

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **108575 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 10 C 3/04

BREVET DE INVENTIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **93 - 01420**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **22.10.93**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.06.94 BOPI nr. 6/94

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3856657; 4202755; RO 91387

(45) Data publicării brevetului:
12.06.95 BOPI nr. 6/95

(71) Solicitant: (72)

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: Vlădea Radu Valentin, Timișoara, Grozav Adrian George, Moldova Nouă, județul Caraș-Severin,
Goanță Ion, Timișoara, RO

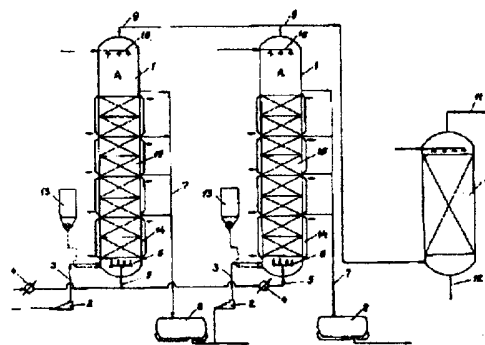
(54) Procedeu pentru obținerea bitumurilor oxidate și instalație de realizare a acestuia

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea bitumurilor oxidate utilizabile ca lianți sau pentru acoperiri rutiere și de hidroizolații, precum și la o instalație de realizare a acestuia. Procedeu pentru obținerea bitumurilor oxidate constă în barbotarea unui gaz oxidant în interiorul unui reactor de oxidare tip coloană (1), dotat cu mantale exterioare (14) pentru încălzire-răcire, în care gazul este contactat continuu cu o topitură a unui material asfaltic, în absența agitării mecanice, printr-un sistem eficient de contactare gaz-lichid, prin amestecare statică. Instalația este constituită dintr-unul sau mai multe reactoare (1), tip coloană, înseriate, alimentate cu material asfaltic de pompe dozatoare și cu gaz oxidant și dintr-un sistem scrubber-condensator-separator (10) pentru purificarea gazelor reziduale. Procedeu și instalația pentru obținerea bitumurilor oxidate oferă avantajele obținerii de produse cu o calitate

superioară, continuu reproductibilă, printr-un control termic eficient, cu randamente de oxigen și siguranță în exploatare mari.

Revendicări: 8

Figuri: 2



RO 108575 B1

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea bitumurilor oxidate, din materiale asfaltice, produsele obținute având proprietăți corespunzătoare utilizării lor, ca lianți sau pentru acoperiri rutiere și de hidrolizolații, precum și la o instalație de realizare a procedurii.

Sunt cunoscute procedee discontinue, pentru oxidarea materialelor asfaltice, cu diferite fluxuri gazoase, în absența oricăror substanțe cu rol de acceleratori de reacție. Aceste procedee sunt dezavantajoase, deoarece, pentru o capacitate de producție relativ mică, sunt necesari timpi mari de procesare și o agitare mecanică eficientă, care se realizează cu aparate dinamice, neaccesibile. Totuși, timpii de reacție sunt mari, iar reproductibilitatea calității produselor oxidate nu este asigurată.

Alte procedee de oxidare a materialelor asfaltice, cunoscute, se realizează în prezență de acceleratori de reacție (cloruri metalice de tip acid Lewis, carbonați și sulfati de zinc, fier, cupru și stibiu, sodiu metalic). Dezavantajul constă în aceea că acceleratorii de reacție sunt introduși în masa de material asfaltic, în proporție de până la 5 procente masice față de materialul asfaltic. Aceștia se regăsesc integral în produșii obținuți, de unde nu mai pot fi recuperați.

Sunt cunoscute procedee continue, pentru oxidarea materialelor asfaltice, cu conținut redus de asfaltene, la care debitele de gaze oxidante depind de natura materiei prime și de gradul de oxidare dorit pentru produși, în absența sau prezența acceleratoarelor de reacție menționați mai sus.

