



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900904438
Data Deposito	26/01/2001
Data Pubblicazione	26/07/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Titolo

PROCEDIMENTO PER OTTENERE UN BITUME CON MIGLIORATA RESISTENZA ALL'INVECCHIAMENTO.

RM 2001 A 000040

SIB-92459

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE dal titolo:
"PROCEDIMENTO PER OTTENERE UN BITUME CON MIGLIORATA
RESISTENZA ALL'INVECCHIAMENTO"

della ditta italiana CHIMEC S.p.A.

con sede in ROMA (ITALIA)



DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda l'utilizzo di un additivo chimico che, immesso durante il processo di produzione del bitume, ne migliora la resistenza all'invecchiamento ottenendo una qualità del bitume finito decisamente superiore a quella delle normali produzioni, sia da Visbreaking che dalla distillazione primaria.

Il bitume è definito come una generica classe di sostanze cementizie solide, semisolide o viscoso di colore da marrone scuro a nero, composte principalmente da idrocarburi ad alto peso molecolare, solubili in solfuro di carbonio, quali asfalto, catrame, pece, e asfaltiti.

Il bitume trova impiego nel campo dei materiali per strade e pavimentazioni stradali di per sé come rivestimento stabilizzante o sigillante, oppure in miscuglio come aggregato per manti stradali con asfalto e/o minerale incoerente.

La qualità del bitume per applicazioni stradali è basata sulla sua resistenza all'invecchiamento, intesa come resistenza al cambiamento dei parametri fondamentali del bitume in seguito ad ossidazione e degradazione termica.

RETROSPETTIVA DELL'INVENZIONE

Attualmente il bitume viene prodotto a partire da grezzi opportunamente selezionati, mediante diverse tecniche di distillazione o di cracking termico. I bitumi provenienti direttamente dalla distillazione primaria del grezzo (topping) o dalla successiva distillazione sotto vuoto, vengono indicati normalmente con la denominazione di "straight-run bitumens".

Nel passato, la maggior parte della produzione mondiale di bitume era sicuramente coperta dagli "straight-run bitumens", che provenendo da trattamenti di sola distillazione e quindi a bassa temperatura, hanno ottime caratteristiche di resistenza all'invecchiamento.

Di recente si è visto il crescente utilizzo di una forma di cracking termico, detto "Visbreaking", che offre alle raffinerie, in particolare a quelle che seguono alcuni schemi di produzione molto comuni a livello europeo, un grosso vantaggio nella economia di produzione. Tuttavia è ben noto che il grosso svantaggio di questo tipo di produzione consiste nella destabilizzazione del residuo che ne risulta, che spesso, dopo un ulteriore passo di distillazione sotto vuoto, deve essere poi utilizzato per la produzione del bitume.

Per ottenere una maggiore resa nei distillati medi, spesso il Visbreaking è condotto al massimo della severità possibile. Tuttavia è necessario abbassare la severità del processo quando si ottiene un residuo con stabilità troppo bassa, a causa di problemi di sporcamento delle apparecchiature, in particolare deposizione di asfalti e coke.

Con stabilità del residuo, con particolare riferimento a quello ottenuto nel Visbreaking, si intende la proprietà di questo fluido a rimanere come una soluzione stabile nel tempo, senza evidenziare problemi di precipitazione delle particelle asfalteniche in esso disperse. Un residuo è poco stabile se la sua parte aromatica, in seguito a reazioni di deidrogenazione e di accrescimento molecolare, non riesce più a tenere efficacemente disperse le macro-particelle di carattere aromatico chiamate appunto asfalteni, che d'altra parte crescono in quantità con l'aumento dello stress termico a cui il Visbreaking sottopone il fluido di processo.

Pertanto quando il Visbreaking viene condotto alla massima severità possibile, per avere una resa elevata di prodotti utili di raffineria, compatibilmente con lo sporcamento provocato dal residuo ottenuto, la qualità del bitume così prodotto è inaccettabilmente bassa.

Si è sperimentalmente osservato (Giavarini C. - Univ. Di Roma - "Visbreaker bitumens" -Euroasphalt 1988) che vi è una marcata differenza nella resistenza all'ossidazione ed al riscaldamento, tra i bitumi provenienti da straight-run e quelli da Visbreaking. Ciò è dovuto probabilmente allo stress termico a cui il Visbreaking sottopone il residuo, a maggior ragione se questo impianto viene condotto al massimo della severità possibile.

Allo stato attuale della tecnica risultano quindi influenzate dalla severità di conduzione del Visbreaking, la resistenza all'invecchiamento, inclusa la stabilità allo stoccaggio del bitume e soprattutto il suo comportamento durante l'utilizzo in applicazioni stradali, quando il bitume viene sottoposto a passi di riscaldamento successivi, necessari alla sua miscelazione con inerti e alla sua messa in posa.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si propone di risolvere il problema di ottenere da un impianto di Visbreaking un bitume di qualità confrontabile a quella di un bitume proveniente da straight-run.

Scopo della presente invenzione è pertanto di produrre un bitume migliorato nella sua resistenza all'invecchiamento, ottenuto dal residuo di un impianto petrolchimico di raffineria, particolarmente un impianto di distillazione atmosferica del grezzo, un impianto di distillazione sotto vuoto del residuo, un impianto di cracking termico e più in particolare un impianto di Visbreaking.

Questo scopo viene realizzato mediante un procedimento per ottenere un bitume di migliorata resistenza all'invecchiamento dal residuo di un processo petrolchimico di raffineria, comprendente l'operazione di introdurre in qualsiasi parte di detto impianto petrolchimico, e quindi all'interno delle colonne costituenti il corpo principale dell'impianto, durante il processo di raffinazione, una quantità compresa tra 10 e 10000 ppm, preferibilmente tra i 100 ed i 500 ppm, calcolati rispetto al peso della carica idrocarburaica introdotta nell'impianto, di una composizione di additivo comprendente:

5 fino a 60% in peso di almeno una alchilsuccinimide avente un tenore di azoto tra 1 e 8% e un numero di basicità totale di 20 fino a 200 mg KOH/g ed eventualmente contenente atomi di un elemento scelto dalla classe formata da boro e fosforo,

0 fino a 30% in peso di antiossidanti fenolici e

solventi in quantità di per sé nota, sufficiente a sciogliere e/o disperdere detta composizione.

