



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

219178

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 18 05 81

(21) (PV 3654-81)

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³

C 10 C 3/04

C 08 L 95/00

(75)

Autor vynálezu

RUNA ALFRED ing., SVENTEK JÁN ing., KOPERNICKÝ IVAN RNDr.
ing. CSc., REVÚS MILOŠ ing., MASARYKOVÁ MARGITA ing.,
SUCHÁNEK VLASTIMIL ing., KRESAN ONDREJ, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby veľmi tvrdých cestných bitúmenov

Spôsob výroby veľmi tvrdých cestných bitúmenov penetračného rozmedzia 10–20 penetračných jednotiek pri 25 °C, vhodných ako spojivo pre liate asfaltové úpravy priamo oxidáciou vzduchom pri teplotách 220 °C až 300 °C z parafinických rôp bez potreby použitia prírodného asfaltu ako rekombinujúcej zložky.

Pri výrobe veľmi tvrdých cestných bitúmenov podľa uvedeného vynálezu sa využívajú suroviny optimálneho chemického skupinového zloženia, u ktorých pomer jednotlivých chemických skupín sa pohybuje v rozmedzí

$$\frac{P+N}{AS} \quad 1,9 - 3,0 \quad \text{a} \quad \frac{P+N}{ART} \quad 0,52 - 0,75$$

kde P je obsah parafinických, N obsah nafténických, AS asfaltenických a ART ťažkých aromatických uhľovodíkov. Optimalizácia skladby surovín umožňuje využitie menej hodnotných rafinérskych produktov ako napr. propánového asfaltu, extraktov zo selektnej rafinácie motorových olejov.

Vynález možno využiť pre cestné a priemyselné stavebníctvo a priemysel náterových hmôt.

Vynález sa týka výroby veľmi tvrdých cestných bitúmenov penetračného rozmedzia 10–20 penetračných jednotiek pri 25 °C, vhodných ako pojivo pre liate asfaltové úpravy oxidáciou vzduchom pri teplotách 220 °C až 300 °C, pre cesty a plochy s prevažne statickým zaťažením. Vynález sa dá s výhodou využiť pri spracovaní parafinických rôp zo západosibírskeho regiónu, prípadne rôp obsahujúcich jej podiely.

Veľmi tvrdé bitúmeny pre liate asfalty určené pre plochy s prevažne statickým zaťažením vykazujú penetráciou pri 25 °C 10–20 penetračných jednotiek, body mäknutia KG 67 °C až 80 °C, body lámavosti v oblasti ± 0 °C a duktilitu (ťažnosť) pri 25 °C najviac 5 cm. Z hľadiska koloidno-chemického sa jedná o bitúmeny s gélovou štruktúrou, ochudobnené na maltenovú štruktúru, obohatené na asfaltény.

Pôvodne sa využívali na prípravu tvrdých bitúmenov výhradne asfaltické ropy, bohaté na bitúmenové podiely s vysokým obsahom asfalténov. Z týchto rôp bolo možné vyrobiť tvrdé bitúmeny bežne vákuovou, prípadne atmosferickou destiláciou (tab. č. 1).

Tabuľka č. 1 Vzťah medzi výstupnou teplotou vákuovej pece a vlastnosťami získaných bitúmenov z nagylengyelskej ropy (výťažok bitúmenu cca 50 % hm) pri vákuu 40 torr (Zákar: Bitúmen, 1964 Lipsko)

Výstupná teplota /°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

V dôsledku rýchleho vyčerpania zásob asfaltických rôp, ako i v dôsledku nevyhnutnosti pokrytia prudkého vzrastu spotreby bitúmenov bolo potrebné postupne nahradiť tieto klasické zdroje ropami parafinickými, ktoré sú typické nižším obsahom bitúmenov, vyšším obsahom parafinických uhľovodíkov a nižším obsahom asfalténov.

Na rozdiel od asfaltických rôp bolo možné vyrobiť vákuovou destiláciou len mäkkšie druhy cestných bitúmenov, pričom penetračné rozmedzie 70–100 penetračných jednotiek pri 25 °C predstavuje najtvrdší cestný bitúmen, ktorý možno získať na bežných typoch vákuových destilačných zariadeniach (tab. č. 2).

