

Uleiuri de Proces Shell

 Elgeka-Ferfelis Romania SA
Macro Distribuitor



www.uleiuri-lubrifianti.com.ro



Uleiuri de Proces Shell2

CUPRINS

CUPRINS	2
PARTEA A	4
GAMA DE ULEI DE PROCES SHELL	4
A.1. INTRODUCERE	4
A.2. GAMA DE ULEIURI DE PROCES SHELL	4
ULEI NAFTENICE:	4
ULEIURI PARAFINICE:	5
ULEIURI ALBE PARAFINICE ȘI NAFTENICE:	5
PARTEA B	6
CARACTERISTICI ULEI DE PROCES SHELL	6
B.1. STRUCTURA CHIMICĂ A PRODUSELOR DIN ULEI MINERAL	6
B.2. FABRICAȚIA ULEIURILOR DE PROCES	8
B.3. DATE CARACTERISTICE ALE ULEIURILOR DE PROCES SHELL	13
CULOARE	13
DENSITATE	13
INDEX DE REFRAȚIE	14
PUNCT DE APRINDERE	15
PUNCT DE TURNARE	15
VÂSCOZITATE	15
VALOARE DE NEUTRALIZARE	16
CENUȘĂ	16
CONȚINUT DE SULF	16
PUNCT DE ANILINĂ	16
DISTRIBUȚIE TIP DE CARBON	17
INTERCEPTAREA DE REFRAȚIE ȘI CONSTANTA VÂSCOZITATE GRAVITAȚIE	18
ANALIZĂ ARGILEI GEL	19
CONȚINUT AROMATIC	20
CONȚINUT AROMATIC POLICICLIC	20
GREUTATE MOLECULARĂ	21
INTERVAL DE FIERBERE	21
VOLATILITATE	22
STABILITATE UV	22
ANEXE	23
PARTEA C	29
APLICAȚIILE ULEIULUI DE PROCES SHELL	29
C.1. PROPRIETĂȚI GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	29
C.2. APLICAȚII PENTRU ULEIURI DE PROCES	30
1. INDUSTRIA DE CAUCIUCURI	30



Uleiuri de Proces Shell3

ELASTOMERI TERMOPLASTICI	33
2. ADEZIVI	35
3. COSMETICE, PRODUSE FARMACEUTICE	35
4. CERNELURI DE IMPRIMARE	36
5. CONSTRUCȚIE	37
6. AMESTECURI DE PRODUSE CHIMICE CA AJUTOARE DE PROCESARE	38
7. AGRICULTURĂ	40
8. EXPLOZIVI	40
9. ALTE APLICAȚII TEHNICE	40
C.3. ULEIURI DE PROCES NEETICHETATE PENTRU PRODUCȚIA DE CAUCIUC	41
C.4. SĂNĂTATE, SIGURANȚĂ ȘI MEDIU	45
1. RISCURI PENTRU OAMENI	45
2. RISC PENTRU MEDIU	48
3. ULEIURI ALBE TEHNICE ȘI MEDICINALE	49
4. REACH	50
<u>C.5. APROBĂRI FDA PENTRU ULEIURILE DE PROCES SHELL ȘI STARE INVENTAR</u>	<u>52</u>

**PARTEA A****Gama de Ulei de Proces Shell****A.1. Introducere**

‘Uleiurile de proces’ sunt uleiuri minerale speciale utilizate pentru fabricarea de produse în industria chimico-tehnică. Pot ori să ajute în timpul procesului de fabricație și/sau să rămână parte integrală a produsului finisat, care în sine nu este privit ca produs din ulei mineral. Pentru a separa acest grup de produse de solvenții chimici folosiți în aplicații similare această definiție a uleiului de proces este aplicată aici doar acelor produse de ulei mineral, care au un punct inițial de fierbere peste aproximativ 180 °C. Această definiție a uleiului de proces permite de asemenea o diferențiere față de grupul uleiurilor pentru procesarea sau lucrarea metalelor, ce uneori sunt clasificate de asemenea ca “uleiuri de proces”.

Alegerea uleiului de proces corect pentru o aplicație specială poate fi relativ ușoară în unele cazuri dar mult mai complexă decât în altele. Un criteriu important este o bună compatibilitate cu celelalte componente din produsul finit pentru a evita efectele secundare negative. O bună solvență este benefică.

De exemplu, dacă formulele cauciucului și elastomerului arată scurgeri de ulei, uleiul nu este suficient de compatibil. Proprietățile fizice ale cauciucului pot să se fi schimbat și acest lucru poate deveni dăunător în timpul procesului și stocării ulterioare. Cernelurile de imprimare pot facilita proprietățile de flux solicitate. Adezivele pot prezenta umflături nedorite cu uleiuri de proces nepotrivite.

Deși deseori sunt făcute din aceleași materii prime, lubrifianții bazați pe uleiuri minerale și uleiuri de proces au cerințe diferite. Proprietățile de lubrifiere ale uleiurilor de proces pot fi neglijate, în condițiile în care proprietățile chimice și fizice devin factorii ce determină calitatea și depind de structurile moleculare din ulei. Acestea sunt descrise prin intermediul unui set de date analitice caracteristice. Prin urmare, selecția corectă a uleiurilor de proces necesită cunoașterea compoziției structurale și chimice proprietățile rezultante ale acestora și datele analitice ale uleiului.

A.2. Gama de Uleiuri de Proces Shell

Uleiurile de proces Shell au fost împărțite în mai multe familii de produs. Structura chimică din fiecare familie este relativ identică. Gradele dintr-o familie deviază doar ca vâscozitate și de aici greutatea moleculare ale acestora.

Ulei Naftenice:

Uleiurile Shell Gravex sunt produse dintr-un ulei naftenic crud prin intermediul unui proces sever de hidrotratare ce păstrează nivelul aromatic cât mai mare posibil dar nu depășește pragul de



Uleiuri de Proces Shell5

3.0 % PCA (IP 346) al Directivei UE privind Substanțele.

Uleiuri Parafinice:

Uleiurile Shell Flavex sunt fabricate dintr-un ulei parafinic crud prin hidrotratare sau extracție și are bune proprietăți de solvență cu conținut aromatic mai mare decât uleiurile parafinice standard de proces.

Uleiuri albe parafinice și naftenice:

Uleiurile Shell Risella sunt uleiuri tehnice albe ce respectă cerințele FDA §178.3620(b).

Uleiurile Shell Ondina sunt uleiuri medicinale albe care respectă cerințele riguroase de puritate ale farmacopeilor europene și americane.

Uleiurile Shell Edelex sunt rafinate mai sever sau dublu hidrotratate măbind calitatea și stabilitatea uleiurilor dar cu proprietăți reduse de solvență comparativ cu uleiurile Shell Gravex.

Uleiurile Shell Catenex S sunt uleiuri parafinice de proces fabricate prin procesul de extracție a solventului. Uleiurile Shell Catenex T sunt uleiuri parafinice de proces sever hidrotratate și puternic saturate, ce sunt practic fără sulf și cu un miros neutru. Au o culoare deschisă și au o stabilitate mai bună la lumină decât produsele Catenex S.

Produse speciale din uleiuri de proces sunt disponibile la cerere în plus față de gama standard enumerată în broșura însoțitoare “Uleiuri de Proces Shell Europa – Date Tehnice Tipice”.

Toate uleiurile de proces enumerate în gamele de produs de mai sus nu sunt etichetate R45 n conformitate cu Directiva substanțelor UE 67/548/E.

Tabelul 1: Clasificarea Uleiurilor de Proces Shell datorate VGC

Familia de produs	Sursă de ulei crud	Tip de ulei de procesare (VGC)	VGC	Rută de producție/ descriere
Gravex	naftenic	naftenic	0.850-0.899	Naftenic H2-rafinat
Edelex	naftenic	relativ naftenic	0.820-0.849	Ulei naftenic puțin aromat
Flavex	parafinic	relativ naftenic / naftenic	0.820-0.899	Ulei parafinic cu solvență bună
Catenex S	parafinic	parafinic	<0.820	Solvat parafinic
Catenex T	parafinic	parafinic	<0.820	Ulei parafinic puternic saturat
Risella	parafinic / naftenic	parafinic / relativ naftenic	<0.820	Ulei alb tehnic
Ondina	parafinic / naftenic	parafinic	<0.820	Ulei alb medicinal



PARTEA B

Caracteristici Ulei de Proces Shell

B.1. Structura Chimică a Produselor din Ulei Mineral

Uleiurile de procesare sunt fabricate din uleiuri naturale crude, ce constau în principal dintr-o mare varietate de molecule de hidrocarbură dar într-o măsură mai mică și din sulf și nitrogen conținând compuși din hidrocarbură. Majoritatea moleculelor din hidrocarbură sunt parafine liniare sau ramificate sau au structuri ciclice cu inele de 5, 6 sau 7 atomi de hidrocarburi cu lanțuri laterale parafinice anexate. Moleculele biciclice, triciclice și policiclice sunt de asemenea posibile. Unele structuri de bază sunt ilustrate în Tabelul 2. Luând în calcul această compoziție foarte complexă, este mai puțin adecvată analizarea și raportarea substanțelor individuale pentru a specifica proprietățile uleiurilor de proces. Majoritatea testelor uleiurilor de proces analizează proprietățile unui grup de substanțe chimice.

Conținutul acestor componente depinde de sursa de ulei crud și variază între diferite procese de producție rezultând la deviere proprietăților uleiului de proces. Uleiurile sunt numite “parafinice”, dacă părțile parafinice sunt majoritare, sau “naftenice” dacă proprietățile sunt determinate în principal de hidrocarburile naftenice ciclice. Un prag specificat exact între un ulei parafinic și naftenic nu există, dar definiția pe baza constantei vâscozitate-gravitație (VGC) a devenit larg acceptată în aplicările uleiurilor de proces. Uleiurile “aromatice” conțin în special hidrocarburi aromatice ciclice și policiclice îmbogățite din fracțiunile de ulei cu utilizarea de solvenți selectivi.

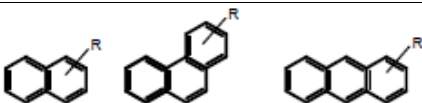
Distribuția tipurilor de carbon CA/CN/CP este instrumentul cel mai larg aplicat pentru a descrie structurile uleiului de proces. Această metodă permite distribuția statistică a atomilor de hidrocarburi în lipirea parafinică, naftenică și aromatică carbon-carbon. Informațiile adiționale ale mărimii medii a moleculei de ulei pot fi obținute din datele de vâscozitate.

Tabelul 2: Structura hidrocarburilor pentru Moleculele de Ulei Mineral

n-parafine	
izo- parafine	
nafteni	



Uleiuri de Proces Shell7

aromatice	
aromatice policiclice	

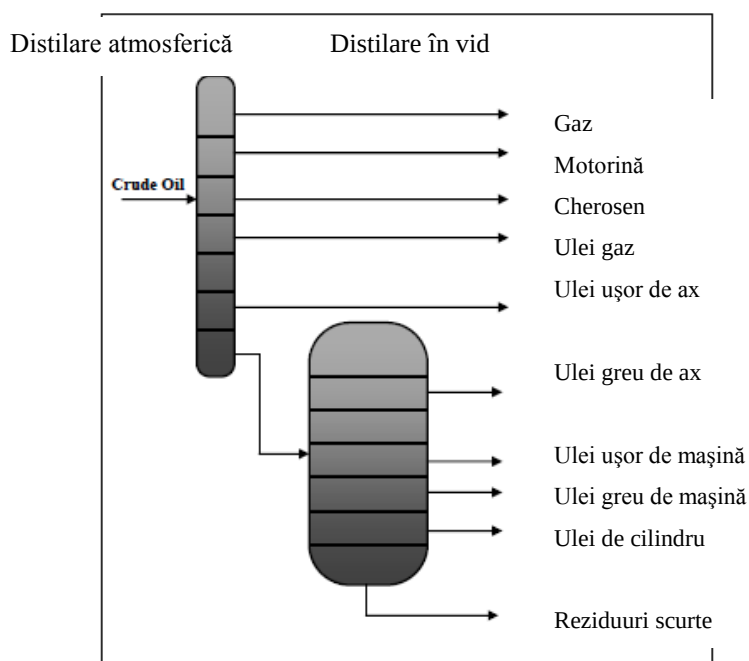


B.2. Fabricația Uleiurilor de Proces

Începând cu un număr de uleiuri crude și utilizând diferite procese de rafinare, o varietate de produse din uleiuri minerale sunt fabricate pentru a crea uleiuri de proces ce acoperă o gamă largă de aplicații diferite. Unul dintre primii pași în rafinarea uleiului este distilarea uleiului crud la o presiune atmosferică ce dă fracțiunile cu punct de fierbere scăzut precum hidrocarburi gaze, motorină, kerosen sau ulei gaz. Din distilarea ulterioară în vid a reziduurilor rezultă fracții de uleiuri distilate de bază, ce trebuie rafinate ulterior pentru a da în final uleiuri lubrifiante de bază potrivite dar și uleiuri de proces. Distilarea în vid și următorii pași de procesare sunt integrați doar în unele rafinării speciale ce produc uleiuri de bază, majoritatea rafinărilor nu au astfel de echipament și nu produc nici un ulei de bază.

Uleiurile crude pot fi împărțite în două grupuri principale - parafinice și naftenice. Toate cele crude sunt amestecuri de diferite hidrocarburi. Cele crude parafinice conțin cantități mai mari de hidrocarburi liniare, incluzând n-parafine (ceară), în timp ce uleiurile crude naftenice conțin mai multe hidrocarburi ciclice și aproape deloc n-parafine. Desigur există de asemenea amestecuri între aceste două tipuri (uleiuri crude semi-naftenice și semi-parafinice).

Graficul 1: Producția Distilatelor pe bază de ulei

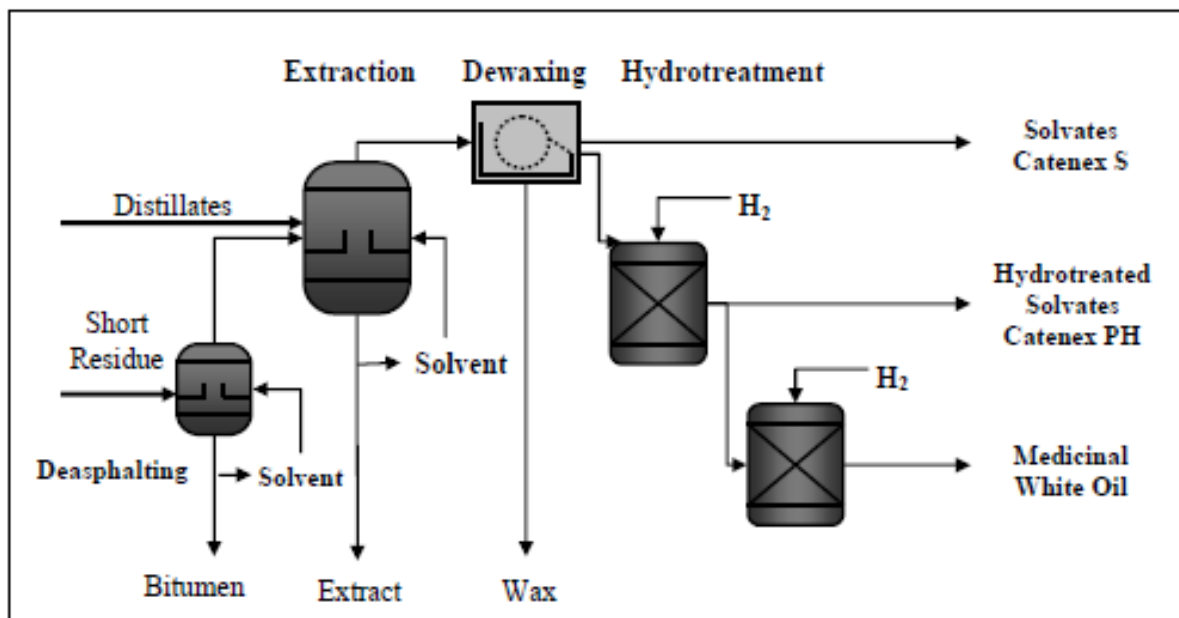


Istoric, tratamentul cu acid sulfuric a fost una dintre primele metode de rafinare. Un proces chimic ar putea îndepărta ireversibil componentele nedorite. După etapa de neutralizare s-a obținut o gamă de uleiuri rafinate de bază. Din motive ecologice și economice această cale a procesului nu mai este de ultimă oră. Dar variante sunt încă utilizate pentru fabricarea uleiului alb și producția de



O altă metodă relativ veche este tratamentul cu argilă. Argila activată leagă componente polare și le îndepărtează de ulei. Astăzi această metodă este uneori utilizată ca pas de finisare.

Graficul 2: Producția de Uleiuri De Bază cu Extracție de Solvent



Legendă:

Extraction	Extracție	Extract	Extras
Distillates	Distilați	Wax	Ceară
Short Residue	Reziduuri Scurte	Hydrotreatment	Hidrotratare
Deasphalting	Deasfaltizare	Solvates	Solvați
Bitumen	Bitum	Hydrotreated Solvates	Solvați hidrotratați
Solven	Solvent	Medicinal White Oil	Ulei alb medicinal

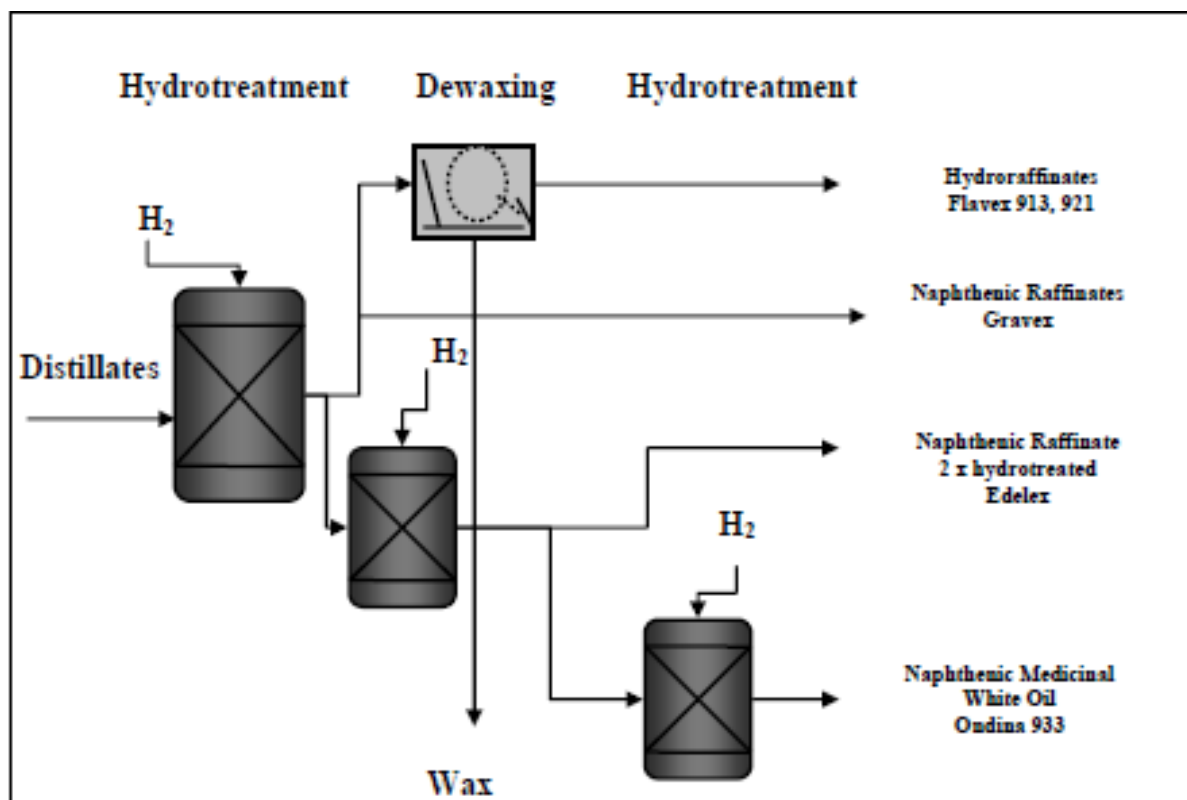
Extracția de solvenți este o cale de producție bine stabilită pentru lubrifierea uleiurilor de bază. Componentele polare și aromatice nedorite sunt îndepărtate selectiv prin intermediul unui proces fizic utilizând un solvent polar. În cazul uleiurilor parafinice acești rafinați intermediarii au nevoie de deparafinare ulterioară pentru îndepărtarea n-/izo-parafinelor responsabile pentru proprietățile de temperatură scăzute. Produsul final este un ulei de bază “solvat” sau “solvent neutru” ce poate fi utilizat într-o varietate de uleiuri lubrifiante. Brightstock este un tip special de produs din această gamă. Este produs din reziduuri provenite din distilarea în vid utilizând o hidrocarbură cu punct de fierbere scăzut ca solvent selectiv pentru a obține uleiuri de bază cu greutate moleculară ridicată pentru lubrifianți cu vâscozitate ridicată. Hidrotratarea ulterioară a acestor ulei solvenți neutru dă uleiuri de calitate mai ridicată până la ulei tehnic și medicinal alb.



