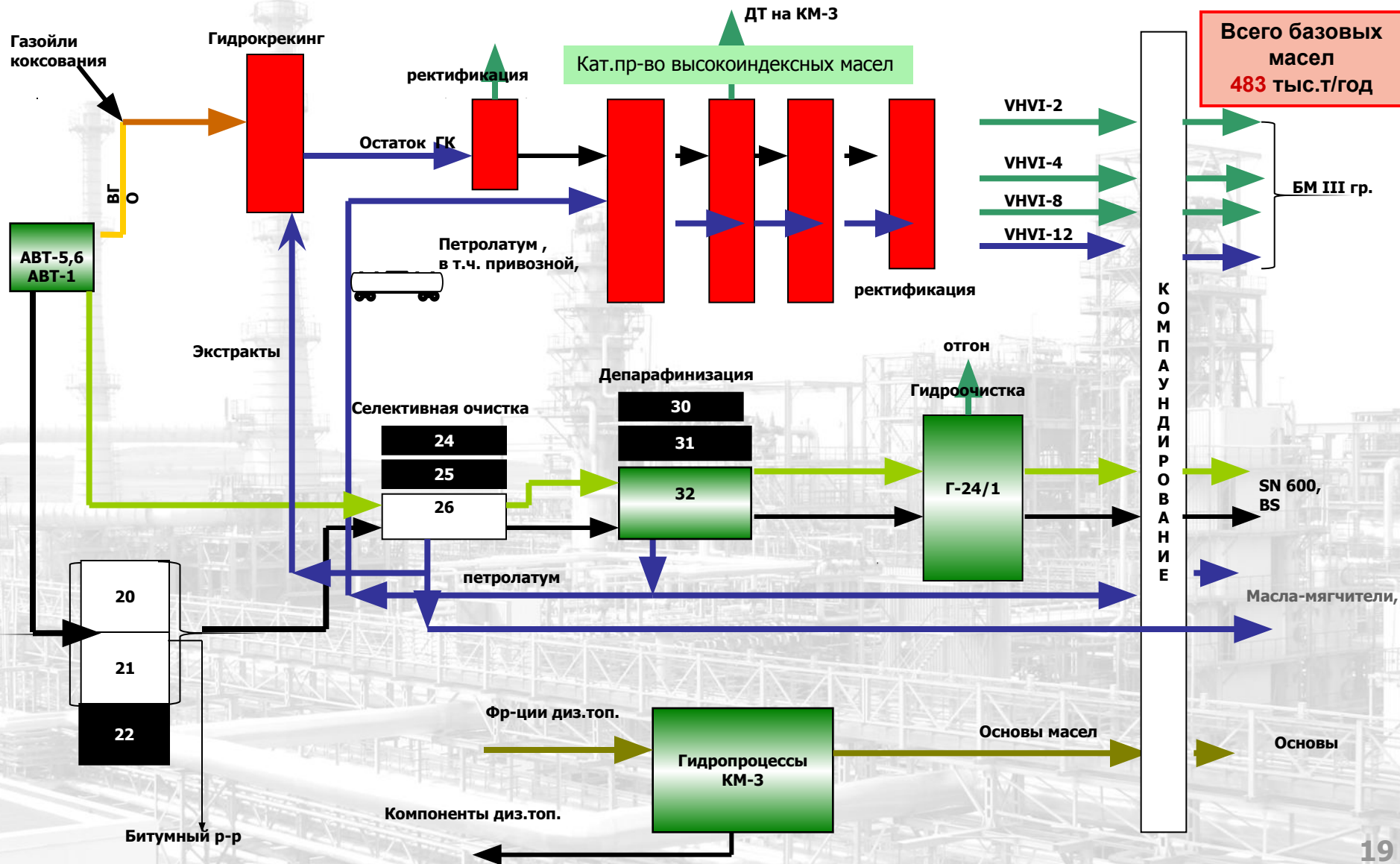




Схема реконструкции маслоблока ООО ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» до 2021

- существующие
 - вновь построенные установки
 - вывод из эксплуатации
 - реконструкция





