

2ej.
72



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA
DE ASFALTO OXIDADO.**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a n :

Jorge Augusto Robles Ramos

Víctor Manuel Olvera Villanueva



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

1.0	Introducción	
1.1	Definición de Asfalto	I-1
1.2	Historia de los Asfaltos	I-2
1.3	Tipos de Asfaltos	I-2
1.4	Obtención de Asfaltos del Petróleo	I-5
1.5	Composición y Constitución de los Asfaltos	I-8
1.6	Reología de los Asfaltos	I-11
1.7	Propiedades y Usos de los Asfaltos	I-13
2.0	Propiedades Físicas y Químicas de los Asfaltos	
2.1	Reactividad de los Asfaltos	II-1
2.2	Reactividad con Oxígeno	II-2
2.3	Relación entre las Propiedades de los Asfaltos y su Composición	II-5
3.0	Diseño del Proceso para la Producción de Asfalto Oxidado	
3.1	Descripción del Proceso Seleccionado	III-1
3.2	Diagrama de Flujo	III-1
3.3	Cinética de la Reacción	III-4
3.4	Calor de Reacción	III-5
3.5	Relación entre la Temperatura de Ablandamiento y el Contenido de Asfaltenos	III-7
3.6	Relación entre la Temperatura de Ablandamiento y la Penetración	III-7
3.7	Diseño del Equipo	III-11
4.0	Estudio de Mercado del Asfalto Oxidado	
4.1	Objetivo General del Estudio de Mercado	IV-1
4.2	Exploración Preliminar	IV-1
4.3	Observaciones	IV-1
4.4	Objetivos Específicos	IV-2
4.5	Fuentes de Información	IV-2
4.6	Producción, Consumo, Costo de los Asfaltos	IV-3
4.7	Producción, Consumo, Capacidad Instalada de los Impermeabilizantes	IV-7
4.8	Estudio Sobre la Construcción de Viviendas y su Relación con el Consumo de Asfaltos Oxidados	IV-9
CONCLUSIONES		IV-12
5.0	Bibliografía	V-1

1.0 - I N T R O D U C C I O N

OBJETIVO

La presente tesis, se realiza con el objeto de presentar una alternativa en el proceso de producción de Asfalto - Oxidado, que sustituya con ventajas a los procesos tradicionales utilizados en México hace mas de 40 años.

El proceso planteado es un sistema de oxidación continuo, que permite una mayor flexibilidad en la producción, un mejor control de la operación, disminución del tiempo de producción y de los costos de mantenimiento comparado con los sistemas de oxidación intermitentes.

La producción de asfalto oxidado se utiliza en mas de un 90% en la fabricación de sistemas de impermeabilización - utilizados en la industria de la construcción, por lo que se hizo un estudio de mercado para analizar la tendencia de la construcción de viviendas así como de la utilización de impermeabilizantes en las mismas y por medio de este análisis determinar si es viable económicamente la instalación de una planta de proceso continuo para la oxidación de asfalto.

1.1 DEFINICION

Asfalto.- Es un material cementoso café oscuro o negro, sólido o semisólido de consistencia, en que los constituyentes predominantes son bitúmenes naturales u obtenidos como residuos en la refinación del petróleo. (1).

1.2 HISTORIA

En Mesopotamia entre los años 3200 y 540 A.C., existió la llamada civilización de lodo (2), que también podría llamarse la civilización de asfalto, debido a que se utilizaba asfalto en construcciones y edificaciones como impermeabilizante, recubrimiento de carreteras, en la magia, en la medicina y como combustible. Aún permanecen ladrillos pegados con asfalto en algunas construcciones de esa época. Datos históricos nos hablan del puente construido por Nabucodonosor (605 a 552 A.C) en el río Eufrates de 110 m. de longitud. Los soportes del puente estaban contruidos con tabiques pegados con mortero asfáltico (3). Herodoto menciona los pozos de Zante, una isla Griega. En el pueblo de Hit en Turquía Asiática y en la ribera oeste del río Eufrates, existían pozos de asfaltos muy conocidos y especialmente cercanos a los astilleros. También es conocido el asfalto encontrado en el mar muerto y utilizado por los Egipcios para efectos de momificación. Los Sumerios los utilizaban mezclado con aceite de oliva y fibras para controlar su flujo. Mezclado con barro fué utilizado en los pisos e impermeabilización de la Torre de Babilonia. Poca mención se hace del asfalto durante la edad media. Se mencionan las visitas de Raleigh a Trinidad en 1595. El asfalto del Lago de Trinidad fué utilizado en los Estados Unidos para la pavimentación de calles en 1870 en Newark, Nueva Jersey y el uso del asfalto Bermúdez de Venezuela empezó años después. En México se inicia la explotación de los pozos del Ebano a principios de este siglo, -

en donde se producen los mejores asfaltos naturales del mundo, siendo exportada la mayor parte de su producción, hasta la expropiación petrolera - en 1938.

1.3. TIPOS DE ASFALTOS. (4)

Los asfaltos se dividen como sigue:

A. Naturales o nativos

A.1. Con contenido de minerales menor del 5%.

A.1.1. Asfaltitas, tales como la gilsonita, grahamita.

A.1.2. Pánuco, Ebano, Bermúdez y otros depósitos naturales.

A.2. Con contenido mineral mayor del 5%.

A.2.1. Asfaltos de roca.

A.2.2. Asfaltos de Trinidad y otros depósitos naturales.

B. Asfaltos del petróleo

B.1. Residuos de destilación.

B.1.1. Reducción a presión atmosférica o a presión reducida.

B.1.2. Precipitados por solvente, vgr. propano, pentano etc.

B.2. Asfaltos térmicos, residuos de operaciones de "cracking".

B.3. Asfaltos oxidados.

B.3.1. Oxidación directa.

B.3.2. Oxidación catalítica.

1.4. OBTENCIÓN DE ASFALTOS DEL PETRÓLEO.

1.4.1. Por reducción a presión atmosférica o a presión reducida.

En la destilación del petróleo crudo se separan fracciones volátiles sucesivamente, tales como: las gasolinas, naftas, kerosinas y aceites livianos y pesados. Todas estas operaciones se llevan a presión atmosférica quedando como residuos combustibles y asfaltos. Para lograr esta separación, era menester llegar hasta temperaturas del orden de los 370°C.

En el año 1912 se introdujo el proceso continuo de destilación de petróleo y años después la utilización de vapor de arrastre y vacío, con lo cual se pudieron obtener asfaltos más duros y en forma continua, eliminando los riesgos de explosión al utilizarse temperaturas más bajas. A estos asfaltos se les conoce con el nombre de asfaltos reducidos. En México PEMEX lo vende bajo el nombre de asfalto # 6 y popularmente se le conoce con el nombre de chapopote. Para su producción, se prefiere utilizar en planta como carga, petróleos de base nafténica-asfáltica o crudos de base intermedia mixta. Los crudos de base parafínica, contienen un reducido porcentaje de residuo asfáltico (5).

Para la obtención de asfaltos a presión atmosférica o a presión reducida, se destila el crudo a presión atmosférica llegando hasta temperaturas de 340 a 430°C. Las fracciones más livianas se obtienen en el destilado y el residuo contiene aceites lubricantes pesados, los combustibles y los asfaltos reducidos. El uso de vapor de agua en la torre de destilación permite utilizar temperaturas menores en el proceso. Muchos crudos contienen altos porcentajes de fracciones de alto punto de ebullición, las cuales no pueden ser separadas en la torre de destilación atmosférica. Para recuperar y separar dichas fracciones, se utiliza una segunda torre de destilación operada al vacío. En esta segunda torre, se obtienen como residuos, los asfaltos y como destilados los lubricantes pesados y los combustibles.

1.4.2. Precipitados por solvente.

Asfaltos también son obtenidos como subproducto en el deasfaltado, el cual se lleva a cabo la precipitación del asfalto por medio de propano. Es un proceso a contra corriente de extracción líquido-líquido, en donde se utilizan relaciones propano:carga del orden de 4:1 a 10:1. Este proceso se utiliza para eliminar el asfalto de cargas con un bajo contenido de as-

fáltico, como en el caso de crudos parafínicos. Normalmente, estos asfaltos se mezclan con combustóleo o se mezclan con otros asfaltos a los cuales les imparten propiedades de alta viscosidad.

1.4.3. Asfaltos térmicos, residuos de operaciones de "cracking".

Difieren de los otros asfaltos, en que son producidos por el proceso de "cracking". Se caracterizan por su alta densidad, baja viscosidad. El proceso consiste en calentar combustóleo y asfalto, o sean los residuos de la destilación normal del crudo, hasta una temperatura que varía entre 480 y 590°C y descargando la mezcla en un reactor que opera a unas 13 atmósferas de presión. La descomposición llevada a cabo, produce compuestos de menor y mayor peso molecular que los originales, aunque se llega a producir una pequeña cantidad de carbón amorfo. Posteriormente se destilan estos productos para obtener gas, gasolinas, destilados medios y un residuo asfáltico conocido con el nombre de asfalto térmico.

1.4.4. Asfaltos oxidados.

Es un proceso que modifica las propiedades físicas y químicas de los asfaltos. Se efectúa mediante el contacto íntimo de un asfalto con gases, los cuales pueden contener oxígeno o no. El nombre de asfaltos oxidados ha quedado como tradición, debido a que un principio, se utilizaba aire para oxidar o tratar los asfaltos. En la actualidad se ha demostrado, como se verá más adelante, que el proceso básico del tratamiento de los asfaltos consiste mayormente en una condensación y polimerización de los componentes asfálticos y no una oxidación. El oxígeno opera como un catalizador de la reacción, apareciendo en los productos resultantes en una bajísima proporción.

La literatura publicada acerca de la oxidación de asfaltos deja mucho que desear, debido a que es considerada más un arte que una ciencia. Sin embargo existen innumerables datos e información acerca de los proce--

esos para la obtención de asfaltos oxidados, especialmente en patentes (6-15). Una de las primeras (6), trata de la oxidación en proceso intermitente utilizando catalizadores para acelerar la reacción (óxidos de plomo y manganeso).

El proceso se ha tratado de modificar a través de los años y los esfuerzos se han concentrado primordialmente en las siguientes áreas:

A) Reducción del tiempo de reacción, mediante el uso de catalizadores tales como: FeCl_3 (7-12); compuestos de fósforo (13-23); AlCl_3 (24-25)

Reducción en el tiempo de reacción, mediante el uso de otros compuestos: ozono y oxígeno (26-29); NO_2 (30); SO_2 (31).

B) Modificación en el equipo, especialmente tipo de contacto entre gas y líquido (32-40)

Proceso continuo para la oxidación de asfaltos (41-44).

1.4.4.1. Procesos de oxidación intermitentes.

El equipo necesario para este proceso es el siguiente: (a) horno de calentamiento, (b) compresor de aire para suministrar aire, (c) reactor para la oxidación y (d) un dispositivo para la eliminación de gases y vapores.

El calentamiento se hace normalmente a fuego directo, ya sea mediante un horno, o directamente en el reactor. Debe tener la capacidad suficiente para calentar la carga en un período razonable hasta 230°C . El aire comprimido se suministra generalmente por medio de sopladores rotatorios que puedan operar a una presión de 0.7 atm. Los reactores pueden tener varias configuraciones, siendo la más común los de forma cilíndrica vertical debido a que se obtienen mejores eficiencias de contacto. La eliminación de los gases y vapores del reactor, siempre han constituido un problema debido a su difícil eliminación; se han utilizado lavadores de agua, hornos de combustión Holandeses, unidades de combustión catalítica, pero no siempre con resultados positivos.

La principal variable en este tipo de procesos, es la temperatura. - La siguiente variable mas importante, es el grado de contacto entre el gas y el asfalto. Se han determinado las constantes de velocidad de reacción - para reactores verticales intermitentes y se ha encontrado, que es función del grado de agitación; en otras palabras, que es función de la difusión - del asfalto del seno del líquido a la interfase (45). También fue investigado el efecto del gasto del gas en los coeficientes de transferencia de - masa y se determinó, que arriba de cierta masa velocidad, la transferencia de masa dejaba de controlar el proceso y la constante de velocidad de reacción dependía exclusivamente de la temperatura, siendo una reacción de primer orden como se verá mas adelante (46).

