



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230 094

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 23 08 82

(21) PV 6131-82

(51) Int. Cl.

C 10 C 3/04

(40) Zverejnené 25 11 83

(45) Vydané 01 04 86

(75)

Autor vynálezu

RUNA ALFRED ing., SVENTEK JÁN ing.,

KOPERNICKÝ IVAN RNDr.ing.CSc.,

REVÚS MILOŠ ing., MASARYKOVÁ MARGITA ing.,

NÁTER PAVEL ing., SUCHÁNEK VLASTIMÍL ing.,

KRESAN ONDREJ, BRATISLAVA

(54)

Sposob výroby veľmi tvrdých bitúmenov

Vynález se týka výroby veľmi tvrdých bitúmenov penetračného rozmedzia 3-12 penetračných jednotiek pri teplote 25 °C a bodu mäknutia KG 80-105 °C.

Veľmi tvrdé bitúmeny podľa vynálezu možno vyrobiť oxidáciou vzduchom pri teplote 200-300 °C surovín, vákuového destilačného zvyšku, zmesi vákuových destilačných zvyškov, prípadne zmesi vákuového destilačného zvyšku s menej hodnotnými rafinérskymi produktami ako napr. extraktom po selektívnej rafinácii olejov, ktorých chemické skupinové zloženie je presne definovateľné.

Chemické skupinové zloženie surovín použitých na výrobu veľmi tvrdých bitúmenov, vyjadrené obsahom parafinických /P/, naftenických /N/, ľahkých a stredných /Ar₁/ a ťažkých aromatických /Ar₂/ uhľovodíkov musí zodpovedať nasledujúcim vzťahom

$$\frac{P + N}{Ar_1} < 0,3 \text{ až } 0,5 > \frac{P + N}{Ar_2} < 0,6 \text{ až } 0,9 >$$

Veľmi tvrdé bitúmeny vyrobené podľa vynálezu sa používajú ako spojivá pre tuhé podlahové kryty v uzatvorených priestoroch voľných manipulačných ploch a parkovísk s dostatočne tuhým podkladom. Možno ich použiť na úpravu rekombináciu bitúmenov väčších gradácií ako náhradu za prírodné asfalty.

Vynález sa týka výroby veľmi tvrdých bitúmenov penetračného rozmedzia 3 - 12 penetračných jednotiek pri 25 °C a bodu mäknutia 80 - 105 °C, vhodných ako spojivo pre tvrdé podlahové kryty v uzatvorených priestoroch, voľných manipulačných plôch a parkovísk s dostatočne tuhým podkladom. V prítomnosti organických rozpúšťadiel sa bitúmeny uvedených vlastností dajú využiť ďalej pri príprave bitúmenových náteroch a to buď samotné alebo v zmesi s inými bitúmenami.

Výroba veľmi tvrdých bitúmenov uvedených vlastností spočíva v oxidácii surovín o presne ohraničených vlastnostiach vzduchom pri teplotách 200 - 300 °C.

Veľmi tvrdé bitúmeny, obdobne ako niektoré izolačné bitúmeny vykazujú vysoké body mäknutia. V snahe zaistenia veľkej ohybnosti a vláčnosti pri nižších teplotách, ktoré sú nevyhnutné pre izolačné bitúmeny, vykazujú tieto okrem vysokých bodov mäknutia i vyššie hodnoty penetrácií pri 25 °C. S prihliadnutím na ďalšie využitie vykazujú veľmi tvrdé bitúmeny súčasne vysoké body mäknutia a nízke penetračné hodnoty pri 25 °C. Z uvedeného dôvodu sa u veľmi tvrdých bitúmenov všeobecne udávajú ako kvalitatívne kritéria body mäknutia a penetrácia.

Pôvodne sa na prípravu veľmi tvrdých bitúmenov využívali výhradne asfaltické ropy, pre ktoré je typický vysoký podiel bitúmenových podielov. Z asfaltických rôp je možné tvrdé bitúmeny vyrobiť buď priamo vákuovou destiláciou za tlaku cca 40 torr, prípadne vákuovou destiláciou za nízkeho vákua cca 1 - 3 torr. Destiláciou za vákua (viď tab. č. 1) bolo možné vydestilovať olejové podiely do takej miery, že výsledný produkt vykazoval súčasne nízku penetráciu pri 25 °C a vysoký bod mäknutia. V zahraničí bývajú bitúmeny vyrobené za nízkeho vákua označované ako Hochvakuum bitumen (HVB). Ku skratke HVB sa uvádza rozpätie bodov mäknutia ako napr. HVB 85/95, HVB 95/105.