Uleiuri de Proces Shell10

Produsele secundare ale acestei căi de extracție a solvenților sunt extrasele aromatice din etapa de extracție, utilizate ca uleiuri aromate de proces, și de asemenea produse de ceară, dacă deparafinarea a fost efectuată cu un solvent. Dacă se aplică o deparafinare catalitică nu se va produce ceară.

Graficul 3: Producție de Ulei de Bază prin Hidrotratare



Hydrotreatment	Hidrotratament	Naphtenic Raffinates	Rafinați Naftenici
Distillates	Distilați	Hydrotreated	Hidrotratată
Dewaxing	Deparafinare	Naphtenic Medicinal White Oil	Ulei Medicinal Naftenic Alb
Hydoraffinates	Hidrorafinați		

Distilatele parafinice și naftenice pot fi procesate prin hidrotratare. Hidrocarburile nesaturate, în special aromatice, sunt convertite în sisteme de inele saturate - naftenice. Hidrocarburile nesaturate, în speciale aromatice, sunt convertite în sisteme de inele saturate – naftenice. Elementele hetero precum sulful sunt îndepărtate cu ușurință. Aceste reacții de hidrotratare pot exista parțial sau complet în funcție de severitatea și selectivitatea condițiilor de proces alese precum catalizator, presiune hidrogen și rata de flux. Condițiile severe de hidrotratare pot fi de asemenea obținute într-un proces pas cu pas pentru a oferi de exemplu uleiuri medicinale albe aproape fără componente aromatice și sulf.

Uleiurile de proces hidrotratate au în general o culoare mai deschisă dacă sunt comparate cu uleiurile extrase cu solvent.

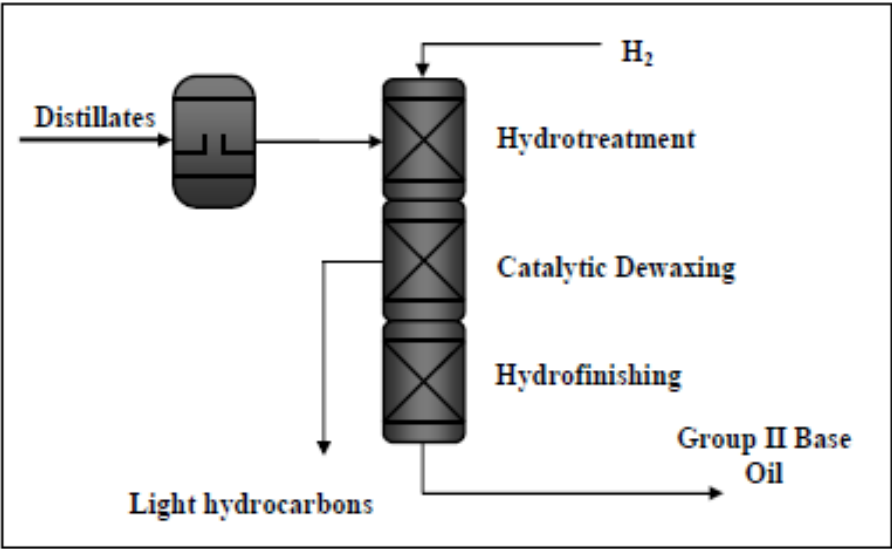


Uleiuri de Proces Shell11

Totuși este mai dificilă îndepărtarea aromelor policiclice și prin urmare nivelul de hidrocarburi aromatice din produsul final trebuie să fie mai mic de 13 %, în caz contrar produsul trebuie privit ca fiind cancerigen datorită nivelului PAH rămas.

Pentru uleiurile naftenice nu este necesară o etapă de deparafinare. Datorită proprietăților corozive ale țițeiului naftenic trebuie utilizat echipament special de distilare.

Graficul 4: Grupul II Producție de Ulei de Bază

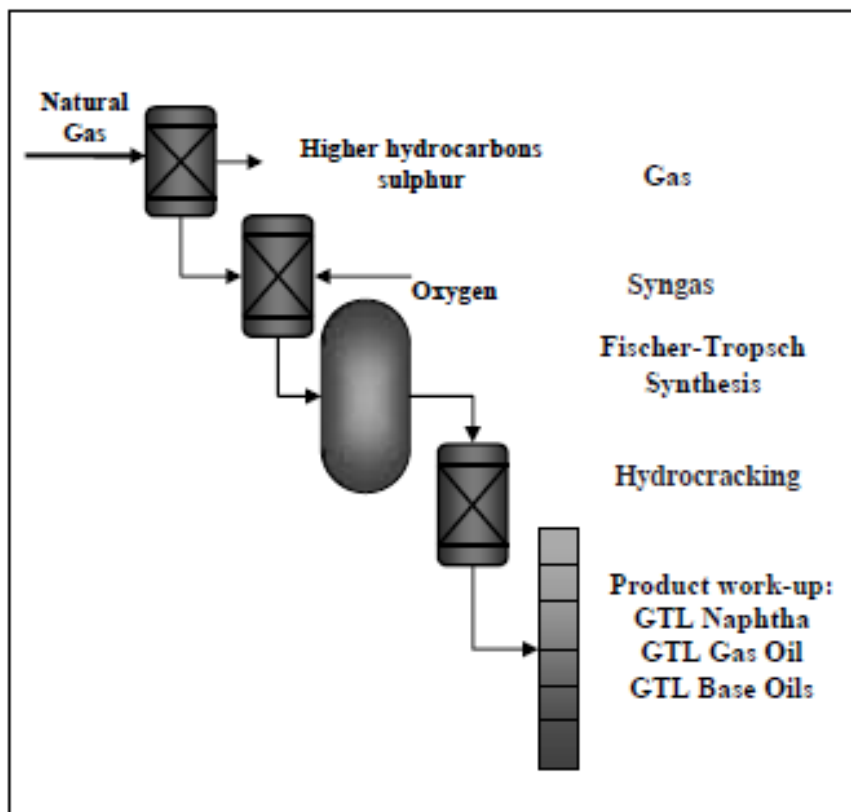


Hydrotreatment	Hidrotratament	Catalytic Dewaxing	Deparafinare catalitică
Distillates	Distilați	Hydrofinishing	Hidrofinisare
Group	Grup	Base Oil	Ulei de bază

Hidrotratarea poate fi combinată cu o etapă catalitică de deparafinare. Acolo n-parafinele (ceara) sunt convertite în izo-parafine convertite. De obicei exisă o etapă de hidro-finisare la finalul procesului pentru a deschide culoarea și a îndepărta unii compuși nesaturați ce pot fi formați în reacția de deparafinare.

Fabricația de uleiuri de bază prin hidrotratare și hidrocracare cu beneficiile sale economice și ecologice a devenit mai importantă și va crește semnificativ în viitor. Trebuie observat de asemenea că extrasele aromatice pentru aplicațiile aromatice ale uleiului de proces nu vor mai fi disponibile în drumul hidrotratării. Dacă este cuplat cu o deparafinare catalitică, de asemenea nu se mai produce ceară ca produs secundar.

Graficul 5: Producție de Ulei de Bază cu proces GTL



Natural gas

Higher hydrocarbons sulphur

Oxygen

Gas

Syngas

Fischer Tropsch Synthesis

Hydrocracking

Product work-up

GTL Naphta

GTL Gas Oil

GTL Base Oil

Gaz natural

Hidrocarburi de sulf mai mari

Oxigen

Gaz

Gaz de sinteză

Sinteza Fischer Tropsch

Hidrocracare

Prelucrare produs

GTL Țiței

GTL Ulei Gaz

GTL Ulei de bază

Shell construiește o unitate GTL într-o asociere în participațiune în Qatar. Se planifică ca acolo să se producă volume mari de uleiuri de bază GTL. Procesul se bazează pe sinteza Fischer-Tropsch dezvoltată în Germania de a produce hidrocarburi lichide. În contrast această nouă unitate va utiliza gazul natural ca materie brută. Într-un prim pas gazul natural este curățat pentru a obține metan pur. Acesta este convertit în gaz de sinteză ($\text{CO} + \text{H}_2$). Apoi urmează sinteza Fischer-Tropsch cu catalizatori noi dezvoltați. Urmează un pas de hidrocracare, și cel puțin fracțiunile sunt separate. Uleiul de bază GTL va arăta un conținut foarte scăzut de carbon aromat, o



Uleiuri de Proces Shell13

culoare foarte deschisă și un conținut foarte ridicat de hidrocarburi parafinice puțin ramificate. Procesul poate utiliza în principal orice sursă de carbon pentru producția de gaz de sinteză, precum biomasă (BTL), sau cărbune (CTL).

B.3. Date Caracteristice ale Uleiurilor de Proces Shell

Proprietățile fizice și chimice ale uleiurilor de proces sunt analizate printr-o varietate de metoda pentru a le raporta datele caracteristice. Cunoașterea acestor date, relația dintre acestea și interpretarea corectă sunt instrumentele necesare pentru a alege produsul cel mai potrivit. Datele caracteristice cele mai importante sunt enumerate în fișele de date ale produsului.

Un număr de metode de testare este armonizat la nivel mondial (ex. standarde ISO), dar deseori se aplică celelalte standarde ale industriei în unele țări (ex. metode de testare ASTM, IP, DIN, NF). O selecție și comparație a metodelor de testare identice sau identice tehnic este dată în Anexa B-1. Rezultatele determinate în aceste teste comparative pot fi privite ca aceleași.

Trebuie de asemenea subliniat că discutarea și interpretarea datelor raportate necesită cunoașterea exactă a metodelor de testare, dar acest lucru este deseori neglijat în practică. Nu este potrivit să discutați “conținutul aromatic” sau “volatilitatea” și pragurile acestora de specificații fără a cita metoda exactă ce va fi utilizată. Datele analitice depind puternic de metoda efectivă aplicată. În plus interpretarea rezultatelor testelor va fi nepotrivită dacă precizia (repetabilitate, comparabilitatea) metodei nu este luată în considerare. Informațiile solicitate sunt disponibile în literatura aferentă metodei de testare. Prin urmare pentru a evita aceste probleme se recomandă utilizarea doar a standardelor de testare acceptate internațional.

Culoare

Culoarea standard a uleiului de proces (culoarea ASTM) este determinată prin metoda ISO 2049 utilizând ochelari de culoare comparativi. Valorile se situează de la < 0.5 (ușor galben) la > 8.0 (maro închis).

Culoarea Saybolt (ASTM D 156) este metoda preferată pentru produse mai deschise cu o culoare ASTM de < 0.5 și potrivită ca exemplu pentru uleiuri albe tehnice și medicinale. O culoare Saybolt de +30 reprezintă o culoare albă p bază de apă și o culoare de -16 a unei alta ușor mai galbene.

Atât culorile ASTM și Saybolt pot fi calculate cu echipament modern de laborator din trei valori măsurate tristimulus cerute pentru a potrivi o culoare utilizând metoda ASTM D 6045. O comparație a scărilor de culori Saybolt și ASTM este ilustrată în Anexa B-7 în scopuri de informare. Nu are menirea de a fi utilizată în specificații.

Densitate

Densitatea ρ este coeficientul masei m și volumului V și poate fi măsurată ex. utilizând un



Uleiuri de Proces Shell14

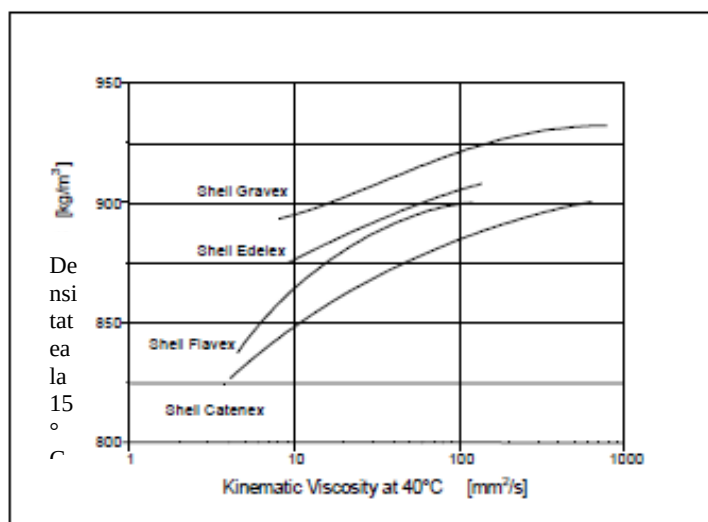
hidrometru (ISO 3675) sau mai confortabil printr-o metodă oscilatorie (ISO 12185). O corelație cu densitatea relativă (60°F/60°F) sau gravitatea API este ilustrată în Anexa B-3.

$$\rho = m / V$$

Valoarea densității depinde de temperatura și creșterile cu temperatură în scădere. Industria de uleiuri a fost de acord să raporteze valoarea la 15 °C, dar densitatea la o altă temperatură poate fi calculată cu suficientă acuratețe utilizând factorul de corecție de 0.610 (kg/m³)/°C pentru o gamă a densității între 800-850 kg/m³ sau 0.605 (kg/m³)/°C pentru gama 850-1100 kg/m³.

Densitatea unui ulei de proces crește cu un conținut aromatic și naftenic mărit și de asemenea cu greutate moleculară respectiv vâscozitate mai mare. Relația este ilustrată pentru unele uleiuri de proces Shell în Graficul 6 și permite o selecție rapidă a unui tip de ulei de proces doar pe baza datelor de densitate și vâscozitate.

Graficul 6: Relația Densitate – Vâscozitate a Uleiurilor de Proces Shell Selectate



Vâscozitatea cinematică la 40°C

Index de refracție

Indexul de refracție este o proprietate fizică fundamentală ce poate fi utilizată împreună cu alte proprietăți pentru a caracteriza produsele din ulei lichid mineral. este un număr fără dimensiuni pentru raportul vitezei luminii în aer la viteza sa în substanță și măsurat cu un refractometru definit utilizând o peliculă subțire de ulei între două prisme (metoda ASTM D 1218). Prin urmare este un test foarte precis și eficient din punct de vedere al costului pentru controlul calității unui ulei de proces. Valorile sunt măsurate de obicei la 20°C și de obicei sunt între 1.4–1.6. Indexul de refracție crește odată cu creșterea conținutului aromatic și naftenic; de asemenea crește pe măsură ce temperatura de măsurare scade. Factorul de corecție este 0.00035/K.



Punct de aprindere

Punctul de aprindere al unui ulei este temperatura cea mai scăzut la care sunt formate suficiente fumuri pentru ca uleiul să se aprindă în condiții bine definite dacă se aplică o sursă de aprindere. Componentele cu punct scăzut de fierbere cu o volatilitate ridicată sunt responsabile pentru un punct de aprindere scăzut. Metodele cele mai des utilizate pentru uleiuri de proces sunt

- metoda cupei închise Pensky Martens (PM); ISO 2719
- metoda cupei deschise Cleveland (COC); ISO 2592.

Uleiurile naftenice au puncte de aprindere mai mici decât uleiurile parafinice cu aceeași densitate. Punctul de aprindere COC este ușor (5 ... 10 K) mai mare decât cel PM. Metoda ISO 2592 poate fi de asemenea utilizată pentru a determina punctul de aprindere COC.

Punct de turnare

Punctul de turnare este cea mai scăzută temperatură la care produsul din ulei încă se mișcă după ce a fost răcit în condiții specificate exact. Rezultatele conform metodei ISO 3016 sunt raportate în etape de 3 °C divizibile cu 3. Un punct ridicat de turnare este produs de molecule n-parafinice cu lanț lung ce formează o structură cristalină la temperaturi scăzute. Punctul de turnare este un instrument util pentru a discrimina între produsele parafinice și naftenice cu aceeași vâscozitate și greutate moleculară. Uleiurile naftenice au în general puncte de turnare mai joase și demonstrează un punct de turnare legat de vâscozitate: la o anumită temperatură vâscozitatea este atât de ridicată încât instrumentul de măsurare interpretează rata scăzută a fluxului ca punct de turnare. În contrast, uleiurile parafinice tind să precipite cristale de n-parafine ce formează o rețea și inhibă lichidul să curgă. Au un punct de turnare foarte ascuțit și în plus aproximativ 10K peste punctul de turnare aceste uleiuri nu mai demonstrează reologia lui Newton deoarece de fapt sunt amestecuri în două faze (n-parafină și ulei).

Vâscozitate

Vâscozitatea unui ulei de proces indică fluiditatea uleiului și este una dintre cele mai importante date caracteristice.

- Vâscozitatea cinematică v a unui ulei este rezistența la curgere sub gravitatea sa și măsurată de exemplu prin perioada necesară unui volum de ulei să treacă prin capilarul de sticlă a unui viscosimetru).
- Vâscozitatea dinamică η poate fi obținută prin înmulțirea vâscozității cinemateice v cu densitatea ρ :

$$\eta = v * \rho$$

Dimensiunea SI a vâscozității cinemateice este mm^2/s cu o simplă relație a unității centistoke utilizate anterior (cSt):



Uleiuri de Proces Shell16

$$1 \text{ mm}^2/\text{s} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} = 1 \text{ cSt.}$$

O corelație cu unitățile non-SI Saybolt Secunde Universale (SUS), fostele Secunde Redwood I (R I) și Grade Engler (E) este enumerată în Anexa B-4.