Al llegar la temperatura en el reactor a los 230°C, se inicia el burbujeo del aire y siendo esta una reacción exotérmica, se incrementa la temperatura del asfalto y se permite llegar entre los 260 hasta los 370°C, de acuerdo con el proceso. Se mantiene la temperatura constante mediante la reducción del gasto del aire, o mediante el uso de serpentines de enfriamiento. El tiempo que se mantendrá a esa temperatura, dependerá del tipo de asfalto utilizado, así como de las propiedades finales deseadas del mismo. Anteriormente, los procesos tardaban entre 20 y 40 horas. En la actualidad algunos procesos van desde las 2 hasta las 20 horas. El punto final se controla mediante la medición de la penetración y temperatura de ablandecimiento.

1.4.4.2. Procesos de oxidación continuos.

Las ventajas de estos procesos sobre los intermitentes son: costos - de equipo y de mantenimiento mas bajos; tiempos de oxidación menores, debido a una mejor utilización del aire; temperatura de precalentamiento menor mejor control de la operación; mejor rendimiento por inversión; mayor flexibilidad en la producción de diferentes asfaltos.

También como en el caso del sistema intermitente, las principales variables son la temperatura y el grado de contacto entre el gas y el asfalto. En casi todos los procesos continuos, se dispone de dos o mas reactores en serie, en los cuales se retiene el asfalto por un determinado tiempo. La recirculación es normal en todos ellos y varían principalmente, en el mecanismo para llevar a cabo el contacto entre el gas y el asfalto. Como se controla mejor la temperatura, existe menor riesgo de sobrecalentamientos y explosiones que en los sistemas intermitentes.

1.4.4.3. Asfaltos catalizados.

En la literatura se mencionan productos químicos que modifican el tiempo de reacción o las propiedades de los asfaltos. En los procesos continuos e intermitentes, se utilizan estas sustancias para reducir el tiempo de reacción o para lograr mayor penetración. Como no son recuperados al final de la reacción, no se pueden llamar propiamente catalizadores sino mas bien reactivos químicos. La reducción en el tiempo de reacción permite una reducción en el costo de fabricación. Entre los agentes químicos utilizados se utilizan sulfato de cobre, cloruro de cinc, cloruro férrico, cloruro de aluminio, pentóxido de fósforo y muchos otros. Los mas utilizados son el cloruro férrico y el pentóxido de fósforo los cuales se utilizan en proporciones del 0.1 al 3%. No todos los asfaltos responden a los catalizadores en la misma forma. En algunos, efectivamente se reduce el tiempo de reacción y en otros se aumenta. La relación temperatura de ablandecimiento-penetración también se modifica generalmente tendiendo a mejorar. Es posible mediante su uso, la obtención de asfaltos con incremento tanto en su temperatura de ablandecimiento, como en su penetración y esto es producido especialmente por catalizadores de pentóxido de fósforo, aunque no reduce el tiempo de reacción. El cloruro férrico es ampliamente utilizado para reducir el tiempo de reacción.

1.4.5. Mezclas de asfaltos.

Recientemente y debido a una mejor comprensión de los componentes de los asfaltos, ha sido posible separar sus principales componentes y determinar que características y propiedades físicas y químicas imparten a los asfaltos. Se han detectado 4 componentes principales (a) asfaltenos, (b) aromáticos polares, (c) aromáticos nafténicos y (d) saturados. Efectuando la separación de estos cuatro componentes y después mezclándolos en diferentes proporciones, se han logrado asfaltos con características y propiedades distintas, pudiéndose controlar por este procedimiento, las propiedades deseadas de acuerdo con el uso a que se va a destinar el asfalto (47). El proceso utilizado para la separación de estos componentes es básicamente la extracción con diferentes solventes.

1.5. Composición y constitución.

1.5.1. Composición química.- Desde el año 1924, se inició en forma sistemática el estudio de la composición de los asfaltos (48), aunque llegó a conclusiones erróneas, tales como que el asfalto estaba compuesto por carbón elemental en suspensión. Posteriormente se demostró, que los asfaltos estaban compuestos por una parte insoluble en propano, denominada asfaltenos y por otra parte compuesta por resinas y aceites llamados asfaltos o petrolenos (49). Posteriormente en 1959, fueron detectados cromatográficamente cuatro fracciones (a) asfaltenos, (b) resinas, (c) aromáticos y (d) productos saturados (50).

Los asfaltenos son compuestos orgánicos cíclicos, formados por núcleos o anillos aromáticos condensados y de alto peso molecular. La relación C/H es del orden de 0.8 a 0.9. Contienen también cadenas laterales, que les imparten una naturaleza polar. Son insolubles en fracciones de petróleo de bajo peso molecular. Estas moléculas se encuentran agrupadas for

mando "micelas" por adsorción y quizá también por absorción de parte de los maltenos, especialmente las resinas polares. Estas resinas están básicamente compuestas por compuestos aromáticos de alto peso molecular.

La estructura de estas "micelas" es tal, que las sustancias con mayor peso molecular y de composición aromáticas, están íntimamente arregladas en el núcleo. Estos compuestos a su vez, están rodeados por compuestos de naturaleza menos aromática y así gradualmente y en forma continua hay una transición hasta que se forma la fase transmicelar. En otras palabras, no existe una interfase definida; ni dentro de la "micela", ni alrededor del núcleo existen sustancias con características diferentes, por ejemplo de tensión superficial, por lo tanto es muy difícil establecer una diferencia marcada entre resinas y aceites.

Cuando todo el sistema contiene suficientes sustancias para la formación de las regiones de las "micelas", los asfaltenos están plenamente repletizados lo que permite a los asfaltenos transportarse libremente en todo el asfalto de acuerdo con la viscosidad. Tales sistemas muestran un flujo viscoso excepto por una marcada elasticidad intermicelar.

Sin embargo, si existe una deficiencia de resinas, parte de las fuerzas que causa la formación de las "micelas" no son compensadas por la adsorción de las resinas y las "micelas" se verán sujetas a mutua atracción. Estas formarán uniones en lugares en donde la distancia sea pequeña y se formen regiones de energía potencial mínima. Entonces se requerirá de una fuerza adicional para eliminarlas de esa región.

La estructura así formada será la de un gel, caracterizada por empaque abierto y los espacios llenados por líquido intermicelar. Estos sistemas exhiben todas las características de flujo complejo, tales como elasticidad y tixotropía. En este caso, la elasticidad estará formada tanto por elasticidad intramicelar como por elasticidad intermicelar (51).

Es precisamente esta estructura de gel, la que se promueve al oxidar los asfaltos, lo cual trae consigo un aumento en el punto de ablandamiento y en la flexibilidad.

Análisis elementales nos dan los siguientes resultados:

	Carbón %	Hidrógeno %	Azufre %	Nitrógeno %	Oxígeno %
Asfaltos reducidos	85.83	9.52	4.52	0.57	----
Asfaltos oxidados	84.40	9.17	5.23	0.60	0.60

TABLA I-I

Análisis de los componentes de los asfaltos nos indican: (53)

	Asfaltenos	Aromáticos Polares	Aromáticos Nafténicos	Saturados
<u>Asfalto reducido (%)</u>	25.0	30.7	30.4	13.9
Peso Molecular	3500	1309	918	883
Densidad 20/4°	1.092	1.081	0.992	0.871
No. Átomos de C/mol	---	89	65	63
% C Aromático	50	42	22	---
No. Anillos Arom/mol	---	8.9	3.1	---
No. Anillos Naft/mol	---	3.9	4.1	3.7
<u>Asfalto Oxidado (%)</u>	41.0	21.2	27.3	10.5
Peso Molecular	8500	2200	990	880
Densidad 20/4°	1.140	1.130	1.004	0.910
No. Átomos de C/mol	---	95	72	63
% C Aromático	50	42	22	---
No. Anillos Arom/mol	---	12.3	4.8	---
No. Anillos Naft/mol	---	4.7	5.3	3.7

TABLA I-II

1.6 Reología

La propiedad o característica mas importante de los asfaltos oxidados es su flujo. Los asfaltos pueden dividirse en aquellos que poseen características de flujo viscoso y aquellos que tienen flujo plástico. Los asfaltos plásticos tienen un mayor porcentaje de asfaltenos y no están tan bien dispersados (peptizados) como los asfaltos viscosos.

Las tres pruebas empíricas para medir su flujo y que se usan generalmente para especificar asfaltos son: temperatura de ablandamiento, penetración y ductilidad. Ninguna de las tres pruebas por si sola puede definir las características de un asfalto. Es necesario especificar cuando menos dos de ellas.

La temperatura de ablandamiento se determina por la prueba A.S.T.M. D-36 (54). Esta consiste en llenar un anillo de latón de 1.587 cm. de diámetro con asfalto, se coloca arriba una bola de acero de 0.95 cm. y se incrementa gradualmente la temperatura de un baño maría, hasta que la bola atravieza al asfalto.

La penetración se determina por la prueba A.S.T.M. D-5 (55). Esta consiste en medir la distancia en décimas de mm. la penetración de una aguja normal en el asfalto bajo condiciones controladas y con un peso determinado.

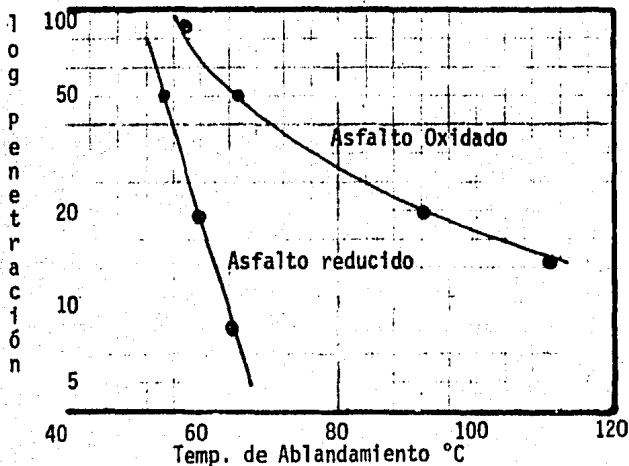
La ductilidad se mide de acuerdo con la prueba A.S.T.M. D-113 (56). Se mide mediante la distancia que soporta una muestra moldeada sujeta a una tensión controlada.

La penetración y la flexibilidad son recíprocas. La penetración y la temperatura de ablandamiento dependen del contenido de asfaltenos, siendo también recíprocas. La viscosidad y la penetración para asfaltos viscosos, se puede relacionar mediante la siguiente fórmula: (57)

$$\text{visc. (poise)} = 5.31 \times 10^9 / \text{pen.}^{1.93} \quad (I-1)$$

Para muchos usos, los asfaltos viscosos (reducidos), no son satisfactorios. Aún el asfalto mas duro fluirá con el tiempo si es sometido a pequeños esfuerzos, en algunas aplicaciones dichos esfuerzos deben ser superados - para que no exista flujo (vgr. en techos inclinados). En estos casos es necesario utilizar asfaltos plásticos (oxidados). Los asfaltos viscosos, se modifican mediante la oxidación, transformándose en asfaltos plásticos. Este proceso reduce los agentes dispersantes (resinas) y aumenta el contenido de asfaltenos como se puede ver en la Tabla I-II. El proceso consiste en incrementar el peso molecular de los asfaltenos, así como su porcentaje, reduciendo simultáneamente el contenido de aromáticos polares y nafténicos. Los componentes saturados no sufren modificación química, aunque su proporción se reduce debido a que son parcialmente volatilizados durante el proceso de oxidación. Los productos obtenidos muestran una estructura de gel y las características de su flujo son complejas tales como su elasticidad y tixotropía que tenderán a oponerse a cualquier esfuerzo (51).

En la fig. I-1, muestra la variación de la temperatura de ablandamiento T.A. vs. penetración P, para asfaltos reducidos y asfaltos oxidados.



1.7 Propiedades y usos.

Los principales tipos de asfaltos que se producen en México son los siguientes: (a) Reducidos, (b) oxidados, (c) líquidos o disueltos en solventes orgánicos y (d) emulsionados.

