



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

204 703

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 18 06 79

(21) PV 4185-79

(51) Int. Cl.

C 08 L 95/00

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 07 83

(75)

Autor vynálezu

RUNA ALFRÉD ing.,

SVENTEK JÁN ing.,

BUČKO MILOŠ ing. a

SUCHÁNEK VLASTIMIL ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby cestných asfaltových bitúmenov

1

Vynález sa týka výroby cestných asfaltových bitúmenov gradácie AP-80 a AP-65 s dobrou teplotnou stálosťou oxidáciou vzduchom pri teplotách 220 °C až 280 °C z parafinických rôp, vhodných ako pojivo do asfaltových betónov obrusných vrstiev a krytov vozoviek. Vynález sa dá s výhodou využiť pri spracovaní parafinických rôp zo západosibírskeho regiónu, prípadne rôp obsahujúcich jej podiely.

Pôvodne sa na výrobu cestných asfaltových bitúmenov výhradne využívali asfaltické ropy, typické vysokým výťažkom asfaltových bitúmenov s nízkym obsahom parafinických uhľovodíkov, vysokým obsahom asfalténov, vynikajúcou priľnavosťou ku kamenivu a dobrou stálosťou voči teplotným a poveternostným vplyvom.

Z technologického pohľadu bolo možné u asfaltických rôp získať široký sortiment cestných asfaltových bitúmenov včítane najtvrdších gradácií s penetračným rozmedzím 10 až 30 pen. jednotiek/25 °C. V dôsledku rýchleho vyčerpania zásob asfaltických rôp ako i v snahe krytia prudkého vzrastu spotreby asfaltových bitúmenov bolo nutné tieto klasické zdroje postupne nahradiť ropami parafinickými.

Rozdielne chemické skupinové zloženie asfaltických a parafinických rôp viedlo pri spracovaní posledných nielen pri výrobe asfaltových bitúmenov, ale i pri ich použití v cestnej praxi k značným ťažkostiam. Tak napr. samostatnou vákuovou destiláciou je možné vyrobiť už len mákšie druhy cestných asfaltových bitúmenov, pričom penetračné rozmedzie 70 až

100 penetračných jednotiek/25 °C predstavuje najtvrdšiu gradáciu cestného asfaltového bitúmenu. Pretože samotnou vákuovou destiláciou je možno získať asfaltové bitúmeny len takej kvality a v takom množstve, ktorá zodpovedá východzej ropnej suroviny, hľadali sa ďalšie technologické postupy, ktorými bolo možné zásahom do chemickej štruktúry zlepšiť vlastnosti. Tak napr. oxidáciou vzduchom vákuových zvyškov pri teplotách 220 °C až 280 °C bolo možné zlepšiť kvalitu finálnych asfaltových bitúmenov znížením obsahu parafinických uhľovodíkov, zvýšením obsahu asfalténov, zlepšením prílnavosti ku kamenivu apod., čo umožnilo úspešne využitie asfaltových bitúmenov, vyrobených z netradičných ropných surovín v cestnom staviteľstve. Vhodnou voľbou suroviny napr. zavedením oxidácie mäkkších vákuových zvyškov bolo možné zvýšiť i výťažnosť asfaltových bitúmenov pri spracovaní rôp chudobnejších na asfaltové bitúmeny.

Na výrobu cestných asfaltových bitúmenov oxidatívnou technológiou sa ako surovina využíva buď tvrdší vákuový destilačný zvyšok, ktorý penetračným rozsahom 70 až 210 penetračných jednotiek pri 25 °C, bodom mäknutia KG nad 38 °C a bodom vzplanutia nad 290 °C zodpovedá podľa ČSN 657201 cestnému asfaltovému bitúmenu gradácie A-80, prípadne A-200.

V zahraničí, ako uvádzajú niektorí autori ako napr. Merzlekina v časopise Neftjanik č. 10/1976, Frjazimov v časopise Neftepererabotka i neftechimija č. 4/1977 a Achmetova v časopise Neftepererabotka i neftechimija č. 9/1978 sa používajú i mäkkšie vákuové destilačné zvyšky s penetráciou pri 25 °C nad 500 pen. jednotiek, s bodom mäknutia KG v rozmedzí 32 až 34 °C a s bodmi vzplanutia v rozmedzí 190 °C až 200 °C.