Tabuľka č. 2 Vzťah medzi výstupnou teplotou vákuovej pece a kvalitou získaných bitúmenov zo sovietskej komerčnej ropy (výťažok bitúmenu 19,5 % hm) pri vákuu 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 vysokovákuovej destilácie (1–5 torr) za vákuovú kolónu nespĺnilo očakávané nádeje hlavne preto, že tento systém produkcie kladie vysokú náročnosť na technický stav zariadenia ako i na precízne dodržiavanie technologických parametrov. Ďalej je známe, že vákuovou destiláciou, či už za bežného alebo nízkeho vákuu možno získať bitúmeny len v takom množstve a v takej kvalite, ktorá zodpovedá vlastnostiam východzej suroviny. Nie je možné preto upraviť vlastnosti, prípadne výťažok bitúmenu.

V dôsledku nevyhnutnej potreby veľmi tvrdých cestných bitúmenov sa výroba výlučne orientovala na technológiu rekombinovania zložiek, pričom sa do mäkkého cestného bitúmenu, vyrobeného vákuovou destiláciou, pridával koncentrát asfalténov. K uvedenému účelu sa využíva v prevažnej miere prírodný asfalt (Trinidad s obsahom 26 % hm asfalténov, albánska Selenica s obsahom 46 % hm asfalténov), prípadne iné asfalténové koncentráty získané extrakčnými procesmi. Pri rekombinácii mäkkších cestných vákuových bitúmenov pôsobia asfaltény ako plnidlo, čím sa zvyšuje bod mäknutia, klesá duktilita (ťažnosť) bod lámavosti a penetrácia (tab. 3).

Tabuľka č. 3 Zmena vlastností destilačného bitúmenu A-80 a polofúkaného bitúmenu AP-65 prídavkom albánskeho prírodného asfaltu Selenica

Východzí bitúmen	A — 80			AP — 65		
prídavok Selenice % hm	30	40	50	20	30	40
vlastnosti:						
bod mäknutia KG /°C	63	72	78	63	68	77
penetrácia / 25 °C	21	14	12	22	16	10
duktilita / 25 °C /cm	18	7,5	4	21	9	3,5
bod lámavosti /°C	± 0	+2	+4	± 0	+2	+4

Dokázalo sa, že je možné pri výrobe veľmi tvrdých cestných bitúmenov penetračnej gradácie 10–20 penetračných jednotiek pri 25 °C vylúčiť využitie klasických asfaltických rôp ako i rekombináciu mäkkších druhov parafinických cestných bitúmenov asfalténovými koncentrátmi, ak oxidujeme vzduchom pri teplotách 220 °C až 300 °C vákuový destilačný zvyšok, zmes vákuových zvyškov, prípadne zmes vákuových zvyškov a menej hodnotnými rafinérskymi produktami ak tieto zodpovedajú presne definovanému chemickému zloženiu.

Chemické skupinové zloženie oxidačnej suroviny musí zodpovedať presne definovanému pomeru jednotlivých chemických zložiek, ktoré počas oxidácie prejavia svoj výrazný vplyv. Jedná sa o pomer parafinických a naftenických uhľovodíkov (P + N) k obsahu asfalténov (AS) a súčasne k ťažkým aromatickým uhľovodíkom (ART).

Podstata vynálezu spočíva v oxidácii vákuového zvyšku, zmesi vákuových zvyškov, prípadne zmesi vákuového zvyšku s menej hodnotnými vedľajšími rafinérskymi produktami ako napr. bitúmenu z propánového odasfaltovania, extraktov zo selekčnej rafinácie mazacích olejov, u ktorých pomer jednotlivých chemických zložiek sa pohybuje v rozmedzí

$$\frac{P + N}{AS} < 1,9 - 3,0 >$$

$$\frac{P + N}{ART} < 0,52 - 0,75 >$$

kde

P — je obsah parafinických uhľovodíkov

N — je obsah naftenických uhľovodíkov

AS — je obsah asfalténov

ART — je obsah ťažkých aromatických uhľovodíkov.