Требования к пластификаторам

- **Хорошая совместимость с каучуком**
- **Химическая стойкость**
- **Минимальное изменение вязкости при изменениях «Т»**
- **Нетоксичность**
- **Отсутствие влияния на цвет светлоокрашенных резин**



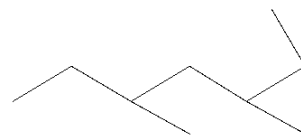


Основные углеводородные структуры, присутствующие в молекуле минерального (нефтяного) масла

н-алканы

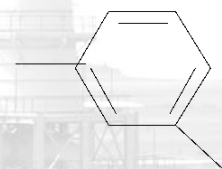
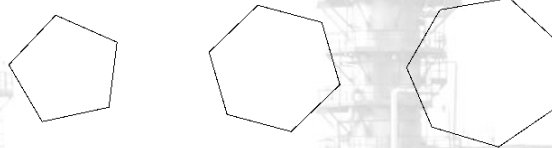


парафины (воски)

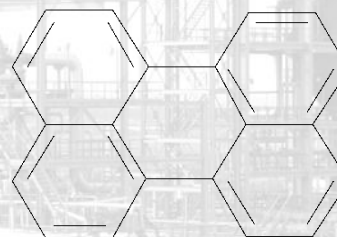


изопарафины

нафтены



ароматические



полициклические ароматические



Масляные дистилляты представляют из себя нефтяные дисперсные системы, воздействуя на которые возможно получать необходимое качество продуктов



Влияние групп УВ на свойства РС

- **Парафиновые УВ** (нормального и изостроения), а также **нафтеновые** – плохо совмещаются с каучуками, снижают клейкость смеси и прочность, но улучшают эластические и низкотемпературные свойства.
- **Моноциклические ароматические УВ** - хорошо совмещаются с каучуками, облегчают обработку РС.
- **Полициклические ароматические УВ**- хорошо совмещаются с каучуками, улучшают свойства вулканизата при растяжении. При введении придают РС прочность
- **Полициклические ароматические УВ, содержащие «азот», «серу», «кислород»**— действуют, как вторичные ускорители процесса вулканизации и оказывают значительное действие на клейкость вулканизированной смеси. Но подвергают СК окислительной деструкции.
- **Асфальтены** –придают вулканизатам высокое сопротивление разрыву.

Пластификатор, обеспечивающий высокие эластические и физико-химические свойства резин, должен содержать все типы УВ в соотношениях, зависящих от назначения РС



Влияние ароматических УВ на свойства РС

- Ароматические УВ с числом колец менее 4-х лучше совмещаются с каучуками, чем парафино-нафтеновые УВ.
- Ароматические УВ с меньшим числом атомов углерода в боковой цепи лучше совмещаются с каучуками, чем с длинными боковыми цепями.
- С увеличением циклических структур в Ароматических УВ увеличивается прочность РС.

По составу:

- Ароматические
- Нафтеновые
- Парафиновые

↓
полярность

По степени очистки:

- RAE
- DAE
- MES
- TDAE

↓
канцерогенность



Показатели качества компонентов для приготовления MES

Наименование компонентов	Анилиновая точка, оС	Содержание % масс.			
		Полицик. ароматик.	С аром.	С нафт.	С параф.
1. Экстракт остаточный	60 ÷ 70	8,6			
2. Экстракт IV в/погона	54 ÷ 64	13	-	-	-
3. Экстракт III в/погона	50 ÷ 60	-	-	-	-
4. Экстракт II в/погона	40 ÷ 50	7,3	-	-	-
5. Базовое масло ЛУКОЙЛ SN-500	-	0,5	5 ÷ 8	25 ÷ 31	61 ÷ 67
6. Базовое масло ЛУКОЙЛ SN-650	106 ÷ 112	0,4 ÷ 0,6	8 ÷ 12	20 ÷ 31	61 ÷ 69
7. Компонент остаточный	111 ÷ 114	0,3 ÷ 0,6	6 ÷ 10	24 ÷ 29	61 ÷ 70
8. Компонент III в/погона	103 ÷ 107	0,4 ÷ 0,6	5 ÷ 8	28 ÷ 36	58 ÷ 66