Dimensiunea SI a vâscozității dinamice este secunda Pascal

$$1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2,$$

dar se poate găsi încă fosta dimensiune centipoise (cP)

$$1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}.$$

Vâscozitatea depinde de temperatură și scade odată ce temperatura crește. Uleiurile parafinice au o dependență mai scăzută față de temperatură decât uleiurile naftenice, ex. exprimate prin intermediul indicelui de vâscozitate (ISO 2909) sau valorii η (DIN 51362), dar această proprietate poate fi neglijată pentru majoritatea aplicațiilor uleiurilor de proces. Unele exemple de uleiuri de proces sunt date în Anexa B-5. Acest Grafic poate fi de asemenea utilizat pentru a calcula vâscozitatea la temperaturi între 20°C și 100°C prin interpolare.

Valoare de Neutralizare

Uleiurile de proces sunt de regulă uleiuri neutre fără aciditate sau alcalinitate. Dar uleiurile mai puțin rafinate, cu aditivi sau uzate pot conține unele componente acide sau alcaline. Valoarea de neutralizare sau aciditate la mg KOH/g este cantitatea de hidroxid de potasiu pe gram de ulei cerută pentru a neutraliza aciditatea. Valoarea depinde de metoda utilizată.

Cenușă

Uleiurile de proces nu conțin cantități semnificative de compuși ce formează cenușă, precum metale. Determinarea oxidului de cenușă (ISO 6245) este mai aplicabilă uleiurilor cu aditivi sau folosite ca test de control al rafinării.

Conținut de sulf

Sulful este un component natural în țiței și prin urmare prezent în toate uleiurile de proces. Uleiurile hidrotratate au semnificativ mai puțin sulf când sunt comparate cu uleiurile de proces extrase prin solvent. Sulful “activ” este sulf reactiv sau componente de sulf, ce reacționează cu cuprul la temperaturi ridicate. Aceste componente pot influența procesul de vulcanizare. Majoritatea uleiurilor moderne de proces sunt sever rafinate și conțin doar compuși cu un sulf “lipit non-reactiv. Nivelul variază de asemenea în funcție de sursa de țiței folosită și crește normal odată cu vâscozitatea uleiului.

Cantitatea totală de sulf poate fi determinată prin metode XRF precum ISO 14596 și altele. Nivelul de sulf trebuie să efectueze corecția de sulf din distribuția tipului de carbon CA/CN/CP.

Punct de anilină

Punctul de anilină (ISO 2977) este temperatura la care un amestec omogen cald de volume egal de ulei non-polar și anilină polar se separă în două faze când amestecul este răcit. Un punct



Uleiuri de Proces Shell17

scăzut de anilină indică o bună solvență și compatibilitate a uleiului de proces cu alte componente polare. Punctul de anilină scade odată cu conținutul aromatic și naftenic dar de asemenea și cu greutatea moleculară medie mai mică și vâscozitatea mai scăzută. Punctul de anilină este de interes în special pentru uleiuri polare deoarece există corelații puternice ex. cu punctele de rășină și indexul de compatibilitate posibilă a sigilării.

Distribuție Tip de Carbon

Distribuția tipului de carbon este larg utilizată pentru a descrie structura unui ulei de proces prin intermediul distribuției statistice a atomilor săi de hidrocarburi în legarea parafinică, naftenică și aromatică carbon-carbon. Totuși există diferite metode analitice utilizate dând rezultate complet deviate:

- metode de calcul precum DIN 51378, ASTM D 2140 sau ASTM D 3238 pe baza datelor legate de vâscozitate, indice de refracție, densitate și sulf
- analiza grafică a spectrului infraroșu al uleiului precum metoda Brandes (IEC 590)
- Spectroscopie ^{13}C -NMR, dar realizabilă doar pentru determinarea absolută a valorii CA.

Metodele de calcul, ce sunt deja în folosință de mai mult de jumătate de secol sunt cele mai acceptate în industria de uleiuri de proces. DIN 51378 și ASTM D 2140 sunt foarte similare tehnic și ambele necesită determinarea constantei vâscozitate-gravitație (VGC) și a interceptării de refracție (RI) ce sunt corelate una de cealaltă.

Sunt necesari următorii pași când distribuția tipului de carbon va fi determinată de exemplu conform DIN 51378:

- calculul intermediar al valorilor VGC și RI din vâscozitatea cinematică la 40 °C, densitatea la 15 °C și indexul de refracție la 20 °C
- desenarea liniilor corespunzătoare pentru VGC și RI în graficul triunghi după cum este ilustrat în Anexa B-6 și determinarea punctelor de intersecție ale acestor două linii
- determinarea din acest punct a celor trei descriptori pe fiecare parte a triunghiului la valorile pentru CA, CN și CP, ce trebuie adunate să ajungă la 100 %
- corectarea acestor valori prin nivelul de sulf utilizând formula din Anexa B-6.

Distribuția tipului de carbon raportată în fișele de date pentru uleiul de proces Shell se bazează pe DIN 51378. Această metodă utilizează datele disponibile legate de vâscozitatea cinematică la 40 °C, densitate la 15 °C și index de refracție la 20°C, în condițiile în care ASTM D 2140 se bazează pe vâscozitatea cinematică la 100 °F și densitatea relativă la 60 °F. Datele raportate sunt de asemenea corectate cu sulf utilizând metoda DIN51378 și nu prin corecțiile enumerate în

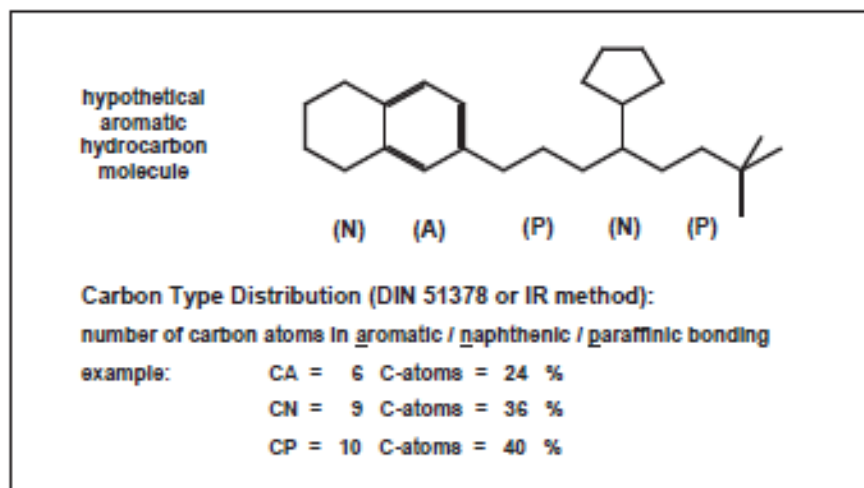


Uleiuri de Proces Shell18

ASTM D 2140. Rezultatele DIN 51378 și ASTM D 2140 pot fi diferite marginal – în special pentru uleiuri cu conținut ridicat de sulf.

Ambele rezultate sunt similare dar nu identice cu cele obținute prin intermediul metodei ASTM D 3238, ce folosește un calcul diferit. Dacă datele uleiurilor de proces trebuie comparate se vor utiliza doar cele determinate prin aceeași metodă.

Graficul 7: Exemplu al Distribuției Tipului de Carbon (model moleculă 100 % aromatică în analiza Argilei gel)



Hypothetical aromatic hydrocarbon molecule

Carbon type distribution

IR method

number of carbon atoms

aromatic/naphthenic/paraffinic bonding

example

atoms

Moleculă ipotetică de hidrocarbură aromată

Distribuție tip de carbon

Metoda IR

număr de atomi de carbon

legarea aromatică/naftenică/parafinică

exemplu

atomi

Interceptarea de Refracție și Constanta Vâscozitate Gravitație

Interceptarea de refracție (RI) a fost introdusă în 1936 utilizând o relație liniară între densitate și indexul de refracție pentru hidrocarburi. DIN 51378 conține următoarea formulă

$$R_i = nD^{20} - \frac{\rho - 0.0030}{2}$$

cu densitatea ρ la 15°C și indexul de refracție nD^{20} la 20°C.

Valoarea RI nu are nici un înțeles analitic special pentru uleiuri de proces și este importantă doar pentru calcul distribuției tipului de carbon.

Relația dintre densitate și vâscozitate a fost introdusă în 1928 ca o constantă vâscozitate-



gravitație (VGC). DIN 51378 conține următoarea formulă complexă

$$VGC = \frac{\rho + 0.0822 - 0.776 \lg \lg(10\nu - 4)}{1.0763 - 0.72 \lg \lg(10\nu - 4)}$$

cu densitatea ρ la 15°C și vâscozitatea cinematică ν la 40°C.

Calculul VGC în metodele ASTM D 2140 și ASTM D 2501 este ușor diferit dând rezultate deviate marginal. Constanta vâscozitate-gravitație crește odată cu niveluri mai ridicate de componente de ulei aromatic și naftenic și permite clasificarea larg acceptată a diferitelor tipuri de ulei de proces, vezi Tabelul 3.

Tabelul 3: Clasificarea Uleiurilor de Proces prin Constanta Vâscozitate - Gravitație VGC

VGC	Tip ulei de proces	Uleiuri de proces Shell
>1.000	puternic aromatic	-
0.940-1.000	aromatic	-
0.900-0.939	relativ aromatic	-
0.850-0.899	naftenic	Gravex
0.820-0.849	relativ naftenic	Edelex, Flavex
<0.820	parafinic	Catenex, Risella, Ondina

Analiză Argilei gel

Analiza argilei gel a fost standardizată în 1962 ca metodă ASTM D 2007. Dă informații detaliate despre diferitele tipuri de constituenți într-un ulei de proces precum asfalteni, compuși polari, aromatici și saturați printr-o separare lichidă cromatografică (LC). Modificările acestei proceduri de fracționare sunt acum deseori aplicate pe baza tehnicii cromatografice lichide moderne și mai rapide de mare presiune (HPLC).

Asfaltenii sunt compuși închiși la culoare, cu greutate moleculară ridicată, nesolubili în hexan. Nivelul de asfalteni în uleiurile de proces moderne, puternic rafinate este neglijabil.

Componentele polare într-un ulei de proces sunt în special cele ce conțin heteroatomi precum nitrogen, oxigen sau sulf. Pot fi benefice de exemplu în unele aplicații ale cauciucului îmbunătățind compatibilitatea, dar sunt dăunătoare pentru stabilitatea luminii. Nivelurile în uleiurile de proces puternic rafinate sunt scăzute și cresc odată cu greutatea moleculară.

Constituenții aromatici pot fi molecule inelare mono-, di-, tri- sau mai înalte cu cel puțin o structură de bază de benzen la care se atașează lanțurile laterale parafinice sau naftenice. Sunt incluse de asemenea hidrocarburile aromatice policiclice. Un exemplu ipotetic este ilustrat în Graficul 7. Metoda argilei gel nu discriminează între diferiții constituenți aromatici.

Compușii saturați sunt fie parafinici fie naftenici, dar aceste grupuri nu pot fi diferențiate



Uleiuri de Proces Shell20

prin metoda argilei gel. De exemplu, uleiurile medicinale albe conțin aproape numai compuși saturați. Nivelurile saturate mari îmbunătățesc stabilitatea luminii dar pot deteriora compatibilitatea cu cauciucul.

Analiza argilei gel a format baza pentru clarificarea uleiurilor de extindere conform ASTM D 2226.

Conținut aromatic

Conținutul aromatic al unui ulei de proces este unul din parametrii cheie pentru alegerea într-o aplicație specifică. Dar există definiții deviate de la conținutul aromatic în uz. Prin urmare se recomandă cu tărie citarea metodei efective utilizate pentru a evita neînțelegerea și interpretarea greșită a rezultatelor. Diferențele există în special pentru conținutul aromatic și procentul de hidrocarburi în legarea aromatică (CA):

- distribuție tip de carbon(CA în DIN 51378)
- distribuție tip de carbon(CA prin metoda IR)
- distribuție tip de carbon(CA prin metoda NMR)
- analiza argilei gel (aromatice în ASTM D 2007)
- alte metode, ex. analiza UV.

Rezultatele obținute în metodele de testare de mai sus se abat semnificativ și nu se corelează. În general se poate considera: C_A argilă gel > C_A metoda IR > C_A distribuție de carbon $\approx$ CA ^{13}C -NMR.

De asemenea trebuie să observă că compușii aromatici dintr-un ulei de proces conform definiției de mai sus au o greutate moleculară ridicată și punct de fierbere inițial ridicat. Compușii aromatici de tip solvenți cu punct scăzut de fierbere precum benzen, toluen sau xilen (BTX) nu sunt elemente ale unui ulei de proces.

Conținut aromatic policiclic

Hidrocarburile aromatice policiclice (PAH) sau componentele aromatice policiclice (PCA) au arătat efecte de tumoră în studiile pe pielea animalelor. Unele sunt privite și clasificate ca potențial cancerigene, astfel încât cunoștințele conținutului PCA pentru un ulei de proces specific au devenit importante.

Se pot găsi diferite metode în literatura de specialitate:

- Conținutul de PCA conform metodei IP 346: o extracție fizică cu dimetilsulfoxid (DMSO) dă rezultate în ordinea unor mase procentuale
- PAH individuale pentru compusul de declanșare benzo(a)piren pot fi determinate prin metode gaz cromatografice sau metode GC/MS precum metoda Grimmer; rezultatele sunt raportate în mg/kg



Uleiuri de Proces Shell21

- Determinarea hidrocarburilor policiclice aromatice în unele farmacopee; această metodă UV este aplicabilă doar uleiurilor medicinale albe.

Pentru majoritatea uleiurilor de proces sau componentelor acestora în Directiva Substanțelor Europene 67/548/EC a introdus conținutul de PCA în conformitate cu metoda IP 346 ca instrument pentru a discrimina un ulei non-cancerigen de unul potențial cancerigen. O limită de mai puțin de 3.0 %m a fost aleasă ca valoare de prag pentru ulei non-cancerigen.

Metoda IP 346 nu este o măsură potrivită pentru evaluarea riscului cancerigen al produselor din Extrase Reziduale Aromatice precum Flavex 595. Pentru cauciucuri noua directivă UE definește B(a)P și suma 8 PAH ca marker pentru acceptabilitatea uleiurilor de extindere a cauciucurilor (în secțiunea C3 veți găsi informații detaliate legate de uleiurile de proces neetichetate pentru producția de cauciucuri).

Greutate Moleculară

Greutatea moleculară medie a unui ulei de proces poate fi calculată prin intermediul metodei ASTM D 2502, ce folosește corelarea dintre greutatea moleculară și vâscozitate. Se cere doar cunoașterea celor două vâscozități ale uleiului la 100°F și 210°F (sau 40°C și respectiv 100°C). Acest model de calcul simplu poate da rezultate ușor deviate pentru greutatea moleculară obținută prin alte metode directe sau indirecte.

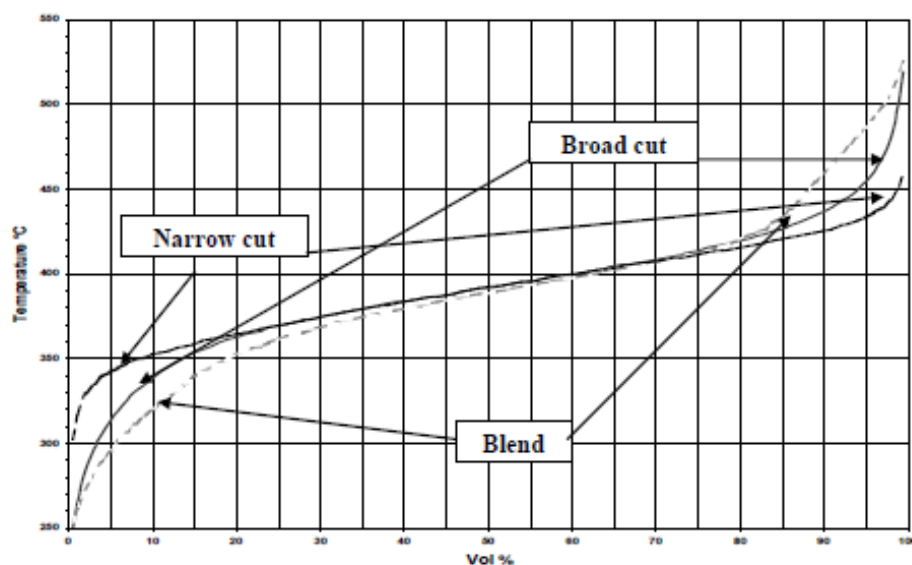
Interval de fierbere

Intervalul de fierbere poate fi un criteriu special în unele aplicații ale uleiului de proces precum cerneluri de imprimare. Poate fi determinat prin următoarele metode, însă rezultatele obținute nu sunt identice:

- Distilarea la presiune normală precum ISO 3405; această metodă se limitează la un punct maxim final de fierbere de 370 °C și prin urmare aplicabil doar produselor cu vâscozitate scăzută
- Distilarea la presiune redusă, ex. ASTM D 1160, pentru uleiuri cu vâscozitate mai ridicată
- Distilarea simulată precum ASTM D 2887 pentru aproape toate uleiurile; această metodă gaz cromatografică utilizează componente cu referință specială pentru calibrarea punctului de fierbere.

Există o corelație între gama de 5% a curbei de distilare și punctul de aprindere precum și între punctul de 50% și vâscozitate. Graficul 8 ne arată un exemplu cum să distingem între un ulei cu fracțiune îngustă, un ulei cu fracțiune largă și un amestec de ulei într-un grafic de distilare simulat.

Graficul 8: Exemplul unei Curbe de Distilare – trei uleiuri cu aceeași vâscozitate



Narrow cut	Fracțiune îngustă
Broad Cut	Fracțiune largă
Blend	Amestec

Volatilitate

Volatilitatea poate juca un rol important în aplicația unui ulei de proces. Este legată de punctul de aprindere și de gama de fierbere a uleiului de proces dar nu direct de vâscozitate. Determinarea volatilității depinde de metoda aplicată, dar sunt de preferat metodele standardizate din industrie precum

- Pierdere prin evaporare conform ASTM D 972 (ex. 22h at 107 °C)
- Volatilitatea Noack (DIN 51581; 1h 250 °C).

O comparare a rezultatelor în metode de testare interne non-standard este mai puțin adecvată, deoarece în majoritatea cazurilor condițiile exacte de testare nu sunt specificate suficient..

Stabilitate UV

Unele aplicații ale uleiului de proces necesită utilizarea de uleiuri stabile la lumină față de lumină UV. Moleculele aromatice condensate și în special moleculele poliaromatice conținând nitrogen și sulf sunt dăunătoare pentru stabilitatea luminii. absorbția UV la 260 nm, unde aceste componente își au absorbția, după cum este determinat în metoda ASTM D 2008 pot fi utilizate ca un criteriu, dacă uleiul de proces va fi adecvat. O absorbție UV scăzută indică o mai bună stabilitate. Totuși, măsurarea directă a stabilității UV pentru uleiurile de proces nu este standardizată.



