



(11) **EP 2 085 457 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.08.2009 Patentblatt 2009/32

(51) Int Cl.:
C10C 3/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08006977.6**

(22) Anmeldetag: **08.04.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(71) Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft
80807 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schreiner, Bernhard, Dr.
82041 Oberhaching (DE)**
• **Reinhardt, Hans-Jürgen, Dr.
87600 Kaufbeuren (DE)**

(30) Priorität: **01.02.2008 DE 102008007189**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Asphalt**

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Blas-Bitumen mittels Oxidation von Bitumen in einem Reaktor, wobei dem Reaktor sauerstoffangereicherte Luft oder reiner Sauerstoff zugeführt und der

Reaktorinhalt mittels mechanischer Rührwerke umgewälzt wird.

EP 2 085 457 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blas-Bitumen mittels Oxidation von Bitumen in einem Reaktor.

[0002] Bitumen ist ein nahezu nicht flüchtiges, klebriges und abdichtendes erdölstämmiges Produkt mit temperaturabhängigen elasto viskosen Verhalten. Es besteht hauptsächlich aus hoch molekularen Kohlenwasserstoffen (langkettig und aromatisch) und enthält daneben chemisch gebundenen Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und einige Spuren von Metallen. Bitumen ist in Wasser praktisch unlöslich und gehört zur Gruppe der thermoplastischen Stoffe, d.h. seine Eigenschaften sind temperaturabhängig. Bei Abkühlung wird es spröde, bei Erwärmung durchläuft es stufenlos alle Zustände von fest über zähflüssig bis dünnflüssig. Bei steigenden Temperaturen fängt es an, sich langsam zu zersetzen. Es hat keinen Schmelzpunkt wie beispielsweise Wasser. Bitumen ist in Wasser praktisch unlöslich und chemisch sehr stabil gegenüber nicht oxidierenden Säuren oder Basen. Aufgrund seiner thermoplastischen Eigenschaften und der hohen Beständigkeit gegenüber Wasser, wird Bitumen hauptsächlich im Bauwesen beispielsweise zum Schutz von Gebäudeteilen gegenüber Wasser (Bitumen, Dachbahnen) oder im Straßenbau eingesetzt.

[0003] Zur Herstellung besonders widerstandsfähiger, harter Produkte, wie sie beispielsweise zum Schutz von Erdgasleitungen verwendet werden, wird die Luftoxidation von Weichbitumen durchgeführt, dies können z.B. Vakuumrückstände und/oder -destillate sein, die auch weitere Zuschlagstoffe wie z.B. wässrige Säuren (z.B. H_3PO_4) enthalten. Bei diesem Verfahren werden die Einsätze durch Wärmezufuhr auf über $200^\circ C$ erhitzt und dadurch dünnflüssig gemacht. In einem senkrechten zylindrischen Behälter, dem Blasreaktor, wird das Bitumen in Kontakt mit einem Gemisch aus Frischluft und Wasserdampf gebracht, welches im Bereich des unteren Endes des Blasreaktors in das Reaktionsgut eingeblasen und verteilt wird.

[0004] Ein derartiges Bitumenblasverfahren wird beispielsweise in der Patentschrift AT353157 beschrieben. Das dort beschriebene Verfahren wird mit einem Überdruck von Luft bei 2 - 6 bar in einem Temperaturbereich von $200 - 280^\circ C$, vorzugsweise $230 - 250^\circ C$, unter Einspritzen von Wasser durchgeführt. Die Frischluft wird im unteren Bereich des Reaktors zugeführt und mittels eines Rührwerkes im inneren Teil des Reaktors verteilt.

[0005] Auf das in AT353157 beschriebene Rührwerk wird in vielen Fällen im Stand der Technik auch verzichtet. In derartigen Reaktoren wird die Durchmischung des Bitumens mit der Frischluft durch das turbulente Einblasen der Frischluft im unteren Bereich des Reaktors erreicht.