Рецептуры приготовления масла-пластификатора MES



Наименование	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4	Обр. 5
1. ЛУКОЙЛ SN-500	75,0	-	-	-	-
2. ЛУКОЙЛ SN-650	-	80,0	77,0	75,0	75,0
3. Экстракт остаточный	25,0	20,0	23,0	25,0	24,95
4. Присадка АФК	-	-	-	-	0,05

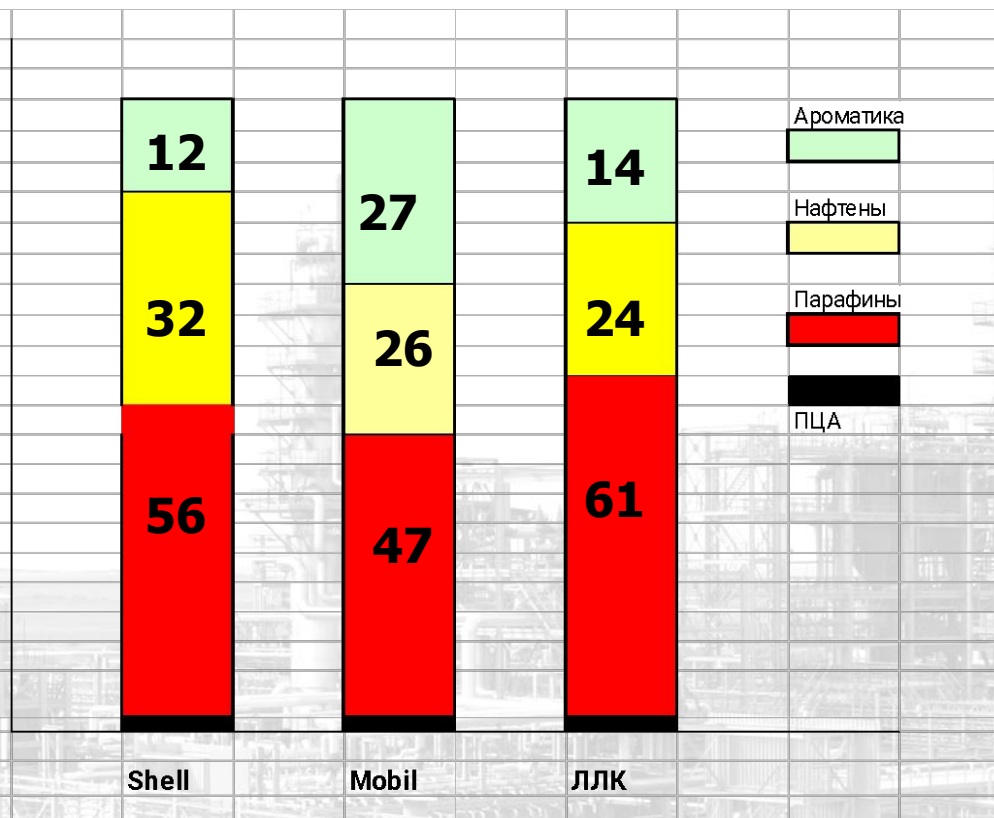


Физико-химические характеристики лабораторных образцов масла – пластификатора

Наименование показателей	Требования заказчика	Масло – пластификатор MES				
		Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4	Обр. 5
1. Плотность при 15оС, кг/м ³	850 ÷ 925	-	903,6	-	-	909,1
2. Показатель преломления при 20оС	1,495÷1,510	-	1,5005	-	-	1,5034
3. Вязкость кинематическая при 100оС, мм ² /с	13,0 ÷ 27,0	12,99	15,78	-	-	16,30
4. Температура застывания, оС, не выше	0	0	- 4	- 2	+ 2	- 4 н/з
5. Температура вспышки в закрытом тигле, оС, не ниже	220	-	-	-	-	250
6. Анилиновая точка, оС	85,0 ÷ 100,0	-	101	100,8	99,6	99,6
7. Содержание серы, %масс., не более	3,0	-	0,539	-	-	0,592
8. Углеродный состав, % масс., - ароматические - нафтеновые - парафиновые	11,0 ÷ 17,0 ≈ 29 ≈ 57	-	13,6 22,9 63,5	-	-	14,6 24,2 61,1
9. Содержание полициклических ароматических соединений, % масс.	не более 2,9	-	2,12	-	-	2,7