E' stato infatti trovato che tale additivo si è sorprendentemente dimostrato efficace nell'aumentare la resistenza all'invecchiamento del bitume prodotto dai suddetti impianti.

In pratica, esso permette di produrre, a parità di condizioni di severità nella conduzione degli impianti, un bitume maggiormente resistente all'ossidazione ed alla degradazione termica.

DESCRIZIONE DELLA TECNICA ANTECEDENTE

Alchilsuccinimidi aventi un tenore di azoto tra l e 8% e un numero di basicità totale di 20-200 mg KOH/g ed eventualmente contenenti atomi di un elemento scelto dalla classe formata da boro e fosforo, sono già note e descritte nella domanda di brevetto tedesco n.2053800, nei brevetti inglesi n. 960493 e n. 1186659 e nel brevetto USA n. 3172892. Tuttavia in questi brevetti non si fa riferimento in alcun modo all'impiego di questi prodotti per migliorare la resistenza all'invecchiamento del bitume.

Nel brevetto EP-A-321 424 della stessa Richiedente è descritta una composizione analoga a quella dell'additivo secondo la presente invenzione, comprendente le alchilsuccinimidi di cui sopra. L'uso dell'additivo in EP-A-321 424 è rivolto ad ottenere in un impianto di Visbreaking una resa aumentata di distillati medi a parità di stabilità del residuo. Come detto in precedenza, la stabilità di un residuo di Visbreaking o altro impianto di conversione termica è un parametro che non ha nulla in comune con la resistenza all'invecchiamento del bitume. La stabilità del residuo è una caratteristica desiderata per l'utilizzo dello stesso residuo in ulteriori

operazioni di blending e ulteriore distillazione per ottenere oli combustibili che non abbiano una forte tendenza all'intasamento dei filtri. Il fenomeno della stabilità del residuo è legato ad impedire la precipitazione di particelle asfalteniche che sono in dispersione in ambiente alifatico. In EP-A-321 424 il problema non è tanto la stabilità del residuo in sé, quanto la migliore stabilità ottenuta con l'additivo, la quale consente di raggiungere più alte temperature di esercizio e quindi ottenere rese superiori, a parità di condizione del residuo. Infatti la stabilità del residuo è un fattore limitante rispetto al desiderio di lavorare a temperature più elevate. In altre parole, l'insegnamento di EP-A-321 424 è come fare per lavorare a temperatura più alta, ossia come condurre un Visbreaking in condizioni più severe, a parità di stabilità del residuo.

Al contrario nella presente invenzione l'insegnamento non è quello di aumentare la resa dell'impianto, ma quello di ottenere un prodotto di qualità superiore, costituito da bitume. In altre parole, mentre EP-A-321 424 l'indicazione di soluzione è di aumentare la temperatura, nella presente invenzione un aumento di temperatura sarebbe da rifiutare in vista dell'ottenimento di un prodotto (bitume) che verrebbe deteriorato da un trattamento termico severo, nell'intenzione di ottenere una elevata resistenza all'invecchiamento.

In altre parole, mentre in EP-A-321 424 la soluzione del problema di ottenere un aumento di resa è di condurre l'impianto ad un valore di PV (Peptization Value) quanto più basso possibile (a più alta temperatura), ciò non sarebbe accettabile nella presente invenzione, dove anzi l'indicazione di

lavorare a temperatura alta porterebbe sicuramente ad ottenere un bitume di peggiore qualità.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Alchilsuccinimidi adatte nell'ambito della presente invenzione sono quelle che hanno un contenuto di azoto da 1% a 8% e un numero di basicità totale da 20 a 200 mg KOH/g e contenenti eventualmente atomi di boro e fosforo. Più in particolare il contenuto di azoto può essere compreso tra 2,5 e 3,5% in peso e il numero di basicità può essere tra 40 e 60 mg KOH/g.

Tra i fenoli possono essere menzionati i fenoli stericamente impediti, derivati catecolici e bisfenoli. Derivati catecolici preferiti sono in particolare il 4-terz.butilcatecolo e la pirocatechina. Tra i fenoli sono preferiti quelli in cui almeno un gruppo sostituyente terz.butilico si trova in posizione orto rispetto all'ossidrilie del gruppo fenolico. rappresentativi di questi sono 2,6-diterz.butilfenolo, 2,6-diterz.butil-4-metilfenolo e 2,4-dimetil-6-terz.butilfenolo (metil terz.butil xilenolo).

Come bisfenoli possono essere nominati 4,4'-metilene-bis(2,6-diterz.butilfenolo), 4,4'-tiobis(6-terz.butil metacresolo), 2,2'-metilene-bis(4-metil-6-nonilfenolo), 2,2'-metilene-bis(4-metil-6-terz.butilfenolo).

Nella scelta degli ingredienti attivi tutte e tre le tipologie di fenoli possono essere impiegate in alternativa tra loro o contemporaneamente.

I solventi da utilizzare nel procedimento della presente invenzione possono essere tutti quelli adatti a formare un prodotto finale omogeneo, in particolare miscele di xileni, etilbenzeni, trimetilbenzeni e dietilbenzeni, nonché tagli idrocarburi con intervallo del punto di ebollizione tra 130 e 280°C.

Le proporzioni dei tre ingredienti attivi dell'additivo possono essere comprese:

tra 5 e 95% in peso di solvente,

tra 5 e 80% in peso di alchenilsuccinimidi preferibilmente tra 20 e 50%,

tra 0 e 90% in peso di fenoli, preferibilmente tra 5 e 40%.

RISULTATI SPERIMENTALI

Per provocare in laboratorio gli stessi cambiamenti chimicofisici nella struttura del bitume che avvengono con la messa su strada e a causa delle escursioni termiche nel corso gli anni di posa, la qualità del bitume viene misurata con dei metodi standard, per lo più importati da quelli ASTM.