Kvalita východzej suroviny sa pri oxidačnom technologickom spracovaní prejaví hlavne pri výrobe mäkkších gradácií asfaltových bitúmenov napr. AP-80 a AP-65 podľa ČSN 657206, t.j. u asfaltových bitúmenov, ktorých výroba si vyžaduje kratšie pôsobenie oxidačných reakcií. Táto skutočnosť súvisí priamo s chemickým skupinovým zložením východzej suroviny, najmä s charakterom prítomných aromatických zlúčenín ako i s výškou ich obsahu. Pretože pri oxidačných reakciách asfaltových bitúmenov nastávajú v prevažnej miere dehydrogenačné reakcie, ktoré majú za následok kondenzáciu a polymerizáciu a v konečnej fáze vedú k tvorbe asfalténov na úkor olejových podielov, prebieha premena ťažších aromátov tým intenzívnejšie, čím je ich koncentrácia v surovine vyššia. Za krátky reakčný čas a pri konštantnej reakčnej teplote možno u suroviny s vyšším obsahom ťažších aromatických zlúčenín získať produkt koloidne stabilný, kým u suroviny u ktorej prevládajú aromatické uhľovodíky menej kondenzované a polymerizované produkt menej koloidne stabilný. Táto skutočnosť sa prejaví i v praxi. Ak napr. pri výrobe mäkkších gradácií asfaltového bitúmenu napr. produktu AP-80 a AP-65 použijeme vákuový zvyšok s penetračným rozmedzím 70 až 210 pen. jednotiek pri 25 °C, s bodom mäknutia KG nad 38 °C a bodom vzplanutia nad 290 °C získavame finálne produkty oxidáciou pri teplotách 200 °C až 280 °C s vyššou teplotnou stálosťou a s vyššími bodmi vzplanutia ako pri využití mäkkších vákuových zvyškov s penetráciou nad 500 pen. jednotiek s bodom mäknutia KG v rozmedzí 32 až 34 °C a s bodom vzplanutia v rozmedzí 190 °C až 200 °C. Na druhej strane sa prejaví vyšší obsah ťažších olejových podielov prítomný v mäkkších vákuových zvyškov vyššou výťažnosťou asfaltových bitúmenov a nižším bodom lámavosti pro-

duktu.

Experimentálne sa dokázalo, že je možné získať asfaltové bitúmeny gradácie AP-80 a AP-65 podľa ČSN 657206 s dobrou teplotnou stálosťou, nízkym bodom lámavosti, o vyššom bode vzplanutia a s vyššou výťažnosťou zo sírno-parafinických rôp ak obohatíme vákuový zvyšok penetračného rozmedzia 70 až 210 pen. jednotiek len určitým množstvom ťažkej olejovej frakcie, ktorá zodpovedá len určitým vlastnostiam. Podstata vynálezu spočíva v oxidácii zmesi 95 % hmotn. až 65 % hmotn. vákuového destilačného zvyšku s penetráciou 70 až 210 pen. jednotiek pri 25 °C a s bodom mäknutia KG nad 38 °C s 5 % hmotn. až 35 % hmotn. olejovej frakcie, ktorá destiluje v rozmedzí teplôt 485 °C až 530 °C, s bodom vzplanutia nad 290 °C a s percentom aromaticky viazaného uhlíka % C_A nad 20, molekulárnou hmotnosťou M_V nad 550 a o viskozite pri 100 °C nad 25 mm²/s pri teplotách 220 °C až 280 °C.

Vlastnosť zmesi je závislá na vlastnostiach základných zložiek a na ich vzájomnom pomere, zodpovedá penetrácií 300 až 420 pen. jednotiek pri 25 °C, jej bod mäknutia KG je vyšší ako 33 °C a bod vzplanutia nad 290 °C.

Príklad

Oxidovala sa zmes asfaltového bitúmenu gradácie A-80 a A-200 podľa ČSN 657201 s ťažkou olejovou komponentou /B/ s vlastnosťami uvedenými v predmete vynálezu v laboratornom oxidačnom reaktore pri teplote 260 °C s prietokom vzduchu 1,6 l/kg/min.

Zmes surovín, ktorá pozostávala zo 65 % hmotn. a 70 % hmotn. asfaltového bitúmenu A-200 a 35 % hmotn. a 30 % hmotn. ťažkého olejového destilátu /B/ sa oxidovala na produkt, AP-80 podľa ČSN 657206 a zmes surovín 75 % hmotn. a 80 % hmotn. asfaltového bitúmenu A-80 a 25 % hmotn. a 20 % hmotn. ťažkého olejového destilátu /B/ na gradáciu asfaltového bitúmenu AP-65 podľa ČSN 657206. Vlastnosti takto pripravených asfaltových výrobkov boli porovnané s vlastnosťami produktov, kde ako surovina bola použitá zmes asfaltových bitúmenov gradácie A-200 a A-80 podľa ČSN 657201 v zmesi s ľahším olejovým destilátom /A/.

Vlastnosti použitých surovín sú uvedené v tab. č. 1, vlastnosti získaných produktov v tab. č. 2 a č. 3.