Las propiedades de los asfaltos reducidos y oxidados son las siguientes:

<u>Propiedad</u>	<u>Asfaltos reducidos</u>	<u>Asfaltos oxidados</u>
Tem. de ablandamiento (°C)	40-50	85-105
Penetración, mm/10, 25°C, 100g, 5seg	45-185	18-55
Ductilidad, 25°C, 5cm/min, cm	150+	2.2-3.6
Densidad, 25/25°C g/cm ³	1.013-1.025	1.024-1.030
Punto de inflamación, °C	250-290	230-290
Viscosidad Furo1, 175°C, seg.	28-65	390-650
Calor específico, cal/g x °C	0.41	0.41
Conduct. Térmica, cal/hrxcm ² x°C/cm	6.40	6.40

TABLA I-III

Propiedades de asfaltos líquidos:

<u>Propiedad</u>	
Punto de inflamación, °C	27-105
Viscosidad Furo, seg., 82°C	125-250
Residuos de la destilación:	
Penetración, 25°C, 100 g, 5 seg, mm/10	80-300
Ductilidad, 25°C, cm	100+
Solubilidad en CCl ₄ , %	99.5+

TABLA I-IV

Propiedades de las emulsiones asfálticas:

Propiedad

De la emulsión

Viscosidad, Furol, 25°C, seg.	20-100
Residuo de la destilación, %	57-59
Asentamiento, 5 días, %	3-
Estabilidad, 35 ml CaCl ₂ 0.02 N, %	50-60

Del residuo

Penetración, 25°C, 100 g, 5 seg, mm/10	100-200
Ductilidad, 25°C, cm	40+
Solubilidad en CCl ₄ , %	97.5+

TABLA I-V

Usos.- Asfaltos reducidos.

Se utilizan principalmente en pavimentaciones de calles y carreteras aplicándose en caliente para cementar los agregados pétreos y como sellador-final. Se utilizan en menor proporción como estabilizadores de suelos. Constituyen entre el 4.5 y el 10% de los componentes de los pavimentos. En impermeabilizaciones de techos planos, como adhesivo del cartón asfaltado. Otro uso importante es como base para la preparación de asfaltos oxidados.

Asfaltos oxidados.

Se utilizan como impermeabilizantes de techos y recubrimientos de canales de riego. En pinturas disuelta en solventes orgánicos o emulsionadas, como protección en ambientes marinos o húmedos. Como recubrimientos para tuberías, especialmente gasoductos, oleoductos y líneas de conducción de agua. Para fabricar cartón y fibra de vidrio asfaltada, ambos utilizados en la industria de la construcción y automotriz. Mezclado con inertes inorgánicos y fibras de asbesto se utilizan como aislantes acústicos.

Asfaltos líquidos o disueltos en solventes.

Se utilizan principalmente para pavimentaciones de calles y carreteras en frío. Consisten en soluciones de asfaltos reducidos en solventes orgánicos derivados del petróleo, de volatilidad variable. Existen básicamente tres tipos: (a) de fraguado rápido, (b) de fraguado medio y (c) de fraguado lento.

Los solventes utilizados generalmente para cada uno de ellos son:-- para asfaltos de fraguado rápido, naftas de punto de ebullición entre 93 y 205°C. Los de fraguado mediano solventes de mediana volatilidad como los querosenos y los de fraguado lento están disueltos generalmente en aceites ligeros.

Los de fraguado lento y mediano se utilizan como capas primarias para la eliminación de polvo; los de fraguado rápido se utilizan como capas secundarias para buena adhesión del asfalto final a las capas primarias.

Asfaltos emulsionados.

Utilizados para pavimentaciones de calles y carreteras, consisten en emulsiones de asfaltos de baja temperatura de ablandamiento o asfaltos rebajados con solventes, fabricados en tres tipos. De rápido, mediano y lento rompimiento, de usos similares a los asfaltos líquidos. Tienen la ventaja, de ser más seguros en su manejo, ya que no contienen solventes inflamables. Tienen la desventaja, de permanecer parcialmente solubles en agua, debido a los componentes de su fabricación que permanecen solubles. Otro uso importante, es como impermeabilizante en la construcción debido a la facilidad de su aplicación, formando capas con cartón asfaltado y membranas de fibra de vidrio.

2.0 - PROPIEADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS ASFALTOS

2.1. Reactividad de los Asfaltos.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los asfaltos están constituidos por una mezcla de compuestos químicos, básicamente hidrocarburos, que se pueden dividir en tres grupos básicos: alifáticos (saturados), nafténicos (aromáticos nafténicos), aromáticos (asfaltenos y aromáticos polares).

Los asfaltos son muy resistentes a muchos agentes; pero bajo ciertas condiciones, reaccionan con algunos compuestos químicos. Poco se conoce acerca de dichas reacciones debido a la naturaleza de los asfaltos y es puramente fenomenológico y se limita a los cambios en consistencia y solubilidad de los asfaltos.

A temperatura ambiente, son muy resistentes a muchos agentes; por esta razón, se utilizan en la protección contra la acción de otros compuestos químicos. A temperaturas elevadas, reaccionan con varios agentes, tales como: oxígeno, azufre, cloro, etc. y esta propiedad es utilizada en la preparación de asfaltos especiales. La reacción con oxígeno es básicamente una reacción de deshidrogenación, polimerización y formación de asfaltenos según (28). Parte del oxígeno, aparece en el asfalto en forma de compuestos carboxílicos (ésteres, aldehídos); su cantidad depende de la temperatura y es inversamente proporcional a esta. Se ha encontrado, que solo los compuestos aromáticos reaccionan.

Cambios químicos también pueden llevarse a cabo cuando los asfaltos son expuestos a altas temperaturas en ausencia de otras sustancias. Cuando son calentados por algunas horas entre 300 y 350°C, tienden a formar asfaltenos en mayor proporción y a temperaturas aún mayores, tienden a formar carbenos.

Esta reacción puede considerarse como la degradación de las moléculas, de las cuales aquellas ricas en hidrógeno son partidas en moléculas

de menor peso molecular y aquellas pobres en hidrógeno se condensan para formar partículas mayores.

Los carbenos afectan negativamente a los asfaltos y su presencia y sus efectos se miden por medio de la solubilidad en CCl_4 .

2.2. Reactividad con Oxígeno.

La velocidad de reacción depende de la temperatura y del grado de dispersión del oxígeno. A temperatura ambiente y en presencia de aire, la velocidad es muy lenta. La reacción empieza a ser notable a 120°C , especialmente con agitación. A esta temperatura, la cantidad de oxígeno combinado con el asfalto es pequeña y la reacción es una deshidrogenación, encontrándose la mayor parte del oxígeno en forma de agua en los productos de la reacción. A temperaturas menores, vgr. 100°C , el 54% se combina con el asfalto y cerca de un 40% se convierte en agua.

En experimentos llevados a cabo a 150°C y 15 kg./cm^2 de presión--- (57), se encontró que es más difícil oxidar a los compuestos aromáticos -- sin cadenas laterales, que aquellos que sí las tienen. Al oxidar aromáticos con cadenas laterales cortas, se forman principalmente aromáticos polares (resinas) y asfaltenos; al aumentar la longitud de la cadena lateral se reduce la producción de asfaltenos y aromáticos polares produciéndose asfaltos de carácter más ácido. La oxidación de los naftenos aumenta al aumentar la longitud de las cadenas laterales. En la oxidación de mezclas, -- la presencia de compuestos aromáticos sin cadenas laterales, inhibe la oxidación de los naftenos y de los saturados. Este efecto se acentúa al aumentar el número de anillos aromáticos en la molécula y se reduce con la presencia de cadenas laterales en los anillos aromáticos. La presencia de anillos con cadenas laterales largas, promueve la oxidación de los naftenos, los aromáticos se oxidan más fácilmente al no existir naftenos, debido a la acción inductora de ellos. La presencia de otros compuestos quími-

cos, tales como fenoles, aminas y ciertos compuestos azufrados, retardan la oxidación. Debido a esto, asfaltos de diferente composición, tienen comportamientos diferentes cuando se oxidan.

Estudios de oxidación de asfaltos recientes, demuestran, los diferentes compuestos obtenidos, mediante el uso de el espectroscopio al infrarrojo (28). Resultados de este estudio, se muestran en la fig. II-1, en la cual se pueden notar los siguientes resultados:

a) Aumento de absorción en el pico de los 1700 cm.^{-1} , el cual es debido a grupos carbonilos, por ejemplo, cetonas, aldehidos y ácidos. Se excluye la formación de ésteres en la experimentación, ya que estos son absorbidos en la región de 1730 a 1717 cm.^{-1} .

b) Aumento de absorción en la banda de los 1030 cm.^{-1} , lo cual indica presencia de grupos C-O- o sean peróxidos o/y hidroperóxidos.

c) Aumento de absorción en la banda de 900 a 1340 cm.^{-1} debido al incremento de los asfaltenos.

d) Reducción en la banda de 720 cm.^{-1} , lo cual indica reducción en el contenido de saturados.

En experimentos llevados a cabo a temperatura ambiente y con aire (59), se encontró que el grado de oxidación depende del area expuesta a la oxidación y de la velocidad de difusión del aire. Sin embargo, esta depende de la acción de la luz, aumentándose con ella.

El asfalto se utiliza en dos formas normalmente. Para la protección en forma de capas gruesas, en donde la acción de la luz y del aire es muy pequeña y no tienen efecto negativo y en forma de capas delgadas como adhesivo en donde si hay efectos de la luz y del aire. En estas condiciones, se ha encontrado que la luz penetra hasta tan solo 50 micras y el oxígeno solo puede penetrar la película por el proceso de difusión a muy bajas velocidades, debido a la consistencia del asfalto. Estos dos factores contri

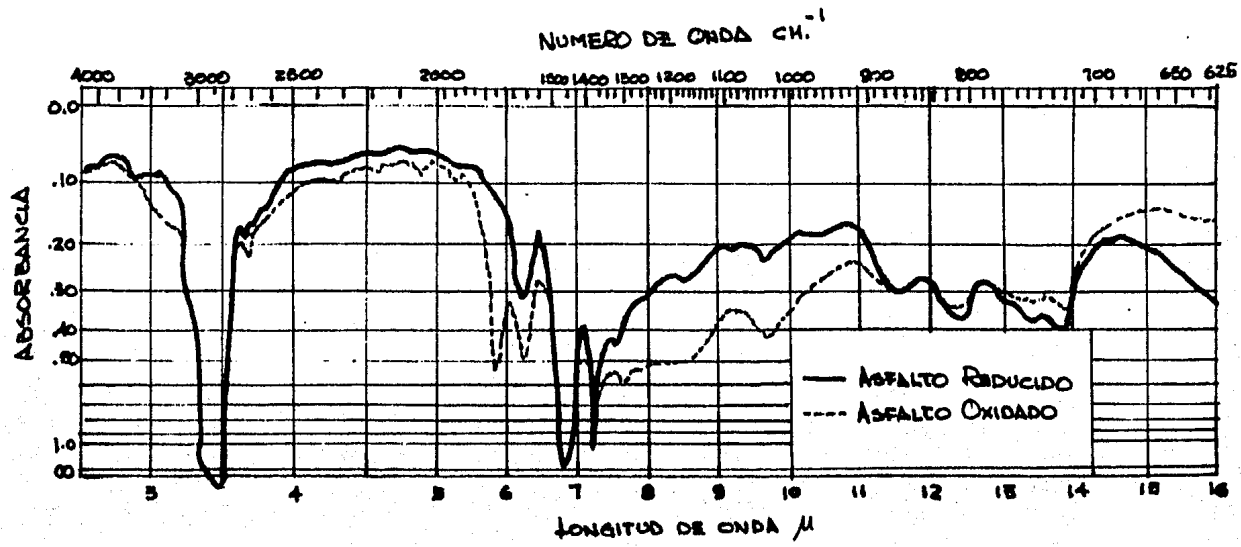


FIG. II-1

buyen a la resistencia de los asfaltos a las influencias atmosféricas.

La oxidación inducida por la luz reduce la solubilidad de los asfaltos en ciertos solventes, debido a la formación de asfaltenos y posiblemente carbenos, lo cual causa un aumento en la dureza de la superficie, produciendo cuarteaduras, permitiendo que el asfalto del interior sea expuesto a la acción de la luz y el aire. También se forman compuestos oxigenados, solubles en el agua que serán solubilizados degradando la superficie.

2.3. Relación entre las Propiedades de los Asfaltos y su Composición.

Como se mencionó anteriormente, en la actualidad son requeridas una gran variedad de asfaltos en cuanto a sus propiedades, debido a las diferentes aplicaciones que se les dan. En la tabla II-1, se muestran las especificaciones de la ASTM (60) para diferentes asfaltos.