Recentemente, in sede di Commissione Europea preposta all'unificazione delle specifiche dei bitumi stradali, è stato stabilito che la qualità del bitume deve essere misurata con metodi standard.

In particolare, la resistenza all'ossidazione ed al riscaldamento viene misurata effettuando la misura di alcune caratteristiche chimico-fisiche del bitume stesso, prima di un test di invecchiamento e quindi ripetendo le stesse misure dopo il test stesso. La variazione di queste caratteristiche esprime la capacità del bitume di contrastare gli inevitabili fenomeni di ossidazione e di degradazione termica.

Con l'espressione "resistenza all'invecchiamento", si intende la proprietà del bitume a non modificare le proprie caratteristiche chimico-fisiche, quando venga sottoposto ad un processo termico ed ossidativo che

riproduce gli stress a cui poi il bitume sarà effettivamente sottoposto nella messa in opera su strada.

Il test di invecchiamento prescelto per la comunità europea è stato il RTFOT (ASTM D 2872/85), mentre le caratteristiche chimico-fisiche di cui si misura il cambiamento in seguito all'esecuzione dell'invecchiamento sono il Softening point o Ring and Ball (Punto di Rammollimento o di palla e anello), la Penetrazione e la Variazione di peso Quest'ultima non deve superare, per le specifiche CEN, lo 0,8% (normalmente un bitume in seguito a RTFOT aumenta di peso per effetto del fissaggio dell'ossigeno): è normalmente una proprietà abbastanza semplice da raggiungere, anche dai bitumi da Visbreaking.

Le norme CEN (Commissione Europea per la Normalizzazione) stabilite da questo Ente (European Committee for Standardization) ricevono generalmente lo stato di norme europee, riconoscibili dalla designazione "EN". Il CEN pubblica anche norme sperimentali.

Le specifiche CEN indicate nella presente descrizione sono valori prefissati da questo Ente per alcune delle caratteristiche del bitume (penetrazione, rammollimento, penetrazione residua, e simili). Queste caratteristiche vengono determinate mediante metodi standardizzati E.N. secondo norma En 12591/1999.

Il Punto di Rammollimento (Softening point o Ring and Ball -R & B - Metodo Standard EP 58/86) è una temperatura caratteristica di ogni bitume, e si esprime come la temperatura alla quale un bitume raggiunge un certo grado di rammollimento sotto date condizioni di prova. In particolare, la temperatura alla quale un campioncino di bitume, lavorato all'interno di

un anello, rammolisce abbastanza da far passare una pallina di acciaio. La diminuzione di questa temperatura caratteristica, dopo invecchiamento al RTFOT, è una delle grandezze che misurano la resistenza alla degradazione termica e ossidativa del bitume. Infatti il valore del Punto di rammolimento di un bitume invecchiato non deve essere minore di 45°C. Inoltre, specificatamente per l'Italia, esiste un parametro di Delta T da rispettare: ovvero in seguito ad invecchiamento il Rammolimento non può diminuire per più di 11°C.

La Penetrazione (Metodo standard IP 49186 o ASTM D 5/86) è la misura (in dmm) di quanto un ago, spinto da un peso standard e per un tempo fissato (5 sec), penetra attraverso un panetto di bitume posto a temperatura ambiente (25°C). La penetrazione è una misura di consistenza di un materiale bituminoso. Valori più alti di penetrazione indicano una consistenza più tenera.

La Penetrazione Residua è la percentuale della penetrazione del bitume che rimane anche dopo invecchiamento. In pratica, per un bitume a penetrazione 80 dmm, la penetrazione residua sarà del 50% se dopo invecchiamento al RTFOT, la penetrazione del bitume invecchiato sarà di 40 dmm.

Anche questo parametro è chiaramente indice della resistenza del bitume ad invecchiare: le specifiche CEN si sono focalizzate su questa grandezza e la specifica più importante ribadisce proprio che la Penetrazione Residua di un bitume invecchiato al RTFOT non può essere minore del 46%.

Infine la viscosità del bitume (misurata tramite viscosimetro rotazionale Brookfield o tramite capillari) è un parametro chimico fisico molto importante per determinare la costanza di un bitume per valutare l'uniformità di qualità: viene normalmente misurata a 60°C e a 135°C e il rapporto tra la viscosità di un bitume dopo RTFOT e quella misurata prima, è detto Ageing Index e rappresenta anche questo un importante parametro per la valutazione dell'invecchiamento del bitume (anche se non è stato preso in considerazione dal CEN come specifica). Secondo le buona pratica ormai consolidata, per i bitumi stradali di penetrazione 70/100, è consigliabile che tale rapporto non superi il valore di 5 per avere un bitume con un sufficiente comportamento all'invecchiamento. In altre parole, la viscosità dell'invecchiato non deve essere superiore per più di 5 volte quella del fresco.

Pertanto, dopo averlo sottoposto a processo di invecchiamento RTFOT, un campione di bitume ha un punto di rammolimento più basso (rammolisce prima), ha una penetrazione più bassa (è più consistente) e ha una viscosità più alta (è meno fluido). Per essere un bitume di buona qualità, il Delta T non deve superare 10°C, la penetrazione residua non deve essere inferiore a 46% e l'Ageing Index non deve essere maggiore di 5.

Gli esempi di seguito riportati dimostrano chiaramente che per i bitumi con una Penetrazione residua lievemente inferiore ai 46% (specifica CEN), Rammollimento che diminuisce di poco più di 11°C (specifica CEN) ed A.I. (Ageing Index, Indice di Invecchiamento) superiore di poco a 5 (che quindi non potrebbero essere commercializzati perché non rispondenti alle

specifiche di vendita vigenti), l'utilizzo dell'additivo provoca il superamento delle specifiche stesse, con un immediato e notevole vantaggio economico.