[0006] Ein spezielles Verfahren zur Gewinnung eines Bitumens oder eines aromatischen Extraktes, welches mindestens einen Gewichtsanteil von 0,75 % an Carboxylgruppen (-COOH-Gruppen) enthält, wird in

GB1491303 beschrieben. In einem Temperaturbereich zwischen 0 und $250^\circ C$, bevorzugt 25 und $200^\circ C$, wird der Einsatzstoff mit einem Oxidationsmittel kontaktiert. Als Oxidationsmittel werden hier Sauerstoff, Ozon und Salpetersäure oder Luft mit einem Katalysator offenbart.

[0007] Die bisher im Stand der Technik beschriebenen Verfahren weisen jedoch Nachteile auf. Das Verfahren nach GB1491303 ist nur für die Erzeugung einer relativ kleinen Menge Bitumen bei Temperaturen unter $250^\circ C$ geeignet. Zusätzlich wirken sich die benötigten teuren Oxidationsmittel bzw. Katalysatoren negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus.

[0008] Bei einem Verfahren nach AT353157 werden dagegen relativ große Gasmengen benötigt. Wird das Verfahren ohne mechanisches Rührwerk betrieben, muss die Frischluft mit einem großen Überdruck in den Reaktor eingeblasen werden, um eine ausreichende Verwirbelung zu erreichen. Dieses Einblasen einer großen Gasmenge unter großem Überdruck führt zu einem großen Abgasstrom, der teilweise einen hohen Anteil nicht umgesetzten Sauerstoffes enthält. In Verbindung mit ausgegasteten Kohlenwasserstoffen aus den Bitumen kann so ein leicht brennbares Gasgemisch entstehen. Durch die Verwendung von mechanischen Rührwerken kann die zugeführte Gasmenge und der Überdruck reduziert werden, wodurch auch die Abgasmenge reduziert wird. Das Abgas wird nach dem Stand der Technik zuerst in einer Gaswäsche oder Gas-Flüssig Separator gereinigt und anschließend durch Abbrennen entsorgt.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Blas-Bitumen derart auszugestalten, dass die Abgasmenge weiter reduziert wird.

[0010] Die vorliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, dass dem Reaktor mit Sauerstoff angereicherte Luft oder reiner Sauerstoff zugeführt und der Reaktorinhalt mittels mechanischer Rührwerke umgewälzt wird.

[0011] Durch die erfindungsgemäße Kombination der Umwälzung des Reaktorinhaltes mittels mechanischer Rührwerke und der Zufuhr sauerstoffangereicherter Luft oder reinen Sauerstoffes lässt sich die Abgasmenge bei einem Bitumen Blasverfahren deutlich reduzieren. Durch das mechanische Rührwerk wird das zugeführte Gas optimal im Reaktor verteilt. Durch die Sauerstoffanreicherung der Luft oder durch die Zuführung vom reinen Sauerstoff lässt sich bei gleich bleibender Gasmenge eine deutlich größere Menge Sauerstoff in den Reaktor führen. Die Notwendigkeit zur Erzeugung eines Überdruckes und die dafür benötigte Verdichterkapazität entfallen dabei trotz möglicher Durchsatz- und damit Kapazitätssteigerung des Blasbitumenreaktors. Die Zufuhr einer erhöhten Menge an Sauerstoff pro Zeit zusammen mit der mittels Rührwerk gewährleisteten Verteilung führt zu einer Verkürzung des Blasvorganges. Somit entsteht ebenfalls pro Bitumenmenge weniger Abgas. Zur Verbrennung dieses Abgases wird daher eine geringere Menge an Brennstoff benötigt und somit die Kohlendioxidemission deutlich gesenkt. Zusätzlich wird durch die

erfindungsgemäße Kombination mechanischer Rührwerke und sauerstoffangereicherter Luft sichergestellt, dass die Sauerstoffkonzentration im Abgas des Prozesses sicher unter 10 Vol-% bleibt.

[0012] Im Routinebetrieb eines Blasreaktors nach dem Stand der Technik treten in der Zufuhrleitung des Luft/Dampfgemisches in der Regel Verlegungen auf, welche sich typischerweise in Höhe der Flüssigbitumenoberfläche befinden. Die damit einhergehenden Probleme wie beispielsweise erhöhter Druckabfall und dadurch bedingte verminderte Gaszufuhrmenge bei gleichem Vordruck können durch die erfindungsgemäße Sauerstoffanreicherung ebenfalls umgangen werden. Dies ermöglicht also nicht nur generell eine Kapazitätserhöhung sondern auch einen Kapazitätserhalt.