La especificación ASTM D312-64 es para el uso de asfaltos en recubrimientos para techos. La especificación ASTM D449-49 es para el uso de asfaltos como impermeabilizantes en construcciones contra el agua y la humedad. La especificación ASTM D491-41, es para el uso de los asfaltos como impermeabilizante en forma de mastic. La especificación ASTM D2521-66, es para el uso del asfalto como membrana impermeabilizante en la construcción de canales, zanjas y lagunas.

Como se podrá notar, las especificaciones varían, de acuerdo con el uso a que se va a destinar el asfalto y por lo tanto, es necesario producir una gran variedad de asfaltos.

Para lograr esta variedad de especificaciones, se ha sugerido (61), que los asfaltos pueden prepararse a partir de sus diferentes componentes utilizando diferentes proporciones de cada uno de ellos. A continuación se da un resumen de las propiedades que imparte cada uno de dichos componentes.

La experimentación consistió en separar las diferentes fracciones de

ESPECIFICACION	TIPO	ASTM D312-64						ASTM D491-41			
		I		II		III		IV		UNICO	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Temperatura de ablandamiento,	(°C)	57	66	71	80	82	93	96	107	54	65
Temperatura de ignición (Cleveland),	(°C)	169		169		169		169			
Penetración, 25°C, 100 g., 5 seg.,	(mm./10)	18	60	18	40	15	35	12	25	20	40
Ductilidad, 25°C, 5 cm./min.,	(cm.)	10		3		3		1.5		15	
Pérdida calentamiento, 163°C, 50 g., 5 hr.	(%)		1		1		1		1		2
Penetración del residuo, % del original,	(%)	60		60		60		75		60	
Total soluble en Bisulfuro de Carbono,	(%)	99		99		99		99		99	
Total soluble en CCl ₄ ,	(%)	99		99		99		99		99	
Porcentaje de cenizas,	(%)		1		1		1		1		1

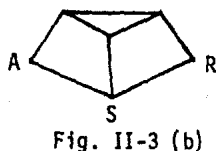
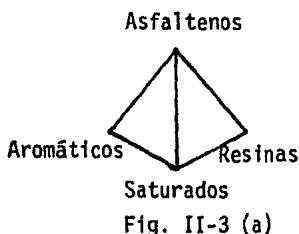
ESPECIFICACION	TIPO	ASTM D449-49						ASTM D2521-66	
		A		B		C		UNICO	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Temperatura de ablandamiento,	(°C)	46	63	63	77	82	93	79	93
Temperatura de ignición (Cleveland)	(°C)	175		205		205		218	
Penetración, 25°C, 100 g., 5 seg.,	(mm./10)	50	100	25	50	20	40	50	60
Ductilidad, 25°C, 5 cm./min.,	(cm.)	30		15		2		3.5	
Pérdida calentamiento, 163°C, 50 g., 5 hr.	(%)		2		1		1		1
Penetración del residuo, % del original,	(%)	60		60		60		60	
Total soluble en Bisulfuro de Carbono,	(%)	99		99		99		99	
Total soluble en CCl ₄ ,	(%)	99		99		99		99	
Porcentaje de cenizas,	(%)		1		1		1		

T A B L A II-I

los asfaltos (asfaltenos, aromáticos, resinas y saturados), para producir posteriormente asfaltos con diversas composiciones o proporciones de cada una de las fracciones. Los resultados de estos experimentos se muestran en las fig. II-2.

2.3.1. Representación gráfica de los resultados.

La composición del sistema de cuatro componentes compuesto por saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos puede ser representada por un tetraedro en el que cada vértice representa 100% de uno de cada uno de los 4 componentes como se muestra en la fig II-3 (a)



Un punto en la superficie del tetraedro representa la composición de una mezcla de 3 componentes, mientras que un punto en el interior del tetraedro, representa la composición de cuatro componentes. Un punto sobre cualquier arista representa un sistema de dos componentes. Si la composición de uno de los componentes se mantiene constante, entonces todas las composiciones de las mezclas estarán determinadas por un punto en un plano como se muestra en la fig. II-3 (b). En la fig II-2, todas las mezclas dicitadas, se mantuvo la composición de los asfaltenos a 25%, mientras que las proporciones relativas de los saturados, aromáticos y resinas, que representan el 75% restante, fueron variadas. En los diagramas triangulares, la influencia de cada uno de los componentes en el sistema, se muestra mediante líneas de contorno. Cada línea representa un nivel constante de una propiedad física, mientras que la posición de las líneas representa la composición de las mezclas.

Penetración.- A un contenido fijo de 25% de asfaltenos, la penetración puede variarse en un rango muy amplio, variando el contenido de saturados, aromáticos y resinas como se ve en la fig. II-2 (a). Se notan las líneas de penetración constante. Si se mantiene la relación saturados/aromáticos constante, por ejemplo la línea A-B, se obtienen una serie de asfaltos mas duros, (con menor punto de penetración). Manteniendo la relación resina/aromáticos constante, se pasa por la línea C-D, con lo cual se obtienen progresivamente asfaltos mas suaves (aumenta el punto de penetración. Manteniendo constante la relación saturados/resina, a lo largo de la línea E-F, no se modifica el punto de penetración, por ser casi paralela a las líneas de penetración constante.

Temperatura de ablandecimiento.- La figura II-2 (b) muestra que, manteniendo la relación saturados/aromático constante, al aumentar el contenido de resinas se obtienen asfaltos con mayor temperatura de ablandecimiento. El aumento en el contenido de saturados, a relación aromáticos/resinas constante, reduce la temperatura de ablandecimiento. Si se aumenta la proporción de aromáticos a una relación de saturados/resinas, no afecta la temperatura de ablandecimiento.

Índice de penetración.- Es la medida de dispersión de los asfaltos y se deriva de la penetración y temperatura de ablandecimiento (62). Sirve para clasificar los asfaltos de acuerdo con su principales características reológicas. Los asfaltos con un índice de penetración menor de -2 son por lo general Newtonianos con una susceptibilidad viscosidad-temperatura muy alta. Asfaltos con un índice de penetración entre -2 y +2 son generalmente del tipo "sol", entre los que encontramos los asfaltos reducidos y son utilizados generalmente como asfaltos de pavimentación. Los asfaltos con índices mayor de +2, son del tipo gel y tienen una susceptibilidad viscosidad-temperatura muy baja. Entre estos encontramos los asfaltos oxidados, uti-

lizados como impermeabilizantes. La ecuación para calcular el índice de penetración (IP) es la siguiente:

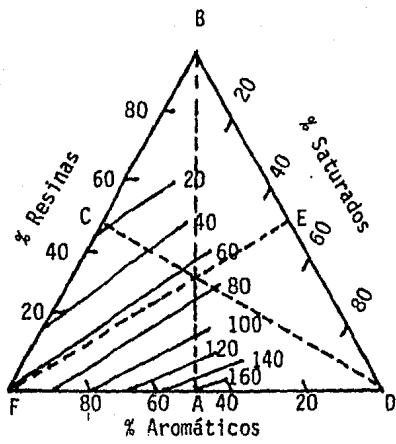
$$IP = \frac{30}{1 + 90 \times SPT} - 10 \quad (2-1)$$

en donde SPT es: (Susceptibilidad penetración-temperatura)

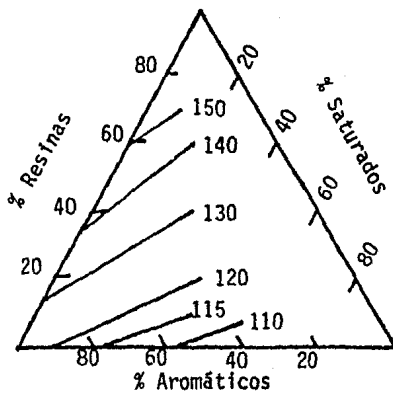
$$SPT = \frac{\log 800 - \log \text{penetración a } 25^{\circ}\text{C, } 100 \text{ g., } 5 \text{ seg.}}{(\text{Temp. de ablandamiento, } ^{\circ}\text{F}) - 77^{\circ}\text{F}} \quad (2-2)$$

La fig. II-2 (c), muestra líneas del índice de penetración constantes, para un grupo de mezclas. Al aumentar el contenido de resina, manteniendo constante la relación saturados/aromáticos, decrece el índice de penetración. El aumento en el contenido de saturados a una relación de aromáticos/resinas constante, produce un incremento en el índice de penetración. Un aumento en el contenido de aromáticos a una relación saturados/resinas, casi no produce ningún cambio en el índice, hasta obtener concentraciones muy altas de aromáticos, en cuyo caso el índice decrece un poco.

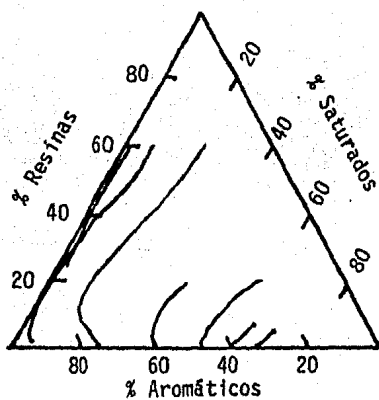
Susceptibilidad de la viscosidad con la temperatura.- Es la pendiente de la función obtenida al graficar el log del log de la viscosidad vs el log de la temperatura. Valores negativos pequeños indican, que hay poca variación de la viscosidad con la temperatura, esto es, que el asfalto es poco susceptible a la temperatura, como por ejemplo asfaltos oxidados. En la fig. II-2 (d), se muestran las líneas de estas pendientes. Aumentando el contenido de resinas, produce un ligero aumento en la pendiente, o sea que se producen asfaltos más susceptibles. Un aumento en la proporción de saturados, produce valores menores. Un incremento en el contenido de aromáticos, produce valores mayores.



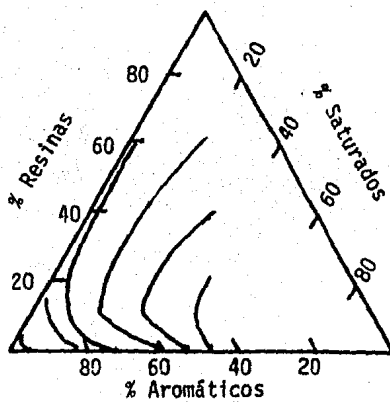
PENETRACION
FIG. II-2 (a)



TEMP. ABLANDECIMIENTO
FIG. II-2 (b)



INDICE DE PENETRACION
FIG. II-2 (c)



SUSCEPTIBILIDAD
VISCOSIDAD-TEMPERATURA
FIG. II-2 (d)

Uso de los Diagramas Triangulares.- Para obtener una idea clara de los cambios de las propiedades físicas con un cambio de composición, es útil hacer los diagramas en un material transparente, pudiéndose así, sobreponer uno sobre otro u otros, ver los cambios que sufren las propiedades - al variar la composición. En la fig. II-3 se presenta un diagrama triangular, con tres variables: a) penetración, b) Temperatura de ablandecimiento y c) susceptibilidad viscosidad-temperatura. Este diagrama fué calculado a una concentración de asfaltenos de 41%, que es el rango de concentraciones utilizadas para asfaltos oxidados. Como podrá notarse, es posible obtener asfaltos con una amplia gama de composiciones sin modificar sustancialmente la penetración y la temp. de ablandecimiento. Por ejemplo, al modificar las composiciones a lo largo de la temp. de ablandecimiento de 225°F, la penetración se mantiene alrededor de 22 y la variable afectada, es la de la susceptibilidad viscosidad-temperatura. Por este mecanismo es posible, formular asfaltos con las características que se deseen, simplemente modificando las proporciones de los componentes.

En la práctica, no es necesario partir de componentes casi puros, como los antes descritos. Para poder formular asfaltos para cada necesidad solo es necesario disponer de asfaltos con concentración de asfaltenos y resinas variables y conociendo sus composiciones, efectuar las proporciones necesarias para obtener las propiedades deseadas.

Para el diseño del equipo en el presente trabajo, los cálculos se efectuaron para la obtención del asfalto que mas se utiliza en las formulaciones y además coincide en ser el asfalto para el que se requieren condiciones de operación mas drásticas, lo que traduce en la necesidad de diseñar el equipo mas grande. Por lo tanto en la fabricación de otros asfaltos el equipo resultará sobrado.