Tabuľka č. 1 Vzťah medzi výstupnou teplotou vákuovej pece a vlastnosťami získaných bitúmenov z nagylengyelskej ropy pri vákuu 40 torr
(Zákar: Bitumen, Lipsko 1964)

Výstupná teplota z pece °C	280	320	330	340	388
Vlastnosti bitúmenov:					
penetrácia /25 °C	223	74	33	15	12
bod mäknutia KG °C	42	53	65	76	85

Rýchlym vyčerpaním asfaltických rôp ako i v dôsledku snahy po pokrytí značných množstiev bitúmenov bolo nevyhnutné hľadať cesty ako nahradiť klasické asfaltické ropy a bolo nutné využiť parafinické ropy, pre ktoré je typický nízky obsah bitúmenových podielov, nižší obsah asfalténov a vyšší obsah parafinických uhľovodíkov. Na rozdiel od asfaltických rôp bolo možné vyrobiť u parafinických rôp vákuovou destiláciou len väčšie gradácie bitúmenov, ktoré sú vhodné len pre aplikácie na cestách (tab č. 2).

Tabuľka č. 2 Vzťah medzi výstupnou teplotou z vákuovej pece a kvalitou bitúmenu zo sovietskej komerčnej ropy za vákua 40 torr

Výstupná teplota °C	375	385	395	410
Vlastnosti bitúmenu:				
penetrácia /25 °C	400	200	80	68
bod mäknutia KG /°C	34	38	46	48

Zaradenie vákuovej destilácie za veľmi nízkeho vákua (1 - 3 torr) nespĺnilo u parafinických rôp očakávanú nádej hlavne preto, že tento systém kladie vysoké nároky na technický stav zariadenia ako i na precízne dodržiavanie technologických parametrov. Je ďalej známe, že destiláciou za vákua možno z ropy získať len bitúmeny v takom množstve, o takých vlastnostiach, ktoré sú závislé na obsahu a charaktere zložiek obsiahnutých v použitej ropnej surovine.

V dôsledku nevyhnutnosti výroby veľmi tvrdých bitúmenov s nízkymi penetráciami pri 25 °C a vysokými bodmi mäknutia KG °C z parafinických rôp bolo potrebné využiť technológiu rekombinovania zložiek, ktorá spočíva v prídavku koncentráta asfalténov do mäkšieho vákuového bitúmenu. V praxi sa ako asfaltické koncentráty využívajú buď prírodný asfalt (Trinidad s obsahom asfalténov 26 % hm, albánska Selenica s obsahom 46 % hm asfalténov, prípadne asfaltenické koncentráty získané z extrakčných procesov.

Pri rekombinácii vákuových bitúmenov mäkších gradácii účinkujú asfaltény ako plnidlo, čo má za následok zvýšenie bodu mäknutia a zníženie penetrácie. Výsledná zmes sa stáva preto tvrdšia (tab. č. 3).

Východzí bitúmen	A - 80				AP - 65				AP - 25		
prídavok Selenice % hm	0	40	50	65	0	40	55	65	0	20	40
bod mäknutia KG / °C	47,5	72	78	90	53	77	87	92	60	70	83
penetrácia /25 °C	75	14	12	5	50	11	4	2	27	7	6

Experimentálnymi prácami sa dokázalo, že je možné pri výrobe veľmi tvrdých bitúmenov v penetrácii 3 - 12 penetračných jednotiek pri 25 °C a bodu mäknutia KG 80 - 105 °C vylúčiť asfaltické ropy ako i rekombináciu mäkších vákuových bitúmenov parafinických rôp koncentrátmi asfalténov ak oxidujeme pri teplotách 200 - 320 °C destilačný vákuový zvyšok, zmes destilačných zvyškov z parafinických rôp, prípadne zmes vákuového destilačného zvyšku s menej hodnotnými rafinérskymi produktami, ak tieto zodpovedajú určitému, presne definovanému chemickému zloženiu.

Optimálnosť chemického skupinového zloženia oxidačnej suroviny musí zodpovedať presne definovanému pomeru jednotlivých chemických zložiek, ktoré počas oxidačnej premeny uplatňujú svoj výrazný vplyv na vlastnostiach výsledného produktu. Ide hlavne o pomer obsahu parafinických (P) a naftenických (N) uhľovodíkov k obsahu ľahkých a stredných arómatov (Ar 1) a k ťažkým arómátom (Ar 2).