Prednosti využitia uvedeného vynálezu spočívajú v možnosti náhrady klasických asfaltických rôp za parafinické ropy, v náhrade rekombinácie mäkkších druhov cestných parafinických bitúmenov asfalténovými koncentrátmi za parafinické destilačné zvyšky, prípadne ich zmesi pri výrobe veľmi tvrdých cestných bitúmenov penetračného rozmedzia 10—20 penetračných jednotiek pri 25 °C.

Ďalšia prednosť využitia spočíva v efektívnom využití menej hodnotných vedľajších rafinérskych látok ako bitúmenu z propanového odasfaltovania, extraktov zo selekčnej rafinácie mazacích olejov a pod., čím sa docieli okrem ich efektívneho využitia zvýšenie výťažku bitúmenového produktu, najmä u rôp parafinických, ktoré v porovnaní s klasickými asfaltickými ropami vykazujú podstatne nižší obsah bitúmenov.

Príklady

Skladba a chemické skupinové zloženie jednotlivých surovín je uvedená v tab. č. 4.

Surovina č. 1.

Zmes 90 % hm vákuového zvyšku o penetrácii 390/25 °C a bodu mäknutia KG 35 °C a 10 % hm parafinického extraktu typového označenia E 353-P viskozity 17,78 mm²/s 100 °C zo selekčnej rafinácie olejov, ktorej pomer jednotlivých chemických skupín je $\frac{P + N}{AS} = 3,11$ a $\frac{P + N}{ART} = 0,78$ sa oxidovala pri teplote 270 °C na bitúmen penetračnej gradácie 10—20 penetračných jednotiek pri

25 °C. Bitúmen vykazoval nasledovné vlastnosti:					
penetrácia / 25 °C	10	12	15	18	20
bod mäknutia					
KG/°C	87	84	81	77	74
duktilita / 25 °C/cm	0	0	0	2	3
bod lámavosti / °C	-8	-10	-11	-13	-15

Z uvedeného prehľadu kvality je zrejmé, že v penetračnej oblasti 10—20 pen. jednotiek pri 25 °C vyrobený bitúmen nepokrýva celý požadovaný rozsah bodov mäknutia 67 °C až 80 °C, ale dosahujú sa však podstatne vyššie hodnoty. Vysokým obsahom parafínov a nafténov ako i nízkym obsahom zložiek, ktoré sa prednostne zúčastnia oxidácie ako ťažkých aromatických uhľovodíkov a asfalténov sa zloženie suroviny odchyľuje od optimálnej skladby. Výsledný produkt má pri rovnakom obsahu asfalténov, ktoré udávajú výšku bodu mäknutia vyšší obsah parafinických a naftenických zložiek, vyšší obsah ľahkých arómatov a nižší obsah ťažkých arómatov. V dôsledku toho vykazuje produkt priaznivé body mäknutia.

Surovina č. 2

Zmes 70 % vákuového zvyšku penetrácie / 25 °C 390, bodu mäknutia KG 35 °C a 30 % neparafinického extraktu typového označenia E 353 N viskozity 14,45 mm²/s 100 °C má pomer jednotlivých chemických skupín $\frac{P + N}{AS} = 3,22$ a $\frac{P + N}{ART} = 0,52$, čím vyhovuje optimálnemu zloženiu.

Oxidáciou vzduchom pri teplote 270 °C sa v penetračnej oblasti 10—20 penetračných jednotiek pri 25 °C získava bitúmen nasledovných vlastností:

penetrácia / 25 °C	10	12	15	18	20
bod mäknutia					
KG/°C	79,5	77	72,5	69	67
duktilita / 25 °C/cm	0	1	4	10	14
bod lámavosti / °C	±0	-1	-2	-3	-4

Pripravený bitúmen zodpovedá kvalitatívnym parametrom, ktoré sa požadujú pre tvrdé cestné bitúmeny.