Uleiuri de Proces Shell23

Anexe

Anexa B-1:

Caracteristici ale Uleiurilor de Proces și Compararea Standardelor Industriei (Metode Identice și Tehnic Identice)

Test	Metoda	ISO	ASTM	IP	DIN	NF
Culoare	ASTM Saybolt	ISO 2049 -	ASTM D 1500 ASTM D 156	IP 196 -	DIN ISO 2049 DIN 51411	NF ISO 2049 NF M 07-003
Densitate	M. Oscilant Aerom/Hydrom	ISO 12185 ISO 3675	ASTM D 4052 ASTM D 1298	IP 365 IP 160	DIN 51757 DIN 51757	NF T 60-172 NF T 60-101
Index de Refracție		-	ASTM D 1218	-	DIN 51423-2	NF T 60-194
Punct de aprindere	PM COC	ISO 2719 ISO 2592	ASTM D 93 ASTM D 92	IP 34 IP 36	DIN EN 22719 DIN ISO 2592	NF EN 2719 NF T 60-118
Punct de turnare		ISO 3016	ASTM D 97	IP 15	DIN ISO 3016	NF T 60-105
Vâscozitate cinematică		ISO 3104	ASTM D 445	IP 71	DIN 51562	NF T 60-100
Vâscozitate dinamică	Calcul	ISO 3104	ASTM D 445			
Indice de vâscozitate (VI/VI-E)		ISO 2909	ASTM D 2270	IP 226	DIN ISO 2909	NF T 60-136
Distribuție tip de carbon(CA/CN/C P)	Triunghiul M. N-d-M IR (Brandes)	- - IEC 590	ASTM D 2140m ASTM D 3238 -	- - -	DIN 51378 - -	- - -
Interceptare de refracție(RI)		- -	ASTM D 2140 ASTM D 2159	- -	DIN 51378 -	- -
Constanta Vâscozitate Gravitație (VGC)		- -	ASTM D 2140 ASTM D 2501	- -	DIN 51378 -	- -
Sulf	XRF	ISO 14596	ASTM D 2622	IP 407	DIN ISO 14596	-
Punct de anilină		ISO 2977	ASTM D 611	IP 2	DIN ISO 2977	NF M 07-21
Componente Aromatice /Total Polare	Gel Argilă HPLC	- -	ASTM D 2007 -	- IP 368	- -	- -
Conținut PCA	Extras DMSO	-	-	IP 346	-	NF T 06-605
Conținut PAH/BaP	GC (Grimmer)	-	-	-	-	-
Intervalul de fierbere	Distilare Atmosferică Distilare în Vid distilare Simulată	ISO 3405 - -	ASTM D 86 ASTM D 1160 ASTM D 2887	IP 123 - IP 406	DIN 51751 - DIN 51435	NF M 07-002 - -
Pierdere prin evaporare	ASTM Noack	- -	ASTM D 972 ASTM D 5800	- -	- DIN 51581	- NF T 60-161
Greutate moleculară		-	ASTM D 2502	-	-	-
Stabilitate UV la 260 nm			ASTM D 2008	-	-	-
Ulei Alb Tehnic – absorbție UV	US FDA §178.3620(b)	-	-	-	-	-
Ulei Alb Medicinal – Absorbție UV - Test Acid Sulfuric	EU Pharm. V	-	-	-	-	-



Uleiuri de Proces Shell24

Anexa B-2

Conversia Temperaturilor ($^{\circ}\text{C} \longleftrightarrow ^{\circ}\text{F}$)

$^{\circ}\text{C} \leftarrow ^{\circ}\text{F} / ^{\circ}\text{C} \rightarrow ^{\circ}\text{F}$	$^{\circ}\text{C} \leftarrow ^{\circ}\text{F} / ^{\circ}\text{C} \rightarrow ^{\circ}\text{F}$	$^{\circ}\text{C} \leftarrow ^{\circ}\text{F} / ^{\circ}\text{C} \rightarrow ^{\circ}\text{F}$	$^{\circ}\text{C} \leftarrow ^{\circ}\text{F} / ^{\circ}\text{C} \rightarrow ^{\circ}\text{F}$
-45.6 -50 -58.0	-15.0 5 41.0	15.6 60 140	54.4 130 266
-42.8 -45 -49.0	-12.2 10 50.0	18.3 65 149	60.0 140 284
-40.0 -40 -40.0	-9.4 15 59.0	21.1 70 158	65.6 150 302
-37.2 -35 -31.0	-6.7 20 68.0	23.9 75 167	71.1 160 320
-34.4 -30 -22.0	-3.9 25 77.0	26.7 80 176	76.7 170 338
-31.7 -25 -13.0	-1.1 30 86.0	29.4 85 185	82.2 180 356
-28.9 -20 -4.0	1.7 35 95.0	32.2 90 194	87.8 190 374
-26.1 -15 5.0	4.4 40 104	35.0 95 203	93.3 200 392
-23.3 -10 14.0	7.2 45 113	37.8 100 212	107.2 225 437
-20.6 -5 23.0	10.0 50 122	43.3 110 230	121.1 250 482
-17.8 0 32.0	12.8 55 131	48.9 120 248	

Formula de conversie:

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} - 32) \qquad ^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} + 32)$$

Dimensiunea științifică pentru temperatură este Kelvin (K) cu $0 \text{ K} = -273.16 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Anexa B-3:

Conversia Densității

(Densitate ρ_{15} în $\text{kg/m}^3 \longleftrightarrow$ Densitate Relativă $60^{\circ}\text{F} / 60^{\circ}\text{F} \longleftrightarrow$ Gravitație API)

Gravitație API 60°F grad API	Densitate relativă $60^{\circ}\text{F} /$ 60°F	Densitate ρ_{15} kg/m^3	Gravitație API 60°F Grade API	Densitate relativă $60^{\circ}\text{F} /$ 60°F	Densitate ρ_{15} kg/m^3	Gravitație API 60°F grad API	Densitate relativă $60^{\circ}\text{F} /$ 60°F	Densitate ρ_{15} kg/m^3
6	1.0291	1028.1	38	0.8348	834.0	70	0.7022	701.55
7	1.0217	1020.65	39	0.8299	829.1	71	0.6988	698.1
8	1.0143	1013.3	40	0.8251	824.25	72	0.6953	694.65
9	1.0071	1006.1	41	0.8203	819.5	73	0.6919	691.25
10	1.0000	999.0	42	0.8156	814.75	74	0.6886	687.9
11	0.9930	992.0	43	0.8109	810.1	75	0.6852	684.55
12	0.9861	985.1	44	0.8063	805.45	76	0.6819	681.25
13	0.9792	978.3	45	0.8017	800.9	77	0.6787	678.0
14	0.9725	971.55	46	0.7972	796.4	78	0.6754	674.75
15	0.9659	964.9	47	0.7927	791.95	79	0.6722	671.55
16	0.9593	958.4	48	0.7883	787.5	80	0.6690	668.35
17	0.9529	951.9	49	0.7839	783.15	81	0.6659	665.2
18	0.9465	945.5	50	0.7796	778.85	82	0.6628	662.1
19	0.9402	939.25	51	0.7753	774.6	83	0.6597	659.0



Uleiuri de Proces Shell25

20	0.9340	933.1	52	0.7711	770.35	84	0.6566	655.95
21	0.9279	929.5	53	0.7669	766.2	85	0.6536	652.95
22	0.9218	920.9	54	0.7628	762.0	86	0.6506	649.95
23	0.9159	914.95	55	0.7587	757.95	87	0.6476	646.95
24	0.9100	909.1	56	0.7547	753.9	88	0.6446	644.0
25	0.9042	903.25	57	0.7507	749.9	89	0.6417	641.1
26	0.8984	897.5	58	0.7467	745.95	90	0.6388	638.2
27	0.8927	891.85	59	0.7428	742.05	91	0.6360	635.35
28	0.8871	886.3	60	0.7389	738.2	92	0.6331	632.5
29	0.8816	880.75	61	0.7351	734.35	93	0.6303	629.7
30	0.8762	875.25	62	0.7313	730.55	94	0.6275	626.85
31	0.8708	869.9	63	0.7275	726.8	95	0.6247	624.1
32	0.8654	864.6	64	0.7238	723.05	96	0.6220	621.35
33	0.8602	859.3	65	0.7201	719.4	97	0.6193	618.65
34	0.8550	854.15	66	0.7165	715.75	98	0.6166	615.95
35	0.8499	849.0	67	0.7128	712.15	99	0.6139	613.3
36	0.8448	843.95	68	0.7093	708.55	100	0.6112	610.6
37	0.8398	838.9	69	0.7057	705.05			

Sursa: ASTM D 1250 – API Manualul Standardelor de Măsurare pentru Petrol, Capitolul

11.1

$$p = \text{Densitate Relativă} \times 999.012 = \frac{141.5 \times 999.012}{131.5 + \text{Deg. API}}$$

Anexa B-4:

Conversia Vâscozității Cinematice

(v în mm²s ↔ Secunde Universale Saybolt ↔ Secunde Redwood ↔ Engler



Uleiuri de Proces Shell26

ν (mm ² /s)	Engler (E)	R.I (s)	SUS (s)	ν (mm ² /s)	Engler (E)	R.I (s)	SUS (s)	ν (mm ² /s)	Engler (E)	R.I (s)	SUS (s)	ν (mm ² /s)	Engler (E)	R.I (s)	SUS (s)
				20	2.88	85	97.8	50	6.65	204	233	80			325
				21	3.00	89	102.1	51	6.78	208	237	81			329
				22	3.11	93	106.3	52	6.91	212	242	82			333
				23	3.23	96	110.6	53	7.04	216	246	83			337
2	1.12		32.6	24	3.35	100	115.0	54	7.17	220	251	84			341
2.5	1.17		34.3	25	3.47	104	119.4	55	7.30	224	256	85			345
3	1.22		36.0	26	3.59	108	123.7	56	7.43	228	260	86			349
3.5	1.26		37.6	27	3.71	112	128.2	57	7.56	232	265	87			353
4	1.30	35	39.2	28	3.83	116	132.6	58	7.69	236	269	88			357
4.5	1.35	37	40.8	29	3.96	120	137.0	59	7.82	240	274	89			362
5	1.39	38	42.4	30	4.08	123	141.5	60	7.95	244	279	90			366
5.5	1.44	39	44.0	31	4.21	127	146.0	61		248	283	91			370
6	1.48	41	45.6	32	4.33	131	150.5	62		252	288	92			374
6.5	1.53	42	47.2	33	4.46	135	155.0	63		256	292	93			378
7	1.57	43	48.8	34	4.58	139	159.5	64		260	297	94			382
7.5	1.61	45	50.4	35	4.71	143	164.0	65		264	302	95			386
8	1.65	46	52.1	36	4.84	147	168.6	66		269	306	96			390
8.5	1.70	48	53.7	37	4.97	151	173.1	67		273	311	97			394
9	1.74	49	55.4	38	5.09	155	177.6	68		277	315	98			398
9.5	1.79	50	57.1	39	5.22	159	182.2	69		281	320	99			402
10	1.83	52	58.8	40	5.35	164	186.8	70		285	325	100			406
11	1.93	55	62.4	41	5.48	168	191.3	71		289	329		pentru uleiuri	pentru uleiuri	pentru uleiuri
12	2.02	58	66.0	42	5.61	172	195.9	72		293	334				
13	2.12	61	69.7	43	5.74	176	200	73		297	339				
14	2.22	65	73.5	44	5.87	180	205	74		301	343				
15	2.33	68	77.4	45	6.00	184	210	75		305	348				
16	2.43	71	81.4	46	6.13	188	214	76		309					
17	2.54	75	85.4	47	6.26	192	219	77		313					
18	2.65	78	89.5	48	6.39	196	223	78		317					
19	2.76	82	93.6	49	6.52	200	228	79		321					

Sursa: ASTM D 2161; Metode Standard IP, Anexa B; IP 70 (vâscozitate Redwood I; învechită)

Luând în calcul următoarele prevederi un calcul liniar poate fi efectuat cu suficientă precizie pentru vâscozități mai mari decât cele enumerate mai jos:

- Calcul exact doar între SI și unități convenționale
- Secunde Universale Saybolt și Secunde Redwood I depind ușor de temperatura de măsurare
- Datele de conversie SUS și R.I de mai sus sunt valabile exact doar la 70°F pentru Secunde Redwood I 100°F pentru Secunde Saybolt Universal
- Deviațiile la vâscozități calculate exact la alte temperaturi sunt marginale și nu depășesc 3 % în intervalul 20°C la 100°C

Formula universală de conversie pentru SUS>32.0 s :

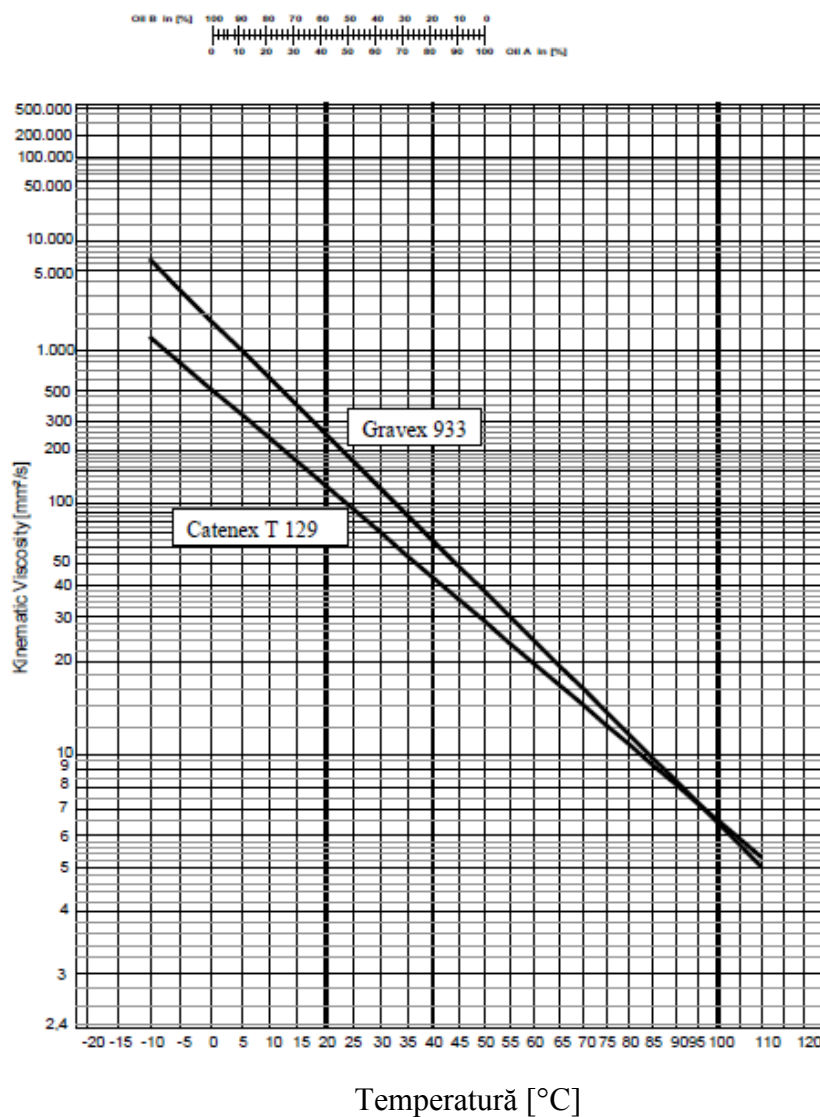
$$SUS_{Tf} = [1.0 + 0.000061 (t_f + 100)] * [4.6324\nu + \frac{1.0 + 0.03264 \nu}{(3930.2 + 262.7\nu + 23.97\nu^2 + 1.646\nu^3) * 0.00001}]$$

unde tF = temperatura în °F la care conversia vâscozității va fi calculată

ν = vâscozitate cinematică în mm²/s la temperatura tF



Diagrama Vâscozitate – Temperatură



Anexa B-6:

Calculul Distribuției Tipului de Carbon prin intermediul Metodei DIN 51378

$$RI = nD^{20} - \frac{\rho - 0.0030}{2}$$

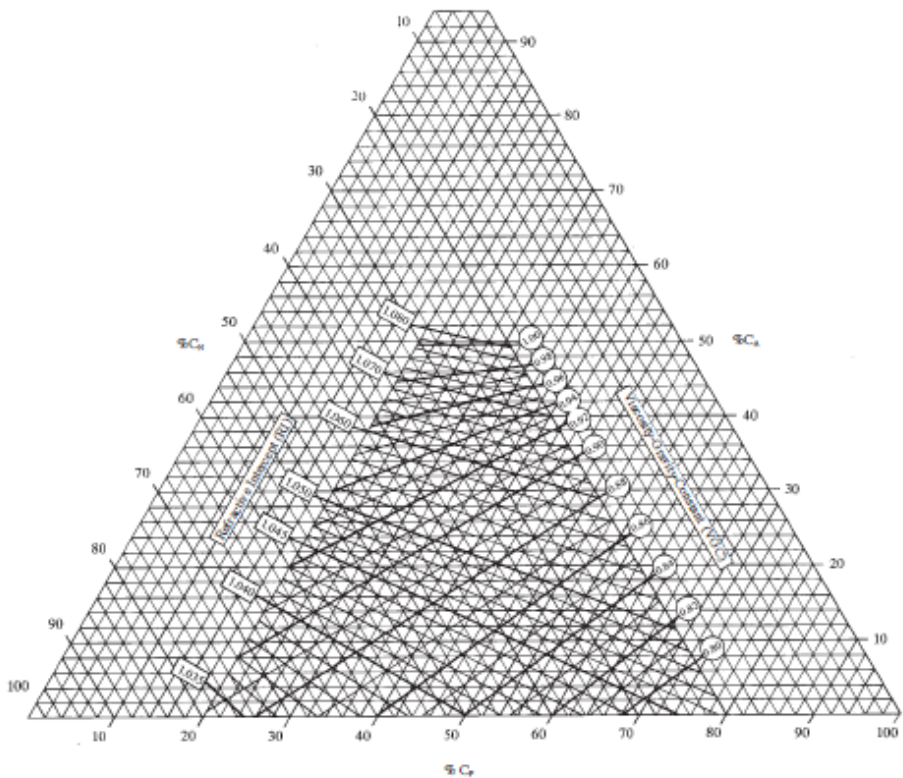
$$VGC = \frac{\rho + 0.822 - 0.776 \lg \lg(10v - 4)}{1.0763 - 0.72 \lg \lg(10v - 4)}$$

Corecție pentru conținutul de Sulf:

$$\% CA_{corr} = \% CA - 1.158 \cdot S$$

$$\% CN_{corr} = \% CN - 3.472 \cdot S$$

$$\% CP_{corr} = 100 - \% CA_{corr} - \% CN_{corr}$$

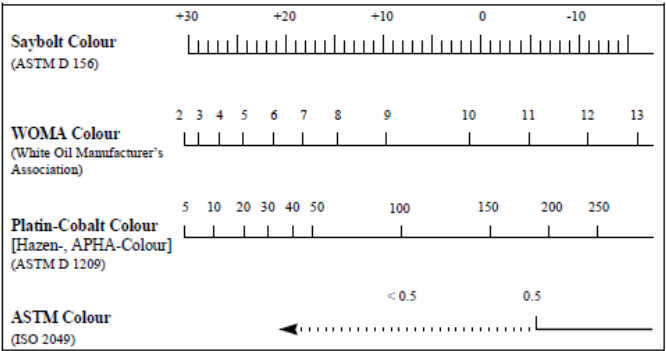


Anexa B-7:

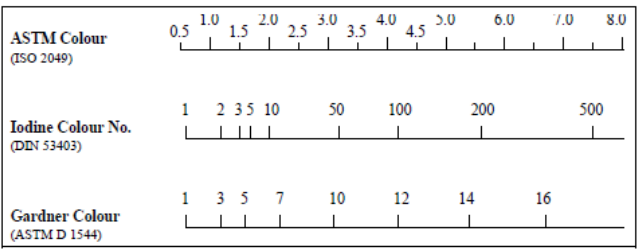
Compararea Diferitelor Scări de Culori

[doar în scop informațional – nu este adecvat pentru specificații; vezi de asemenea pagina
copertii interne]

Produse de petrol de culoare deschisă:



Produse de petrol de culoare închisă:





PARTEA C

Aplicațiile Uleiului de Proces Shell

C.1. Proprietăți Generale și recomandări

Uleiurile de proces sunt utilizate într-o varietate largă de produse finisate din industriile chimice și de producție. În multe cazuri furnizorul de ulei poate oferi o recomandare explicită pentru un grad specific de ulei pentru o aplicație anume, dar deseori acest lucru nu va fi realizabil atunci când

- nu sunt disponibile metode adecvate de testare pentru a prevedea performanța produsului finit
- tehnologia formulelor a fost dezvoltată pe bază empirică
- detaliile legate de produsele formulelor și de aplicații sunt cunoștințe proprietatea clientului
- circumstanțele locale din timpul producției joacă de asemenea un rol important.