Dezavantajul constă în aceea că, pentru a obține calitatea dorită a produselor, materia primă este amestecată, în anumite proporții, cu produse oxidate anterior sau cu asfaltene separate, în prealabil, din material asfaltic supus oxidării. Sortimentele de materii prime, utilizabile în asemenea procese, sunt limitate la anumite categorii, de exemplu, reziduuri petroliere grele, cu un conținut de arome de minimum 70 ... 80 %.

Aceste procedee descrise se realizează în instalații care cuprind aparate tip coloană, dotate sau nu cu agitare mecanică, în interiorul cărora, în topitura de material asfaltic, este

barbotat gazul oxidant, la un debit care depinde de natura materiilor prime și a produsului obținut. Când procesul de oxidare se desfășoară în absența agitării mecanice, dezavantajul constă în aceea că dispersia gazului oxidant, în materialul asfaltic, se realizează doar prin barbotare, fiind mică și neomogenă, chiar dacă injectarea gazului oxidant se realizează simultan, în mai multe locuri situate la diferite înălțimi ale coloanelor. Ca urmare, suprafața de contact dintre materialul asfaltic și gazul oxidant este mică și distribuită neuniform în spațiul de reacție, ceea ce determină o desfășurare neomogenă a reacției de oxidare și apariția unor zone de încălzire locală. Toate acestea au, ca efect, obținerea unor produse de calitate nereproductibilă la timpi de staționare identici. Totodată, debitele de gaz oxidant, necesare obținerii produselor dorite, sunt mari, determinând scăderea randamentului de oxigen și a probabilității de formare a amestecurilor gazoase, explozive, care diminuează siguranța în exploatare a instalațiilor. Timpii de staționare, necesari unor asemenea procese, sunt foarte mari, atingând întotdeauna valori de ordinul zecilor de ore.

Unele procedee prezintă dezavantajul că se desfășoară la temperaturi de oxidare ridicate, de 285 ... 400°C, la care o parte a oxigenului se consumă în reacții mai puțin dorite, distilarea și degradările termice devenind semnificative.

Dezavantajele procedurilor de oxidare continuă a materialelor asfaltice, descrise, prin care se utilizează agitare mecanică, constau și în aceea că se desfășoară în coloane al căror raport optim înălțime utilă/ diametru propriu (H/D) este relativ mic. Cum în producția industrială, volumul acestor reactoare este mare, limitarea raportului menționat determină diametre mari ale coloanelor, care duc la imposibilitatea efectuării unui control termic, eficient în toată masa de reacție. De asemenea, apar dezavantajele legate de caracterul dinamic al sistemelor de agitare : consum energetic ridicat și utilizarea unor cutii de etanșare.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui procedeu și a unei instalații de obținere a bitumurilor de o calitate dorită,

continuu reproductibilă, cu consumuri de gaz oxidant și utilități reduse, în absența agitării mecanice, prin utilizarea unor sisteme eficiente de contactare gaz - lichid și reducerea consumului de acceleratori de reacție, prin folosirea unei metode eficiente, de realizare a contactului între reactanți și acceleratorii reacției de oxidare.

Prin procedeul de obținere a biturilor oxidate, se utilizează un sistem eficient de contactare gaz - lichid, prin amestecare statică, rezultând o dispersie foarte bună, a gazului în topitura de material asfaltic, deci o oxidare uniformă, a acestuia. Temperatura la care are loc oxidarea este cuprinsă între 250 și 285°C. Timpii de reacție, necesari obținerii produselor dorite, sunt minimi. Pentru obținerea unor produse utilizabile ca materiale pentru hidroizolații, care necesită o oxidare mai avansată, timpul de staționare este de 3 ... 5 h. Se utilizează, în procedeu, ca acceleratori de reacție și oxizi, sulfuri și carburi ale metalelor tranziționale, precum și fosfomolibdat de bismut.

Acceleratorii de reacție se pot fixa direct pe suprafața unor copruri geometrice dispuse în reactor, caz în care aceștia nu rămân în produsul de reacție.