Asfaltenos	41 %
Penetración	—————
Temp. de Ablandamiento	-----
Susc. visc.-temp.	⌋

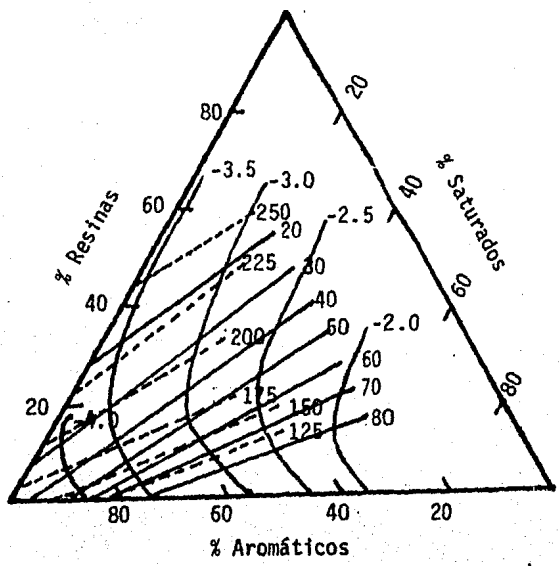


FIG. II-3

3.0 - DISEÑO DEL PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ASFALTO OXIDADO

3.1 Descripción del Proceso Seleccionado.

Después de una exhaustiva búsqueda en la literatura, especialmente patentes, se seleccionó la patente americana # 2,861,839 (63), por ser adecuada para producir una gran variedad de asfaltos sin modificar el equipo ni el proceso.

Se trata de un proceso para la oxidación de asfaltos reducidos mediante contacto con aire en un aparato de oxidación continuo. Normalmente, los equipos mas versátiles son los intermitentes, especialmente para oxidar asfalto. En los procesos continuos tradicionales, es muy difícil la obtención de una amplia gama de asfaltos. Normalmente, solo se puede obtener un tipo de asfalto y la modificación de las condiciones de operación, trae consigo una infinidad de problemas y sobre todo, el tiempo para lograr un nuevo equilibrio es muy grande. En el proceso que se ha seleccionado, esto no representa un problema, ya que se logra un equilibrio instantaneo.

3.2. Diagrama de Flujo.

En la fig. III-1, se muestra el diagrama de flujo y la patente mencionada lo siguiente:

El asfalto reducido proveniente de los tanques de almacenamiento, se alimenta por la línea "1" entre 150 y 250°F (66 y 121°C) y es calentado en el cambiador de calor "A" hasta temperaturas entre 350 y 450°F (177 y - 232°C) línea "2". El asfalto precalentado es alimentado al reactor "B" en paralelo con aire a 70°F (21°C). El reactor está empacado con anillos rashing de fierro, en donde debido al calor de reacción, la temperatura de la mezcla aire-asfalto se eleva hasta 480°F (249°C). Los gases resultantes y el nitrógeno y oxígeno no consumido por la reacción, salen por la línea "16", pasando posteriormente al condensador "E", en donde se recupera parte de los compuestos saturados que fueron volatilizados. El asfalto pre-oxidado, sale por la línea "3" y se mezcla en el mezclador "D", con asfalto

proveniente de la línea "11", cuya temperatura es de 480°F (249°C). La mezcla obtenida línea "4" con una temperatura de 480°F (249°C), se bifurca en dos gastos líneas "5" y "6". El flujo por la línea "6", pasa através del - cambiador de calor "A", en donde se enfría pasando por la línea "7", que - se bifurca nuevamente en dos gastos "8" y "9". La línea "8" corresponde al producto final, el cual pasa posteriormente a un enfriamiento y envasado. - La línea "9", se mezcla con la línea "10", con el fin de enfriar los productos del reactor "C". La línea "5", se alimenta através del reactor "C"- en paralelo con la línea de aire "13", obteniéndose dos líneas "10" y "15". La línea "15" formada por gases de la reacción y oxígeno y nitrógeno del - aire, se mezcla con la línea "16" para formar la línea "17", que al pasar por el condensador "E", forma dos corrientes, "19" y "21", que forman respectivamente los gases no condensados "19" y los compuestos saturados volátiles que son condensados en la línea "21" por medio del agua de condensación "20".

La parte mas crítica e importante del proceso, se encuentra en el reactor "C" y línea "10". En este reactor, la temperatura del sistema alcanza temperaturas hasta de 700°F (382°C), con lo cual la constante de velocidad de reacción se haya en su máximo. Para evitar una degradación del asfalto, el asfalto oxidado que sale de este reactor "C" por la línea "10" es enfriado rápidamente con el producto de la línea "9", reduciéndose al mismo tiempo, el peligro de una explosión, debido a una combustión espontánea del asfalto.

Para la obtención de asfaltos con otras características, los gastos por las líneas "5", "6" y entre las líneas "7" y "5" (punteada), pueden ser aumentados o disminuidos y controlarse por este mecanismo, las propiedades de los asfaltos obtenidos.

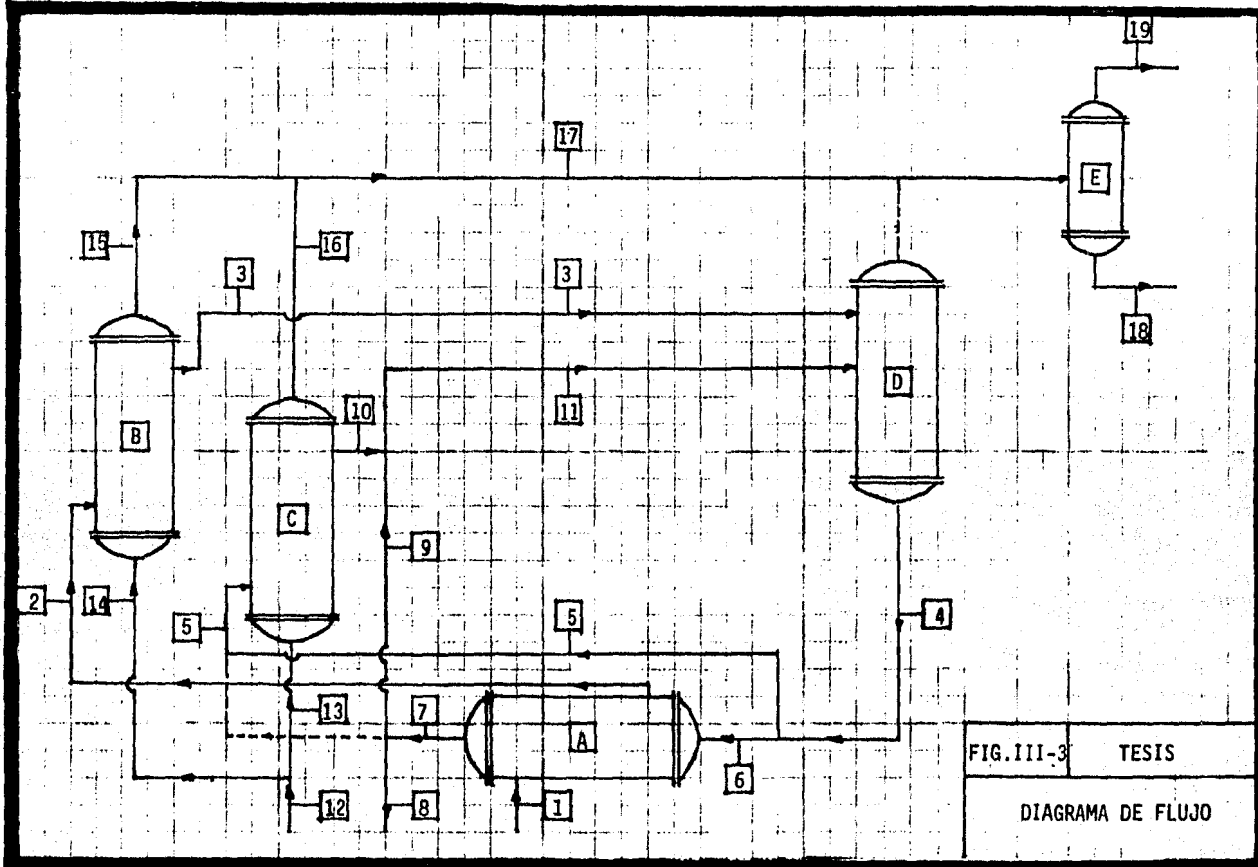


FIG. III-3 TESIS

DIAGRAMA DE FLUJO

3.3. Cinética de la Reacción.

Estudios efectuados sobre las reacciones químicas durante la oxidación de asfaltos, fué hecha por (64), los cuales confirmaron estudios efectuados por otros investigadores (65, 66), de que durante la oxidación de asfaltos no solo se combina el oxígeno, sino que también se efectúan reacciones de deshidrogenación y que a temperaturas elevadas domina la deshidrogenación.

Debido a que durante la oxidación se llevan a cabo un sinnúmero de reacciones simultáneas, el estudio cinético de la reacción, se reduce a suponer un orden de reacción y determinar si obedece a alguna ecuación. Para calcular el orden de reacción, es necesario conocer la concentración de algún componente, tanto en los reactivos como en los productos. Normalmente sería necesario conocer la concentración de oxígeno en el asfalto y en los gases. Debido a que esto no es fácil, se ha adoptado el utilizar el cambio en la temperatura de ablandamiento con el tiempo, para calcular la ecuación de la cinética de la reacción así como la constante de velocidad de reacción y el efecto de la temperatura en dicha constante. Es también recomendable no efectuar extrapolaciones muy amplias con los datos obtenidos, debido a pueden variar las constantes obtenidas.

La reacción mas sencilla es una reacción irreversible de primer orden. La ecuación diferencial para dicha reacción es la siguiente:

$$-\frac{dc}{d\theta} = k_0 c \quad (\text{III-1})$$

Suponiendo que la concentración del reactivo es inversamente proporcional a la temperatura de ablandamiento "R" tendremos:

$$c = a/R \quad (\text{III-2})$$

Sustituyendo en la ec. (III-1) e integrando se tiene:

$$\Delta\theta = \frac{1}{k_0} \ln \frac{R}{R_0} \quad (\text{III-3})$$

En donde:

$\Delta\theta$ = tiempo en horas.

k_0 = constante de velocidad de reacción en 1/horas.

R = Temp. de ablandecimiento en °F.

R_0 = Temp. de ablandecimiento inicial en °F.

3.3.1. Determinación de la Constante de Velocidad de Reacción k_0 .

Utilizando los datos obtenidos por Lockwood (46) para el cálculo de la constante de velocidad de reacción la fig. III-2 nos muestra los resultados en un gráfico semilogarítmico de $\ln k$ vs. $1/T(^{\circ}R)$. Para obtenerlas constantes y la ecuación de dicha función se toman dos puntos como sigue:

Punto 1: $k_0 = 0.17$ $T = 910^{\circ}R$

Punto 2: $k_0 = 0.38$ $T = 1010^{\circ}R$

Resolviendo por ecuaciones simultáneas:

$$\ln 0.17 = \ln a - b/910 \quad (\text{III-4})$$

$$\ln 0.38 = \ln a - b/1010 \quad (\text{III-5})$$

$$\ln a = 6.26 \quad b = 7309.1$$

Quedando finalmente la ecuación:

$$\ln k_0 = 6.26 - 7309.1/T(^{\circ}R) \quad (\text{III-6})$$

Dicha ecuación puede ser utilizada para el rango de temperaturas descritas en la patente antes mencionada (63), en el cálculo de los reactivos "B" y "C".

3.4. Calor de Reacción.

Experimentaciones llevadas a cabo por Smith (67), oxidando asfalto con aire, llegó a la conclusión de que también era necesario calcular el calor diferencial de la reacción en función de algún parámetro que no fuera el cambio de alguno de los reactivos y seleccionó también el cambio de la temperatura de ablandecimiento vs. calor diferencial de reacción.