O discuție detaliată între furnizorul de ulei și expertul în aplicare va ajuta identificarea opțiunilor durabile de ulei de proces sau problema de aplicare specifică.

Unele recomandări generale sunt date în Tabelele 3 și 4 pe baza tipului uleiului de proces, proprietăților acestuia și severității de rafinare. Mărimea moleculară, exprimată prin vâscozitatea uleiului joacă de asemenea un rol important pentru aplicarea unui ulei de proces.

Tabelul 3: Proprietăți ale Uleiului de proces în raport cu vâscozitatea

Vâscozitate	Vâscozitate scăzută	Vâscozitate ridicată
Culoare/Stabilitate UV	mai bună	mai slabă
Stabilitate la Oxidare	mai slabă	mai bună
Răspuns Aditiv **	mai bună	mai slabă
Solvență (pentru produse non-ulei)	mai ridicată	mai scăzută
Volatilitate *	mai ridicată	mai scăzută

* Doar uleiuri de distilare primară – nu amestecuri de ulei de diferite vâscozități

** a nu se amesteca cu compatibilitatea aditivilor

Tabelul 4: Uleiuri de proces Proprietăți în raport cu structura acestora

Tip Ulei de proces	aromatic	naftenic	n/p-amestecat	parafinic	uleiuri albe
Culoare/Stabilitate UV	--	-	O	++	+++
Stabilitate la Oxidare	--	+	++	+++	+
Răspuns Aditiv **	--	+	+	+	++
Solvență (pentru produse	++	++	+	+	--



Uleiuri de Proces Shell30

non-ulei)					
Emulsibilitate	++	+++	++	+	-
Risc potențial HSE	---	+	+	+	++

** a nu se amesteca cu compatibilitatea aditivilor

C.2. Aplicații pentru uleiuri de proces

Prezentul capitol descrie aplicațiile cele mai comune cu cerințele aferente calității uleiului și tipurilor de ulei utilizate în general. Totuși ar trebui să se observe că nu toate aplicațiile pot fi acoperite în această broșură.

Uleiurile de proces sunt produse din țiței disponibil natural, ce constă dintr-o largă varietate de molecule de hidrocarburi și de asemenea într-o măsură mai mică din sulf și/sau nitrogen ce conține compuși de hidrocarburi. Luând în calcul compoziția foarte complexă a uleiurilor de proces, nu este adecvată analizarea și raportarea substanțelor individuale izolate pentru a specifica proprietățile uleiurilor de proces. alegerea uleiurilor adecvate se bazează pe o combinație de date empirice extinse de testare cuplate cu decenii de experiență istorică de aplicare, totuși, datorită naturii diferite a compoziției chimice, evaluarea proprie a utilizatorului este recomandată întotdeauna să stabilească potrivirea finală a produsului. În timp ce pot fi identificate proprietăți fizice și chimice ar trebui observat de asemenea că selecția poate fi influențată de un număr de factori adiționali ca preț, disponibilitate regională și mărime a pachetului și calitate consistentă și cerințe legate de specificații..

Prin urmare, selecția uleiului de proces depinde de cooperarea îndeaproape și de discuții între clienții noștri și specialiști de aplicare corespunzători din organizația Shell Uleiuri de Proces.

1. Industria de cauciucuri

Uleiurile minerale pe bază de uleiuri de proces sunt larg utilizate în acest sector industrial. Uleiurile de proces sunt de fapt materie primă foarte importantă pentru producția de cauciuc și pot fi utilizate în concentrații relativ mari în formulele de cauciuc. Uleiurile pot fi utilizate ca ajutor de procesare și/sau influența proprietățile finisate ale compușilor de elastomeri în sine. În plus față de aceste beneficii uleiurile de proces sunt deseori utilizate pentru a reduce costurile de formulare. Cerințele uleiului de proces în industria de cauciucuri pot fi diferite de moment ce selecția depinde deseori de tipul de polimer utilizat.

Tipuri de cauciuc polar, ex. SBR

În principiu, SBR (Stiren-Butadienă-Cauciuc) poate fi extins cu orice tip de ulei, totuși, în general sunt preferate uleiuri mai polare cu acest elastomer polar. Zona principală de aplicare pentru SBR este în producția cauciucurilor pentru mașini de pasageri. Critice în această aplicare sunt buna performanță la prinderea umedă împreună cu rezistență scăzută la rulare și istoric, cele mai bune rezultate în termeni de criterii de performanță au fost obținute când s-au utilizat extrase aromatice



Uleiuri de Proces Shell31

distilate (DAE). Totuși, din 1 ianuarie 2010 se va interzice utilizarea uleiurilor precum DAE în producția de cauciucuri în conformitate cu Directiva UE 76/769/EEC“ ce interzice utilizarea de uleiuri etichetate “R45” datorită naturii lor cancerigene. Deoarece a încetat comercializarea produselor DAE cu mai mult de 10 ani în urmă, Grupul Shell, în următorii ani, a investit semnificativ concentrându-se în producția de uleiuri de proces neetichetate precum extindere pentru industria de cauciucuri, precum:

- Extrase reziduale, precum Flavex 595, au demonstrat rezultate comparabile sau chiar mai bune decât DAE datorită conținutului lor inerent ridicat de carbon aromatic. Industria de cauciucuri lucrează la standarde internaționale pentru RAE și RAE-extins eSBR(Standard IISRP 1783 și 1789) și în majoritatea cazurilor doar o mică reformulare a fost necesară și în altele înlocuirea directă a fost posibilă. Flavex 595 poate fi utilizat în producția de polimer SBR (emulsie-SBR – eSBR și soluție-SBR – sSBR) precum și în producția de compuși. Datorită vâscozității crescute a Flavex 595, încălzirea rezervorului (70°C la 85°C) este necesară. Dacă manevrarea acestor vâscozități ridicate este grea, Shell oferă de asemenea alternative amestecate cu vâscozitate mai scăzută precum Flavex 977 și Flavex 986.

- Uleiuri parafinice extrase mediu (MES) precum Catenex SNR au fost utilizate în compuși SBR mulți ani. Conținutul aromatic al acestor uleiuri este în general suficient de mare pentru a avea o bună compatibilitate cu SBR în majoritatea cazurilor. Totuși, pentru SBR cu conținut mare de stiren și/sau aplicații cu cerințe extreme există anumite limite în utilizarea de uleiuri MES. În cazurile în care MES este utilizat ca substitut pentru DAE formularea largă a uleiului DAE este în general necesară. Catenex SNR este de asemenea utilizat ca ulei amestec de sigilare Banbury utilizat pentru aproape toate tipurile de polimeri.

- Uleiurile naftenice precum Gravex 933 și Gravex 973 pot fi de asemenea utilizate ca uleiuri de extindere pentru SBR. Aceste tipuri de ulei au unele dezavantaje legate de volatilitate, dar pentru unele aplicații speciale gama largă pe vâscozitatea uleiurilor naftenice poate fi un avantaj.

Ar trebui menționat de asemenea că DAE tratat (al doilea pas de extracție sau hidrorafinare) numit TDAE, poate fi de asemenea utilizat ca ulei de extindere pentru SBR.

NR (Cauciucul Natural) este deseori utilizat în combinație cu polimeri sintetici. Selecția de ulei de proces este tipic influențată de al doilea polimer. Compușii ce utilizează NR pur în general necesită puțin ulei de proces sau deloc în timpul procesului de compoziție, deoarece uleiurile de proces au un impact negativ asupra proprietăților unice de auto-întărire ale NR.. Uleiurile naftenice precum Gravex 942 și Gravex 973 au bune rezultate aici.

Pentru IR (Cauciuc izoprenic) se utilizează în general uleiurile naftenice.

Domeniul principal de aplicare pentru Cauciuc butilic (IIR) este producția de elastomeri non gaz-permeabili ex. pentru partea interioară a unui cauciuc. Uleiurile polare sunt recomandate ca



Uleiuri de Proces Shell32

uleiuri de extindere cu acest elastomer, precum Catenex SNR și Flavex 595, și de asemenea ulei naftenic precum Gravex 942 și Gravex 973 poate fi utilizat.

BR (Cauciucul Butadienic) este de asemenea deseori utilizat în combinație cu alți elastomeri ca NR și SBR. Tipic, cantitățile relativ mari de ulei sunt utilizate pentru a extinde acești polimeri. Catenex SNR, Flavex 595 și uleiurile naftenice precum Gravex 942 și Gravex 973 sunt preferate în generală cu această combinație de polimeri.

Compușii NBR (Cauciuc Butadien-Nitrilic) deseori nu conțin ulei mineral. În cazuri alese concentrația scăzută a uleiurilor naftenice precum Gravex 942 și 973) poate ajuta procesarea.

CR (Cauciuc Cloropren) este foarte polar, deci în consecință sunt necesare uleiuri polare. În multe cazuri se utilizează esteri, totuși uleiurile naftenice precum Gravex 925, 933 și 942 au dat rezultate bune, mai ales în producția de materiale din spumă. Ar trebui observat că uleiurile naftenice nu conțin niveluri ridicate de elemente hetero, astfel încât nu accelerează procesul de conservare în contrast cu DAE.

Tipuri de cauciuc non-polar, ex. EPDM

EPDM (Etilen-Propilen-Dien-Monomer) sau EPM (Etilen-Propilen-Monomer) nu sunt elastomeri polari, prin urmare se folosesc uleiuri non polare, extensibile parafinice. Uleiurile pot fi adăugate polimerului în timpul sintezei (acest lucru este obligatoriu pentru tipuri cu lungime lungă a lanțului pentru a obține proprietățile de procesare) și în timpul producției compusului. De obicei există cerere ridicată pentru proprietățile de emisie ale uleiului, produsele finisate făcute cu EPDM sunt frecvent utilizate pentru interioarele de mașini EPDM este deseori vulcanizat cu sulf sau cu peroxizi organici. Conținutul de sulf din uleiuri nu influențează procesul de vulcanizare. În contrast, porțiunea de carbon aromatic (aferentă distribuției de carbon) nu deranjează vulcanizarea peroxidului (“alimentarea cu peroxid”) deoarece radicalii de inițiere a peroxidului se pot lega de structura inelară aromatică. În consecință, concentrațiile de peroxid mai mari trebuie să depășească problema, lucru ce va duce la costuri de compunere ridicate. În multe cazuri este mai eficientă utilizarea uleiurilor puternic rafinate. Acestea au avantajul inițial al unei culori deschise și a producției compuşilor deschiși unde este posibil.

Nivelul de C(A) (distribuție de carbon, DIN 51378) ar trebui să fie la nivelul maxim de 4 % pentru uleiuri cu o vâscozitate tipică în jur de 100 mm²/s la 40 °C. Pentru uleiuri cu vâscozitate mai ridicată limita poate fi puțin mai mare.

Uleiurile parafinice cu vâscozitate cinematică în jur de 90 mm²/s până la 110 mm²/s sunt utilizate cel mai frecvent ca uleiuri de extindere pentru EPDM. Catenex S341 și Catenex S541 sunt în general utilizate pentru vulcanizarea cu sulf. Pentru sisteme cu peroxid, uleiurile puternic rafinate precum Catenex T145 pot fi recomandate. Catenex S946 a arătat rezultate bune cu ambele tehnici de vulcanizare. În cazurile unde se cere volatilitate și/sau emisii scăzute, uleiurile parafinice cu o



Uleiuri de Proces Shell33

vâscozitate mai ridicată precum Catenex S579 sau Catenex S379 sunt utilizate datorită greutatei lor moleculare mai mari. Aceste uleiuri dețin un avantaj în plus. Datorită unei rate de migrare mai scăzute, sărurile de baie suferă de contaminare redusă de ulei și/sau produse de descompunere a uleiului și prin urmare pot fi utilizate pentru perioade mai lungi.

Sistemele non-curente bazate pe Poliolefină (ex. APO), ex. pentru foițe de mare densitate sau straturi de covoare pot fi extinse de asemenea cu uleiurile menționate mai sus. Totuși copolimerii cu acetat de vinil sunt o excepție – fiind mai degrabă polar în mod ideal ar trebui extinși cu uleiuri polare Gravex 973, Catenex SNR sau Flavex 595.

Elastomeri Termoplastici

Elastomerii cu proprietăți termoplastice pot fi produși utilizând un număr de diferiți polimeri, ex. poliuretan (TPE-U), poliesteri și poliamide, poliolefine (TPE-O), polimeri bloc stiren (TPES) și amestecuri de polimeri (TPE-V). Doar compușii TPE pe bază de polimeri bloc stiren, unele amestecuri de polimeri și unele TPE-O conțin uleiuri minerale în cantități mai mari.

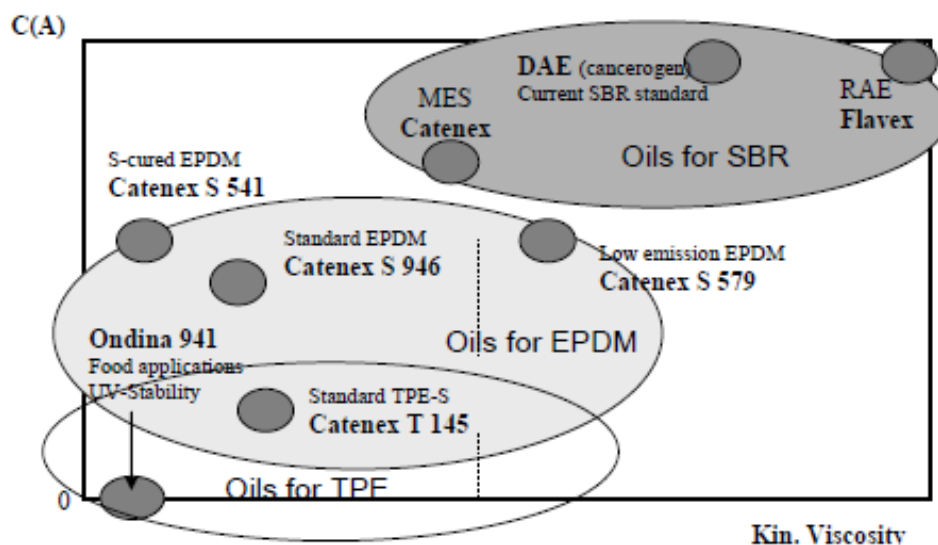
Economia TPE-S poate fi îmbunătățită semnificativ utilizând cantități mari de ulei de extindere. De moment ce procesarea termoplastică nu necesită o etapă de vulcanizare, aceștia pot fi produși cu ușurință împreună cu alte materiale plastice. În contrast cu materialele de cauciuc tratate, TPE nu conține aditivi de vulcanizare, și prin urmare TPE-S este privit ca sigur din punct de vedere psihologic. În plus poate fi produs în culori deschise.

Uleiurile Minerale cu un conținut aromatic de carbon foarte scăzut (adică 1 % sau mai scăzut) ar trebui utilizate ca uleiuri de extindere pentru TPE-S. În cazul în care conținutul aromatic este mai ridicat domeniul de stiren este afectat de uleiul ducând la o scădere a proprietăților mecanice, în special la temperaturi mai ridicate. Migrarea către suprafață, precum și alte materiale plastice (ex. poliolefine), sunt de asemenea un aspect important. Prin urmare se utilizează uleiuri cu o vâscozitate mai ridicată ($> 70 \text{ mm}^2/\text{s}$ la 40°C). Un ulei deschis cu o bună stabilitate este necesar pentru compuși TPE mai deschiși la culoare. Catenex T 145 este un produs standard pentru acest segment. Pentru cerințe foarte solicitante precum stabilitate UV și/sau pentru aplicații care necesită contactul cu mâncarea, ar trebui alese uleiurile albe medicinale JEFCA Clasa I. Ondina 941 sau Ondina 934 pot fi folosite aici.

TPE-V sunt deseori închise la culoare și nu au domenii legate de stiren, prin urmare se pot folosi uleiurile mai puțin rafinate precum Catenex S 946. Uleiurile naftenice precum Edelex 946 pot oferi de asemenea unele avantaje de procesare și proprietăți mecanice.



Graficul 9: Ulei de extindere utilizat pentru diferite tipuri de elastomeri



Food applications	Aplicații alimentare	Oils for	Uleiuri pentru
UV Stability	Stabilitate UV	cancerogen	cancerigen
Current SBR standard	Standard curent SBR	Low emission	Emisie scăzută

Aditivi de cauciuc

Mai mulți aditivi sunt necesari în compoziții de cauciuc; ex. sulf, ajutoare pentru vulcanizare, rășini sau agenți de gazare. Pentru a îmbunătăți procesul de amestecare și a preveni formarea de praf, aditivii solizi sunt deseori acoperiți cu ulei mineral. În general conținutul uleiului este sub 10 %.

În mod tipic uleiuri cu o vâscozitate de la 20 până la 50 mm²/s la 40 °C sunt folosite pentru a obține o acoperire uniformă. Sulful non-solubil ex. pentru utilizarea în SBR poate fi acoperit cu Gravex 921. Aditivii pentru polimeri polari și non-polari pot fi acoperiți cu Flavex 921. Aditivii pentru compoziții deschise pot fi înveliți cu uleiuri puternic rafinate precum Catenex T 121.