Instalația pentru obținerea biturilor oxidate, conform invenției, este constituită din unul sau mai multe reactoare tip coloană, înseriate, alimentate cu material asfaltic, prin intermediul unor pompe dozatoare și cu gaz oxidant, preîncălzit, printr-un sistem de distribuție uniformă a gazului oxidant. Gazele reziduale sunt evacuate pe la partea superioară a reactoarelor, la un sistem scrubber - condensator-separator, de unde sunt trimise la coș, pentru ardere. Apele de spălare, de la partea inferioară a sistemului scrubber - condensator-separator, sunt trimise la o stație de epurare. Producții de reacție sunt stocați în rezervoare cu manta. Instalația pentru obținerea biturilor oxidate este pretabilă la automatizare computerizată.

Prin utilizarea reactoarelor cu raport optim înălțime utilă /diametru propriu (H/D) mare, rezultă posibilitatea unui control termic eficient în toată masa de reacție, prin mantale exterioare. Sistemul eficient de contactare gaz - lichid și controlul termic conduc la avantajele

obținerii unor produse cu caracteristici dorite și reproductibile, cu randamente mari, de oxigen și siguranță în exploatare.

Se dă un exemplu de realizare a procedurii, în legătură și cu fig.1 și 2 care reprezintă:

-fig.1, instalație pentru obținerea biturilor oxidate ;

-fig.2, reactor pentru obținerea biturilor oxidate.

Procedeul pentru obținerea biturilor oxidate, descris în prezenta invenție, constă în barbotarea continuă a unei surse gazoase de oxigen, nefigurată, numită gaz oxidant, în interiorul unui reactor de oxidare, tip coloană 1, în care este contactată continuu, cu o topitură de material asfaltic, proaspăt. Producții de reacție sunt evacuați, de asemenea, continuu. Procesul de oxidare a materialelor asfaltice se poate desfășura cu o circulație a fluxurilor de materiale în echicurent ascendent sau contracurent, atât în prezența, cât și în absența acceleratoarelor de reacție. Materialele asfaltice utilizate ca materii prime în procedeu pot fi : suspensii petroliere, reziduuri de la prelucrarea țițeiurilor brute, reziduuri de la distilarea produselor cracate, gudroane rezultate la chimizarea cărbunilor și a șisturilor bituminoase, cu condiția să conțină un minimum de 5 ... 8 % asfaltene și să aibă o temperatură de aprindere, superioară temperaturii de oxidare, cu cel puțin 10°C, pentru siguranța procesului.

Gazul oxidant poate fi ales dintr-un grup de surse de oxigen, care cuprinde oxigen, aer comprimat, aer lichefiat, aer îmbogățit în oxigen. Procesele de oxidare a materialelor asfaltice se pot desfășura în prezența acceleratoarelor de reacție.

Pot fi utilizați acceleratori de reacție, aleși dintre carbonați, sodiu metalic, cloruri de fier sau aluminiu, pentaoxid de fosfor, oxizi, sulfuri și carburi de metal tranziționale și fosfomolibdat de bismut. Aceștia pot fi introduși în reactorul 1 ca suspensie bituminoasă, suspensie apoasă sau chiar cristale, într-o cantitate care depinde de natura materiei prime și sortimentul de produs dorit și care poate fi de până la 3 procente masice, față de cantitatea de material asfaltic.

O modalitatea de realizare a contac-

tului dintre masa asfaltică și acceleratorii de reacție, o reprezintă fixarea acestora din urmă, direct pe suprafața corpurilor geometrice, dispuse în reactor. În acest fel, crește eficiența în utilizarea acceleratorilor de reacție și totodată aceștia nu se mai pierd în masa de produs, de unde recuperarea lor era imposibilă.

Proprietățile materialului asfaltic și a gazului oxidant sunt stabilite inițial, în funcție de natura produșilor obținuți, fiind determinate de gama compozițiilor fluxurilor de barbotare disponibile, cerințele de calitate a produselor, de analize de laborator efectuate în prealabil, temperatura fiind stabilită odată cu proprietățile fluxurilor de alimentare. Temperatura are o importanță mare, deoarece are influență asupra: tipului și vitezei reacțiilor și deci, asupra calității produselor, viscozității materialului asfaltic, precum și asupra eficienței consumării oxigenului. Temperatura de reacție este cuprinsă între 250 și 285°C, fiind constantă pe toată durata procesului, calitatea produșilor crescând, dacă se lucrează la temperaturi apropiate de limita inferioară a acestui interval.