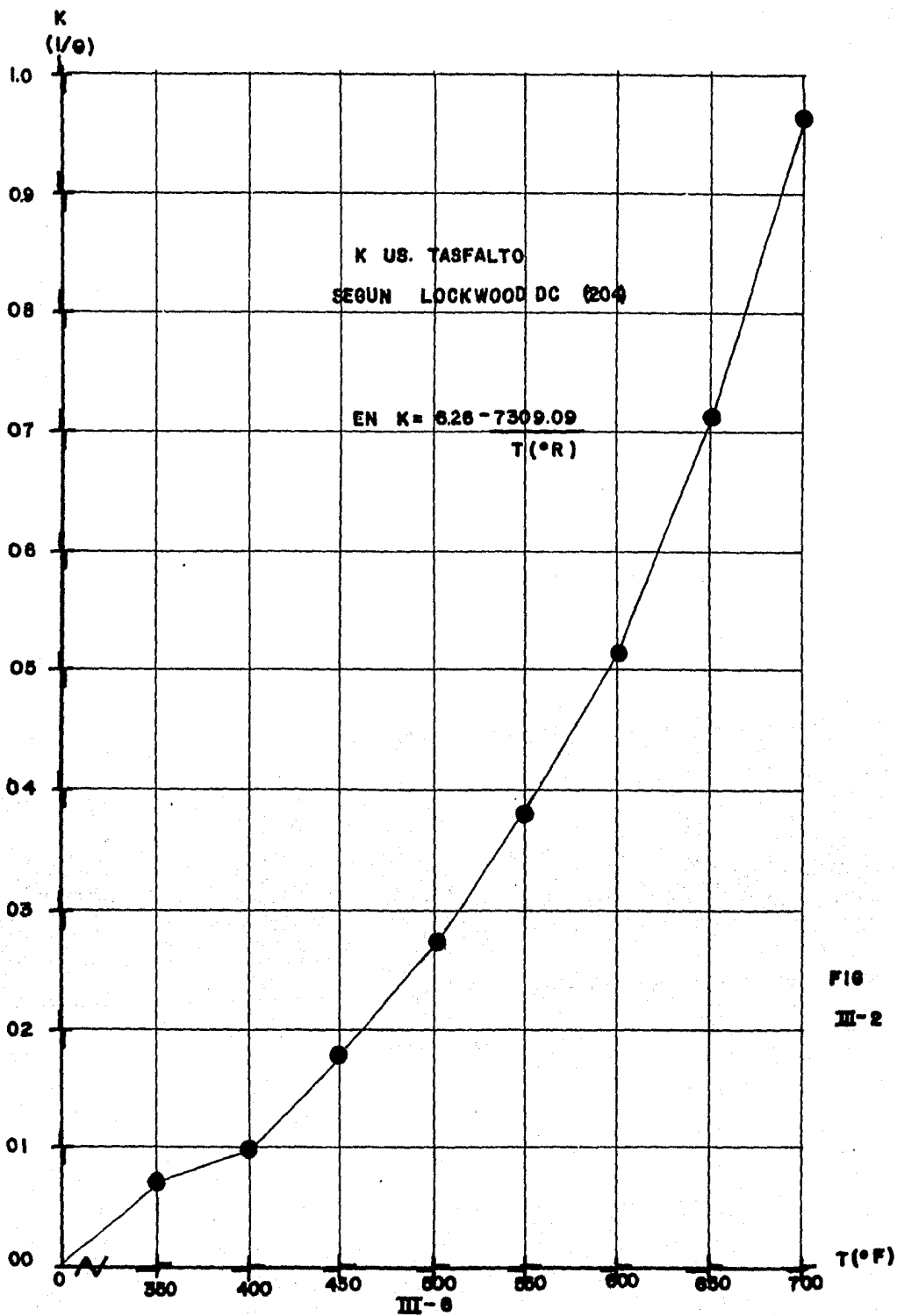


FIG III-2

Utilizando los resultados obtenidos por Smith (67) se trazó la fig. III-3. Como la porción utilizada para nuestros cálculos se haya a partir de la temp. de ablandamiento de 150°F, se utilizó la siguiente ecuación, - que representa una línea recta:

$$\Delta H = 2.076 - 0.00536 \times T.A. \text{ (}^\circ\text{F)} \quad (\text{III-7})$$

Siendo las unidades de $H = \text{Btu./lb.} \times ^\circ\text{F.}$

3.5. Relación entre la Temp. de Ablandamiento y el Contenido de Asfaltenos

Kleinschmidt (68) efectuó estudios de los cambios de las propiedades de los asfaltos durante la oxidación y determinó la variación de la temperatura de ablandamiento vs. el porcentaje de asfaltenos. En la fig. III-4 se muestra un gráfico de temp. de ablandamiento vs. % asfaltenos. La ecuación que representa dicha función es la siguiente:

$$T.A. = - 30.18 + 6.289(\%A) \quad (\text{III-8})$$

En donde:

T.A. = temp. de ablandamiento ($^\circ\text{F}$)

%A = porcentaje de asfaltenos en peso.

3.6. Relación entre la Temperatura de Ablandamiento y la Penetración.

Chelton (68) presenta resultados de la variación de la temp. de ablandamiento vs. penetración. El gráfico de dicha variación se muestra en la fig. III-5 y su ecuación es la siguiente:

$$\ln P = 17.83 - 2.638 \ln(T.A.)(^\circ\text{F}) \quad (\text{III-9})$$

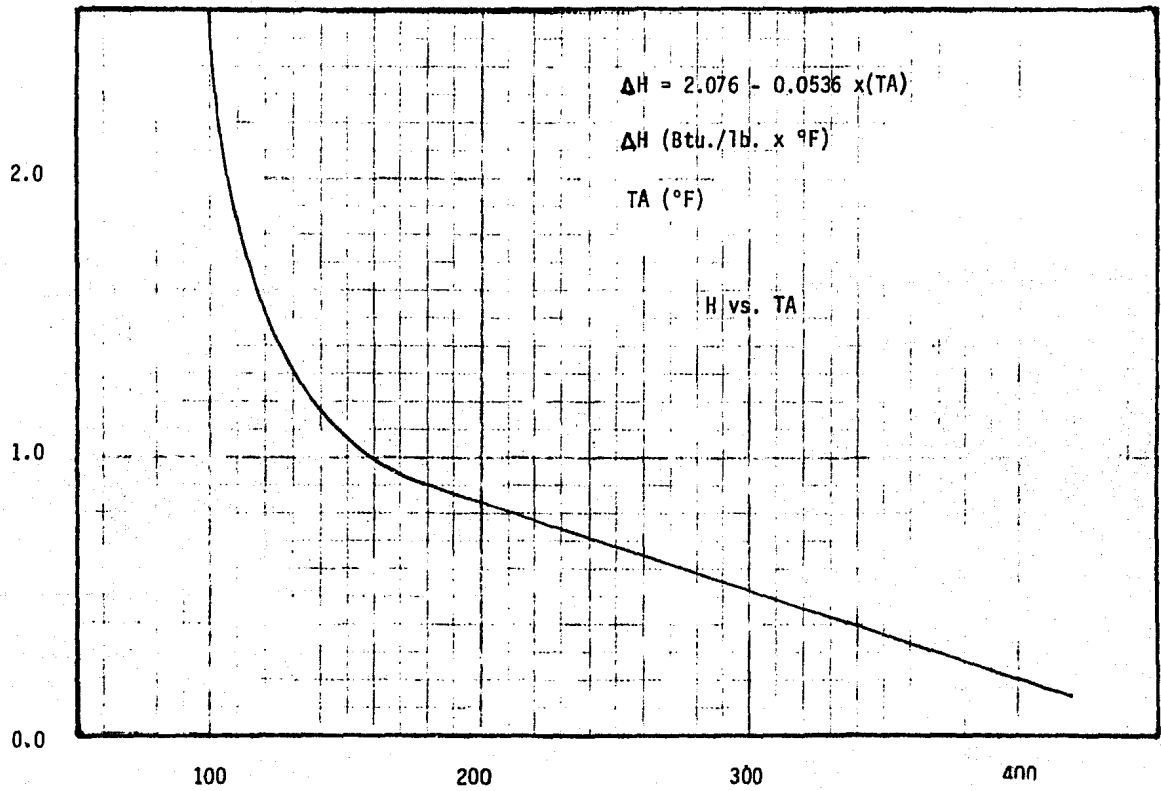
En donde:

P = Penetración en mm./10 (25°C, 100 g., 5 seg.)

T.A. = temp. de ablandamiento ($^\circ\text{F}$)

CALOR
DIFERENCIAL
DE
REACCION

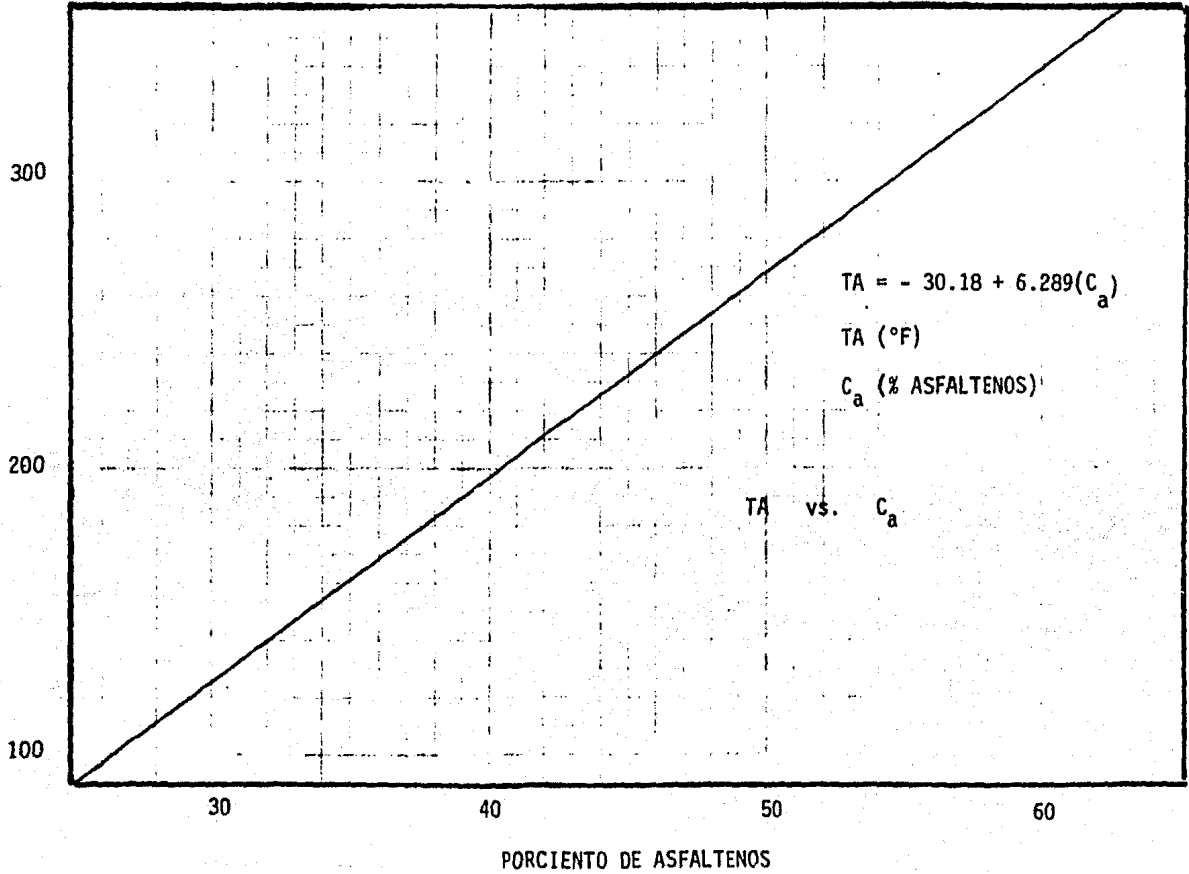
ΔH



TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO

FIGURA III-3

TEMPERATURA DE ABLANDECIMIENTO TA



PORCIENTO DE ASFALTENOS

FIGURA III-4

TF vs. PENETRACION
SEGUN CHILTON HM (189)