Negli esempi seguenti vengono impiegati i seguenti prodotti:

Prodotto 1:

alchilsuccinimide al 40% in solvente aromatico (solvesso 150)

Prodotto 2:

alchilsuccinimide al 20% in solvente aromatico (solvesso 150)

Terz-butil catecolo

Metil-terz-butil xilenolo

2,6 diterz-butil fenolo

ESEMPIO 1

In un impianto Visbreaking viene prodotto del bitume con caratteristiche non molto buone. I campioni di bitume presi in due giorni successivi (24 e 25 maggio), hanno parametri di invecchiamento fortemente negativi. Lo stesso giorno 25, dopo il campionamento del secondo bitume, viene iniziata una aggiunta di 100 ppm (calcolati sulla carica dell'impianto) dell'additivo oggetto di questa invenzione.

I campioni del 24 e del 26 sono interamente i residui dell'impianto Visbreaking (VSB), mentre i campioni del 25 e del 27 sono flussati con un olio pesante proveniente da un altro impianto termico non trattato (Vacuum 1).

Le sigle PV (Pepitization Value) e CV (Chimec Value) sono valori legati direttamente alla stabilità del residuo dell'impianto (nel significato di questa espressione illustrato in precedenza) e legati indirettamente alla

severità di conduzione dell'impianto stesso (vedasi brevetto EP-321 426).

Tanto più è severa la conduzione dell'impianto, tanto più è basso PV e tanto più è alto CV.

Le condizioni operative ed i risultati sono riportati nella seguente

Tabella 1.

TABELLA 1

Tipo di grezzo lavorato:		Impianto VSB		
Arabian M. 85%		Portata in t/h	112	
Arabian L. 10%		T out forno (°C)	447,5	
Altri 5%		PV	1,2/1,3	
		CV	12	
		Impianto Vacuum I		
		T out forno (°C)	330	
		Portata in t/h	64	
		Fondo (t/h)	54	
		Flussante (T.T.) t/h	5 (8%)	
Prodotto I, Dosaggio: 100 ppm				
	Bianco	Bianco flux.	Trattato	Trattato flux.
	24/05/99	25/05/99	26/05/99	27/05/99
Penetrazione (mm/10)	63	116	85	118
R&B °C	50,3	43,9	49,6	44,8
Viscosità 60°C cP	240.000	68.000	138.000	60.000
Viscosità 80°C cP	--	--	--	--
Viscosità 135°C cP	248	163	230	150

Dopo applicazione di processo di invecchiamento RTFOT

Penetrazione (mm/10)	26,0	49,0	43,0	54,0
R&B °C	66,6	59,3	62,0	55,4
Viscosità 60°C cP	8.230.000	1.770.000	2.600.000	710.000
Viscosità 80°C cP	--	--	--	--
Viscosità 135°C cP	712	390	540	326

4

Ageing Index 60°C	34,3	26,0	18,8	11,8
Ageing Index 80°C	--	--	--	--
Ageing Index 135°C	2,9	2,4	2,3	2,2
Delta R&B °C	16,3	15,4	12,4	10,6
Penetraz. Residua %	41,3	42,2	50,6	45,8

Miglioramento ottenuto A.I. = 45/55%

R & B = 4/5 °C

Penetraz. residua = 5/10%

In Tabella 1, nel confronto tra le prove su campioni di bitume ottenuti da residui senza e con trattamento con il Prodotto 1 (additivo), la diminuzione degli Ageing index e dei Delta rammolimento e l'aumento della Penetrazione Residua dopo RTFOT dimostrano l'efficacia del Prodotto 1 in oggetto a migliorare la qualità del bitume ottenuto.

ESEMPIO 2

Altri campioni, in un periodo diverso, vengono presi dallo stesso impianto

Le condizioni operative ed i risultati sono riportati nella seguente

Tabella 2.

TABELLA 2

<i>Tipo di grezzo lavorato:</i>	<i>Impianto VSB</i>	
Arabian M. 32% - Arabian L. 12%	Portata in t/h	105
Arabian H. 9% - Iranian H. 32%	T out forno (°C)	447,5
Kirkuk 12% - Arabian E.L. 2%	PV	1,1
	CV	20
	<i>Impianto Vacuum 1</i>	
	T out forno (°C)	335
	Portata in t/h	50
	Fondo (t/h)	42
	Flussante (T.T.) t/h	9/10 (18/20%)
Prodotto 1, dosaggio: 130 ppm		

	Bianco 15/10/99	Bianco 16/10/99	Trattato 16/10/99	Trattato 16/10/99
Penetrazione (mm/10)	75	85	100	115
R&B °C	47,2	45,4	44,5	43,2
Viscosità 60°C cP	138.000	96.000	75.000	65.000
Viscosità 80°C cP	12.000	8.600	7.100	6.600
Viscosità 135°C cP	215	180	160	155

Dopo RTFOT

Penetrazione (mm/10)	30	35	44	48
R&B °C	58,7	56,6	54,6	53,5
Viscosità 60°C cP	1.380.000	950.000	615.000	550 00
Viscosità 80°C cP	63.000	44.000	32.000	30.000
Viscosità 135°C cP	465	370	315	310
Ageing Index 60°C	10	9,9	8,2	8,5
Ageing Index 80°C	5,3	5,1	4,5	4 5
Ageing Index 135°C	2,2	2,1	2,0	2,0
Delta R&B °C	11,5	11,2	10,1	10,3
Penetraz. Residua %	40,0	41,2	44,0	41,7

Miglioramento ottenuto

(confronto tra i due bitumi a penetrazione più simile)

A.I. = 17%

R & B = 1.1°C

Pen.residua = 2.8%

In questo caso, non è stato possibile ottenere quattro campioni omogenei per quanto riguarda la penetrazione: infatti la penetrazione degli additivi dopo RTFOT è molto maggiore rispetto a quella dei bianchi. I campioni prelevati durante il trattamento sono maggiormente flussati con l'olio da impianto termico non trattato e quindi l'efficienza dell'additivo viene abbassata. In ogni caso tutti i parametri interessanti (Ageing index, Penetrazione Residua e Delta Rammollimento) migliorano.

ESEMPIO 3

Altri campioni, in un periodo diverso, vengono presi dallo stesso impianto.