[0013] Zweckmäßiger Weise erfolgt die Sauerstoffanreicherung der Luft außerhalb des Reaktors. Für die Sauerstoffanreicherung von Luft außerhalb des Reaktors, beispielsweise in der Frischluftzufuhr zum Reaktor, stehen zahlreiche und erprobte Techniken zur Verfügung. Abhängig von der Bitumenmenge im Reaktor und den erwünschten Bitumeneigenschaften lässt sich so der Sauerstoffgehalt der angereicherten Luft präzise auf den jeweiligen Reaktorinhalt und die gewünschten Eigenschaften des Bitumenproduktes anpassen.

[0014] Vorteilhafter Weise erfolgt die Gaszufuhr im unteren Drittel, im oberen Drittel und/oder an mehreren über die Reaktorhöhe gleichmäßig verteilten Zuführungen. Bei einer Gaszufuhr im unteren Drittel des Reaktors lässt sich eine sehr gute Durchmischung des Reaktorinhaltes erreichen. Aufgrund der ablaufenden Reaktionen nimmt der Sauerstoffanteil bei Gaszufuhr von unten mit der Höhe des Reaktors ab. Daher ist auch der Sauerstoffpartialdruck im oberen Bereich des Reaktors deutlich kleiner als im unteren Bereich. Durch eine kombinierte Zufuhr von Gas im unteren und im oberen Bereich des Reaktors lässt sich daher ein ausgeglichener Sauerstoffpartialdruck über die gesamte Höhe des Reaktors erreichen. Bei sehr hohen Reaktoren ist es daher zweckmäßig Gaszufuhr auf mehrere über die Höhe verteilte Punkte zu verteilen. Des Weiteren führt ein relativ homogener Sauerstoffpartialdruck zu einem sehr homogenen und verbesserten Bitumenprodukt. Zusätzlich wird in dieser Ausgestaltung der Erfindung das Reaktorvolumen optimal ausgenutzt und eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die Reaktorhöhe unter Vermeidung von Hotspots gewährleistet.

[0015] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 250°C und 290°C, besonders bevorzugt zwischen 260°C und 270°C, und einem Druck zwischen 1 bar und 5 bar, besonders bevorzugt bei 2 bar, durchgeführt. In dieser Ausgestaltung der Erfindung lässt sich die Qualität des erzeugten Bitumens optimieren. Die im Reaktor stattfindende Oxidation ist exotherm. Die Kontrolle der Druck- und Temperaturparameter ist sehr entscheidend für die Qualität des Bitumens. Bei zu hoher Temperatur im Reaktor beginnen sich die länger-kettigen Kohlenwasser-

stoffe zu spalten, wodurch sich die Qualität des Bitumens verschlechtert und der Anteil an brennbaren Komponenten im Abgas ansteigt. Bei zu niedriger Reaktortemperatur verringert sich die Viskosität des Reaktorinhaltes, wodurch sich die Durchmischung verschlechtert und kein optimaler Oxidationsablauf gewährleistet werden kann. Eine Kühlung des Reaktors kann durch die Einspritzung von Wasser in die Reaktionszone erfolgen. Das Wasser kann vorteilhafter Weise im Kopf des Reaktors und/oder in die Gaszufuhr eingedüst werden.

[0016] Bevorzugt weist die sauerstoffangereicherte Luft ein Sauerstoffgehalt zwischen 21 Vol.% und 30 Vol.%, besonders bevorzugt zwischen 23 Vol.% und 27 Vol.%, auf. Schon durch eine relativ geringe Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Gaszufuhr lässt sich die gesamte zuzuführende Gasmenge deutlich reduzieren. Somit wird auch die daraus resultierende Abgasmenge drastisch verringert. Die Kombination des Einsatzes von Sauerstoff angereicherter Luft, insbesondere im bevorzugten Bereich zwischen 21 Vol.% und 30 Vol.% Sauerstoff, mit besonders intensiver Durchmischung mit Hilfe eines Rührwerkes stellt sicher, dass die Sauerstoffkonzentrationen von ca. 7 Vol.% - oberhalb derer ein zündfähiges Gasgemisch entstehen kann - im Reaktorabgas sicher unterschritten werden.