Temperatura de alimentare a materiilor prime este inferioară temperaturii de lucru. Diferența dintre temperatura de alimentare și cea din reactor este legată de compoziția alimentatului și mărimea barbotării. Estimarea temperaturii de alimentare, necesară, se poate face în funcție de bilanțul termic al reactorului, care poate fi calculat utilizându-se căldura de reacție, estimată la 335 ... 377 KJ/mol oxigen reacționat și este cuprinsă între 5 și 10°C.

Raportul de alimentare dintre sursa de oxigen și masa asfaltică este cuprins între 20 și 150 l oxigen /Kg masă asfaltică. Eficiența oxigenului este influențată de temperatură, nivelul lichidului, viteza și distribuția inițială a gazului oxidant. Valorile mari ale raportului de alimentare, menționat mai sus, sunt reprezentative pentru obținerea unor produși având un punct de înmuiere ridicat, peste 95°C, cu o eficiență a oxigenului relativ mică, de aproximativ 60 %.

În procedeu se utilizează conform fig.2, un reactor tip coloană 1, dotat la partea exterioară cu o succesiune de mantale 14, pentru încălzirea sau răcirea masei de reacție,

care pot funcționa independent una față de alta, iar la interior, cu un sistem de amestecare statică a reactanților, care constă dintr-o umplutură 15 alcătuită din pachete ordonate, de corpuri geometrice, dispuse transversal și consecutiv, de-a lungul axei longitudinale a reactorului 1.

Înălțimea pachetelor de corpuri geometrice este impusă de un raport optim H/D, iar numărul lor este determinat de căderile de presiune, admise de reactorul 1.

La partea inferioară, reactorul 1 este prevăzut cu ștuțuri nefigurate, pentru alimentarea masei asfaltice și a acceleratorilor de reacție și cu un sistem 6 de distribuție uniformă a gazului oxidant în masa asfaltică, pe toată suprafața secțiunii transversale a reactorului 1. La partea superioară, deasupra umpluturii 15, reactorul 1 are un spațiu gol A, a cărui înălțime este de 20 % din înălțimea umpluturii 15. În această zonă, reactorul 1 este dotat cu o supapă de siguranță, nefigurată, pentru evitarea formării amestecurilor explozive de gaze reziduale și compuși volatili, antrenati din masa de reacție și cu un sistem de stropire cu apă 16, în eventualitatea scăpării reacției de sub control, în mod accidental.

Evacuarea bitumului se face printr-unul din ștuțurile nefigurate, amplasate la înălțimi diferite ale reactorului 1, între două mantale 14 consecutive și la interfața spațiului de vapori A cu suprafața superioară a umpluturii 15. Nivelul de lichid se menține constant în reactorul 1, la un debit de alimentare a materialului asfaltic și o viteză de suflare a gazului oxidant prestabilite, cu ajutorul sistemelor de preaplin, nefigurate.

Instalația pentru obținerea bitumurilor oxidate, conform procedului, este constituită din unul sau mai multe reactoare 1 tip coloană, înseriate, alimentate cu material asfaltic, de pompele dozatoare 2, prin niște conducte de alimentare 3 și cu gaz oxidant, provenit de la o sursă de oxigen, nefigurată, preîncălzit cu niște preîncălzitoare 4 prin conducte de alimentare cu gaz 5 și printr-un sistem 6 de distribuție uniformă, a gazului oxidant. Produșii de reacție sunt evacuați prin niște conducte 7, la niște rezervoare cu manta 8, pentru stocare. Gazele reziduale sunt evacuate pe la partea superioară a reactoarelor 1, prin

conducta 9, la un sistem scrubber-condensator-separator 10, de unde sunt trimise la coș, (nefigurat), prin niște conducte 11, pentru ardere. Apele de spălare, de la partea inferioară a sistemului scrubber-condensator-separator 10, sunt trimise la stația de epurare, nefigurată, prin niște conducte 12. Instalația este pretabilă la automatizare computerizată.