Le condizioni operative ed i risultati sono riportati nella seguente

Tabella 3.

TABELLA 3

Tipo di grezzo lavorato:	Impianto VBS
Kirkuk 71% - Iranian H. 10%	Portata in t/h 109
Arabian L. 7% - Arabian EL. 9%	T out forno (°C) 442
Sirtica 3%	PV 1,3
	CV 15/20
	<i>Impianto Vacuum 1</i>
	T out forno (°C)
	Portata in t/h

	Fondo (t/h)
	Flussante (T. T.) t/h 0
Prodotto 1, dosaggio: 170/180 ppm	I

		Bianco	Trattato
		15/10/99	16/10/99
Penetrazione	(mm/10)	65	65
R&B	°C	46,8	46,4
Viscosità 60°C	cP	139.000	128.000
Viscosità 80°C	cP	12.000	11,700
Viscosità 135°C	cp	230	23,5

Dopo RTFOT

Penetrazione	(mm/10)	30	30
R&B	°C	56,8	55,0
Viscosità 60°C	cP	950 00	605.000
Viscosità 80°C	cP	50.000	36.500
Viscosità 135°C	cP	460	400
Ageing Index 60°C		6,8	4,7
Ageing Index 80°C		- 4,2	3,1
Ageing Index 135°C		2,0	1,7
Delta R&B	°C	10,0	8,6
Penetraz. Residua	%	46,2	46,2

Miglioramento ottenuto

(confronto tra i due bitumi a penetrazione più simile)

A.I. = 31%

R & B = 1.1°C

Pen. residua = 0%

In questo caso si è riusciti ad avere due campioni esattamente della stessa penetrazione iniziale (65 mm/10): l'effetto dell'additivo è ancora evidente sull'Ageing Index e sul Delta Rammollimento, mentre è meno evidente per la penetrazione residua.

ESEMPIO 4

In questo esempio l'efficacia dell'additivo viene dimostrata effettuando un test su un lungo arco di tempo. Vengono testati campioni sia di bitume ad alta severità (impianto a basso PV) sia a bassa severità (impianto ad alto PV, bitume detto anche "pro-modifica"). Il bitume pro-modifica è un termine tecnico che indica un bitume prodotto non per uso stradale, ma per essere poi "modificato" con l'aggiunta di polimeri. Questo bitume può essere usato per esempio per guaine o simili. Tale bitume è prodotto normalmente con severità minore rispetto a quello stradale. Poiché non è possibile confrontare un bitume additivato prodotto per uso stradale con un bianco prodotto invece a bassa severità, ossia ad alto PV, i campioni sono stati divisi in vari gruppi omogenei rispetto al PV. Per dimostrare l'effetto positivo dell'additivo sulla qualità del bitume, il confronto è quindi fatto tra bitumi con PV di grandezza simile.

Nelle seguenti Tabelle 4 e 5 i dati dei campionamenti sono riportati tutti insieme, mentre il commento viene fatto sui campioni suddivisi in gruppi a PV omogeneo e pertanto a severità di trattamento comparabile.

In un impianto Visbreaking, sono stati campionati e analizzati i bitumi prodotti, sotto vari assetti dell'impianto stesso, nell'arco di tempo di un mese circa. I risultati sono riportati in Tabella 4. Successivamente si è iniziato un trattamento a base di 200 ppm di Prodotto 2 e sono stati campionati e analizzati, nell'arco di circa due mesi, i bitumi prodotti con il trattamento in atto. I risultati sono riportati nella Tabella 5.

Chiaramente non è possibile effettuare una semplice media matematica per evidenziare l'effetto dell'additivo, in quanto le condizioni operative dell'impianto ed il parametro di stabilità del residuo, vanno comunque considerati. Per questo è necessario fare una serie di considerazioni, paragonando i bitumi prodotti in situazioni impiantistiche simili oppure, basandosi sulla determinazione del Peptization Value PV, con caratteristiche di stabilità dei residui simili.

CAMPIONI CON PV 1,1 - 1,2 -1,3

Con il trattamento con additivo secondo l'invenzione, la Penetrazione Residua si incrementa di 2.7 punti (da 41.4 a 44. 1) pari al 6.5% di miglioramento.

Il Delta Rammollimento migliora di 1.64 °C (da 11.24 a 9.6) pari al 14.6%.

L'A.I. migliora di 1.12 punti (15.1%) e di 3.44 punti (35.4%) se viene inserito il valore di A.I. di 19 del 26 luglio.

Viene ora discusso il confronto tra singoli valori di PV:

Campioni prelevati con PV 1,2:

Il confronto a questo valore di PV mostra un effetto molto evidente inserendo nel calcolo due campioni dei bianchi (corrispondenti a PV 1,2); per i trattati abbiamo 6 campioni:

- a) Penetrazione residua migliora di 4.5 punti (ovvero 11.5%)
(da 39 a 43.5)
- b) Rammollimento: migliora di 3.18 °C (pari al 24.8%) (da 12.5 a 9.4)
- c) A. I. : migliora di 7.7 punti (ovvero 55.6%) (da 13.8 5 a 6.1)

Nel caso non si voglia considerare il campione del 29 giugno, con un A.I. stranamente molto alto, abbiamo i seguenti miglioramenti:

- a) penetrazione residua 8.75%, b) rammollimento 14.5%, c) A.I. 29.9

Campioni prelevati con PV 1,3:

(3 campioni bianchi e 3 trattati; non inserito campione N° 8 dei trattati)

- a) Penetrazione residua: migliora di 1.58 punti ovvero del 3.7%
(da 43 a 44.6)
- b) Rammollimento: migliora di 1.2 °C ovvero 11.5%
(da 10.4 a 9.2)
- c) A. I. - migliora di 0.39 punti ovvero del 5.7%
(da 6.93 a 6.53)

Per i campioni prelevati a PV > di 1.4 si può notare:

a) Aumento della penetrazione residua di 3.9 punti (8.5% di miglioramento), b) miglioramento dell'A.I. di 0.39 punti (pari all'8%), c) nessun effetto sul rammolimento.