[0017] Mit der vorliegenden Erfindung gelingt es insbesondere die zuzuführende Gasmenge für ein Blasbitumenverfahren zu reduzieren und somit die entstehende Abgasmenge zu minimieren.

[0018] Im Folgenden soll die Erfindung anhand einer in der Grafik dargestellten Berechnung näher erläutert werden.

[0019] Es zeigt

Figur 1 berechneter Prozessluftstrom über Sauerstoffgehalt

[0020] Figur 1 zeigt die grafische Darstellung des berechneten benötigten Prozessluftstromes in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der sauerstoffangereicherten Luft. Das Absinken der benötigten Prozessluftmenge mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ist in der Grafik deutlich zu sehen. Schon bei einem Anreicherungsgehalt von 25 Vol.% Sauerstoff sinkt der benötigte Prozessluftstrom auf 820 m³ pro Stunde. Damit werden die benötigte Prozessluftmenge und die dadurch entstehende Abgasmenge um annähernd 20 % reduziert.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Blas-Bitumen mittels Oxidation von Bitumen in einem Reaktor, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Reaktor mit Sauerstoff angereicherte Luft oder reiner Sauerstoff zugeführt und der Reaktorinhalt mittels mechanischer Rührwerke umgewälzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sauerstoffanreicherung der Luft außerhalb des Reaktors erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gaszufuhr im unteren Drittel, im oberen Drittel und/oder an mehreren über die Reaktorhöhe gleichmäßig verteilten Zuführungen erfolgt. 5
10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren bei einer Temperatur zwischen 250°C und 290°C, bevorzugt zwischen 260°C und 270°C, und einem Druck zwischen 1 bar und 5 bar, bevorzugt bei 2 bar, durchgeführt wird. 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sauerstoff angereicherte Luft auf einen Sauerstoffgehalt zwischen 21 Vol-% und 30 Vol-%, bevorzugt zwischen 23 Vol-% und 27 Vol-%, angereichert wird. 20