Углеводородный состав масла ЛУКОЙЛ Сэнсум MES в сравнении с зарубежными образцами



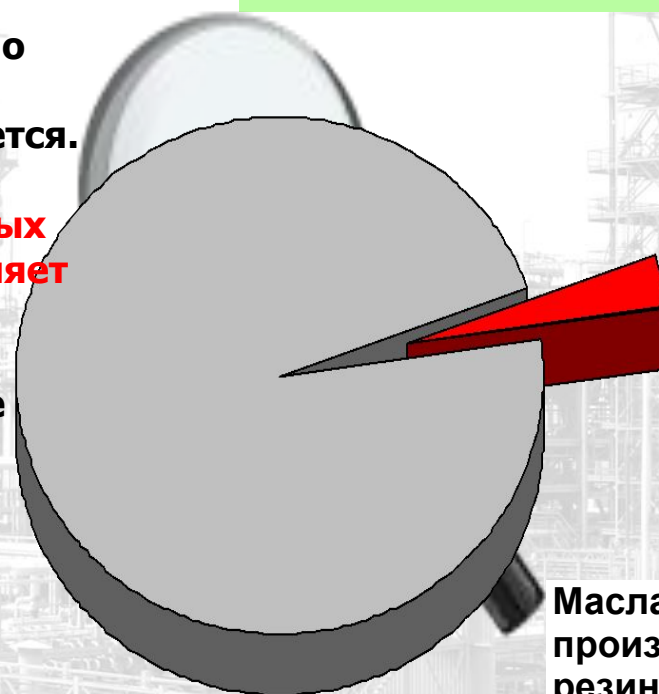
Смешение - как метод воздействия на нефтяные дисперсные системы, позволило получить масло - пластификатор европейского качества. Опытно-промышленная партия масла-пластификатора ЛУКОЙЛ Сэнсум MES прошла положительные испытания в ОАО «СИБУР-Русские шины».



Выводы

- В настоящее время в мире применяется более 1 млн. тонн масел-пластификаторов в год, теоретически нуждающихся в замене.
- На страны, не входящие в ЕС, требование о замене пока не распространяется, но на продукцию, ввозимую в ЕС, распространяется.
- Могут применяться любые масла, в которых содержание ПАУ по методу IP 346 составляет менее 3% масс.
- для шин предпочтительны ароматические масла типа **TDAE**, получаемые двойной селективной очисткой, различными растворителями.
- Масла типа **MES** возможно получать регулированием химического состава смешиваемых компонентов. Они также могут применяться, но с большим количеством корректировок в рецептурах.

Смазочные материалы преимущественно представлены моторными маслами, а не маслами для производства шинных резин



Масла для производства шинных резин – 1,3 млн. т в год
Прочие смазочные материалы – 39 млн. т в год



Выводы в отношении масел для производства шинных и других резин

- **Наблюдается уменьшение производства масел-пластификаторов TDAE, TRAE и MES, так как производство данных видов масел зависит от производства масел группы I (сольвентной очистки).**
- **При этом масла групп II и III, которые являются высоконасыщенными, обладают низкой растворяющей способностью.**
- **Так как масла групп II и III имеют вязкость не выше ~50 сСт при 40°C, то они обладают низкой вязкостью, что ухудшает свойства резиновых смесей.**
- **Нафтеновые масла производятся по технологии гидроочистки, а не сольвентной очистки, имеют сорта с высокой вязкостью и при этом обладают хорошей растворяющей способностью, что позволяет применять их в качестве масел-пластификаторов.**



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