Surovina č. 3

Vákuový destilačný zvyšok penetrácie 390 penetračných jednotiek pri 25 °C a bodu mäknutia KG 35 °C, ktorého pomer jednotlivých chemických skupín je $\frac{P + N}{AS} = 2,87$ a $\frac{P + N}{ART} = 0,75$ sa oxидуje pri teplote 270 °C na bitúmen penetračného rozmedzia 10—20 penetr. jednotiek pri 25 °C. Bitúmen vykazuje nasledovné vlastnosti:

penetrácia / 25 °C	10	12	15	18	20
bod mäknutia					
KG/°C	81	79	76	73	71
duktilita / 25 °C/cm	0	0	2	6	8,5
bod lámavosti / °C	-4	-5	-6	-8	-9

Oxidačná surovina svojim chemickým skupinovým zložením tvorí optimálnu skladbu zložiek, čomu nasvedčuje aj kvalita získaného produktu v celej penetračnej šírke gradácie.

Surovina č. 4

Zmes 85 % hm vákuového zvyšku penetrácie /25 °C 390, bodu mäknutia KG 35 °C a 15 % hm propanového bitúmenu penetrácie /25 °C 33, bodu mäknutia KG 53 °C má pomer chemických skupín $\frac{P+N}{AS} = 1,91$ a $\frac{P+N}{ART} = 0,57$, čím vyhovuje optimálnym požiadavkám. Oxidáciou pri teplote 270 °C sa v penetračnej oblasti 10—20 penetračných jednotiek pri 25 °C sa získava bitúmen nasledovných vlastností:

penetrácia /25 °C	10	12	15	18	20
bod mäknutia KG/°C	73	72,5	70	68,5	67,5
duktilita /25 °C/cm	0	1	5	8	13
bod lámavosti /°C	±0	-1	-1,5	-2,5	-3

Zmes suroviny vyhovujúca optimálnemu chemickému zloženiu poskytuje produkt vyhovujúcich vlastností.

Surovina č. 5

Vákuový destilačný zvyšok penetrácie /25 °C 72 jednotiek bodu mäknutia KG 49 °C, u ktorého chemické skupinové zloženie zodpovedá pomeru $\frac{P+N}{AS} = 1,44$ a $\frac{P+N}{ART} = 0,41$ sa oxidoval vzduchom pri teplote 270 °C. V penetračnej oblasti 10—20 penetračných jednotiek pri 25 °C sa získal bitúmen nasledovných vlastností:

penetrácia /25 °C	10	12	15	18	20
-------------------	----	----	----	----	----

bod mäknutia

KG/°C	69,5	68	65,5	63	61,5
duktilita /25 °C/cm	0	3	13	40	+100
bod lámavosti /°C	0	-1	-2	-4	-5

Chemické skupinové zloženie ako i pomer jednotlivých skupín, ktoré pri oxidačnom procese hrajú rozhodujúci význam poukazuje na skutočnosť, že surovina v dôsledku vyššieho obsahu asfalténov a ťažkých arómátov nezodpovedá optimálnemu skupinovému zloženiu. V penetračnom rozsahu 10—20 penetračných jednotiek pri 25 °C vykazuje bitúmen nižšie body mäknutia, ako predpisujú kvalitatívne požiadavky. V dôsledku nízkeho obsahu parafínov v produkte vzrastá duktilita (ťažnosť).

Surovina č. 6

Zmes 50 % hm vákuového zvyšku penetrácie /25 °C 72 penetračných jednotiek bodu mäknutia KG 48 °C a 50 % hm vákuového destilačného zvyšku penetrácie /25 °C 390 a bodu mäknutia KG 35 °C zodpovedá chemickým zložením skupín pomeru $\frac{P+N}{AS} = 1,95$ a $\frac{P+N}{ART} = 0,56$, čím vyhovuje optimálnej skladbe.

Oxidáciou pri 270 °C sa v penetračnej oblasti 10—20 penetračných jednotiek pri 25 °C získava bitúmen nasledovných vlastností:

penetrácia /25 °C	10	12	15	18	20
bod mäknutia KG °C	74,5	73	71	69	68
duktilita /25 °C cm	0	1	4	7	8
bod lámavosti °C	±0	-1	-2	-3	-4

Vyrobený produkt v dôsledku optimálnej surovinovej skladby vyhovuje v celej penetračnej oblasti kvalitatívnym požiadavkám.