Se utilizează în procedeu, ca materie primă, o masă asfaltică, rămasă ca reziduu la distilarea în vid a șteiului. Conținutul de

asfaltene al materiei prime este de 22 procente masice, punctul de înmuiere este de 29°C, iar penetrația > 300 zecimi de mm.

Fluxul de oxidant se asigură cu aer comprimat. Se folosește un debit de gaz de 180 l aer/h, măsurat în condiții normale. Temperatura se menține constantă, pe toată durata procesului.

Instalația folosită este conform fig.1, dar cu o singură coloană de oxidare.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabel

Număr experiment	1	2	3	4	5	6
Reactanți : masă asfaltică și aer comprimat						
Temperatură, °C	260	260	250	250	250	250
Timp de staționare	130	270	90	185	85	210
Caracteristici fizico-mecanice ale produșilor						
Punct de înmuiere, °C	44	89	45	85	45	83
Penetrație, 1/10 mm	91	16	90	18	90	19
Ductilitate, cm	> 100	3,5	> 100	3,6	> 100	4,1
Observații privind acceleratorii de reacție	Se lucrează în absența acceleratorilor de reacție		Se lucrează cu fosfomolibdat de bismut, în proporție de 2% față de masa asfaltică		Se lucrează cu silicagel impregnat cu acid fosforic, depus pe suprafața corpurilor geometrice ale umpluturii	

Din datele prezentate în tabel, se observă că timpii de reacție sunt foarte mici.

Produșii obținuți în experimentele 1, 3 și 5 prezintă caracteristici corespunzătoare bitumurilor oxidate, rutiere, iar cei rezultați din experimentele 2, 4 și 6 prezintă caracteristici care îi recomandă pentru folosirea lor, ca bitumuri pentru hidroizolații.

Revendicări

1. Procedeu pentru obținerea bitumurilor oxidate în regim continuu, prin oxidarea unor materiale asfaltice, la temperatură adecvată, caracterizat prin aceea că se aduce în contact, la temperatura de 250...285°C, în echicurent ascendent sau în

contracurent, materiale asfaltice având un conținut minim de asfaltene de 5 ... 8 % și o temperatură de aprindere, superioară temperaturii de oxidare cu cel puțin 10°C, cu oxigen provenit dintr-o sursă gazoasă, într-o proporție de 20 ... 150 l oxigen/kg masă asfaltică, oxidarea efectuându-se, eventual, în prezență de acceleratori de reacție, în absența agitării mecanice, prin utilizarea unei amestecări statice a reactanților.

2. Procedeu pentru obținerea bitumurilor oxidate, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se supune oxidării un material asfaltic, selectat dintre reziduuri rezultate de la prelucrarea țițeiurilor brute, de la distilarea produselor cracate, suspensii petroliere și gudroane rezultate la chimizarea cărbunilor și a șisturilor bituminoase.

3. Procedeu pentru obținerea bitumurilor oxidate, conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** se supune oxidării material asfaltic având 22% asfaltene, o temperatură de înmuiere de 29°C și o penetrație > 300 zecimi de mm.

4. Procedeu de obținere a bitumurilor oxidate, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se efectuează oxidarea materialului asfaltic, în prezență de acceleratori aleși dintre cloruri de aluminiu și fier, carbonați și sulfati de zinc, fier, cupru și stibiu, sodiu metalic.

5. Procedeu de obținere a bitumurilor oxidate, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se efectuează oxidarea materialului asfaltic, în prezență de acid fosforic impregnat în silicagel, sau de fosfomolibdat de bismut.

6. Procedeu de obținere a bitumurilor oxidate, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se efectuează oxidarea materialului asfaltic, în prezență de oxizi, sulfuri, și carburi de fier, cupru, zinc, mangan, cobalt și titan.

