

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **218050**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **393756**

(51) Int.Cl.
C08L 95/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.01.2011**

(54)

Sposób modyfikacji asfaltu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

30.07.2012 BUP 16/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2014 WUP 10/14

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

LUCJAN PAWŁOWSKI, Lublin, PL

HUBERT ZYMEK, Koniecpol, PL

MAŁGORZATA PAWŁOWSKA, Lublin, PL

EUGENIUSZ URBAN, Kolonia Łucka, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Tomasz Milczek

PL 218050 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji asfaltu za pomocą frakcji dienowej połączony z odzyskiem koncentratu benzenu i toluenu.

Ropa naftowa jest mieszaniną węglowodorów, alkanów (parafin), cykloalkanów (cykloparafin) i olefin, które stanowią jej 80-90%. Skład ropy naftowej jest zmienny i zależy od miejsca jej wydobycia. W ropach pensylwańskich główny składnik stanowią węglowodory parafinowe, zaś ropa kaukaska zawiera głównie do 90% węglowodory naftenowe.

Rafinerie ropy naftowej deklarują, że asfalt - bitum drogowy, będący odpadem po rafinacji ropy naftowej, posiada w swoim składzie chemicznym od 1,6 do 8% związanej siarki. Średnio jest jej około 3-5%.

Asfalt - bitum nie podlega procesowi odsiarczania w takim samym stopniu jak inne produkty naftowe wykorzystywane do celów grzewczych lub paliwowych. Siarka jest zanieczyszczeniem niepożądanym składnikiem asfaltu - bitumu drogowego. Najbardziej odczuwamy jej obecność na otaczających, gdy lepszycze występuje w temperaturach technologicznych oraz podczas układania już samej nawierzchni na drogach. Wydziela się wtedy toksyczny siarkowodór.

Asfalt - bitum wykorzystywany jest w budownictwie drogowym. Wadą asfaltów jest ich podatność na koleinowanie w podwyższonej temperaturze, pęknięcie w niskich temperaturach oraz wydzielenie toksycznych związków. Aby wyeliminować te wady do asfaltu surowego wprowadzane są różnego rodzaju domieszki, które mają na celu, przede wszystkim, zwiększenie jego sprężystości i elastyczności.

Znany jest dotychczas patent polski nr 183 847, w którym proponuje się wprowadzenie do asfaltu upłynnionego zawierającego rozpuszczalniki organiczne środek modyfikujący składający się z 3-40% wagowych elastomeru termoplastycznego styren-butadien-styren, 5-15% wagowych tiamin tłuszczowych zawierających w łańcuchu alkilowym od 12-22 atomów węgla, 0,8-8% wagowych N,N-di(2-hydroksyetylo)alkiloamin zawierających w łańcuchu alkilowym 12-22 atomów węgla oraz do 100% wagowych aromatycznych rozpuszczalników, korzystnie takich jak: ksyleny, toluen, etylobenzen lub ich mieszaniny. Modyfikator ten wyraźnie polepsza właściwości asfaltu nim uszlachetnionego. Natomiast jego wadą jest wydzielenie się pewnych ilości rakotwórczego styrenu i benzenu.

Znane jest inne rozwiązanie według patentu polskiego nr 167 953, którego cechą charakterystyczną jest to, że jako elastomer termoplastyczny stosuje się kopolimer blokowy styren-butadien-styren i/lub styren-izopren-styren w postaci proszku lub granulatu, który dodaje się do kruszywa mineralnego, mineralnego następnie miesza się z lepizszczem asfaltowym w temperaturze od 170 do 220°C przez co najmniej 15 min. Także w tym przypadku opary wydzielające się w trakcie prac zawierają rakotwórcze związki takie jak styren i benzen.

Według patentu polskiego nr 162 870 uszlachetnianie mieszanki asfaltu uzyskuje się poprzez przygotowanie zawierającej powyżej 30 części wagowych asfaltu naftowego i powyżej 30 części wagowych smoły węglowej. Składniki te łączy się, korzystnie przez stapianie w temperaturze 363-383 K, a powstały roztwór bitumiczny stabilizuje się za pomocą 1-60 procent wagowych stabilizatora, którym są polimery chelatujące, oligomery chelatujące lub polimery alifatyczne.