I campioni vengono ora classificati secondo i due principali assetti operativi mantenuti all'impianto VSB in funzione dei tipo di bitume da produrre:

- Bitumi pro-modifica: condizioni particolarmente blande; lavorati quasi esclusivamente grezzi puri (Arabian Light in particolare); pressione dei soaker molto bassa (7 bar); PV >1.4
- Bitume stradale: Visbreaking ad alta severità; nessuna particolare attenzione sui grezzi lavorati (possibilmente vengono smaltite le miscele)-, alta pressione al soaker, PV 1.1 o 1.2

Si evidenzia chiaramente, che questi due assetti operativi sono molto diversi fra loro, ed il confronto dei bitumi prodotti con l'uno o l'altro metodo può non essere molto rappresentativo. Pertanto seguendo questo criterio, per fare dei buoni confronti, è opportuno raggruppare i campioni dei bianchi in due gruppi (stradale e pro-modifica) e confrontarli con gli additivi corrispondenti.

I bianchi si possono dividere in 2 gruppi:

Campioni 2,3,8,9,13 sicuramente in assetto pro-modifica P.R.
media: 44,4

Campione 7 sicuramente in assetto stradale P.R.
media: 40,0

I campioni additivati si possono dividere in 2 gruppi:

Campioni 4,13 sicuramente in assetto pro-modifica P.R.
media: 49,5

Campioni 1,2,3,6,7,9,10,11,12 sicuramente in assetto stradale
P.R. media: 43,7

Per il confronto con il solo campione bianco stradale, la raffineria ha un dato storico che definisce lo stradale con una P.R. media intorno a 41%.

Alcuni campioni, sia bianchi che additivati, non sono stati presi in considerazione in quest'ultima valutazione perché l'assetto operativo dell'impianto non era sicuro oppure il valore di PV non coincideva con quanto era stato previsto nell'impostazione delle condizioni operative. Non essendo quindi sicuri delle condizioni a cui i bitumi relativi erano stati prodotti, si è preferito non inserire i dati nella valutazione.

L'effetto migliorativo dell'additivo risulta comunque decisamente evidente, con entrambe le modalità operative dell'impianto.

TABELLA 4
Saggio di qualità Luglio-Settembre 2000 Campioni non trattati (BIANCHI)

Campione	1	2	3	4
Data e ora prelievo	29 giugno ore 10	2 luglio ore 10	5 luglio ore 17.30	6 luglio ore 11
BITUME TAL QUALE				
Penetrazione	dnmm 55	90	110	70
Punto di rammolimento	°C 50.5	44.8	43.1	45.4
Viscosità a 60 °C	cP 195000	127000	68000	107000
Viscosità a 80 °C	cP 14400	12500	7200	10400
Viscosità a 135 °C	cP 225	260	180	225
BITUME DOPO RTFOT				
Penetrazione	dnmm 21	41	45	32
Punto di rammolimento	°C 64.5	54.1	53.1	54.5
Viscosità a 60 °C	cP 3700000	590000	320000	525000
Viscosità a 80 °C	cP 123000	38000	22000	34000
Viscosità a 135 °C	cP 565	450	306	390
VARIAZIONI				
Penetrazione residua	% 38	45	41	46
Incremento punto rammolimento	°C 14	9.3	10	9.1
Indice di invecchiamento a 60 °C	19	4.6	4.7	4.9
Indice di invecchiamento a 80 °C	8.4	3.04	3.05	3.27
Indice di invecchiamento a 135 °C	2.5	1.73	1.7	1.73
Variazione di peso	% -0.12	-0.1	0.05	0.03
PARAMETRI OPERATIVI PROCESSO VISBREACKING				
Carica impianto VSB	T/h 118.5	84	92	98.3
TUF forno VSB	°C 418	415	417	418
Pressione Soaker	kg/cm ² 10.3	8	8.4	10.5
Severità relativa VSB	-32.76	-28.9	-28.6	-28.5
PV residuo VSB	1.2	>1.4	1.3	>1.4
Tipo di grezzo	TK 59 IR.H.	TK 55 AR.L.	TK 61 MIX	TK 61 MIX

TABELLA 4 (continuazione)

Campione	5	6	7	8	9
Data e ora prelievo	13 luglio ore 05	13 luglio ore 11	14 luglio ore 11	16 luglio ore 05	17 luglio ore 05
BITUME TAL QUALE					
Penetrazione	dnm 52	75	65	65	80
Punto di rammolimento	°C 49	47.7	47.3	46.7	44.7
Viscosità a 60 °C	cP 175000	117000	148000	157000	117000
Viscosità a 80 °C	cP 14800	10500	13100	14300	11500
Viscosità a 135 °C	cP 255	215	245	275	250
BITUME DOPO RTFOT					
Penetrazione	dnm 25	30	26	29	35
Punto di rammolimento	°C 59.7	58.2	58.3	56.5	54
Viscosità a 60 °C	cP 129000	1020000	1290000	910000	535000
	0				
Viscosità a 80 °C	cP 63000	52000	54000	53000	35500
Viscosità a 135 °C	cP 500	450	520	530	430
VARIAZIONI					
Penetrazione residua	% 48	40	40	45	44
Incremento punto rammolimento	°C 10.7	10.5	11	9.8	9.3
Indice di invecchiamento a 60 °C	7.4	8.7	8.7	5.8	4.6
Indice di invecchiamento a 80 °C	4.26	4.95	4.88	3.71	3.09
Indice di invecchiamento a 135 °C	1.96	2.09	2.12	1.93	1.72
Variazione di peso	% 0.01	0.01	0.04	-0.02	-0.01
PARAMETRI OPERATIVI PROCESSO VISBREACKING					
Carica impianto VSB	T/h 127			83	85.5
TUF forno VSB	°C 420			416	416
Pressione Soaker	kg/ cm ² 10.4			7	7
Severità relativa VSB	-32.6			-27.2	-27.8
PV residuo VSB	1.3	1.3	1.2	>1.4	>1.4
Tipo di grezzo	TK 59 IR.H.	TK 59 IR.H.	TK 59 IR.H.	TK 55 AR.L.	TK 55 AR.L.