Tabuľka č. 4 Vlastnosti a chemické skupinové zloženie použitých surovín

Surovina č.	Zloženie	Parafíny a naftény P+N % hm	Asfaltény AS % hm	Lahké a stredné arómáty ARLS % hm	Ťažké arómáty ART % hm	$\frac{P+N}{AS}$	$\frac{P+N}{ART}$
1.	90 % hm vákuový dest. zvyšok penetrácie /25 °C, 390, bod mäknutia KG 35 °C 10 % parafinický extrakt E 353 P viskozity 17,78 mm ² /s 100 °C	17,5	5,63	54,44	22,43	3,11	0,78
2.	70 % hm vákuový dest. zvyšok penetrácie /25 °C 390, bod mäknutia KG 35 °C 30 % hm neparafinický extrakt E 353 N viskozity 14,45 mm ² /s 100 °C	13,08	4,06	57,80	25,06	3,22	0,52

Pokračovanie tab. č. 4

Suro- vina č.	Zloženie	Parafíny a naftény P+N % hm	Asfaltény AS % hm	Lahké a stred- né aromáty ARLS % hm	Ťažké aromáty ART % hm	$\frac{P+N}{AS}$	$\frac{P+N}{ART}$
3.	100 % hm vákuový dest. zvyšok penetrácie /25 °C 390, bod mäknutia KG 35 °C	17,62	6,13	52,75	23,5	2,87	0,75
4.	85 % hm vákuový dest. zvyšok penetrácie /25 °C 390, bod mäknutia KG 35 °C 15 % hm propanový bitú- men penetrácie /25 °C 33, bod mäknutia KG 53 °C	14,68	7,7	52,03	25,59	1,91	0,57
5.	100 % hm vákuový dest. zvyšok penetrácie /25 °C 72, bod mäknutia KG 48 °C	11,06	11,7	49,93	27,37	0,95	0,40
6.	50 % hm vákuový dest. zvyšok penetrácie /25 °C 72, bod mäknutia KG 48 °C 50 % hm vákuový dest. zvyšok penetrácie /25 °C 390, bod mäknutia 35 °C	14,34	7,36	52,9	25,4	1,95	0,56

Veľmi tvrdé cestné bitúmeny penetračného rozmedzia 10–20 penetračných jednotiek pri 25 °C pripravené podľa uvedeného vynálezu sa dajú s výhodou použiť ako spojivo pre cesty a plochy s prevažne statickým zaťažením ako napr. riadené križovatky mestských komunikácií, parkoviská, zastávky mestskej hromadnej dopravy a podlahy

priemyselných, poľnohospodárskych a iných objektov. Bitúmeny vyrobené uvedenou technológiou sa dajú použiť i pri výrobe bitúmenových náterov a iných oblastiach stavebníctva, kde sa požadujú bitúmeny uvedeného penetračného rozmedzia.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby veľmi tvrdých cestných bitúmenov penetračného rozmedzia 10 až 20 penetračných jednotiek pri 25 °C, vhodných ako pojivo pre liate asfaltové úpravy oxidáciou vzduchom pri teplotách 220 až 300 °C vyznačený tým, že sa ako surovina využije destilačný zvyšok, zmes vákuových destilačných zvyškov, prípadne zmes vákuových destilačných zvyškov s menej hodnotnými rafinérskymi produktami ako napr. extraktov zo selektnej rafinácie olejov, propanového bitúmenu a pod., ktorých chemické skupinové zloženie vy-

jadrené celkovým obsahom parafinických (P), naftenických (N) uhľovodíkov, asfalténov (AS) a ťažkých aromatických uhľovodíkov (ART) zodpovedá pomeru

$$\frac{P+N}{AS} < 1,9-3,0 >$$

$$\frac{P+N}{ART} < 0,52-0,75 >$$