



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010104289/05, 08.02.2010**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.02.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **08.02.2010**(43) Дата публикации заявки: **20.08.2011** Бюл. № 23(45) Опубликовано: **27.02.2013** Бюл. № 6(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2276181 C1, 10.05.2006. RU 2186078 C1, 27.07.2002. RU 2153520 C1, 27.07.2000. SU 1214720 A1, 28.02.1986. US 4975176 A1, 04.12.1990. EP 0863196 B1, 24.07.2002.**

Адрес для переписки:

**446200, Самарская обл., г. Новокуйбышевск,
Главпочтамт, ОАО "СвНИИ НП"**

(72) Автор(ы):

**Котов Сергей Владимирович (RU),
Тыщенко Владимир Александрович (RU),
Погуляйко Владимир Анатольевич (RU),
Зиновьева Людмила Владимировна (RU),
Тюкилина Полина Михайловна (RU),
Чинков Александр Васильевич (RU),
Баклашов Виктор Степанович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

ОАО "Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке" (RU)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нефтепереработки. Способ включает вакуумную перегонку мазута при остаточном давлении верха колонны 20-30 мм рт.ст. с получением утяжеленного гудрона. Затем разделяют полученный утяжеленный гудрон на два потока, окисляют часть потока кислородом воздуха при температуре 220-230°C с получением продукта, характеризующегося глубиной проникания иглы при 25°C 35-45-0,1 мм. Далее компаундируют окисленный продукт со

второй частью утяжеленного гудрона в соотношении от 90:10 до 70:30 до получения продукта с глубиной проникания иглы при 25°C 40-200-0,1 мм. Полученный битум обладает повышенными эксплуатационными характеристиками, в частности, повышенной температурой хрупкости после прогрева, которая характеризует морозоустойчивость асфальтобетонной смеси, и повышенной растяжимостью после прогрева, которая обеспечивает прочность и водостойкость асфальтобетонной смеси. 1 табл., 14 пр.

RU 2 4 7 6 5 8 0 C 2

RU 2 4 7 6 5 8 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2010104289/05, 08.02.2010**(24) Effective date for property rights:
08.02.2010

Priority:

(22) Date of filing: **08.02.2010**(43) Application published: **20.08.2011 Bull. 23**(45) Date of publication: **27.02.2013 Bull. 6**

Mail address:

**446200, Samarskaja obl., g. Novokujbyshevsk,
Glavpochtamt, OAO "SvNIINP"**

(72) Inventor(s):

**Kotov Sergej Vladimirovich (RU),
Tyshchenko Vladimir Aleksandrovich (RU),
Poguljajko Vladimir Anatol'evich (RU),
Zinov'eva Ljudmila Vladimirovna (RU),
Tjukilina Polina Mikhajlovna (RU),
Chinkov Aleksandr Vasil'evich (RU),
Baklashov Viktor Stepanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**OAO "Srednevolzhskij nauchno-issledovatel'skij
institut po neftepererabotke" (RU)****(54) BITUMEN OBTAINING METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: method involves vacuum fuel oil distillation at residual pressure of column top of 20-30 mm Hg so that weighted oil tar is obtained. Then, the obtained weighted oil tar is separated into two flows; some part of the flow is oxidised with air oxygen at the temperature of 220-230°C so that the product characterised with a needle penetration depth of 35-45-0.1 mm is obtained at the temperature of 25°C. Then, oxidised product is compounded with the

second part of weighted oil tar in the ratio of 90:10 to 70:30 till the product with the needle penetration depth of 40-200-0.1 mm is obtained at the temperature of 25°C.

EFFECT: bitumen has increased operating characteristics, increased brittleness point after warm-up, which characterises frost resistance of asphalt-concrete mixture, and increased tensibility after warm-up, which provides strength and water resistance of asphalt-concrete mixture.

1 tbl, 14 ex

RU 2 4 7 6 5 8 0 C 2

RU 2 4 7 6 5 8 0 C 2

Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к способу получения битума. Наиболее широко распространенным способом получения битума является процесс окисления тяжелых остатков нефтепереработки. Качество получаемого битума определяется природой и соотношением компонентов тяжелого остатка, которые зависят от состава исходной нефти, условий процесса ректификационного ее разделения на дистиллятные фракции и тяжелый остаток, условий окисления последнего, а также объема и природы углеводородных добавок, вводимых как в окисляемое сырье, так и в окисленный продукт.