TABELLA 4 (continuazione)

Campione		10	11	12	13
Data e ora prelievo		17 luglio ore 18	18 luglio ore 15	19 luglio ore 17.15	6 ottobre
BITUME TAL QUALE					
Penetrazione	dnm	75	78	88	92
Punto di rammolimento	°C	45.5	45.1	45.2	43.9
Viscosità a 60 °C	cP	136000	90000	81000	104000
Viscosità a 80 °C	cP	12900	8900	8100	10600
Viscosità a 135 °C	cP	255	205	180	240
BITUME DOPO RTFOT					
Penetrazione	dnm	39	32	40	43
Punto di rammolimento	°C	54.2	54.1	53.9	52.3
Viscosità a 60 °C	cP	585000	486000	397000	441000
Viscosità a 80 °C	cP	38000	31000	25500	31000
Viscosità a 135 °C	cP	440	365	325	405
VARIAZIONI					
Penetrazione residua	%	52	41	45	47
Incremento punto rammolimento	°C	8.7	9	8.7	8.4
Indice di invecchiamento a 60 °C		4.3	5.4	4.9	4.2
Indice di invecchiamento a 80 °C		2.95	3.48	3.15	2.92
Indice di invecchiamento a 135 °C		1.72	1.78	1.8	1.69
Variazione di peso	%	-0.09	-0.01	-0.05	-0.04
PARAMETRI OPERATIVI PROCESSO VISBREAKING					
Carica impianto VSB	T/h		89.5	91.5	94.1
TUF forno VSB	°C		415	416	418.5
Pressione Soaker	kg/ cm ²		10.5	10.5	7.1
Severità relativa VSB			-30	-29	-27.4
PV residuo VSB		> 1.4	> 1.4	> 1.4	> 1.4
Tipo di grezzo		TK 55 AR.L.	TK 56 MIX	TK 56 MIX	TK 55 AR.L.

TABELLA 5

Saggio di qualità Luglio-Settembre 2000 - Campioni ADDITIVATI con CH R-708 (200 ppm)

Campione	1	2	3	4
Data e ora prelievo	26 luglio ore 14	27 luglio ore 05	28 luglio ore 05	30 luglio ore 9.30
BITUME TAL QUALE				
Penetrazione	100	95	88	80
Punto di rammolimento	44.1	44.2	45.1	45.2
Viscosità a 60 °C	cP 72000	87000	94000	129000
Viscosità a 80 °C	cP 7400	8900	9300	12300
Viscosità a 135 °C	cP 180	200	205	255
BITUME DOPO RTFOT				
Penetrazione	45	39	40	40
Punto di rammolimento	54.1	55.7	53.8	54.4
Viscosità a 60 °C	cP 375000	570000	445000	585000
Viscosità a 80 °C	cP 24000	33000	28500	37500
Viscosità a 135 °C	cP 310	365	350	435
VARIAZIONI				
Penetrazione residua	% 45	41	45	50
Incremento punto rammolimento	°C 10	11.5	8.7	9.2
Indice di invecchiamento a 60 °C	5.2	6.5	4.7	4.5
Indice di invecchiamento a 80 °C	3.24	3.71	3.06	3.05
Indice di invecchiamento a 135 °C	1.72	1.82	1.71	1.71
Variazione di peso	% 0.02	0.04	0.05	-0.09
PARAMETRI OPERATIVI PROCESSO VISBREACKING				
Carica impianto VSB	t/h 97	95.5	100.5	88.5
TUF forno VSB	°C 418	417.5	418	417
Pressione Soaker	kg/cm ² 10.5	10.5	10.5	7
Severità relativa VSB	-28.4	-28.8	-29.11	-27.6
PV residuo VSB	1.2	1.2	1.2	> 1.4
Tipo di grezzo	TK 61 MIX	TK 61 MIX	TK 61 MIX	TK 55 A.R.L.

TABELLA 5 (continuazione)

Campione	5	6	7	8	9	
Data e ora prelievo	5 agosto ore 12	6 agosto ore 05	7 agosto ore 05	11 agosto ore 10.30	10 sett. ore 05	
BITUMETAL QUALE						
Penetrazione	dmm	88	78	85	50	75
Punto di rammollimento	°C	48.7	49.8	44.6	50.4	46.5
Viscosità a 60 °C	cP	50000	68000	87000	231000	100000
Viscosità a 80 °C	cP	5700	7000	8600	18700	9800
Viscosità a 135 °C	cP	155	175	195	285	210
BITUME DOPO RTFOF						
Penetrazione	dmm	38	34	35	25	33
Punto di rammollimento	°C	58	57.6	55.1	61.4	55.7
Viscosità a 60 °C	cP	365000	462000	531000	2150000	630000
Viscosità a 80 °C	cP	22500	26500	30500	93000	37500
Viscosità a 135 °C	cP	290	315	355	615	410
VARIAZIONI						
Penetrazione residua	%	43	44	41	50	44
Incremento punto rammollimento	°C	9.3	7.8	10.5	11	9.2
Indice di invecchiamento a 60 °C		7.3	6.8	6.1	9.3	6.3
Indice di invecchiamento a 80 °C		3.95	3.78	3.55	4.97	3.83
Indice di invecchiamento a 135 °C		1.87	1.8	1.82	2.16	1.95
Variazione di peso	%	-0.02	-0.01	0.01	0.02	-0.05
PARAMETRI OPERATIVI PROCESSO VISBREAKING						
Carica impianto VSB	T/h		94	97	117	75.5
TUF forno VSB	°C		417	417	418.5	411
Pressione Soaker	kg/ cm ²		10	10	10.2	10.5
Severità relativa VSB			-28.5	-29.2	-31.8	-31
PV residuo VSB		1.2	1.2	1.1	1.3	1.3
Tipo di grezzo		TK 61 MIX	TK 61 MIX	TK 61 MIX	TK 59 IR.H.	TK 56 MIX

TABELLA 5 (continuazione)