W patencie polskim nr 161 537 przedstawiony jest sposób uszlachetniania asfaltu polegający na tym, że do mieszaniny składającej się z 30-60% wagowych gorącego asfaltu ponaftowego i 0,1-10% wagowych żywicy silikonowej lub jej roztworu lub żywic otrzymywanych z frakcji ubocznych powstających przy produkcji silikonów, korzystnie żywic metylosilikonowych wprowadza się układ dyspersyjny składający się z 2-15% wagowych plastyfikatora naftowego, 0,3-5% wagowych emulgatora anionowego, korzystnie w postaci płynnych amin odpadowych z olejów roślinnych, 3-10% wagowych lateksu butadienowego-styrenowego i 0-3% wagowych dodatków stabilizująco-wiskozujących w postaci kopolimeru estrów kwasu metakrylowego i styrenu lub roztworów polimetakrylanów w olejach mineralnych, mineralnych tym przypadku także w oparach występuje rakotwórczy styren i benzen.

Inny sposób wytwarzania uszlachetnionej masy asfaltowej przedstawiony jest według patentu polskiego nr 159 521, który polega na mieszanii 40-60 części wagowych mieszaniny asfaltu przemysłowego kruchego PK-70 z asfaltem izolacyjnym PS-85/25 w proporcji wagowej tych dwóch składników, odpowiednio od 1:2,5 do 2,8:1, 25-43 części wagowych frakcji naftowej o zakresie temperatury wrzenia 130-260°C, 2-5 części wagowych włóknistego pyłu celulozowego i 10-20 części wagowych mączki serycytowej lub popiołów lotnych i 0,2-1 części wagowych fenoksyetanolu (Rokafenol F-1) lub 0,2-1 części wagowych mieszaniny eteru glikolowego fenolu z eterem glikolowym fenylofenolu (Roksol OF-2).

Podobnie, wykorzystanie kauczuku butadienowego-styrenowego jako dodatku uszlachetniającego przedstawione jest w patencie polskim nr 159 309, natomiast dodatek mieszaniny mono- i dwusterów kwasu oleinowego i sorbetu przedstawiono w patencie polskim nr 156 054.

Inny sposób wytwarzania asfaltu o niskiej wrażliwości termicznej opisano w patencie polskim nr 191 553, który polega na tym, że asfalt drogowy lub surowiec do wytwarzania asfaltu drogowego, to jest pozostałość próżniową po destylacji ropy naftowej lub mieszaninę pozostałości próżniowej z ekstraktami po selektywnej rafinacji olejów mineralnych lub z ciężkimi destylatami olejowymi z próżniowej destylacji ropy naftowej, miesza się z 20-80% masowymi asfaltu utlenionego do temperatury mięknięcia wg PiK 64-120°C, korzystnie 80-110°C, zawierającym w swoim składzie 15-40 masowych asfaltów rozpuszczalnych w n-heptanie. Natomiast według patentu polskiego nr 191 982 zaproponowano dodatek parafiny FT z syntezy Fischera-Tropscha w ilości 0,1-10%.

Inny sposób wytwarzania uszlachetnionego asfaltu przedstawiono w patencie polskim nr 184 043, który polega na tym, że środek uszlachetniający składa się z 0,5-20% wagowych olejów wysokowrzących w temperaturze krzepnięcia nie wyżej niż 10°C, 0,05-5% wagowych N,N-di(polioksyetyleno)alkiloamin posiadających w łańcuchu alkilowym 12-22 atomów węgla i zawierających 4-15 grup oksyetylenowych w cząsteczce, 0,025-5% wagowych elastomeru termoplastycznego styren-butadien-styren oraz do 100% wagowych alkiloamidopoliamin i/lub 2-alkiloimidazoplin posiadających w łańcuchu alkilowym 12-22 atomów węgla.

W patencie polskim nr 171 725 zaproponowano jako dodatek uszlachetniający kopolimer blokowy, o strukturze liniowej rozgałęzionej lub gwieżdzistej: styren-butadien-styren lub styren-izopren-styren, mieszane w odpowiedniej proporcji.

Inny sposób wytwarzania uszlachetnionego asfaltu odpornego na termiczną deformację opisano w patencie polskim nr 182 706, który polega na wprowadzeniu do asfaltu 0,2-15% wagowych kopolimeru winylowego z dostępnymi grupami epoksydowymi, zawierającego etylen i 0,1-15% wagowo, w przeliczeniu na kopolimer, przyłączonego etylenowo nienasyconego monomeru, o 4-21 atomach węgla, zawierającego grupy epoksydowe; 0,02-5% wagowo kwasu wywołującego wiązania chemiczne pomiędzy asfaltem i dostępnymi grupami epoksydowymi; i ewentualnie 0,5-20% wagowo oleju.