Podstata vynálezu spočíva v oxidácii vzduchom pri teplotách 200 - 300 °C vákuového zvyšku, zmesi vákuových zvyškov, zmesi vákuového zvyšku s menej hodnotnými vedľajšími rafinérskymi produktami ako napr. extraktov zo selekčnej rafinácii

mazacích olejov, u ktorých pomer jednotlivých chemických skupín sa pohybuje v rozmedzí:

$$\frac{P + N}{Ar 1} < 0,30 - 0,50 >$$

$$\frac{P + N}{Ar 2} < 0,60 - 0,90 >$$

kde, P je obsah parafinických uhľovodíkov

N je obsah naftenických uhľovodíkov

Ar 1 je obsah ľahkých a stredných aromatických uhľovodíkov

Ar 2 je obsah ťažkých aromatických uhľovodíkov.

Prednosti využitia uvedeného vynálezu spočívajú v možnosti náhrady klasických asfaltických rôp za ropy parafinické, v náhrade prírodných asfaltov, prípadne iných asfaltenických koncentrátov pri výrobe veľmi tvrdých bitúmenov penetračného rozmedzia 3 - 12 penetračných jednotiek pri 25 °C a bodu mäknutia 80 °C až 105 °C. Ďalšia prednosť využitia spočíva v možnosti využitia vedľajších, menej hodnotných rafinérskych látok ako napr. extraktov zo selekčnej rafinácie mazacích olejov.

Veľmi tvrdé bitúmeny vyrobené uvedenou technológiou možno využiť buď priamo ako spojivo pre tvrdé podlahové kryty, ako zložka do náterových hmôt, prípadne ako náhrada prírodných asfaltov pri rekombinácii mäkších bitúmenov.

Príklady

Vákuové destilačné zvyšky o rôznom chemickom skupinovom zložení ako aj zmesi vákuových zvyškov s extraktom zo selekčnej rafinácii motorových olejov sa oxidovali na laboratórnej oxidačnej aparátúre pri teplote 270 °C a prietoku vzduchu 10 l/min/kg a sledovala sa závislosť medzi chemickým skupinovým zložením surovín a vlastnosťami produktov. Vlastnosti použitých surovín sú uvedené v tab. č. 4 a 5. Závislosti medzi chemickým skupinovým zložením surovín a vlastnosťami produktov sú uvedené v tab. č. 5. Z prehľadu je zrejmé, že u surovín u ktorých je pomer $\frac{P + N}{Ar 1}$ menší ako 0,3 alebo väčší ako 0,5 a pomer $\frac{P + N}{Ar 2}$ menší ako 0,6, alebo väčší ako 0,9 vykazujú oxidované bitúmeny v penetračnom rozmedzí 3 až 12 penetračných jednotiek pri 25 °C body mäknutia KG nižšie ako 80 - 105 °C. Jedine u surovín, u ktorých pomer jednotlivých chemických skupín vyhovuje pomeru $\frac{P + N}{Ar 1} < 0,3 - 0,5 >$ a $\frac{P + N}{Ar 2} < 0,6 - 0,9 >$ dosahujú sa požadované relácie medzi penetráciou pri 25 °C a bodom mäknutia KG °C.

Tabuľka č. 4 Vlastnosti východzích surovín

230 094

	Extrakt E 353	Bitúmeny					
		A - 80		A - 200		A -300	A-400
		1	2	1	2		
Bod mäknutia KG /°C	-	49	48	42	44	40	35
penetrácia /25 °C	-	70	83	185	164	270	395
bod lámavosti °C	-	-8	-14	-15	-17	-18	-19
duktilita 25 °C (cm)	-	+100	+100	+100	+100	+100	+100
Hustota g/cm ³	988						
viskozita mm ² /s 50°C	1030						
100°C	14,45						
obsah S % hm	3						
bod tuhnutia °C	38						
bod vzplanutia °C	246						
frakčné zloženie °C	400-530						

Tabuľka č. 5 Závislosť medzi penetráciou /25 °C a bodom mäknutia KG °C produktu a chemickým skupinovým zložením suroviny