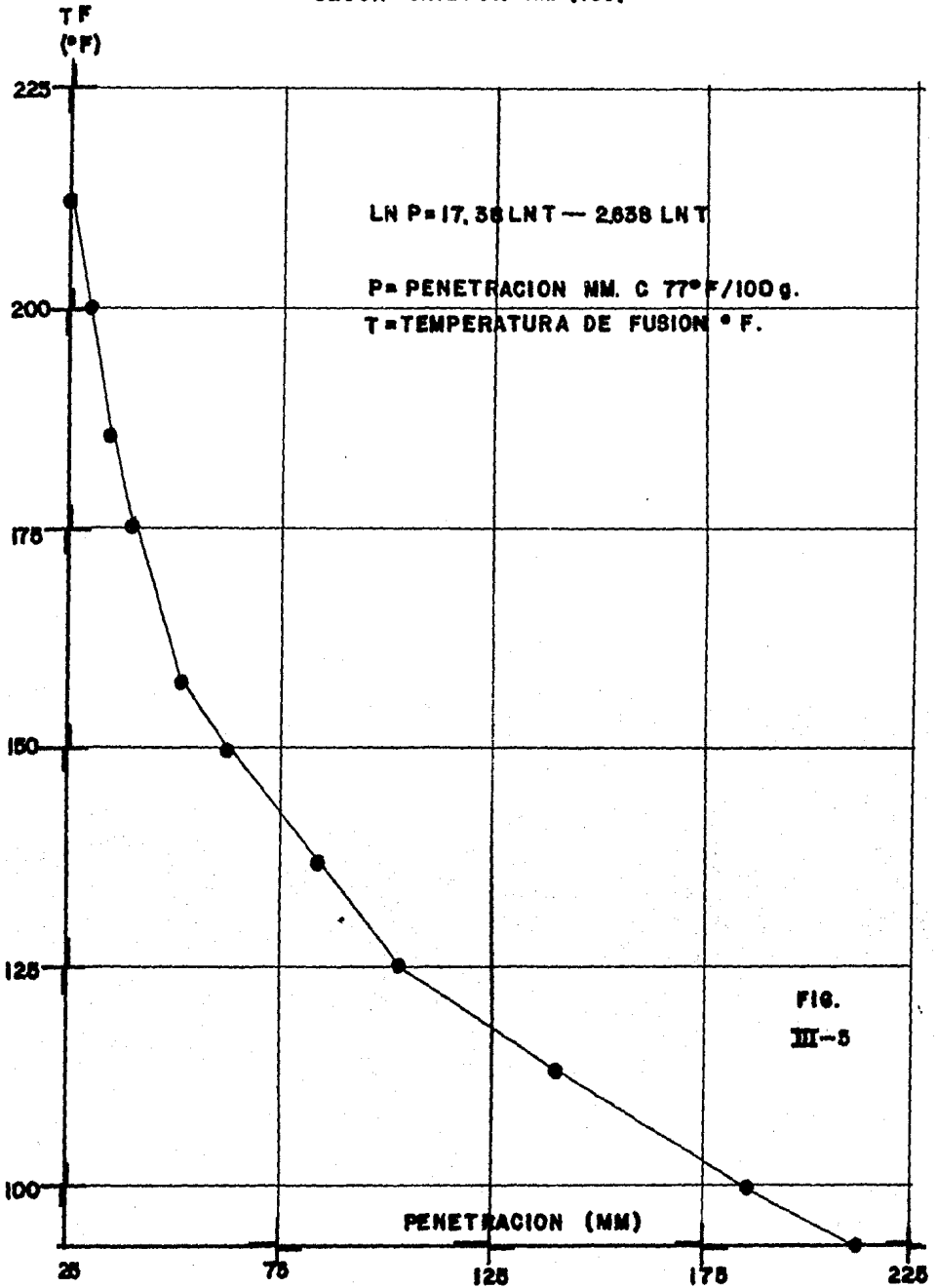


FIG.
III-5

3.7. Diseño del Equipo.

Se diseñarán los siguientes equipos, descritos en el diagrama de flujo Fig. III-1:

"A" - Cambiador de Calor Tubular.

"B" - Reactor.

"C" - Reactor.

"E" - Condensador Tubular.

3.7.1. Balance de Materia.

Los cálculos se efectuarán en operación continua, para la producción de 50 toneladas métricas de asfalto por día, con propiedades y características del asfalto con mayor demanda. También a partir de este asfalto es factible producir todos los demás asfaltos.

Para el balance de materia es necesario, utilizar algunos de los datos dados por la patente (63). Para la solución del balance de materia, es necesario resolver simultáneamente ecuaciones de balance de calor y de equilibrio. A continuación se enumeran las ecuaciones utilizadas para el balance de materia y se indica a la columna a que pertenecen en la Tabla III-I.

Ecuación	Columna	
$W_1 = 1.212 \times W_8$	1	(III-10)
$W_{a1} = W_1 \times C_{a1}/100$	4	(III-11)
$W_2 = W_1$	7	(III-12)
$W_{a2} = W_2 \times C_{a2}/100$	10	(III-13)
$W_3 = 0.882 \times W_2$	13	(III-14)
$W_{a3} = W_3 \times C_{a3}/100$	16	(III-15)
$W_4 = W_3 + W_{11}$	19	(III-16)
$W_{a4} = W_4 \times C_{a4}/100$	22	(III-17)

Ecuación	Columna	
$W_5 = 0.264 \times W_4$	25	(III-18)
$W_{a5} = W_5 \times C_{a5}/100$	28	(III-19)
$W_6 = W_4 - W_5$	31	(III-20)
$W_{a6} = W_6 \times C_{a6}/100$	34	(III-21)
$W_7 = W_6$	37	(III-22)
$W_{a7} = W_7 \times C_{a7}/100$	40	(III-23)
$W_8 = 4593 \text{ lb./hr.}$	43	(III-24)
$W_{a8} = W_8 \times C_{a8}/100$	46	(III-25)
$W_9 = W_7 - W_8$	49	(III-26)
$W_{a9} = W_9 \times C_{a9}/100$	52	(III-27)
$W_{10} = W_{11} - W_9$	55	(III-27)
$W_{a10} = W_{10} \times C_{a10}/100$	58	(III-28)
$W_{11} = W_4 - W_3$	61	(III-29)
$W_{a11} = W_{a9} + W_{a10} = W_{a4} - W_{a3}$	64	(III-30)
$W_{12} = W_{13} + W_{14}$	67	(III-31)
$W_{a12} = W_{12}$	69	(III-32)
$W_{13} = AC_c \times 0.219$	71	(III-33)
$W_{a13} = W_{13}$	73	(III-34)
$W_{14} = AC_b \times 0.219$	75	(III-35)
$W_{a14} = W_{14}$	77	(III-36)
$W_{15} = W_5 + W_{13} - W_{10}$	79	(III-37)
$W_{a15} = W_{15} - W_{v15}$	81	(III-38)
$W_{v15} = 0.131 \times W_5$	82	(III-39)
$W_{16} = W_2 + W_{14} - W_3$	84	(III-40)
$W_{a16} = W_{16} - W_{v16}$	86	(III-41)
$W_{v16} = 0.131 \times W_2$	87	(III-42)
$W_{17} = W_{15} + W_{16}$	89	(III-43)

Ecuación	Columna	
$w_{a117} = w_{a115} + w_{a116}$	91	(III-44)
$w_{v17} = w_{v15} + w_{v16}$	92	(III-45)
$P_{18} = w_{v18}$	94	(III-46)
$w_{v18} = \text{Ecs. equilibrio condensador}$	96	(III-47)
$w_{19} = w_{17} - w_{18}$	98	(III-48)
$w_{a119} = w_{a117}$	100	(III-49)
$w_{v19} = w_{v17} - w_{v18}$	101	(III-50)
$AC_b = W_2 \times O_b$	104	(III-51)
$AC_c = W_5 \times O_c$	106	(III-52)

3.7.2. Balance de Calor.

Como en el caso del balance de materia, también es necesario utilizar algunos de los datos dados en la patente (63). Su solución es simultánea con las ecuaciones de balance de material y de equilibrio. El balance de calor en los reactores no es considerado en este punto. Su solución se dará mas adelante. Las ecuaciones y datos utilizados se dan a continuación los números de la columna también se refieren a la Tabla III-I.

Ecuación	Columna	
$T_1 = 200(\text{DATO})$	3	(III-53)
$Q_1 = W_1 \times C_{pa} \times T_1$	6	(III-54)
$T_2 = \text{DATO VARIABLE}$	9	(III-55)
$Q_2 = W_2 \times C_{pa} \times T_2$	12	(III-56)
$T_3 = 480 (\text{DATO})$	15	(III-57)
$Q_3 = W_3 \times C_{pa} \times T_3$	18	(III-58)
$T_4 = T_3$	21	(III-59)
$Q_4 = W_4 \times C_{pa} \times T_4$	24	(III-60)
$T_5 = T_4$	27	(III-61)
$Q_5 = W_5 \times C_{pa} \times T_5$	30	(III-62)

Ecuación	Columna	
$T_6 = T_4$	33	(III-63)
$Q_6 = W_6 \times C_{pa} \times T_6$	36	(III-64)
$T_7 = Q_7/W_7 \times C_{pa}$	39	(III-65)
$Q_7 = Q_1 + Q_6 - Q_2$	42	(III-66)
$T_8 = T_7$	45	(III-67)
$Q_8 = W_8 \times C_{pa} \times T_8$	48	(III-68)
$T_9 = T_7$	51	(III-69)
$Q_9 = W_9 \times C_{pa} \times T_9$	54	(III-70)
$T_{10} = \text{DATO-CALCULO DEL REACTOR}$	57	(III-71)
$Q_{10} = W_{10} \times C_{pa} \times T_{10}$	60	(III-72)
$T_{11} = T_4 = Q_{11}/W_{11} \times C_{pa}$	63	(III-73)
$Q_{11} = W_{11} \times C_{pa} \times T_{11}$	66	(III-74)
$t_{12} = 70 \text{ (DATO)}$	68	(III-75)
$q_{12} = w_{12} \times C_{pai} \times t_{12}$	70	(III-76)
$t_{13} = t_{12}$	72	(III-77)
$q_{13} = w_{13} \times C_{pai} \times t_{13}$	74	(III-78)
$t_{14} = t_{12}$	76	(III-79)
$q_{14} = w_{14} \times C_{pai} \times t_{14}$	78	(III-80)
$t_{15} = T_{10}$	80	(III-81)
$q_{15} = w_{15} \times C_{p15} \times t_{15}$	83	(III-82)
$t_{16} = T_3$	85	(III-83)
$q_{16} = w_{16} \times C_{p16} \times t_{16}$	88	(III-84)
$t_{17} = q_{17}/w_{17} \times C_{p17}$	90	(III-85)
$q_{17} = w_{17} \times C_{p17} \times t_{17}$	93	(III-86)
$t_{18} = 150 \text{ (DATO)}$	95	(III-87)
$q'_{18} = P_{18} \times C_{pa} \times t_{18}$	97	(III-98)
$t_{19} = 150 \text{ (DATO)}$	99	(III-99)

Ecuación	Columna	
$q_{19} = w_{19} \times C_{p19} \times t_{19}$	102	(III-100)

Con el fin de determinar las variaciones en las condiciones de operación con la temperatura, se han seleccionado 5 temperaturas de alimentación al reactor "B". Al final se seleccionará la mas adecuada para el cálculo.

DATOS:

$$C_{pas} = 0.41 \text{ Btu./lb. x } ^\circ\text{F} \quad (\text{III-101})$$

$$C_{p15} = C_{p16} = C_{p17} = 0.29 \text{ Btu./lb. x } ^\circ\text{F} \quad (\text{III-102})$$

$$C_{p19} = 0.25 \text{ Btu./lb. x } ^\circ\text{F} \quad (\text{III-103})$$

$$C_{pai} = 0.24 \text{ Btu./lb. x } ^\circ\text{F} \quad (\text{III-104})$$

3.7.3. Cálculo de Concentraciones de Asfaltenos y Temperaturas de Ablandamiento.

Los resultados fueron obtenidos de la patente (63), de propiedades de asfaltos mexicanos y mediante la utilización de la ecuación III-8.