Известен способ получения битума, включающий вакуумную перегонку мазута с получением утяжеленного гудрона, смешение утяжеленного гудрона с модифицирующими добавками и окисление подготовленного гудрона кислородом воздуха при повышенной температуре с получением целевого продукта. При этом при вакуумной перегонке мазута получают утяжеленный гудрон с содержанием парафиновых углеводородов не более 2% мас. и парафино-нафтеновых углеводородов не менее 20% мас. и окислению подвергают 80-90% подготовленного гудрона при температуре 240-270°C. Оставшееся количество подготовленного гудрона вводят в целевой продукт. В качестве модифицирующих добавок используют концентраты полициклических ароматических углеводородов, являющихся продуктами переработки нефти (Пат. РФ 2235109, С10С 3/04, опубл. 27.08.2004).

Недостатком данного способа является, во-первых, то обстоятельство, что для получения утяжеленного гудрона подходит не любой мазут, а лишь такой, который может обеспечить при его вакуумной перегонке содержание парафиновых углеводородов не более 2% мас., а парафино-нафтеновых - не менее 20% мас. Получение такого гудрона представляет собой весьма сложную техническую задачу, поскольку требует, во-первых, проведения детального структурно-группового состава исходного мазута, затем, в соответствии с результатами этого анализа, выбор технологических параметров процесса вакуумной ректификации, а затем вновь анализ структурно-группового состава утяжеленного гудрона. Если еще учесть отсутствие твердо установленных зависимостей между технологическими параметрами процесса вакуумной ректификации и изменением структурно-группового состава в ходе ее проведения, то становится понятным, что предлагаемый в аналоге процесс весьма трудноуправляем и не может обеспечить стабильного качества получаемых продуктов. Другим недостатком известного способа является то, что получаемые согласно ему продукты обладают недостаточной стабильностью при старении, которая характеризуется показателями после прогрева (5 часов, 163°C), а именно эти показатели в конечном счете определяют качество дорожного покрытия и являются вследствие этого особо важными. Причина этого заключается в том, что окисление подготовленного гудрона проводится согласно аналогу до получения продуктов с неоптимальным уровнем пенетрации при 25°C 56-110-0,1 мм. Кроме того, согласно примерам аналога, 2 из 4 марок битума (БДД 90/130 и БДД 40/60) получены окислением подготовленного гудрона без последующего компаундирования с ним, что не позволяет обеспечить высокий уровень качества битума, особенно в части стабильности при старении (т.е. долговечность). Еще одной причиной этого является то обстоятельство, что согласно аналогу не регламентируется давление в колонне вакуумной ректификации, что приводит к образованию значительных количеств карбенов и карбоидов за счет протекания неуправляемых термических процессов, ухудшающих качество битума. Согласно предложенному способу, контроль за составом гудрона осуществляется лишь по трем показателям: содержанию парафинов,

парафино-нафтенных и полициклических ароматических углеводородов, что в сумме составляет лишь около 40% от массы гудрона, и что явно недостаточно для контроля за сырьем окисления.

5 Наиболее близким (прототип) к заявляемому техническому решению является способ получения битума, включающий вакуумную перегонку мазута с получением утяжеленного гудрона при остаточном давлении верха колонны 30-50 мм рт.ст., смешение полученного утяжеленного гудрона с сырьевыми органическими добавками, представляющими собой продукты переработки нефти, в соотношении 10 от 80:20 до 98:2, окисление полученной смеси кислородом воздуха при температуре 230-270°C до получения продукта, характеризующегося глубиной проникания иглы при 25°C 35-45-0,1 мм. Затем окисленный продукт компаундируется со смесью утяжеленного гудрона и сырьевой органической добавки, которая 15 именуется подготовленным гудроном, в соотношении от 80:20 до 90:10 до получения продукта с глубиной проникания иглы при 25°C 50-200-0,1 мм. (Пат. РФ 2276181, С10С 3/04 опубл.10.05.2006, Бюл. №13).

Недостатком данного способа является то обстоятельство, что в составе товарного битума по предлагаемой технологии невозможно обеспечить оптимальное содержание 20 ароматических углеводородов. Дело в том, что ароматические углеводороды, входящие в состав сырья окисления, являются весьма реакционноспособными веществами и активно окисляются в окислительной колонне. В потоке же подготовленного гудрона, поступающего на компаундирование с продуктом окисления для получения товарного битума, содержится лишь около 30% мас. 25 ароматических углеводородов, в связи с чем с компаундирующим потоком неизбежно введение в состав битума нецелевых компонентов, снижающих качество товарного продукта.