Surovina		chemické skupinové zloženie % hm										produkt				
		závislosť penetr. /250 a bodu mäknut. KG °C														
Zloženie		As	P + N	Ar 1	Ar 2	ΣAr	P + N As	P + N Ar 1	P + N Ar 2	P + N Ar	12	10	8	5	3	
extrakt E 353		1,1	15,85	70,18	12,87	83,05	14,41	0,23	1,23	0,19	74	75	77	79	82	
bitúmen A-80 /1/		11,7	11,06	49,47	27,77	77,24	0,95	0,22	0,4	0,14	68	69	71	73	75	
bitúmen A-200 /1/		8,1	14,26	51,56	26,08	77,64	1,76	0,28	0,55	0,18	72	73	75	77	81	
bitúmen A-300		7,27	14,95	50,78	27,0	77,78	2,06	0,29	0,55	0,19	78	80	82	85	87	
bitúmen A-400		6,13	17,61	53,06	23,2	76,26	2,87	0,33	0,76	0,23	79	83	86	90	89	
90% hm A-400 + 10% hm		5,63	17,15	55,41	21,46	76,87	3,11	0,32	0,82	0,23	84	87	89	93	96	
extrakt E 353																
80% hm A-400 + 20% hm		4,72	18,84	54,37	22,07	76,44	3,99	0,35	0,85	0,25	89	92	94	97	101	
extrakt E 353																
50% hm A-400 + 50% hm		3,62	16,79	61,40	18,19	79,59	4,64	0,27	0,92	0,21	98	100	104	108	112	
extrakt E 353																
bitúmen A-80 /2/		9,73	27,30	39,49	23,48	62,97	2,81	0,69	1,16	0,43	72	73	75	76	82	
bitúmen A-200 /2/		8,68	31,48	39,18	20,66	59,84	3,63	0,80	1,52	0,53	74	75	76	77	84	

Veľmi tvrdé bitúmeny penetračného rozmedzia 3 až 12 penetračných jednotiek pri 25 °C a bodu mäknutia KG 80 až 105 °C pripravené podľa uvedeného vynálezu možno použiť ako spojivo pre tvrdé podlahové kryty v uzatvorených priestoroch, voľných manipulačných plôch a parkovísk, pri príprave bitúmenových náteroch, prípadne ako náhrada za prírodné asfalty pri rekombinácii mäkších gradácii bitúmenov. V tabuľke č. 6 je uvedená zmena vlastností bitúmenov A-80, AP-65 a AP-25 po prídavku prírodného asfaltu Selenica a veľmi tvrdého bitúmenu, pripraveného podľa uvedeného vynálezu bodu mäknutia KG 90 °C a penetrácie /25 °C 10 penetračných jednotiek.

Tabuľka č. 6 Zmena vlastností bitúmenov A-80, AP-65 a A-25 po prídavku albanskej Selenice a veľmi tvrdého bitúmenu

Východzí bitúmen	Vlastnosti	veľmi tvrdý bitúmen % hm								Selenica % hm							
		0	5	10	20	30	40	50	60	0	5	10	20	30	40	50	
A - 80	bod mäknutia KG /°C	47	50	51	53	56	58	63	67	47	51	53	57	63	72	78	
	penetrácia /25 °C	70	67	60	54	40	32	22	19	75	55	44	30	21	14	12	
	duktilita /25°C (cm)	+100	+100	+100	+100	+100	+100	38	16	+100	+100	+100	96	19	8	4	
	bod lámavosti °C	-10	-6	-5	-4	-3	-2	+0	0	-10	-5	-4	-2	+0	+2	+4	
AP - 65	bod mäknutia KG /°C	53	55	56	58	62	64			53	56	59	63	68	77		
	penetrácia /25 °C	50	42	36	28	25	22			50	42	40	22	16	10		
	duktilita /25°C (cm)	+100	+100	+100	+100	+100	48			+100	+100	54	22	9	3,5		
	bod lámavosti °C	-10	-6	-5	-4	-2	+0			-10	-4	-2	+0	+2	+4		
AP - 25	bod mäknutia KG (°C	60	62	63	66	70				60	64	66	68	76			
	penetrácia /25 °C	27	26	25	22	17				27	10	8	7	6			
	duktilita /25 °C (cm)	20	20	12	10	6				20	10	8	7	6			
	bod lámavosti °C	-12	-12	-11	-10	-4				-12	-11	-11	-10	-4			

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

230 094

Spôsob výroby veľmi tvrdých bitúmenov penetračného rozdžia 3 až 12 penetračných jednotiek pri 25 °C, bodu mäknutia KG 80 až 105 °C vhodných ako spojivo pre tuhé podlahové kryty v uzatvorených priestorech, voľných manipulačných plôch a parkovísk s dostatočne tuhým podkladom, oxidáciou vzduchom pri teplotách 200 až 300 °C z parafinických rôt vyznačený tým, že sa ako surovina využije vákuový destilačný zvyšok, zmes vákuových destilačných zvyškov, prípadne zmes vákuového destilačného zvyšku s menej hodnotným rafinérskym produktom ako napr. s extraktom po selekčnej rafinácii olejov, ktorých chemické skupinové zloženie vyjadrené celkovým obsahom parafinických (P), naftenických (N), ľahkých a stredných aromatických (Ar 1) a ťažkých aromatických uhľovodíkov (Ar 2) zodpovedá pomeru

$$\frac{P + N}{Ar 1} < 0,3 - 0,5 >$$

$$\frac{P + N}{Ar 2} < 0,6 - 0,9 > .$$