Tabuľka č. 1 Vlastnosti surovín

1. Vlastnosti olejových destilátov

olejový destilát	A	B
destilačné rozmedzie °C	460-485	485-530
bod vzplanutia	238	294
viskozita 50 °C mm ² /s	136	300
100 °C mm ² /s	16	27
M _V	503	556
skupinové zloženie		
% C _A	20	23
% C _N	18	13
% C _P	62	63

204 702

K_A	1,29	1,64
K_N	1,56	1,36

2. Vlastnosti asfaltových bitúmenov

gradácia	A - 80	A - 200
bod mäknutia KG °C	47	43
penetrácia / 25 °C	70	186
duktilita / 25 °C	+100	+100
bod lámavosti °C	-9	-15
parafíny ČSN % hm	1,6	1,86
asfaltény ČSN % hm	9,7	8,0
bod vzplanutia °C	325	327
skupinové zloženie		
asfaltény % hm	10,12	8,22
parafíny a naftény % hm	15,38	16,84
aromáty I % hm	43,18	46,82
aromáty II % hm	29,62	26,81

Tabuľka č. 2 Vlastnosti cestného asfaltového bitúmenu gradácie AP-80 v závislosti
na kvalite použitej zmesi surovín

pokus č.	ČSN	1	2	3	4	5
asfaltový bitúmen	657206	65	70	65	70	100
A-200 % hm						
olejový destilát A % hm		35	30	-	-	-
olejový destilát B % hm		-	-	35	30	-
bod mäknutia KG °C min. 44		46	47	46	47	47
penetrácia / 25 °C 71-100		75	84	90	92	73
duktilita / 25 °C min. 100		+100	+100	+100	+100	+100
bod lámavosti °C min. -10		-16	-17	-16	-16	-12
bod vzplanutia °C min. 250		265	278	298	306	315
obsah parafínu % hm max. 2		2,25	1,96	1,7	1,57	1,53
obsah asfalténov % hm min. 8		16	15,8	14,2	14	13
tepelná stálosť						
/163 °C, 5 h/						
hmotnostný úbytok max. 0,5		0,05	0	0	0	0
zníženie penetrácie						
/25 °C max. 35		43	38	26	24	20

duktilita / 25 °C cm	min. 80	+100	+100	+100	+100	+100
bod lámavosti °C	min. -8	-15	-14	-15	-14	-10
zvýšenie bodu						
mäknutia KG °C	max. 5	6	5	3,0	3,0	2,0

Tabuľka č. 3 Vlastnosti cestného asfaltového bitúmenu gradácie AP-65 v závislosti na kvalite použitej zmesi surovín

pokus č.	ČSN	6	7	8	9	10
asfaltový bitúmen	657206	75	80	75	80	100
A-80 % hm						
olejový destilát A % hm		25	20	—	—	—
olejový destilát B % hm				25	20	—
bod mäknutia KG °C	min. 48	49	52	49	53	52
penetrácia / 25 °C	51-70	62	56	63	54	65
duktilita / 25 °C	min. 100	+100	+100	+100	+100	+100
bod lámavosti °C	max. -8	-12	-14	-13	-12	-8
bod vzplanutia °C	min. 250	278	284	308	315	320
obsah parafínu % hm	max. 2	1,8	1,65	1,52	1,55	1,4
obsah asfalténov % hm	min. 10	19,5	19	15,5	14	10
tepelná stálosť						
/163 °C, 5 h/						
hmotnostný úbytok %	max. 0,5					
zníženie penetrácie						
/ 25 °C	max. 35	32	28	25	23	22
duktilita /25 °C cm	min. 70	43	70	+100	+100	+100
bod lámavosti °C	max. -6	-11	-12	-10	-9	-6
zvýšenie bodu mäknutia						
KG °C	max. 5	6	4,5	3	3	2

Ako vyplýva z experimentálnych údajov uvedených v tab. č. 2 a č. 3 sa zmeny teplotnej stálosti v závislosti na vlastnostiach použitej suroviny výrazne prejavujú buď v hodnote zníženia penetrácie/25 °C alebo v hodnote duktility/25 °C a to podľa gradácie finálneho asfaltového bitúmenového produktu. Kým u gradácie cestného asfaltového výrobku AP-80 sa vlastnosti východzej suroviny výrazne prejavujú v znížení penetrácie /25 °C po teplotnom namáhaní, u gradácií AP-65 je to predovšetkým hodnota duktility /25 °C.

204 703

Cestné asfaltové bitúmeny gradácie AP-80 a AP-65 zodpovedajúce ČSN 657206 vyrobené podľa uvedeného vynálezu sa dajú s výhodou použiť v cestnom stavitelstve ako pojivo do obrusných vrstiev asfaltových betónov a do krytov vozoviek a v iných oblastiach stavebníctva, kde sa využívajú asfaltové bitúmeny uvedenej gradácie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby cestných asfaltových bitúmenov gradácie AP-80 a AP-65 s dobrou teplotnou stálosťou oxidáciou vzduchom pri teplotách 220 °C až 280 °C z parafinických rôp vyznačený tým, že sa oxiduje zmes 95 % hmotn. až 65 % hmotn. vákuového destilačného zvyšku s penetráciou 70 až 210 pen. jednotiek pri 25 °C, s bodom mäkknutia KG nad 38 °C a s bodom vzplanutia nad 290 °C s 5 % hmotn. až 35 % hmotn. ťažkej olejovej frakcie, ktorá destiluje v rozmedzí teplôt 485 °C až 530 °C, s bodom vzplanutia nad 290 °C a s percentom aromaticky viazaného uhlíka % C_A nad 20, s molekulárnou hmotnosťou M_v nad 550 a o viskozite pri 100 °C nad 25 mm²/s.