Задачей изобретения является разработка способа получения битума, 30 отличающегося повышенными эксплуатационными характеристиками, в особенности, после старения, использования мазутов любого структурно-группового состава и повышения эффективности воздействия условий процесса на качество получаемого битума.

Для решения поставленной задачи предлагается способ получения битума, 35 включающий вакуумную перегонку мазута с получением утяжеленного гудрона при остаточном давлении верха колонны 20-30 мм рт.ст., разделение полученного утяжеленного гудрона на два потока, первый из которых поступает в колонну окисления, а второй смешивается с полученным в этой колонне окисленным гудроном 40 с образованием товарного битума. Массовое соотношение окисленного продукта и утяжеленного гудрона варьируется от 90:10 до 70:30 до получения продукта с глубиной проникания иглы при 25°C 40-200-0,1 мм в зависимости от марки товарного битума. Таким образом оказывается возможным из одного и того же утяжеленного гудрона получать битумы всех возможных марок. Температура окисления 45 поддерживается на уровне 220-230°C. Окисление производят до получения продукта, характеризующегося глубиной проникания иглы при 25°C 35-45-0,1 мм.

Отличие заявляемого технического решения от известного заключается, во-первых, в том, что на смешение с окисленным в колонне продуктом направляется не 50 подготовленный гудрон, представляющий собой смесь гудрона с углеводородной добавкой, а утяжеленный гудрон в необходимом массовом соотношении к окисленному гудрону. Во-вторых, для каждой марки товарного битума регламентируется соотношение гудрона, поступающего на окисление, к гудрону,

поступающему на смешение с окисленным гудроном, что повышает возможности эффективного регулирования качества получаемого битума.

Это позволяет, независимо от структурно-группового состава исходного мазута после компаундирования окисленного продукта с утяжеленным гудроном в массовом соотношении от 90:10 до 70:30 до получения продукта с глубиной проникания иглы при 25°C 40-200-0,1 мм гарантированно получать товарный битум с улучшенной

растяжимостью и повышенными показателями качества после старения. Регламентация соотношения потоков, направляемых на окисление и на смешение с окисленным гудроном, позволяет получить товарный продукт с необходимым уровнем пенетрации для каждой марки битума. Это обеспечивает высокую управляемость процесса и стабильность качества битума. Весьма важным представляется соблюдение такого технологического параметра, как остаточное

давление верха вакуумной колонны, равное 20-30 мм рт.ст. Более низкое по сравнению с прототипом остаточное давление дает возможность получить из мазута дополнительное количество вакуумного газойля - ценного сырья каталитического крекинга, и позволяет получить гудрон с условной вязкостью при 80°C ВУ₈₀ 70-80с, в то время, как при остаточном давлении верха вакуумной колонны, равном 30-50 мм рт.ст. получается гудрон с ВУ₈₀ 30-70с. Другое отличие предлагаемого способа от прототипа заключается в том, что процесс окисления производится при более низкой

температуре 220-230°C по сравнению с 230-270°C по прототипу. Это оказывается возможным, поскольку в гудроне с ВУ₈₀ 70-80с содержится в 1,3 раза больше асфальтенов и тяжелых полициклических ароматических соединений, для образования которых и требуется высокая температура при окислении низковязких гудронов.

Таким образом, значительная часть компонентов, обычно образующихся в процессе окисления и обеспечивающих высокую растяжимость, уже содержится в исходном гудроне. С другой стороны, в гудроне с ВУ₈₀ 70-80с содержится на 20% меньше

парафино-нафтеновых углеводородов, снижающих растяжимость. Кроме того, скорость окисления гудронов с ВУ₈₀ 70-80с в 2-2,5 раза выше, чем скорость окисления гудронов ВУ₈₀ 30-70с. Все это позволяет снизить температуру окисления до 220-230°C. Это приводит как к снижению энергозатрат, так и обеспечивает более высокое

содержание ароматических углеводородов, поскольку они наиболее активно (обычно с конверсией до 60%) вступают в реакцию окисления. Тот факт, что они в достаточном количестве содержатся в окисленном гудроне, делает возможным исключить стадию введения высокоароматизированных продуктов в окисленный гудрон и, тем самым, существенно упростить процесс.

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами (Таблица).

Примеры 1-4 осуществляются в условиях согласно прототипу.