W opisie patentowym USA nr 5 331 028 opisano kompozycje PMA zawierające asfalt, kopolimer etylenowy zawierający reszty glicydyłowe oraz kopolimer blokowy styrenu i sprzężonego drewna. Kompozycja ta według twórców patentu posiada podwyższoną odporność termiczną, zaś w opisie patentowym USA nr 5 306 750 zaproponowano jako dodatek uszlachetniający termoplastyczny polimer o udoskonalonych właściwościach wytrzymałościowych przy jego niskich stężeniach. Polimery te są dobrze znane z patentów USA nr 4 070 532 i nr 4 175 428. Są one głównym składnikiem modyfikatora ELVALOYTMAM produkowanego przez firmę DuPont.

Opatentowana jest również modyfikacja stosowania polimerów według patentów USA nr 5 288 392, nr 4 882 373, nr 5 070 123, nr 5 095 055 oraz patentu niemieckiego nr 22 551 713, polegającej na obróbce kwaśnej, najczęściej z dodatkiem kwasów HCl i H₃PO₄.

W polskim zgłoszeniu patentowym nr 373 932 twórcy proponują otrzymywanie modyfikowanego asfaltu naftowego, który zawiera od 0,5% do 30% wagowych frakcji oleju popirolitycznego, będącej produktem ubocznym pirolizy oleinowej benzyn, charakteryzującej się temperaturą wrzenia powyżej 300°C i temperaturą mięknięcia powyżej 50°C.

Istotą sposobu modyfikacji asfaltu za pomocą frakcji dienowej połączonej z odzyskiem koncentratu benzenu i toluenu jest to, że do reaktora zawierającego asfalt rozgrzany do temperatury 140°C wprowadza się za pomocą pompy dozującej frakcję dienową w ilości objętościowej 1-4%, korzystnie 1%, następnie miesza się je intensywnie przez 2 godziny, zaś ulatniające się opary kieruje się do chłodnicy, w której następuje skroplenie benzenu, toluenu i ksylenów.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że produkcja asfaltu nie powoduje emisji rakotwórczych związków benzenu i styrenu.

P r z y k ł a d

Do reaktora z mieszadłem mechanicznym zawierającym rozgrzany asfalt do temperatury 140°C o objętości 1 m³ wprowadzono za pomocą pompy dozującej 10 litrów frakcji dienowej. Na wylocie gazów zamontowano chłodnicę wodną. Po 2 godzinach mieszania asfaltu z frakcją dienową pobrano próbki asfaltu i przeprowadzono jego ocenę. Ocenę przeprowadzono badając trzy parametry: penetrację, temperaturę mięknięcia PiK i temperaturę łamliwości. Po przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że penetracja asfaltu po dwóch godzinach mieszania z frakcją dienową spadła średnio o 8 x

0,1 mm, łamliwość wg Frassa o 2°C, natomiast temperatura mięknięcia wzrosła o 6°C. W związku z tym można stwierdzić, że parametry fizykomechaniczne asfaltu uległy znaczącej poprawie.

Tabela 1
Charakterystyka emisji gazów po 5 min., 1 godz. i 2,5 godz.

Czas mieszania	5 min	1 h	2,5 h
CPD	970	261	120
Benzen	85	75	55
Toluen	70	67	40
Styren	69	46	29
Metylostyren	86	11	ND
DCPD	440	79	27

Równocześnie przeanalizowano koncentrat, którego objętość wyniosła 5,5 dm³.
Skład koncentratu: 41% benzenu, 32% toluenu i 27% o.m.p-ksylenów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikacji asfaltu modyfikowanego za pomocą frakcji dienowej połączony z odzyskiem koncentratu benzenu i toluenu, **znamienny tym**, że do reaktora zawierającego asfalt rozgrzany do temperatury 140°C wprowadza się pompą dozującą frakcję dienową w ilości objętościowej 1-4% korzystnie 1%, a utleniające się gazy przechodzą przez chłodnicę pozwalającą na skroplenie benzenu, toluenu i ksylenów.