7. Instalație de realizare a procedului de la revendicarea 1, cuprinzând unul sau mai multe reactoare tip coloană, mijloace de alimentare și evacuare, precum și un sistem scrubber, condensator și separator, **caracterizată prin aceea că** este prevăzută cu cel puțin un reactor tip coloană 1, dotat la partea exterioară cu o succesiune de mantale (14), care pot funcționa independent una față de alta, iar la interior, cu un sistem de amestecare statică a reactanților, care constă dintr-o umplutură (15) alcătuită din pachete ordonate de corpuri geometrice, dispuse transversal și consecutiv, de-a lungul axei longitudinale a reactorului (1), la partea inferioară reactorul (1) fiind prevăzut cu un sistem (6) de distribuire uniformă a gazului oxidant pe toată suprafața secțiunii transversale a reactorului (1), iar la partea superioară, reactorul 1 având un spațiu gol (A) cu o înălțime de 20 % din înălțimea umpluturii (15), o supapă de siguranță, pentru evitarea formării amestecurilor explozive de gaze reziduale și compuși volatili antrenati din masa de reacție, precum și un sistem de stropire cu apă 16.

8. Instalație de realizare a procedului conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că** suprafața corpurilor geometrice, care alcătuiesc umplutura (15), este adecvată depunerii acceleratoarelor de reacție.

Președintele comisiei de examinare: chim. Iliescu Octavian
Examinator: ing. Florea Stela