Пример 5. Мазут, полученный при переработке западно-сибирских нефтей, нагревают в трубчатой печи до 400°C и подвергают вакуумной перегонке при

остаточном давлении 20 мм рт.ст. Отобранный из куба колонны утяжеленный гудрон обладает следующими физико-химическими характеристиками:

1. Плотность при 20°C, г/см ³	0,970
2. Температура размягчения по КиШ, °C	40
3. Вязкость условная при 80°C, с	80
4. Температура вспышки, °C	255
5. Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	460

Полученный утяжеленный гудрон поступает в окислительную колонну, где

происходит процесс окисления в следующих условиях:

1. Температура, °С

5	- сырья на входе в колонну	180-210
	- воздуха	50
	- верха колонны	200
	- низа колонны	220-230

2. Расход, м³/час

10	- сырья	35
	- воздуха	1700-2100

3. Выход битума на сырье, % мас. 99

4. Время пребывания массы в окислительной колонне 1,0 час.

15 Получаемый после окисления продукт имеет следующие характеристики:

Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	42
Температура размягчения по КиШ, °С	55

20 Окисленный продукт компаундируется многократной циркуляцией при температуре 100-150°С. Массовое соотношение окисленный продукт:утяжеленный гудрон равно 90:10. Получаемый битум имеет показатели качества, приведенные в таблице.

25 Примеры 6-12: способ осуществляют при технологических параметрах, аналогичных примеру 5. Условия получения битума и качество товарного продукта приведены в таблице. Примеры 5-12 позволяют получать улучшенные битумы, превосходящие по качеству битумы, полученные по способу согласно прототипу. В первую очередь, это касается таких показателей, как качество битума марки БНД 60/90 по растяжимости при 25°С после прогрева.

30 Величина растяжимости является важным показателем качества битума, характеризующим его пластичность. Незначительное изменение величины этого показателя после прогрева также очень важно, так как свидетельствует о сохранении пластических свойств битума в процессе старения. Небольшое изменение температуры размягчения ($T_{разм.}$) после прогрева означает, что текучесть битумов после температурного воздействия практически не изменяется.

35 Примеры по предлагаемому изобретению имеют лучшие показатели в сравнении с прототипом не только по остаточной пенетрации, но и по температуре хрупкости после прогрева, которая характеризует морозоустойчивость асфальтобетонной смеси и по растяжимости после прогрева, которая обеспечивает прочность и водостойкость асфальтобетонной смеси.

45 Эксперименты, приведенные в примерах 13-14 проведены в неоптимальных условиях.

При повышении остаточного давления в вакуумной колонне снижается условная вязкость утяжеленного гудрона. Как отмечалось выше, скорость окисления менее вязких гудронов снижается в несколько раз. В низковязком гудроне в избыточном количестве присутствуют парафино-нафтенные соединения. В случае превышения остаточного давления в вакуумной колонне свыше 30 мм рт.ст. невозможно получить вакуумный гудрон с условной вязкостью ВУ₈₀ выше 70с, содержание ароматических соединений в котором достигало бы 35% мас., а содержание парафино-нафтенных углеводородов не превышало бы 20% мас. (в этом случае их взаимное массовое

соотношение равно 1,75 к 1,0). Экспериментально установлено, что понижение этого соотношения в гудроне менее 1,7 приводит после его окисления к получению битума марки 40/60 с растяжимостью при 25°C менее 100 см, то есть не соответствующего стандарту. Изменение температуры размягчения ($T_{разм.}$) после прогрева также

оказывалось слишком высоким. В связи с тем, что ароматические углеводороды являются наиболее окисляемыми углеводородами, а их присутствие является

необходимым для обеспечения функциональных свойств битума превышение остаточного давления в вакуумной колонне свыше 30 мм рт.ст. недопустимо. Обеспечение в указанных условиях достаточного содержания ароматических углеводородов позволяет снизить температуру окисления до 220-230°C. Ароматические углеводороды, являясь, как известно, наиболее легко окисляемыми углеводородными компонентами, в условиях более мягкого процесса окисления будут вступать в реакцию с наименьшей степенью превращения. Снижение остаточного

давления ниже 20 мм рт.ст. нецелесообразно в связи с увеличением энергозатрат на создание вакуума. Другим важным параметром, обеспечивающим получение качественного битума, является величина температуры в окислительной колонне. Превышение величины температуры свыше 230°C при условии, что окислению подвергается утяжеленный гудрон с условной вязкостью ВУ₈₀ выше 70с, полученный при величине остаточного давления в вакуумной колонне не свыше 30 мм рт.ст., приводит к увеличенной по сравнению с оптимальной величине степени превращения ароматических углеводородов как наиболее легко окисляемых. Как уже отмечалось ранее, окисленный битум марки 40/60 с недостаточным содержанием ароматических углеводородов обладает растяжимостью при 25°C менее 100 см, то есть не соответствует стандарту. Изменение температуры размягчения ($T_{разм.}$) после прогрева также оказывалось слишком высоким.