Campione		10	11	12	13
Data e ora prelievo		11 sett. ore 05	12 sett. ore 05	15 sett ore 05	14 ott.
BITUME TAL. QUALE					
Penetrazione	dnm	72	72	75	88
Punto di rammolimento	°C	46.5	47.7	50	44
Viscosità a 60 °C	cP	110000	89000	80000	111000
Viscosità a 80 °C	cP	10500	8900	7500	11000
Viscosità a 135 °C	cP	220	200	185	240
BITUME DOPO RTFOF					
Penetrazione	dnm	31	31	35	43
Punto di rammolimento	°C	55.5	56.9	59.4	52.4
Viscosità a 60 °C	cP	640000	560000	600000	493000
Viscosità a 80 °C	cP	38000	34000	30500	33000
Viscosità a 135 °C	cP	410	385	355	420
VARIAZIONI					
Penetrazione residua	%	43	43	47	49
Incremento punto rammolimento	°C	9	9.2	9.4	8.4
Indice di invecchiamento a 60 °C		5.8	6.3	7.5	4.4
Indice di invecchiamento a 80 °C		3.62	3.82	4.07	3
Indice di invecchiamento a 135 °C		1.86	1.92	1.92	1.75
Variazione di peso	%	-0.04	-0.09	-0.02	-0.03
PARAMETRI OPERATIVI PROCESSO VISBREAKING					
Carica impianto VSB	T/h	76	78	78.5	91.5
TUF forno VSB	°C	410.5	411	410	420
Pressione Soaker	kg/ cm ²	10.5	10.5	10.5	7
Severità relativa VSB		-31.6	-31.7	-32.82	-25.2
PV residuo VSB		1.3	1.2	1.3	>1.4
Tipo di grezzo		TK 56 MIX	TK 56 MIX	TK 61 MIX	TK 55 AR.L.

L'effetto migliorativo dell'additivo risulta decisamente evidente, con
entrambe le modalità operative dell'impianto.

Alfredo Bazzichelli
(iscr. Albo n. 64 BM)
Abamilli



RM 2001 A 000040

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per ottenere un bitume di migliorata resistenza all'invecchiamento dal prodotto residuo di un impianto petrolchimico di raffinazione, caratterizzato dall'operazione di introdurre nella corrente di flusso sotto trattamento in detto impianto, una quantità compresa tra 10 e 10000 ppm calcolati rispetto al peso della carica idrocarbura introdotta nell'impianto, di una composizione di additivo comprendente:

5 fino a 80% in peso di almeno una alchilsuccinimide avente un tenore di azoto tra 1 e 8% e un numero di basicità totale di 20 fino a 200 mg KOH/g ed eventualmente contenente atomi di un elemento scelto dalla classe formata da boro e fosforo;

0 fino a 90% in peso di antiossidanti fenolici; e
solventi in una proporzione da 5 a 95% in peso, sufficiente a formare un prodotto finale omogeneo.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta composizione di additivo comprende 20 fino a 50% in peso di dette succinimidi e 5 fino a 40% in peso di detti fenoli.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta composizione comprende, in peso, 40% di detta alchilsuccinimide e 60% di solvente aromatico.

4. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui dette alchilsuccinimidi hanno un numero di basicità di 40 fino a 60 mg KOH/g e contenuto di azoto di 2,5 fino a 3,5% in peso.

5. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detti fenoli sono fenoli stericamente impediti, derivati catecolici e bisfenoli.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui detti fenoli stericamente impediti hanno un gruppo sostituyente *terz.butilico* che si trova in posizione orto rispetto all'ossidrilite del gruppo fenolico.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detti fenoli sono 2,6-diterz.butilfenolo, 2,6-diterz.butil-4-metilfenolo e 2,4-dimetil-6-terz.butilfenolo.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui detti derivati catecolici sono 4-terz.butilcatecolo e, oppure pirocatechina.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui detti bisfenoli sono scelti dal gruppo comprendente 4,4' metilene-bis(2,6-diterz-butil fenolo), 4,4' tiobis (6-terz-butil metacresolo), 2,2' metilene bis(4 metil-6-nonilfenolo), 2,2' metilene bis(4-metil-6-terz-butilfenolo).

10. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detti solventi sono scelti dal gruppo comprendente miscele di xileni, etilbenzeni, trimetilbenzeni e dietilbenzeni, nonché tagli idrocarburtici aromatici con intervallo di punto di ebollizione tra 130 e 285 °C.

11. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto impianto petrolchimico è un impianto scelto nel gruppo comprendente distillazione atmosferica del grezzo, distillazione sotto vuoto del residuo e cracking termico.

12. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto impianto petrolchimico è un impianto di Visbreaking.

13. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta composizione di additivo viene addizionata alla carica idrocarburea di detto impianto.

14. Procedimento secondo qualsiasi delle rivendicazioni precedenti,, in cui detta composizione di additivo viene addizionata alla corrente idrocarburea trattata in detto impianto, in un punto qualsiasi di trattamento lungo il flusso di detta corrente.

15. Uso di una composizione comprendente:
5 fino a 80% in peso di almeno una alchilsuccinimide avente un tenore di azoto tra l e 8% e un numero di basicità totale di 20 fino a 200 mg KOH/g ed eventualmente contenente atomi di un elemento scelto dalla classe formata da boro e fosforo;

0 fino a 90% in peso di antiossidanti fenolici o amminici;
e solventi in una proporzione da 5 a 95% in peso, sufficiente a formare un prodotto finale omogeneo,

come additivo per un impianto petrolchimico di raffinazione, in una quantità compresa tra 10 e 10000 ppm calcolati rispetto al peso della carica idrocarburea di detto impianto, per migliorare la resistenza all'invecchiamento di un bitume ottenuto dal residuo di detto impianto, rispetto ad un bitume ottenuto in assenza di detto additivo.

16. Bitume ottenuto mediante un procedimento quale rivendicato in qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 14.

P.P. CHIMEC S.p.A.

Attilio Baccichelli
Attilio Baccichelli
(lec. Albo n. 84 BM)