Alte aplicații pentru polimeri

Există multe alte aplicații ale uleiurilor minerale pentru polimeri, dintre care unele sunt prezentate mai jos:

PVC-ul moale este produs uleiuri de extindere cu ester (ftalat). Este posibilă înlocuirea a până la 20% ftalat cu uleiuri naftenice precum Gravex 933 sau Gravex 973. Trebuie luate în considerare cele mai ridicate emisii și cea mai scăzută stabilitate a luminii pentru aceste uleiuri. Utilizarea uleiurilor naftenice poate fi justificată printr-o diferență distinctă de preț față de falați.

Pentru PVC greu, uleiurile naftenice cu vâscozitate crescută sunt recomandate pentru cantitățile scăzute (0,5 phr) precum ajutoare de procesare și pentru a îmbunătăți proprietățile de



Uleiuri de Proces Shell35
procesare și mecanice.

Amestecurile de polistiren/poliolefină sunt utilizate de exemplu pentru aplicații alimentare (folii, containere de mâncare) într-un amestec cu niveluri scăzute de TPE-S (HIPS). Uleiurile albe medicinale JEFCA Clasa I trebuie folosite în această aplicare - Ondina 941 și Ondina 934.

În general, uleiurile minerale nu sunt foarte compatibile cu poliuretanul. Totuși în aplicații alese uleiurile parafinice precum Catenex S 920 sau Catenex T 121 pot fi utilizate în concentrații scăzute (aproximativ 5 %), ex. la sigilarea poliuretanului cu spumă. În plus mai multe uleiuri polare precum Gravex 913 sau Flavex 595 își găsesc drumul către aplicarea în umplerea cauciucurilor de poliuretan, totuși aici compatibilitatea este critică.

Uleiurile de proces sunt de asemenea utilizate pentru producția de suporturi de ștanțare pentru părți de plastic. Formulele pot conține de exemplu Gravex 933 sau Catenex S 920.

2. Adezivi

În special adezivii topiți la cald și PSA (adezivii sensibili la presiune) bazați pe TPE-S conțin cantități semnificative de ulei mineral. Termofuzibilele sunt în general create predominant utilizând TPE-S (SBS, SEBS, SEPS, SIS) și, mai recent, cu blocuri de poliolefină (din polimerizarea catalizată a metalocenului). alți constituenți sunt rășini, ceară, uleiuri minerale și unii aditivi. Termofuzibilele sunt aplicate la temperaturi mai ridicate fără un solvent.

Uleiurile minerale utilizate la adezivi ar trebui să fie de culoare deschisă. Migrarea uleiurilor minerale de la adeziv la materialul ce va fi lipit (hârtie sau plastic) este deseori o problemă, în special pentru aplicarea etichetelor, așa că sunt preferate uleiurile cu vâscozitate mai ridicată ($> 60 \text{ mm}^2/\text{s}$). Stabilitatea ușoară este importantă pentru unele aplicații precum și pentru stabilitatea termică-oxidativă – sunt produse termofuzibile și stocate la temperaturi ridicate.

Uleiurile naftenice precum Edelex 946 și Shell Ulei 4142FU sunt preferate pentru unii polimeri precum SIS. Pe de altă parte, uleiurile parafinice sunt utilizate ex. pentru adezivi pe bază de SEBS. Adecvarea uleiurilor minerale pentru producția de adezivi poate fi comparată utilizând DMA (analiza dinamico-mecanică). O concentrație mai mare a uleiurilor naftenice poate fi utilizată decât cele parafinice deoarece acestea nu scad temperatura de tranziție la fel de mult ca cele parafinice.

3. Cosmetice, produse farmaceutice

În domeniul cosmeticii și al medicinei umane sunt utilizate doar uleiuri albe medicinale. Volume mari sunt necesare pentru producția de emulsii. Formulele comune de creme (emulsii (ulei-în-apă) conțin aproximativ 60% apă, ceară, emulsificatori și până la 15 % ulei alb medicinal. Loțiuni conțin aproximativ 15% ulei, uleiurile solare până la 50% și uleiurile pentru bebeluși conțin un exces de 95 %. Multe alte cosmetice conțin de asemenea uleiuri albe medicinale pentru ex. creme de ras (până la 8 %), farduri (până la 5 %), creme de față (aproximativ 2 %), rujuri



Uleiuri de Proces Shell36

(aproximativ 2 %) și tuburi de rimel (aproximativ 4 %) și unele săpunuri cu proprietăți grase (până la 10 %).

În mod tipic se utilizează uleiuri albe medicinale parafinice cu vâscozitate mai scăzută precum Ondina 917 dar uneori se utilizează și uleiuri mai vâscoase ca Ondina 927, 929 și Ondina 941. Uleiurile albe medicinale naftenice ca Ondina 933 au avut de asemenea rezultate bune datorită proprietăților bune de emulsifiere ale acestora.

Ondina 917 este cel frecvent utilizat în aplicații farmaceutice ca unguente. Uleiurile medicinale albe nu sunt permise ca și componentă alimentară.

În produsele farmaceutice pentru animale, uleiuri minerale de calitate non-medicinală precum Catenex T 121, Gravex 921 și Flavex 921 sunt deseori utilizate pe lângă uleiurile albe medicinale.

4. Cerneluri de imprimare

Cernelurile de imprimare constau în general din cel puțin trei componente – pigmentul de culoare, un liant și un solvent. Uleiurile de proces sunt utilizate ca solvenți dar cerințele pot fi foarte diferite. Totuși pentru aproape fiecare tip de cerneală de imprimare un ulei polar este necesar pentru a obține o bună solvență.

Multe cerneluri de imprimare (rotogravură, uscare prin încălzire) au o vâscozitate foarte scăzută. În astfel de aplicații solventul poate fi un ulei mineral sau un solvent clasic ca toluen. Tipic este necesar un ulei mineral cu fracțiuni îngustă (lățime aproximativ 20 K). Uleiurile de proces precum Flavex 909 sunt utilizate dacă cerințele gamei de fierbere nu sunt atât de mari. Uleiurile ar trebuie să fie polare și aromatice.

Formulele păstoase de cerneală de imprimare (imprimare presă litere, gravură) deseori conțin uleiuri minerale. Vor dizolva liantul (rășina) și vor acționa înmuind pelicula de cerneală. Pentru a obține o bună soluție a rășinii este important ca uleiul de proces să fie cât mai polar posibil, dar bineînțeles nu cancerigen. Punctul de anilină, ca parametru pentru solvența rășinii, va fi cât mai jos posibil ($< 75\text{ }^{\circ}\text{C}$), și uleiul va avea o culoare deschisă. Gravex 913 și 921 sunt foarte de încredere pentru această aplicare.

Cernelurile negre pentru ziare conțin de obicei doar cantități mici de liant pentru a păstra costurile scăzute. În consecință uleiul mineral va acționa parțial ca liant și pentru culoarea neagră. Uleiul trebuie să aibă o culoare neagră, un caracter polar și să furnizeze o bună dispersie pentru negrul carbon. Uleiurile aromate sunt utilizate aici, dar nu trebuie să fie cancerigene. Prin urmare, extractele de reziduuri aromatice precum Flavex 595 sunt preferate.

Negrul carbon perlat este produs cu mici cantități de ulei mineral pentru a forma granule. Gravex 933 și Gravex 942 pot fi utilizate aici. Uleiurile speciale de proces sunt folosite ca agent de reducere pentru Vanadium în timpul producției de dioxid de Titan (pigment alb). În același timp



Uleiuri de Proces Shell37

uleiul trebuie să împiedice formarea de dioxină. Gravex 926S a avut bune rezultate în acest domeniu.

Hârtia de copiere fără carbon este produsă cu micro-capsule, acestea conțin un amestec de solvent cu Gravex 913 și hidrocarburi aromatice (ex. alchil naftaline). Din nou uleiul trebuie să fie foarte aromat pentru această aplicare.

5. Construcție

Există multe materiale de construcție pe piață. Uleiurile de proces sunt utilizate pentru aplicații de turnare, ca uleiuri de extensie și lianți pentru praf.

Turnare beton

Uleiurile de turnate a betonului constau dintr-un purtător, care în majoritatea cazurilor este un ulei de proces, și aditivi. Cei mai importanți aditivi sunt cel care întârzie fixarea (ex. acizi grași) și inhibitorii de coroziune. Este sarcina uleiului de turnare de a garanta îndepărtarea formei turnate fără a deteriora suprafața betonului. În majoritatea cazurilor uleiul de turnare este pulverizat așa că se utilizează uleiuri vâscoase. Solvența bună este un avantaj aici dar uleiul nu ar trebui să aibă un miros puternic. Fluidele de bază utilizate pentru uleiuri de turnare sunt Gravex 913, Edelex 912, Flavex 913 și Flavex 909. Pentru emulsii de turnarea, se pot utiliza uleiuri mai vâscoase ca Gravex 921– uleiurile naftenice au avantaj aici datorită emulsibilității acesteia și unei mai bune solubilități pentru emulsificatorii utilizați de obicei precum uleiuri sulfonate minerale. Pentru producția uleiurilor aerate pentru beton sunt necesare produsele cu cea mai ridicată vâscozitate precum Gravex 942 sau Gravex 973 deoarece uleiul trebuie să lucreze la temperaturi mai ridicate.

5.2. Marcajele rutiere

Există două sisteme pentru aplicarea marcajelor rutiere: la rece prin utilizarea cernelurilor de dispersie (fără uleiuri de proces) și la cald utilizând elastomeri termoplastici topiți. TPE poate fi de asemenea folosit rece ca bandă adezivă, ex: pentru marcaje rutiere de construcții. După cum am descris în capitolul “TPE” anterior, compușii pentru marcaje rutiere conțin cantități mai mari de uleiuri de proces. Diferența aici este că se adaugă sticlă albită pentru a îmbunătăți reflexia luminii și a minimiza abraziunea. Uleiurile ar trebui să fie stabile UV și să nu se evapore în timpul aplicării. În mod tipic se utilizează gradele precum Catenex T 145, Catenex S 932, Catenex S 925 și Catenex T 129.

5.3. Materiale ce conțin bitum

Bitumul este amestecat cu ulei de proces pentru unele aplicări, precum producția de materiale sigilate pentru racorduri sau pâslă pentru acoperiș. Uleiul de proces ar trebui să fie compatibil cu bitumul, să ajute la amestecarea polimerului și să îmbunătățească flexibilitatea materială. Uleiul nu trebuie să se evapore pe durata producției sau aplicației. Uleiurile naftenice arată o mai bună compatibilitate cu bitumul și sunt în general preferate. Tipic sunt utilizate Gravex



Uleiuri de Proces Shell38

925, Gravex 933 și Gravex 973. Uleiurile Gravex sunt de asemenea utilizate uneori pentru a micșora vâscozitatea bitumului.

5.4. Materiale de etanșare

Produsele de etanșare pe bază de TPE, EPDM sau IIR conțin uleiuri de proces similare compușilor ce încorporează acești polimeri în alte aplicații. Totuși, uneori sunt preferate uleiurile cu vâscozitate mai mică precum Catenex T 121.

Produsele de etanșare pe bază de silicon au o răspândire largă și sunt de obicei sisteme cu o componentă ce reacționează la umiditatea din aer pentru polimerizare. Acest tip de materiale de sigilare conține în general uleiuri extinse la concentrații între 15 și 40 %. Aceste produse de extindere pot fi ulei din silicon, dar de asemenea ulei mineral. Pentru produse de etanșare de calitate mai scăzută pot fi utilizați combustibil dar pentru calități mai bune se aplică uleiuri de proces. În plus sunt necesare stabilitatea culorii și volatilitatea scăzută (punct ridicat de aprindere, miros slab). Se pot utiliza Edelex 913, Catenex PH 908 și Risella 907.

5.5. Materiale de etanșare

Materialele de construcție în formă pulbere tind să formeze un praf ce creează posibile pericole pentru sănătate. Cantități mici de uleiuri de proces (aproximativ 3 %) pot fi adăugate pentru a împiedica fixarea prafului, de exemplu pentru mase de ciment sau tăblițe poroase. Catenex T 121 și Gravex 913 au avut bune rezultate aici.

6. Amestecuri de produse chimice ca ajutoare de procesare

Uleiurile de procesare sunt utilizate frecvent ca purtători pentru alte substanțe din industria chimică datorită proprietăților specifice ale acestora, în special pentru că sunt inerte în multe cazuri. Uneori anumite efecte lubrifiante ale uleiului sunt de asemenea importante.

6.1. Procesarea suportului pentru piele și textile

Pentru producția și procesarea de fire textile este necesar un strat cu un suport de procesare, în special pentru a preveni ruperea la viteze de procesare foarte mari, dacă este cazul. Fibrele auxiliare sunt deseori bazate pe uleiuri de proces și deseori conțin emulsificatori pentru a sprijini spălarea uleiului. În general se preferă uleiuri puțin vâscoase deoarece pot fi obținute straturi subțiri și fricțiune scăzută. Pe de altă parte, uleiurile vâscoase au o volatilitate semnificativă la temperaturi mai ridicate. O bună stabilitate a luminii este importantă întotdeauna în aplicațiile pentru textile. Uleiurile puternic rafinate precum Catenex T 121, Catenex T 129 și Catenex PH 908 sunt utilizate în general, totuși Catenex S 920 și Catenex S 932 sunt de asemenea utilizate câteodată. Uleiurile de proces cu vâscozitate mai mare au o tendință mai scăzută de a forma praf în timpul procesării firului.

Uleiurile de proces sunt de asemenea utilizate pentru formularea agenților de re-îngrășare pentru producția de piele. În această aplicație proprietățile de emulsifiere și stabilitatea la lumină a



Uleiuri de Proces Shell39

uleiului sunt important. Volatilitatea este o chestiune ce se aplică în industria de automobile. Se utilizează uleiurile parafinice cu vâscozități diferite, ex. Catenex S 920, Catenex S 932, Catenex S 946 și Flavex 921.

6.2. Agenți anti-spumă

Formarea spumei nu este de dorit în multe industrii și poate deranja serios procesele. În consecință agenții anti-spumă sunt larg utilizați. Sectoarele tipice unde sunt utilizate produse anti-spumă sunt procesarea de textile, producția de hârtie, producția de cerneluri și lacuri, procese de polimerizare și lubrifianți. Agentul de eliminare al spumei ar trebui să fie inert chimic, insolubil în materialul care face spumă, să formeze cu ușurință o dispersie și va avea o tensiune de suprafață mai scăzută decât materialul care spumează. Efectul depinde mult de mărimea picăturii. Proprietățile anti-spumă sunt obținute prin diferite substanțe, precum silicoane, aducții de oxid de etilenă/polipropilenă, materiale grase, săpunuri metalice, esteri sulfonați, sau dispersie de materii solide, precum ceară sau siliciu hidrofil. Uleiurile de proces sunt deseori utilizate ca purtător. Formula va fi optimizată conform uleiului utilizat. Uneori stabilitatea UV și proprietățile de emisie sunt importante. Ca purtător pentru agenți anti-spumă se utilizează uleiurile parafinice, precum Catenex T 121, Catenex S 920, Catenex S 932 și Catenex T 129 și uleiurile naftenice ca Gravex 921. Pentru aplicații speciale sunt necesare uleiuri medicinale albe precum Ondina 917 și Ondina 933. Uleiurile minerale nu ar trebui utilizate pentru formulele produselor anti-spumă pentru contact direct cu alimentele.

6.3. Lichide purtătoare pentru Aditivi și Catalizatori

Majoritatea lubrifianților automobilistici și industriali au încorporate uleiuri minerale. Prin urmare nu ar trebui să fie o surpriză că uleiurile de proces sunt deseori utilizate ca purtători pentru aditivi de lubrifiere. Aici se pot utiliza uleiurile parafinice și naftenice. Uleiurile naftenice au proprietăți mai bune la temperatură scăzută și deseori o solvență mai bună. În consecință sunt utilizați deseori pentru producția de lubrifianți speciali precum fluide solubile în apă pentru lucrul cu metale (ex. Gravex 913 sau Gravex 921). Uleiurile nesolubile în apă pot fi create de asemenea utilizând uleiurile parafinice (ex. Catenex S 920), emulsiile cu rulare la rece pentru oțet cu naftenice de mare vâscozitate (ex. Gravex 973, 985), fluide de desenare cu parafinice de vâscozitate ridicată (ex. Catenex S 579). În plus, uleiurile naftenice sunt utilizate pentru producția de grăsimi deoarece este necesar un nivel mai uscat al săpunului metalic pentru a obține o anumită consistență când se compară cu utilizarea uleiurilor parafinice.

Totuși, tipul de ulei depinde de cerințele utilizatorului final.

În industria chimică, catalizatorii sau inițiatorii sunt dizolvați în uleiuri medicinale albe pentru a îmbunătăți distribuția în procesul de reacție. Exemplele sunt adăugirea inițiatorilor în producția de polietilenă cu densitate scăzută sau soluție organică catalizatoare din staniu pentru



Uleiuri de Proces Shell40

sinteza polimerilor de silicon. Ondina 917 este tipul preferat de ulei pentru o astfel de aplicare.

7. Agricultură

Uleiurile minerale sunt de asemenea utilizate în agricultură. Totuși aplicarea acestora ar putea fi văzută ca problematică deoarece deseori nu se degradează biologic rapid și sunt posibile pericole pentru apă.

7.1. Purtător pentru produse agro-chimice

Formulele pentru produsele de protecție a plantelor conțin uleiuri de proces ca purtător, mai ales în emulsii ulei-în apă. Uleiurile de proces cu o lungime a lanțului de C20 - C25 (vâscozitate cinematică 20 mm²/s până la 50 mm²/s la 40 °C) ar trebui folosite. Hidrocarburile cu vâscozitate scăzută au o toxicitate acută pentru plante în timp ce uleiurile minerale albe cu vâscozitate ridicată pot fi dăunătoare cronic pentru plantă. Uleiurile de proces utilizate pentru această zonă ar trebui să aibă de asemenea un interval scăzut de fierberea. Porțiunea de molecule aromatice ar trebui să fie mai mică de 10 % (metoda argilă gel, sau > 90 % reziduuri non-sulfonabile). Catenex T 121 poate fi utilizat în această aplicație.

7.2. Lianți de praf pentru fertilizatori

În scopul fixării prafului în fertilizatori sunt utilizate diferite materiale precum uleiuri de proces cu sau fără aditivi, uleiuri vegetale sau ceară. Aceste materiale ar trebui să absoarbă pe suprafață particule mici de fertilizare și să le țină împreună. Totuși, fertilizatorul ar trebui să își păstreze capacitatea de a curge. Pot fi utilizate uleiuri de proces foarte diferite, de la Catenex S 920 la Flavex 595. Un punct ridicat de turnare poate fi un avantaj. Aditivii pot da suprafeței de cristal un strat hidrofobic și face absorbția de ulei mai eficientă. Tipul de aditiv depinde de compoziția fertilizatorului.