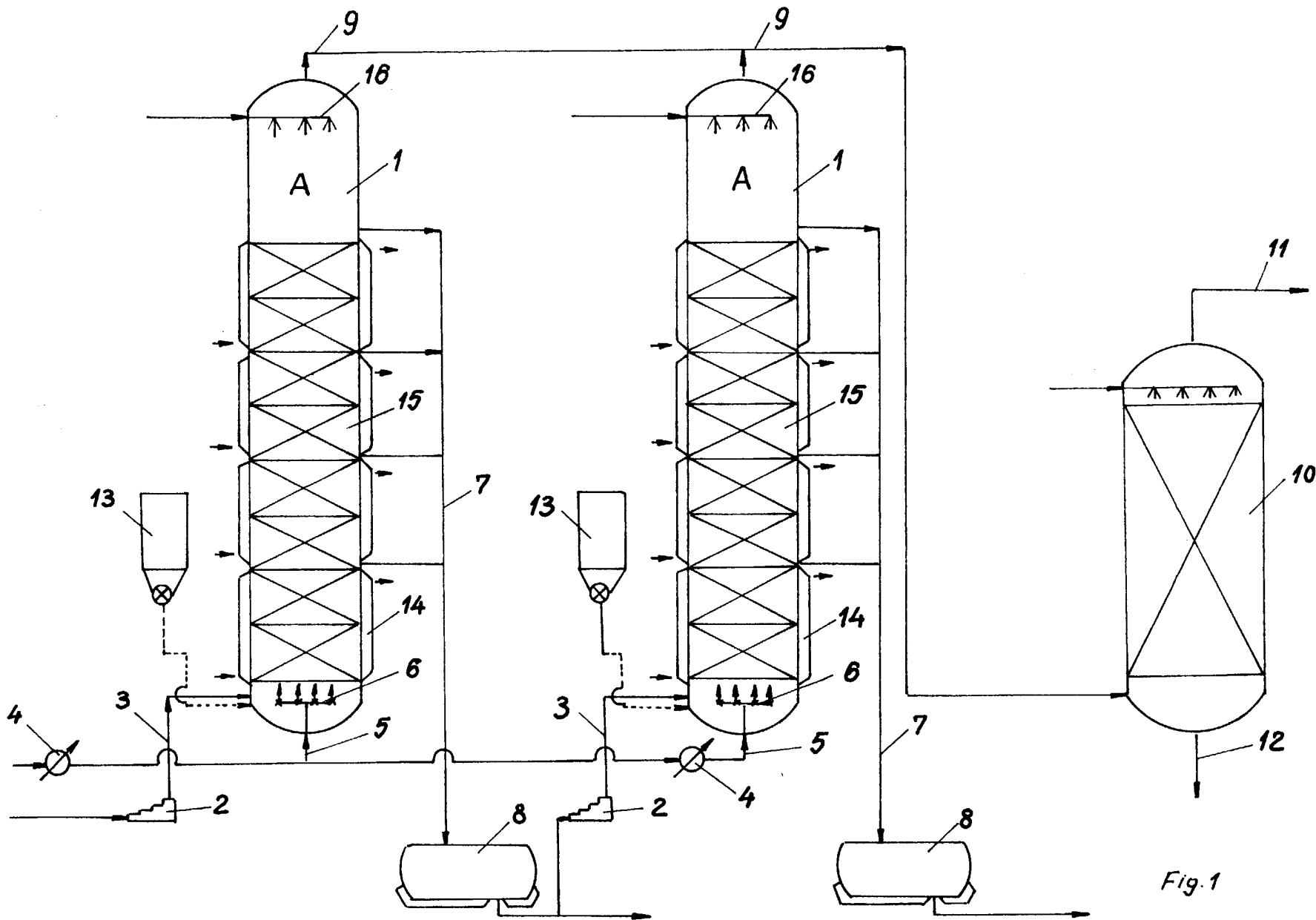


Fig. 1

(51) Int.Cl.⁵: C 10 C 3/04

108575

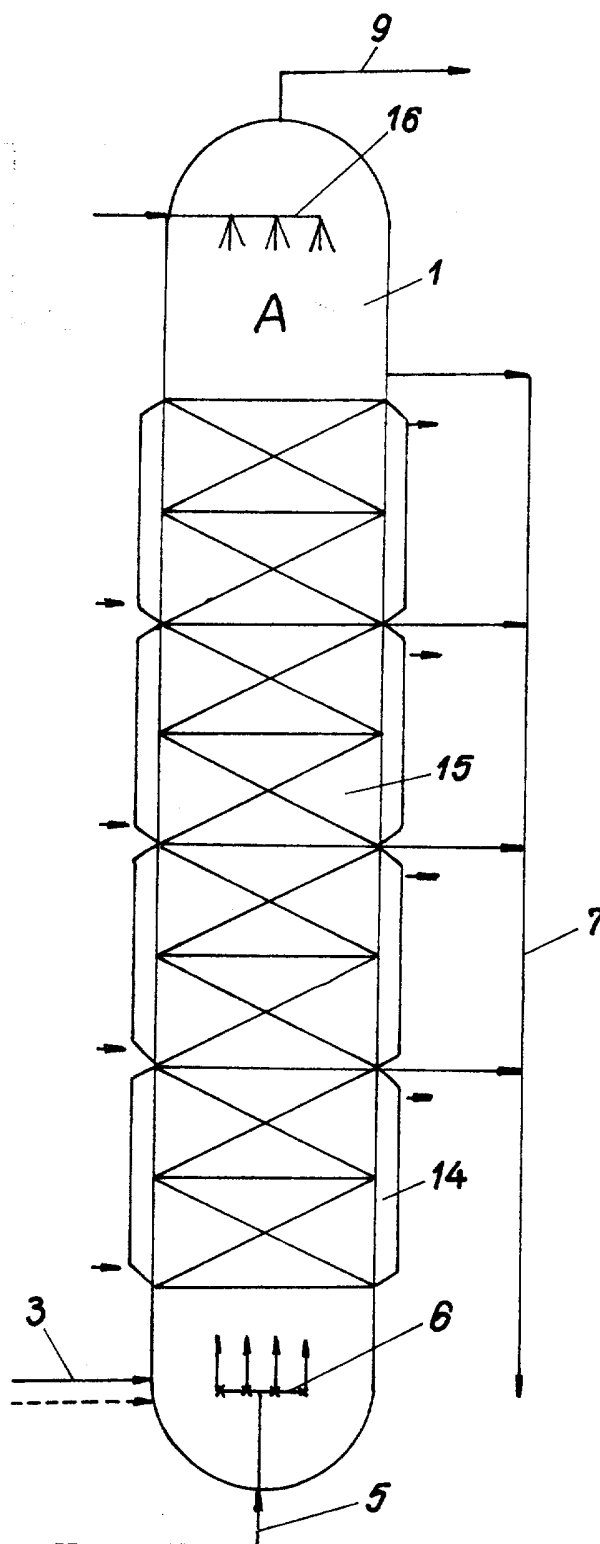


Fig. 2