Снижение температуры в окислительной колонне ниже 220°C при условии, что окислению подвергается утяжеленный гудрон с условной вязкостью ВУ₈₀ выше 70 с, полученный при величине остаточного давления в вакуумной колонне не свыше 30 мм рт.ст., приводит к увеличенной по сравнению с оптимальной величине массового соотношения ароматических соединений и парафино-нафтеновых углеводородов. Дело в том, что превышение этого соотношения выше 1,7 к 1,0 хотя и сопровождается увеличением растяжимости, но при этом повышает температуру хрупкости до неприемлемо высокого уровня.

При повышении массовой доли окисленного продукта по отношению к утяжеленному гудрону выше 90:10 (пример 13) величина глубины проникания иглы понижается до 38-0,1 мм, по этому параметру продукт не соответствует нормам ГОСТа (не менее 40-0,1 мм). Напротив, при понижении массовой доли окисленного продукта по отношению к утяжеленному гудрону очистки масел ниже 70:30 (пример 14) величина глубины проникания иглы повышается до 217. В результате по этому параметру продукт не соответствует нормам ГОСТа (не более 200-0,1 мм).

Таблица

Примеры	Условия получения битума		Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1мм окисленного продукта: гудрон	Марки битума по ГОСТ 22245-90	Показатели качества товарного битума								
	Массовое соотношение гудрон: добавки	Массовое соотношение окисленный продукт: гудрон			Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1мм	Температура размягчения, °С	Растяжимость при 0 °С, см	Температура хрупкости, °С	Потеря массы, % мас.	Остаточная пенетрация, %	Изменены температуры размягчения, °С	Растяжимость при 25 °С	Температура хрупкости, °С
1*	98,0:2,0	80,0:20,0	38	40/60	51	52	4,5	-24	0,001	78	3,0	138	-15
2*	85,0:15,0	85,0:15,0	41	90/130	120	50	7,0	-26	0,01	70	3,0	120	-20
3*	80,0:20,0	80,0:20,0	42	130/200	155	43	9,0	-28	0,02	68	3,5	130	-21
4*	95,0:5,0	80,0:20,0	39	60/90	70	51	5,0	-20	0,004	82	3,0	145	-16
5		90,0:10,0	42	40/60	53	55	4,5	-24	0,001	79	3,0	140	-16
6		85,0:15,0	41	60/90	71	49	5,0	-22	0,002	83	3,0	146	-17
7		83,0:17,0	42	90/130	92	45	9,0	-26	0,001	71	3,0	125	-21
8		80,0:20,0	35	60/90	71	52	5,0	-21	0,003	83	3,0	146	-17
9		80,0:20,0	45	90/130	97	50	7,1	-27	0,001	72	3,0	122	-21
10		89,0:11,0	45	40/60	55	54	4,5	-24	0,001	79	3,0	140	-17
11		80,0:20,0	45	90/130	105	50	7,0	-27	0,004	71	3,0	140	-21
12		70,0:30,0	45	130/200	145	43	9,0	-28	0,01	69	3,0	145	-22
13		92,0:8,0	30	-	38	58	2,8	-16	0,04	54	3,5	65	-15
14		65,0:35,0	45	-	217	38	7,0	-25	0,06	72	3,8	100	-23

* - примеры согласно прототипу

Формула изобретения

Способ получения битума, включающий вакуумную перегонку мазута с

получением утяжеленного гудрона, окисление последнего с получением продукта, характеризующегося глубиной проникания иглы при 25°С 35-45·0,1 мм, отличающийся тем, что вакуумную перегонку мазута производят при остаточном давлении верха колонны 20-30 мм рт.ст. с дальнейшим разделением полученного утяжеленного гудрона на два потока, окисление части потока кислородом воздуха производят при температуре 220-230°С, компаундирование окисленного продукта со второй частью утяжеленного гудрона проводят в соотношении от 90:10 до 70:30 до получения продукта с глубиной проникания иглы при 25°С 40-200·0,1 мм.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50