8. Explozivi

Explozivii pentru minerit sunt bazați pe nitrat de amoniu. Un material ce conține carbon trebuie adăugat pentru a utiliza această sare ca exploziv. Astăzi, în Europa, un ulei de proces vopsit în roșu este utilizat aproape mereu, deoarece explozivul trebuie vopsit cu roșu conform legii UE. Tipurile de ulei ca Flavex 913 sau Gravex 913 pot fi utilizate pentru explozivi ANFO (ulei combustibil nitrat de amoniu). În plus față de nitratul de amoniu, explozivii de emulsie a cartușului conțin apă, ceară, un emulsificator și uneori nivele scăzute de ulei. Explozivii de nitrat de amoniu pompabili sunt amestecați la fața locului dintr-o soluție de nitrat de amoniu, un agent de gazare (ex. nitrit) și ulei cu emulsificator. Fiecare componentă în izolare nu este privită ca explozivă. Pentru emulsii explozive sunt folosite uleiuri precum Catenex S 920.

9. Alte aplicații tehnice

Uleiurile de proces sunt folosite pentru multe alte aplicații speciale în industrie. Exemple sunt produsele de acoperire a furnalelor, lianții de nisip pentru turnarea metalului sau absorbția de



Uleiuri de Proces Shell41

gaz (ex. pentru gaz natural sau în industria de rulare a aluminiului).

9.1. Produse menajere

Diferite produse chimice din gospodărie sunt deseori create cu uleiuri de proces, ex. soluții de lustruire pentru mobilă, produse de îngrijire a mașinii, și anumite substanțe de curățat. Sunt preferate uleiurile foarte rafinate precum Catenex T 121, Catenex PH 908 sau chiar Ondina 917. Uleiurile ar trebui să nu conțină apă și să nu aibă un miros puternic.

Uleiurile de lampă sunt deseori hidrocarburi cu o lungime a lanțului de C10-12; Risella 905 poate fi utilizată în această aplicație.

C.3. Uleiuri de proces neetichetate pentru producția de cauciuc

Extrasele distilate aromatice (DAE) sunt încă (anul 2009) larg utilizate ca uleiuri de proces aromatice în industria de cauciucuri și anvelope, dar inițiativele sunt de înlocuire a acestora în viitorul apropiat. Acestea au nivele ridicate de hidrocarburi aromatice policiclice iar Directiva de Substanțe UE clasifică uleiurile DAE ca fiind “cancerigene” cu o etichetă ‘R45’. În 2005 noua legislație pentru acest subiect a fost aprobată de Parlamentul UE. De la 1 ianuarie 2010 utilizarea de uleiuri de extensie DAE și comercializarea cauciucurilor produse cu acestea va fi eliminată prin amendamentul 26 la Directiva UE 76/769/EEC.

Studiul suedez KEMI publicat în 1994 a fost primul care a subliniat problemele de mediu rezultate din utilizarea de uleiuri extinse DASE pentru cauciucuri. În urma acestui raport organizația producătorilor europeni de cauciucuri BLIC (Bureau de Liaison des Industries du Caoutchouc de l’U.E., Bruxelles) a început împreună cu IISRP (Secția Europeană a Institutului Internațional de Producători de Cauciuc Sintetic, Londra) un program de cercetare comun pentru a căuta alternative potrivite neetichetate. Industriile de anvelope, cauciucuri și ulei au investit sume considerabile în lucrări de cercetare, pentru a dezvolta și evalua substituții uleiurilor aromatice DAE.

Pentru început, uleiurile alternative ar trebui să îndeplinească cerințele europene:

- produs necancerigen (ex. mai puțin de 3 % extras DMSO prin metoda IP 346; să treacă cerințele necancerigene în alt teste ca testul modificat Amest)
- disponibilitate de cel puțin 200,000 - 250,000 tone/în Europe
- furnizori multipli
- să nu existe nevoia investițiilor semnificative în noi rafinării de ulei
- performanță similară cu cea curentă în uleiurile aromatice DAE.

A fost vizualizat un număr de produse ca

- solvați extrași mediu (MES) - candidatul Shell: Shell Catenex SNR
- extrase aromate distilate tratate (TDAE) - nu există candidat Shell



- extrase aromatice reziduale neetichetate (RAE) - candidatul Shell: Shell Flavex 595
- uleiuri naftenice de proces – dezvoltarea Shell: Uleiuri Gravex Shell

Organizația BLIC (acum: IISRP) li-a concentrat eforturile asupra primilor doi candidați cei mai promițători și a publicat Specificațiile Directoare BLIC pentru uleiurile MES și TDAE. Ca rezultat s-au introdus de asemenea noi specificații de cauciuc pentru tipurile de cauciuc SBR extinse cu ulei efectuate cu aceste noi uleiuri

Conținutul aromatic al uleiurilor de proces MES și TDAE este cu mult mai scăzut comparativ cu uleiurile aromatice tradiționale. Prin urmare este evident că o simplă înlocuire 1:1 a DAE cu MES/pentru formulele de cauciuc și anvelope nu va fi posibilă. Sunt necesare lucrări semnificative pentru a adapta formulele pentru cauciuc și anvelope pentru a respecta proprietățile necesare.

Uleiurile de tip solvat extras mediu (MES) pot fi produse în cele mai convenționale rafinării de ulei de pe glob. Sunt produse din fracțiuni grele distilate în vid dar necesită condiții diferite de procesare față de nivelele de extracție ale solvenților standard. Conținutul aromatic este reținut cât mai mult posibil doar pentru a rămâne sub pragul critic de 3% extras DMSO al Directivei UE privind Substanțele. Aceste condiții pot fi numite “Nivel mediu” de extracție. Un avantaj ulterior al tipului de ulei MES este posibilitatea de a produce uleiuri MES de asemenea prin tehnologie modernă de hidrotratare rezultând produse cu proprietăți foarte similare. Totuși, trebuie observat că ambele tipuri de uleiuri MES sunt uleiuri speciale de proces create doar pentru utilizarea în industria de cauciucuri și anvelope. Nu sunt potrivite pentru lubrifianti.

Candidatul Shell pentru MES este comercializat sub marca ‘Shell Catenex SNR’. A fost primul MES produs comercial pentru industria de cauciucuri și anvelope. Shell Catenex SNR poate fi de asemenea utilizat ca liant pentru praf și ulei de sigilare pentru echipamentul de frământare a cauciucului (ulei de oprire a prafului) asigurând o excelentă compatibilitate a cauciucului cu uleiul coborând în conținut.

Extrasele aromatice distilate tratate (TDAE) sunt produse din uleiuri DAE ce aplică ori o extracție ulterioară de solvent sau un pas de hidrotratare.

Uleiurile aromatice reziduale (RAE) au cele mai apropiate rezultate legate de performanța cauciucului. Uleiul Shell RAE este comercializat ca ‘Shell Flavex 595’ (în trecut Ulei Shell BFE).

S-ar putea arăta că importante caracteristici ale anvelopelor precum prinderea la rece a cauciucurilor și rezistența la rulare pot fi îmbunătățite comparativ cu TDAE și chiar cu DAE utilizând Flavex 595 ca ulei de extensie într-o formulă SBR/BR. Studiile de producție au arătat că este posibilă aplicarea Flavex 595 în producția de e-SBR și s-SBR în ciuda vâscozității sale ridicate.



Uleiuri de Proces Shell43

Diferența este că temperatura de stocare trebuie să fie cu aproximativ 15 °C mai ridicată.

Prin urmare se poate concluziona că RAE (Flavex 595) este cea mai bună alternativă la DAE pentru cauciucuri în ceea ce privește performanța, disponibilitatea și prețul.

Uleiurile naftenice de proces au fost considerate nepotrivite pentru îndeplinirea tuturor cerințelor BLIC/ETRMA datorită disponibilității lor limitate în Europa. Situația din Statele Unite poate fi diferită cu mai multe uleiuri naftenice de proces pe piață. dar uleiurile naftenice ca produsele Shell Gravex pot fi candidați adecvați pentru o cerere mai scăzută de cauciucuri și aplicații pentru anvelope.

Amendamentul 27 la Directiva UE 76/769/EEC a stabilit perioada de timp și specificațiile pentru înlăturarea uleiurilor DAE din cauciucuri. După 1 ianuarie 2010 uleiurile de extensie trebuie să respecte următorii parametrii în formulele cauciucurilor:

Uleiurile de extensie nu pot fi puse pe piață și utilizate pentru producția de cauciucuri sau părți de cauciucuri dacă acestea conțin:

- mai mult 1 mg/kg Benzo(a)piren, sau
- mai mult de 10 mg/kg din suma de opt PAH enumerate (vezi Tabelul C-11)

Aceste limite sunt considerate respectate dacă extrasul de PCA este mai puțin de 3% ca masă, conform măsurătorilor IP346:1998 cu condiția respectării acestor valori de limită ale BaP și ale PAH enumerat, precum și corelarea valorilor măsurate cu extrasul de PCA este controlată de producător sau importator la fiecare 6 luni sau după fiecare schimbare operațională majoră, indiferent care este prim.

(2) Mai mult, anvelopele și cauciucurile produse după 1 ianuarie 2010 nu mai pot fi puse pe piață dacă conțin uleiuri de extensie ce depășesc limitele de la alineatul 1. Aceste limite sunt considerate respectate dacă compușii din cauciuc vulcanizat nu depășesc limita de 0.35% protoni Bay măsurată și calculată de ISO 21461.

(3) Prin derogare, alineatul 2 nu va fi aplicabil anvelopelor reșapate dacă cauciucul acestora nu conține uleiuri de extensie ce depășesc limitele din alineatul 1.

Shell garantează prin măsurători regulate că Flavex 595 respectă cerințele legislației legate de cancer (conținute de PAH) și cele mutagene (Testul AMES).

Tabelul 5: Date tipice pentru alternativele Shell neetichetate la uleiurile aromate

			DAE	MES	MES	RAE	Naftenic
			Referință (caracteristici)	Catenex SNR (hidrotratat)*	(solv. extras)	Flavex 595	Gravex 985
CULOARE (ASTM)		ISO 2049	D8.0	2,0	5,5	D8.0	8,0
DENSITATE la 15 °C	kg/m3	ISO 12185	1002	909	914	980	926
INDEX DE REFRACTIE la		ASTM D 1218	1,566	1,501	1,503	1,55	1,511



Uleiuri de Proces Shell44

20 °C							
PUNCT DE APRINDERE COC	°C	ISO 2592	260	240	225	300	275
PUNCT DE TURNARE	°C	ISO 3016	+27	-6	-6	+15	-12
VÂSCOZITATE CINEMATICĂ		ISO 3104					
- 40 °C	mm2/s		1500	175	179	3300	700
- 100 °C	mm2/s		30	14	14,3	60	26
SULF (X-Ray)	%m	ISO 14596	4,0	0,2	1,5	4	0,9
DISTRIBUȚIE CARBON		DIN 51378 /					
- CA/CN/CP (necorectat S-)	%	ASTM D 2140		12 / 30 / 58	12/33/55	34/28/38	
- CA/CN/CP (S-corectat)	%	mod	37/19/44	12 / 29 / 59	10/28/62	29/15/56	14/25/61
INTERCEPTARE DE REFRAȚIE(RI)		DIN 51378	1,0665	1,0480	1,0475	1,060	1,0455
CONSTANTA VÂSCOZITATE GRAVITAȚIE (VGC)		DIN 51378	0,957	0,840	0,846	0,916	0,848
PUNCT DE ANILINĂ	°C	ISO 2977	50	99	93	66	91
ANALIZA ARGILEI GEL		ASTM D 2007					
- componente polare	%m		10	1	1	20	3
- componente aromatice	%m		70	44	52	70	46
- componente saturate	%m		20	55	47	10	51
PIERDEREA EVAPORĂRII (22h/107°C)	%m	ASTM D 972	0,1	<0.5	<0.5	<0.1	0
TEMP. TRANZIȚIE STICLĂ (Tg)	°C	ASTM E 1356	ca. -40	-62	-61	-41	-43
CONȚINUT PCA- (metoda DMSO)	%m	IP 346	ca. 20	2	1	nu este cazul	< 3
BENZO(a)PIREN	mg/kg	Gravare	ca. 20	0,1	0,1	0,7	0,2
SUMA celor 8 PAH (BLIC)	mg/kg	Grimmer Gravare	ca. 800	< 2	< 2	< 5	< 2

Tabelul 6: Limitele Hidrocarburilor Aromatice Policiclice (PAH) în Directiva UE

PAH		Limite
Suma celor 8 PAH de mai jos	mg/kg	max. 10
- Benzo(a)antracen		
- Crisen		
- Benzo(b+j+k) fluoranten		
- Benzo(e)piren		



Uleiuri de Proces Shell45

- Benzo(a)piren	mg/kg	max. 1.0
- Dibenz(a,h)antracen		

C.4. Sănătate, Siguranță și Mediu

După cum este cazul pentru aproape fiecare produs chimic, utilizarea de uleiuri de proces este de asemenea purtătoare de un potențial risc HS&E. Există riscuri atât umane cât și de mediu. Utilizarea de uleiuri de proces include întotdeauna riscul de incendiu și poluare a apei. Uleiurile minerale sunt biologic complet degradabile dar nu sunt privite ca imediat degradabile. Cu unele tipuri de ulei mineral există riscuri adiționale, ex. datorită potențialului lor cancerigen și mutagen. Legiuitorii în majoritatea țărilor dau instrucțiuni legate de tipurile de ulei ce trebuie utilizate pentru o anumită aplicare sau ce tip nu trebuie folosit, mai ales în sectorul alimentar.

În ciuda faptului că uleiurile de proces constau într-un număr enorm de diferite substanțe, fiecare rafinărie primește un anumit Număr Chimic Abstract (CAS).

1. Riscuri pentru oameni

Uleiurile de proces ar putea dăuna direct oamenilor în moduri diferite: prin proprietățile lor cancerigene și mutagene, prin vătămări ale plămânilor după înghițirea sau după inhalarea de aerosoli sau prin uscarea și iritarea pielii în caz de contact regulat neprotejat.

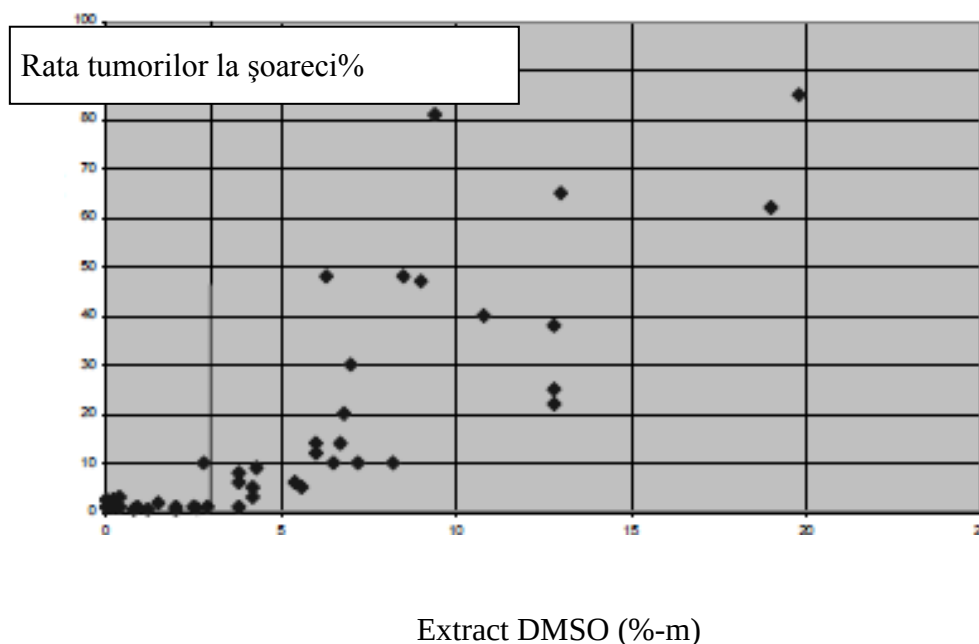
Proprietăți Cancerigene și Mutagene

Uleiurile minerale cu o concentrație ridicată de hidrocarburi aromatice policiclice (PAH; un grup de aproximativ 100 de substanțe unice) pot mări riscul de cancer, lucru dovedit prin teste pe animale. Grupul Shell a înțeles acest lucru în anii '70 din evaluări care au revelat o corelație între rata tumorilor pe piele la șoareci și porțiunea de substanțe extractibile DMSO dintr-un ulei. Shell a fost prima companie de ulei care a recomandat etichetarea uleiurilor considerate cancerigene. Metoda IP 346 se bazează pe observațiile Shell și astăzi formează baza pentru clasificarea uleiurilor din directiva bunuri periculoase. S-a stabilit că un ulei e proces trebuie etichetat ca fiind cancerigen (R 45) când conținutul de substanță extractibilă DMSO este > 3.0 % (nu este cazul pentru uleiuri reziduale). Determinarea unui marker unic PAH precum Benzo(a)piren conform Metodei Grimmer (GC-MS) este în continuare comună în zilele noastre după dezvoltarea tehnicilor de analiză în deceniile anterioare.

Toate uleiurile de proces Shell îndeplinesc criteriul <3.0 % - pentru substanțele extractibile DMSO în conformitate cu IP 346 pentru uleiurile de proces unde este aplicabilă metoda IP 346. În consecință nici un ulei de proces Shell nu are potențial cancerigen și prin urmare nu necesită etichetarea R 45.



Graficul 10: Rata de tumori la șoareci în funcție de conținuturile de PAH în uleiurile de proces



Acestea sunt câteva metode pentru determinarea conținutului de PAH utilizat:

- IP 346 – Conținut de substanță extractibilă DMSO. Este un parametru rezumat deoarece substanțele cu excepția PAH sunt de asemenea extrase. Declarația este în masă -%.
- Substanțele unice pot fi determinate utilizând GC-MS (cromatografie gaz – spectroscopie masă). Există mai mult de o sută PAH cu o structură chimică suspectă că ar provoca cancer, de aceea unele substanțe marker sunt alese. Markerul principal este benzo(a)piren și de la 8 la 16 alte substanțe. Declarația este în mg/kg sau chiar $\mu\text{g/kg}$. Metoda este foarte sensibilă, PAH poate fi determinat chiar și la uleiuri medicinale albe.
- Metoda ^1H NMR poate fi utilizată pentru a determina concentrația de atomi de hidrogen în structura moleculară tipică pentru PAH PAH (metoda H-bay) și indirect concentrația PAH. Această metodă poate fi aplicată substanțelor cu excepția uleiurilor fără o pregătire extinsă a mostrelor.
- PAH sunt substanțe polare, prin urmare pot fi urmărite folosind HPLC (cromatografie de lichid de mare presiune). Totuși, alte substanțe polare sunt de asemenea evidente la uleiurile de proces așa că această metodă oferă doar un rezumat al parametrilor. Metoda nu este utilizată pentru a evalua riscul de cancer al unui ulei în momentul de față.