25

30

35

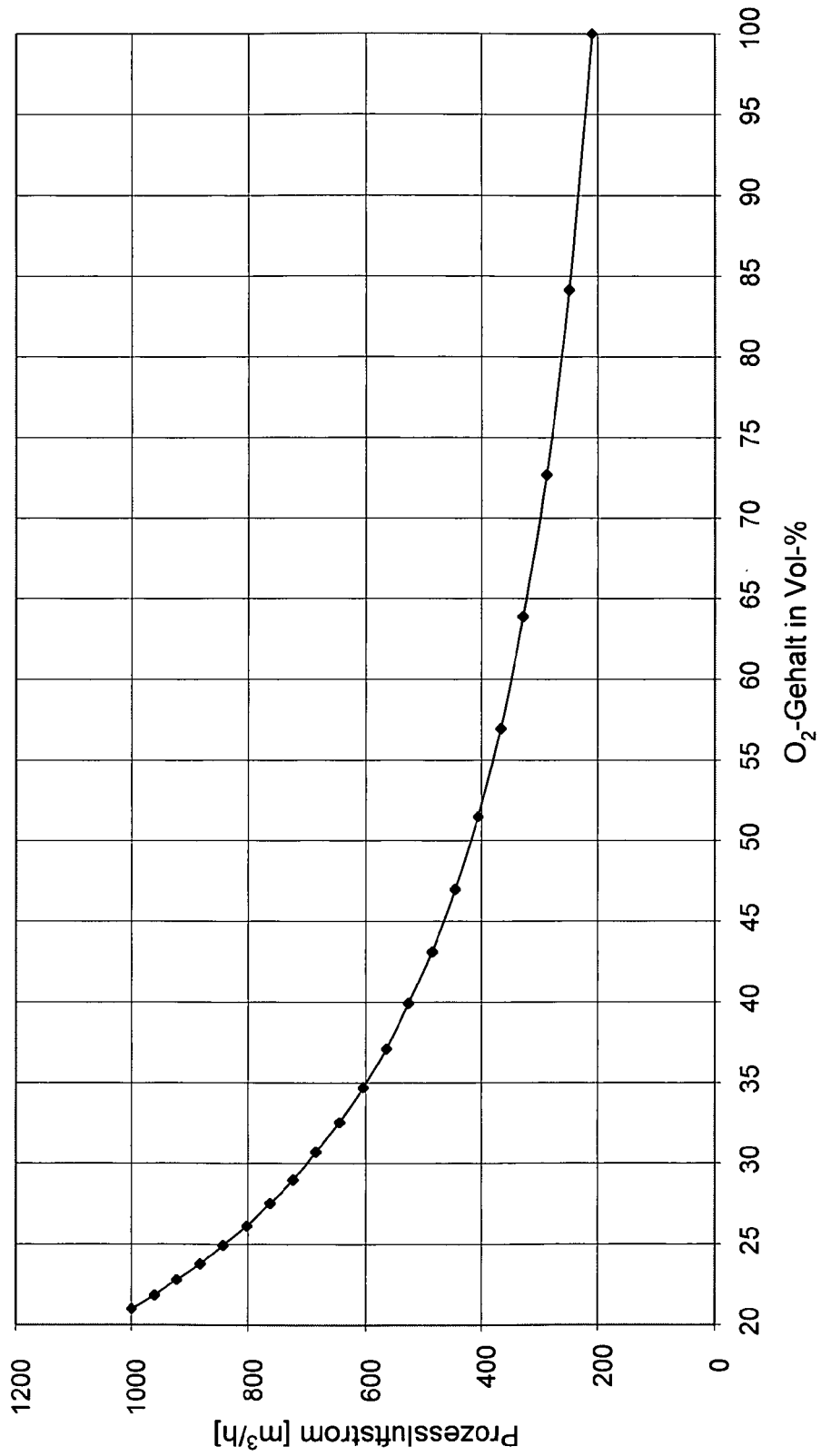
40

45

50

55

Fig. 1





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 252 327 A (PENNIMAN) 7. August 1928 (1928-08-07) * Seite 2, Zeile 4 - Zeile 10 * * Seite 2, Zeile 33 - Zeile 40 * * Seite 3, Zeile 68 - Zeile 81 * * Seite 3, Zeile 103 - Zeile 110 * * Seite 1, Zeile 86 - Zeile 90 * -----	1-3,5	INV. C10C3/04
D,X	AT 353 157 B (OEMV AG [AT]) 25. Oktober 1979 (1979-10-25) * Seite 6; Ansprüche 1,5 * * Seite 3, Zeile 25 - Zeile 30 * * Seite 4, Zeile 26 - Zeile 30 * -----	1,3-5	
X	GB 2 187 752 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 16. September 1987 (1987-09-16) * Seite 1, Zeile 5 - Zeile 10 * * Seite 1, Zeile 19 - Zeile 23 * * Seite 1, Zeile 35 - Zeile 40 * * Seite 2, Zeile 21 - Zeile 22 * * Seite 1, Zeile 23 * * Seite 1, Zeile 45 * * Seite 2; Tabelle 2 * * Seite 2, Zeile 20 - Zeile 26 * -----	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C10C
X	US 4 454 269 A (GOODRICH JUDSON E [US]) 12. Juni 1984 (1984-06-12) * Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 17 * * Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 30 * -----	1	
A	US 3 652 445 A (SENOLT HANS ET AL) 28. März 1972 (1972-03-28) * das ganze Dokument * -----	1-5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
3	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 24. Juli 2008	Prüfer Gzil, Piotr
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 00 6977

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-07-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 252327	A	KEINE	
AT 353157	B	25-10-1979	KEINE
GB 2187752	A	16-09-1987	KEINE
US 4454269	A	12-06-1984	KEINE
US 3652445	A	28-03-1972	AT 282466 B 25-06-1970 DE 1920994 A1 04-06-1970 GB 1212807 A 18-11-1970

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- AT 353157 [0004] [0005] [0008]
- GB 1491303 A [0006] [0007]