Conținutul PAH pentru diferite tipuri de uleiuri



Uleiuri de Proces Shell⁴⁷

În timpul ultimului deceniu limitarea concentrației PAH la anumiți polimeri a fost obiectul legii. Ar trebui observat că există diverse surse de PAH în polimeri, uleiurile de extensie sunt doar una dintre acestea.

Directiva Europeană privind Cauciucurile (79/769/EEC, care intră în vigoare în 2010) urmărește în principal directiva substanțelor Europene periculoase și permite utilizarea de uleiuri de proces cu un conținut de substanță extractibilă DMSO de $< 3\%$ în conformitate cu IP 346. În cazurile în care nu este aplicabil IP 346 (ex. reziduuri) există o limită pentru concentrația de benzo(a)piren de 1 mg/kg maxim și suma a 8 alte PAH (Benzo-a-antracen, Crisen, Benzo-(b,j,k)-fluoranten, Benzo-e-piren și Dibenzo-(a,h)-antracen) de 10 mg/kg maxim. Toate uleiurile de proces Shell au concentrațiile PAH sub limitele descrise în Directiva Europeană privind Cauciucurile.

Alte liste de substanțe chimice periculoase, ex. în industria de automobile (GADSL, IMDS), iau în considerare mai multe specii singulare de PAH, și uneori chiar Naftalina, care din punct de vedere chimic nu este PAH.

În zilele noastre există diferite discuții legate de conținutul nivelurilor de PAH în elastomerii ce intră în contact cu pielea. Ne putem aștepta ca pentru elastomerii ce intră în contact cu pielea să se dezvolte limite comparabile cu directiva pentru cauciucuri. Pentru jucării sunt recomandate limite foarte joase, așa că este necesară utilizarea uleiurilor medicinale albe.

Potențialul mutagen al unui ulei de proces poate fi determinat utilizând Testul AMES-Test. Testul utilizează bacterii cu un defect genetic, acestea nu au abilitatea de a produce un aminoacid esențial pentru supraviețuire. Bacteriile sunt răspândite pe o farfurie de agar cu o mică cantitate de aminoacid esențial. Această mică cantitate de aminoacid în mediul de creștere permite bacteriilor să crească pentru o perioadă inițială și are oportunitatea de evolua. Când aminoacidul este epuizat, doar bacteriile care au evoluat obținând abilitatea de a-și produce propriul aminoacid vor supraviețui. Mutagenitatea unei substanțe, precum un ulei, este proporțională cu numărul de colonii observate după test.

Dacă multe colonii supraviețuiesc atunci uleiurile au un potențial mutagen. Substanțele cu un indice mutagen (MI) < 1 sunt privite ca non-mutagene și cele cu MI > 3 ca mutagene. Între MI 1 până la 3 nu este posibilă o declarație definitivă. Uleiurile de proces Shell au MI mult sub 1.



Tip	DMSO Extract IP 346 [%]	Benzo-a-piren [mg/kg]	8 Grimmer PAH [mg/kg]
Directiva cauciucuri (76/769/EEC)	< 3	< 1	< 10
DAE	20	bis 13	50 ... 300
RAE	nu este cazul	0,5	4
TDAE	2,5	0,2	1
MES	1,5	0,2	1,5
Naftenice	2,5	0,02	5
Solvați parafinici	0,3	0,02	1
Uleiuri albe medicinale	< 0,1	< 0,04 µg/kg	3 µg/kg (alle PAH)

Tabelul 7: Comparație a conținutului tipic de PAH pentru diferite tipuri de uleiuri

Riscul de leziuni ale plămânilor

Conform directivei UE 96/54/EEC, uleiurile minerale cu o vâscozitate cinematică < 7 mm²/s trebuie etichetate în Europa cu indicațiile R 65/S62 (Risc de leziuni pulmonare când înghițiți) deoarece vaporii hidrocarburilor (prin volatilitatea crescută a acestor produse) pot pătrunde în plămâni atunci când ex. copiii beau astfel de uleiuri și – chiar mai mult – după ce vomită. Uleiurile minerale cu vâscozitate scăzută nu trebuie vândute colorate (ex. uleiul de lampă). Vă puteți aștepta ca limita de vâscozitate să se schimbe la de la 20 mm²/s la 40 °C în anii următori

Există limite locale pentru concentrația pâclei de ulei ex. limitele TWA în SUA cu 5 mg/m³ pentru expunere 8 ore, limita STEL 10 mg/m³ pentru expunere 15 minute.

Iritarea pielii

Se știe de mult timp că uleiurile pot îndepărta grăsimea din pielea umană. În consecință se recomandă să purtați mănuși sau creme de protecție când lucrați cu uleiuri de proces. Uleiurile parafinice și naftenice nu au un efect iritant semnificativ asupra pielii umane.

2. Risc pentru mediu

Uleiurile de proces pot produce daune ale mediului când ajung în mediu în volume mari. Acesta este cazul în special când ajung în apa de suprafață sau subterană. Volatilitatea și combustibilitatea pot produce de asemenea diferite riscuri. Legiuitorii au emis diverse reglementări legate de lucrul în siguranță cu uleiuri minerale. Utilizatorul are întotdeauna responsabilitatea unei utilizări profesionale a uleiurilor de proces pentru a evita riscul. Uleiurile de proces nu trebui descărcate în canalizări, sol și apă.

Carbon Organic Volatil (VOC)

O porțiune largă de substanțe organice volatile (ex. solvenți) se pot evapora și pot produce poluarea aerului și riscuri pentru sănătate. O substanță VOC este definită în Directiva UE 199/13/EC ca o substanță organică lichidă sau solidă cu o presiune a vaporilor $>0,01$ kPa la 20°C sau la temperatura de aplicare. Directiva Germană pentru Vopseli și Lacuri definește VOC ca



Uleiuri de Proces Shell49

substanță cu un punct inițial de fierbere de $<250\text{ }^{\circ}\text{C}$ la presiune normală. Luând acest lucru în considerare, uleiurile de proces Shell (gama standard nu sunt privite ca VOC cu excepția Risella 905 și Risella 907.

Descompunerea Biologică

Uleiurile de proces sunt complet biodegradabile dar nu sunt privite ca imediat biodegradabile conform OECD 301 sau CEC L-33-A-93. Uleiurile parafinice sunt mai degradabile decât cele naftenice, cele cu vâscozitate mai mică sunt mai bune decât cele cu vâscozitate mare și cele foarte rafinate sunt mai bune decât uleiurile cu un conținut aromatic ridicat. Există pe piață câteva produse speciale ce pot fi privite ca imediat biodegradabile.

Toate uleiurile de proces Shell sunt grupate în clasa germană de pericol pentru apă (WGK)

1. Uleiurile minerale au o cerere chimică de oxigen (COD) de aproximativ $3,5\text{ g O}_2/\text{g}$ ca multe alte substanțe organice.

Combustibilitate

Toate uleiurile de proces pot arde în prezența oxigenului. Următorii parametri sunt utilizați pentru a descrie proprietățile inflamabile ale uleiurilor. Punctul de aprindere conform PMCC (Cupei Închise Pensky Martens) este în general $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ cu $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mai scăzut decât punctul de aprindere COC (Cupa Deschisă Cleveland). Temperaturile punctului de aprindere oferă doar o estimare aproximativă a comportamentului unui ulei în caz de incendiu în timp ce sunt valabile doar în condiții foarte speciale. În special dacă poate avea loc crăparea lanțurilor de hidrocarburi (ex. într-o baie de sare) proprietățile inflamabile depind de cantitatea de hidrocarburi ușoare generată.

Punctul de incendiu este temperatura la care lichidul continuă să ardă după aprinderea inițială. Temperatura de aprindere este temperatura la care lichidul se aprinde fără o flacără externă. Temperatura de aprindere este de obicei de la $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ la $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ peste punctul de aprindere.

Alte elemente

Uleiurile de proces Shell constau aproape exclusiv din hidrocarburi. Porțiunea de hetero elemente, oxigen și nitrogen, este foarte scăzută ($< 100\text{ mg/kg}$). Conținutul de sulf poate varia de la aproximativ 5 mg/kg pentru uleiuri tehnice albe până la 4% pentru RAE. Uleiurile de proces nu conțin nici un halogen datorită procesului de producție, există puține excepții unde sunt prezenți aditivi. Concentrația metalelor grele este sub 1 mg/kg pentru fiecare element. Uleiurile de proces Shell nu conțin substanțe de origine animală sau vegetală.

3. Uleiuri albe tehnice și medicinale

Uleiurile albe sunt uleiuri minerale foarte rafinate. Trebuie să respecte reglementări stricte. FDA § 178.3620(b) definește criteriile pentru uleiurile tehnice albe:

- Culoarea Saybolt +20 sau mai deschis

- Limite în absorbția UV-: $280 - 289\text{ nm}$ max. 4,0



290 – 299 nm max. 3,3

300 – 329 nm max. 2,3

330 – 350 nm max. 0,8

Uleiurile albe medicinale sunt uleiuri minerale chiar și mai rafinate, constau aproape exclusiv din hidrocarburi saturate. trebuie să respecte teste farmaceutice stricte:

- pentru substanțe carbonizate (în contact cu acidul sulfuric concentrat nu ar trebui să existe o schimbare a culorii în nici una dintre etape)

- pentru PAH (absorbția UV de extract DMSO trebuie să nu fie mai ridicată decât pentru o soluție de referință)

- pentru o reacție neutră în contact cu apa

Farmacopeea europeană distinge între ulei mineral ușor (vâscozitate dinamică la 20 °C 25 la 80 mPa*s) și Ulei mineral (vâscozitate dinamică la 20 °C 110 la 230 mPa*s). Uleiurile albe medicinale sunt descrise de exemplu în următoarele standarde:

- Farmacopeea europeană ediția 6

- Farmacopeea SUA ediția 25

- Specificațiile US FDA § 172.878 (utilizare alimentară directă) și § 178.3620(a) (utilizare alimentară indirectă)

Uleiurile Shell Ondina îndeplinesc aceste criterii în legătură cu calitatea uleiului medicinal alb.

Directiva europeană privitoare la plastic 2002/72/EC reglementează utilizarea de uleiuri minerale în materiale de plastic ce au contact cu mâncarea. Doar uleiurile medicinale foarte vâscoase pot fi utilizate aici, în caz contrar trebuie păstrată limita de migrare de <10 mg/dm². Uleiurile albe medicinale trebuie să îndeplinească criteriile JEFCA Clasa I (vezi tabelul C-12). Directiva referitoare la plastic nu afectează utilizarea de uleiuri minerale la elastomeri ce intră în contact cu mâncarea.

Consiliul German pentru Evaluarea Riscurilor (BfR) oferă recomandări pentru utilizarea uleiurilor minerale în aplicații ce au legătură cu alimentele. Uleiurile medicinale albe fără limite de vâscozitate sunt recomandate.

4. REACH

REACH (Înregistrarea, Evaluarea, Autorizarea Produselor Chimice) reprezintă noua lege europeană pentru produse chimice, începută în 2007. Inovația constă în faptul că pentru aproape toate produsele chimice (cu excepția polimerilor, produselor farmaceutice și a mâncării) un set definit de date toxicologice și ecotoxicologice trebuie să fie disponibile, măsura depinde de volumul de producție. În plus, toate riscurile potențiale pentru fiecare aplicare trebuie descrise și luate în considerare. Fiecare substanță trebuie să fie înregistrată de la producător sau importator. Pre-



Uleiuri de Proces Shell51

Înregistrarea produselor cu un volum anual de producție de > 1000MT sau a substanțelor cu proprietăți mutagene, cancerigene sau de persistență trebuie efectuată până în noiembrie 2008. Grupul Shell a pre-înregistrat toate uleiurile de proces conform numărului lor CAS. Înregistrarea finală cu p evaluare chimică a riscului și un raport de risc trebuie efectuată până în noiembrie 2010. Legislația europeană nu a oferit încă o definiție finală pentru “aplicare”.

Tabelul 8: Cerințe și Clasificări ale Uleiurilor Albe Medicale datorate SCF și FAO

		SCF	FAO (JECFA)			
			Ulei Mineral (Vâscozitate medie și scăzută)			Ulei Mineral (Vâscozitate Mare)
			Clasa III	Clasa II	Clasa I	
Vâscozitate cinematică la 100 °C	mm ² /s	≥8,5 (ASTM 445) D	3.0 – 7.0 (ASTM 445) D	7.0 – 8.5 (ASTM 445) D	8.5 – 11 (ASTM 445) D	> 11 (ASTM 445) D
Număr carbon la Punct de distilare 5%		≥25 (ASTM 2887) D	>17 (ASTM 2887) D	>22 (ASTM 2887) D	>25 (ASTM 2887) D	>28 (ASTM 2887) D
Punct de fierbere după distilare 5%	°C	-	(>287) (ASTM 2887) D	(>356) (ASTM 2887) D	(>391) (ASTM 2887) D	(>422) (ASTM 2887) D
Greutate Moleculară medie	g/mol	≥480 (ASTM 2502) D	300 - 400 (ASTM 2502) D	400 - 480 (ASTM 2502) D	480 – 500 (ASTM 2502) D	> 500 (ASTM 2502) D
ADI (Doza Zilnică Permisă) (Statut: 2002)	mg/kg bw	-	0 – 0.01 (grup ADI, temporar)	0 – 0.01 (grup ADI, temporar)	0 – 10	0 - 20



C.5. Aprobări FDA pentru Uleiurile de Proces Shell și Stare Inventar

Administrația SUA pentru Mâncare și Medicamente (FDA) a publicat în Codul Reglementărilor Federale (CFR) o listă cu potențialele aplicații ale uleiurilor de proces, unde uleiurile de proces ar putea fi utilizate direct în scop alimentar sau pentru contact alimentar indirect.

Specificația pentru “Uleiuri Minerale” după cum sunt numite aceste produse în SUA poate fi găsită în FDA §178.3620(a), §178.3620(b) și §178.3620(c) cu trei nivele diferite de calitate

(a) = ‘Ulei alb mineral’ cu cea mai mare puritate de calitate farmaceutică (vezi și §172.878)

(b) = ‘Ulei mineral tehnic alb’, ce este un ulei aproape fără culoare cu o absorbție UV scăzută

(c) = ‘Ulei Mineral pentru uleiuri puternic rafinate.

Trebuie observat că în diferite țări legislația și reglementările locale înlocuiesc o listă pozitivă FDA de uleiuri de proces pentru aplicații alimentare directe sau indirecte.

Tabelul 9: Lista FDA pozitivă de ‘Uleiuri Minerale’

Exemple de listări FDA pentru ‘Ulei Mineral’ după cum este specificat în § 178.3620	
(a) Ulei mineral alb	
(b) Ulei mineral alb tehnic	
(c) Ulei mineral	
(a)	Partea 172 – Aditivi alimentari permisi pentru adăugarea directă în mâncarea pentru consum uman § 172.878 Ulei mineral alb
(a)	Partea 173 – Aditivi alimentari secundari direcți permisi în alimentele pentru consum uman § 173.340 Agenți de împiedicare a spumei
(a)(b)(c)	Partea 175 – Aditivi alimentari indirecti: adezivi și componente ale învelișului
(a)(b)(c)	§ 175.105 Adezivi
(a)	§ 175.210 Înveliș acrilat ester copolimer
(a)	§ 175.230 Învelișuri pentru mâncare care se pot îndepărta
	§ 175.300 Învelișuri de rășini și polimeri
(a)	Partea 176 - Aditivi alimentari indirecti: componente de hârtie și carton
(a)	§ 176.170 Componente de hârtie și carton în contact cu mâncăruri apoase și grase
(a)(b)(c)	§ 176.180 Componente de hârtie și carton în contact cu mâncare uscată
(a)(b)(c)	§ 176.200 Agenți de împiedicare a spumei utilizați în învelișuri
	§ 176.210 Agenți de împiedicare a spumei utilizați în producția de hârtie și carton
(a)	Partea 177 - Aditivi alimentari indirecti: polimeri
(a)(b)(c)	§ 177.1200 Celofan



Tabelul 10: Aprobări FDA pentru Uleiuri de Proces Shell

	172.878	\$173.340	\$175.105	\$175.210	\$175.230	\$175.300	\$176.170	\$176.170	\$176.200	\$176.210	\$177.1200	\$177.2260	\$177.2600	\$177.2800	\$177.3120	\$178.3570	\$178.3620	\$178.3740	Număr CAs Componentă principală
Gravex 913			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-53-6
Gravex 921			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Gravex 925			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Gravex 933			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Gravex 942			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Gravex 973			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Edelex 912			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-53-6
Edelex 913			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-53-6
Edelex 925			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Edelex 946			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Edelex 956			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-52-5
Flavex 909			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-55-8
Flavex 913			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-55-8
Flavex 921			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-55-8
Catenex S 321			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 323			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 326			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 341			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 523			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 532			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 541			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 579			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-62-7
Catenex S 920			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-56-9
Catenex S 925			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 932			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex S 946			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-65-0
Catenex PH 908			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	b	8042-47-5
Catenex T 121			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	b	64742-54-7
Catenex T 129			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-54-7
Catenex T 145			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	c	64742-54-7
Risella 907			•	•					•	•		•	•	•	•	•	•	b	64742-79-6
Ondina 909			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	a	8042-47-5
Ondina 917			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	a	8042-47-5
Ondina 927			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	a	8042-47-5
Ondina 929			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	a	8042-47-5
Ondina 933			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	a	8042-47-5
Ondina 934			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	a	8042-47-5
Ondina 941			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	a	8042-47-5
Flavex 595																			64742-10-5
Catenex SNR																			64742-65-0



Tabelul 11: Inventarul Uleiurilor de Proces Shell

Stare								
Grad	EINESC	TSCA	DSL	AICS	MITI	ECL	PICCS	China
Gravex 913	•	•	•	•	•	•	•	•
Gravex 921	•	•	•	•	•	•	•	•
Gravex 925	•	•	•	•	•	•	•	•
Gravex 933	•	•	•	•	•	•	•	•
Gravex 942	•	•	•	•	•	•	•	•
Gravex 973	•	•	•	•	•	•	•	•
Gravex 985	•	•	•	•	•	•	•	•
Edelex 912	•	•	•	•	•	•	•	•
Edelex 913	•	•	•	•	•	•	•	•
Edelex 925	•	•	•	•	•	•	•	•
Edelex 926	•	•	•	•	•	•	•	•
Edelex 945	•	•	•	•	•	•	•	•
Edelex 946	•	•	•	•	•	•	•	•
Edelex 956	•	•	•	•	•	•	•	•
Flavex 589	•	•	•	•	•	•	•	•
Flavex 595	•	•	•	•	•	•	•	•
Flavex 909	•	•	•	•	•	•	•	•
Flavex 921	•	•	•	•	•	•	•	•
Flavex 977	•	•	•	•	•	•	•	•
Flavex 986	•	•	•	•	•	•	•	•
Catenex S 321	•	•	•	•	•	•	•	•
Catenex S 323	•	•	•	•	•	•	•	•
Catenex S 326	•	•	•	•	•	•	•	•
Catenex S 341	•	•	•	•	•	•	•	•
Catenex S 379	•	•	•	•	•	•	•	•

[illegible]