Ecuación	Columna	
$C_{a1} = 25.0 \text{ (DATO)}$	2	(III-105)
$TA_1 = 127 \text{ (ec. III-8)}$	5	(III-106)
$C_{a2} = C_{a1}$	8	(III-107)
$TA_2 = TA_1$	11	(III-108)
$C_{a3} = \text{VARIABLE (DATO DISEÑO REACTOR)}$	14	(III-109)
$TA_3 = \text{VARIABLE (ec. III-8)}$	17	(III-110)
$C_{a4} = W_{a4} \times 100/W_4$	20	(III-111)
$TA_4 = 225 \text{ (ec. III-8)}$	23	(III-112)
$C_{a5} = C_{a4}$	26	(III-113)
$TA_5 = TA_4$	29	(III-114)
$C_{a6} = C_{a4}$	32	(III-115)
$TA_6 = TA_4$	35	(III-116)

Ecuación	Columna	
$C_{a7} = C_{a6}$	38	(III-117)
$TA_7 = TA_6$	41	(III-118)
$C_{a8} = 41.0$ (DATO)	44	(III-119)
$TA_8 = 225$ (ec. III-8)	47	(III-120)
$C_{a9} = C_{a7}$	50	(III-121)
$TA_9 = TA_7$	53	(III-122)
$C_{a10} =$ VARIABLE (DATO DISEÑO REACTOR)	56	(III-123)
$TA_{10} =$ VARIABLE (ec. III-8)	59	(III-124)
$C_{a11} = W_{a11} \times 100/W_{11}$ (VARIABLE)	62	(III-125)
$TA_{11} =$ VARIABLE (ec. III-8)	65	(III-126)

3.7.4. Diseño de Reactores.

La utilización de dos reactores en el proceso, permite la obtención de una gama muy variada de asfaltos. Además reduce el peligro de conflagraciones y permite controlar fácilmente temperaturas y gastos. Los reactores trabajan en serie y están empacados con anillos rashing de fierro. La coraza y las tapas están formadas respectivamente, por un tubo de fierro de cédula 40 y tapas esferoidales del mismo calibre y material. Dispondrán de tres anillos internos con el fin de evitar el flujo por las paredes de los mismos situados en la parte inferior, media y superior. Para el cálculo se ha supuesto flujo ideal en "tapón" con mezclado perfecto. Para calcular los reactores, se seguirán los siguientes pasos:

- 1) Se supone un incremento en la temperatura de ablandamiento.

$$TA = \text{DATO} \quad (\text{III-127})$$

- 2) Se obtiene el promedio de la temp. de ablandamiento.

$$\overline{TA} = \frac{TA_o + TA_f}{2} \quad (\text{III-128})$$

3) Se calcula el calor diferencia de la reacción con la siguiente - fórmula:

$$\Delta H = 2.076 - 0.00536 \times \bar{T} \text{ (Btu./lb. x } ^\circ\text{F)} \quad (\text{III-7})$$

4) Se obtiene el calor producido por la reacción por unidad de peso

$$D = \Delta H \times TA \text{ (Btu./lb.)} \quad (\text{III-129})$$

5) Se obtiene el incremento de temperatura para el intervalo.

$$T = D/C_{pm} \text{ (} ^\circ\text{F)} \quad (\text{III-130})$$

6) Se calcula la temperatura promedio del intervalo.

$$\bar{T} = T_0 + T/2 \text{ (} ^\circ\text{F)} \quad (\text{III-131})$$

7) Se obtiene la temperatura en °R.

$$\bar{t} = \bar{T} + 460 \text{ (} ^\circ\text{R)} \quad (\text{III-132})$$

8) Se calcula el coeficiente de la velocidad de reacción.

$$\ln k_0 = 6.26 - 7309.1/\bar{t} \text{ (1/hr.)} \quad (\text{III-6})$$

9) Se calcula el tiempo necesario para el intervalo.

$$\Delta\theta = \frac{1}{k_0} \ln \frac{TA_f}{TA_0} \text{ (hr.)} \quad (\text{III-3})$$

10) Se suman los tiempos diferenciales para obtener el tiempo total.

$$\theta = \sum \Delta\theta \text{ (hr.)} \quad (\text{III-133})$$

11) Se calculan las concentraciones de asfaltenos en cada intervalo.

$$C_a = (TA_0 + 30.18)/6.289 \text{ (%)} \quad (\text{III-8})$$

Las temperaturas seleccionadas para la alimentación del reactor "B" (T_2), son las siguientes: 320, 340, 360, 380 y 400°F.

En la tabla III-II se muestran los resultados para el reactor "B". En la tabla III-III se muestran los resultados para el reactor "C" y en la fig. III-6 un gráfico de la variación de la temperatura de la mezcla vs. la concentración de asfaltenos.

TABLA III-II (a)

($T_0 = 400^\circ\text{F}$)

107	108	109	110	111	112	113	114	115	116
TA_0	TA	TA_f	ΔH	T_0	T_f	k_0	$\Delta\theta$	$\pm\theta$	C_a
127	4	131	1.385	400.0	411.1	0.113	0.276	0.276	25.0
131	4	135	1.363	411.1	422.0	0.125	0.240	0.516	25.6
135	4	139	1.342	422.0	432.7	0.138	0.211	0.727	26.3
139	4	143	1.320	432.7	443.3	0.153	0.186	0.913	26.9
143	4	147	1.299	443.3	453.7	0.168	0.164	1.077	27.5
147	4	151	1.277	453.7	463.9	0.184	0.146	1.223	28.2
151	4	155	1.256	463.9	473.9	0.200	0.131	1.354	28.8
155	3	158	1.242	473.9	480.0	0.194	0.072	1.426	29.7

TABLA III-II (b)

($T_0 = 380^\circ\text{F}$)

117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
TA_0	TA	TA_f	ΔH	T_0	T_f	k_0	$\Delta\theta$	$\pm\theta$	C_a
127	4	131	1.385	380.0	391.1	0.092	0.337	0.337	25.0
131	4	135	1.363	391.1	402.0	0.103	0.292	0.629	25.6
135	4	139	1.342	402.0	412.7	0.115	0.255	0.884	26.3
139	4	143	1.320	412.7	423.3	0.127	0.224	1.107	26.9
143	4	147	1.299	423.3	433.7	0.140	0.197	1.304	27.5
147	4	151	1.277	433.7	443.9	0.154	0.175	1.479	28.2
151	4	155	1.256	443.9	453.9	0.168	0.155	1.634	28.8
155	4	159	1.234	453.9	463.8	0.184	0.139	1.773	29.5
159	4	163	1.213	463.8	473.5	0.200	0.124	1.897	30.1
163	3	166	1.199	473.5	480.0	0.212	0.076	1.973	30.5

TABLA III-II (c)

($T_0 = 360^\circ\text{F}$)

127	128	129	130	131	132	133	134	135	136
TA_0	TA	TA_f	ΔH	T_0	T_f	k_0	$\Delta\theta$	$\leq\theta$	C_a
127	5	132	1.382	360.0	373.8	0.076	0.509	0.509	25.0
132	5	137	1.355	373.8	387.4	0.088	0.424	0.934	25.8
137	5	142	1.328	387.4	400.7	0.100	0.357	1.291	26.6
142	5	147	1.301	400.7	413.7	0.114	0.303	1.593	27.4
147	5	152	1.275	413.7	426.4	0.129	0.259	1.852	28.2
152	5	157	1.248	426.4	438.9	0.145	0.223	2.075	29.0
157	5	162	1.221	438.9	451.1	0.163	0.193	2.267	29.8
162	5	167	1.194	451.1	463.1	0.181	0.168	2.435	30.6
167	5	172	1.167	463.1	474.7	0.200	0.147	2.583	31.4
172	2	174	1.155	474.7	480.0	0.209	0.060	2.643	31.8

TABLA III-II (d)

($T_0 = 340^\circ\text{F}$)

137	138	139	140	141	142	143	144	145	146
TA_0	TA	TA_f	ΔH	T_0	T_f	k_0	$\Delta\theta$	$\leq\theta$	C_a
127	6	133	1.379	340.0	356.6	0.062	0.746	0.746	25.0
133	6	139	1.347	356.6	372.7	0.074	0.596	1.342	26.0
139	6	145	1.315	372.7	388.5	0.088	0.482	1.824	26.9
145	6	151	1.283	388.5	403.9	0.103	0.395	2.220	27.9
151	6	157	1.251	403.9	418.9	0.119	0.327	2.547	28.8
157	6	163	1.218	418.9	433.5	0.137	0.274	2.821	29.8
163	6	169	1.186	433.5	447.8	0.156	0.231	3.052	30.7
169	6	175	1.154	447.8	461.6	0.177	0.197	3.249	31.7
175	6	181	1.122	461.6	475.1	0.199	0.169	3.418	32.6
181	2	183	1.110	475.1	480.0	0.208	0.055	3.473	33.0

TABLA III-II (e)

($T_o = 320^\circ\text{F}$)

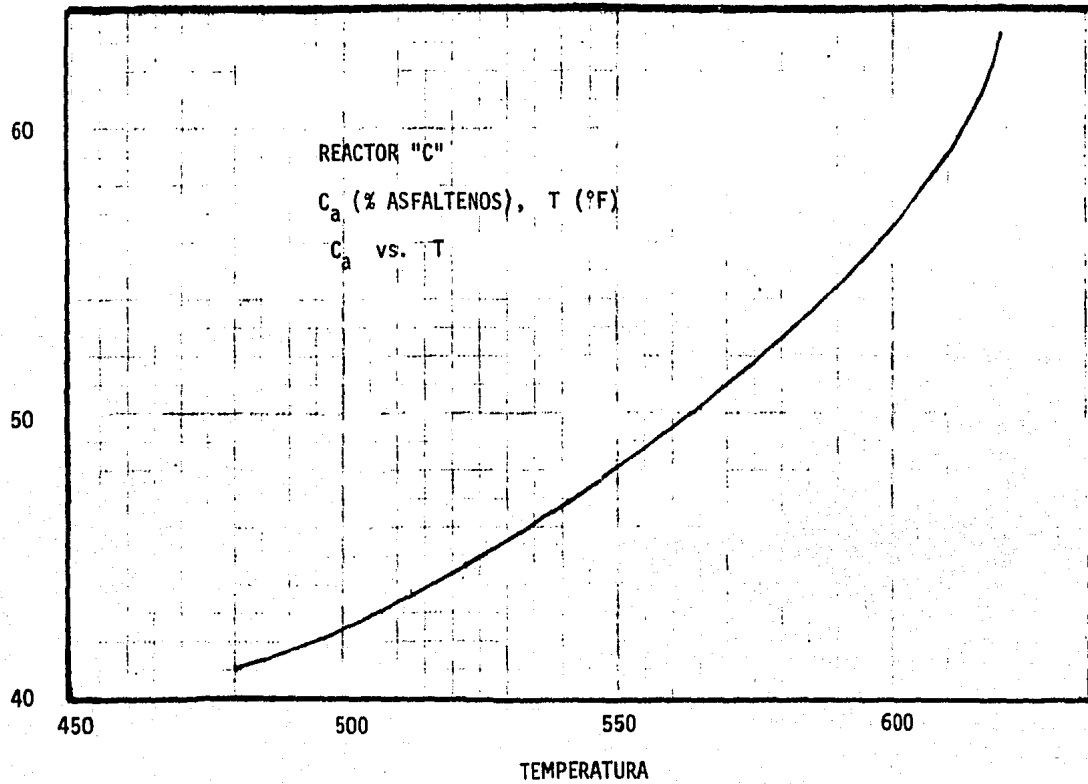
147	148	149	150	151	152	153	154	155	156
TA_o	TA	TA_f	ΔH	T_o	T_f	k_o	$\Delta\theta$	$\epsilon\theta$	C_a
127	7	134	1.377	320.0	339.3	0.050	1.074	1.074	25.0
134	7	141	1.339	339.3	358.0	0.062	0.820	1.893	26.1
141	7	148	1.301	358.0	376.2	0.076	0.637	2.531	27.2
148	7	155	1.264	376.2	393.9	0.092	0.504	3.035	28.3
155	7	162	1.226	393.9	411.1	0.109	0.404	3.439	29.5
162	7	169	1.189	411.1	427.7	0.129	0.329	3.768	30.6
169	7	176	1.151	427.7	443.9	0.150	0.271	4.039	31.7
176	7	183	1.114	443.9	459.5	0.173	0.226	4.265	32.8
183	7	190	1.076	459.5	464.5	0.197	0.191	4.456	33.9
190	3	193	1.062	474.5	480.0	0.207	0.061	4.517	34.3

TABLA III-III

($T_o = 480^\circ\text{F}$)

157	158	159	160	161	162	163	164	165	166
TA_o	TA	TA_f	ΔH	T_o	T_f	k_o	$\Delta\theta$	$\epsilon\theta$	C_a
225	20	245	0.816	480.0	512.7	0.251	0.339	0.339	40.6
245	20	265	0.709	512.7	541.0	0.318	0.247	0.586	43.8
265	20	285	0.602	541.0	565.1	0.385	0.189	0.775	46.9
285	20	305	0.495	565.1	584.9	0.448	0.151	0.927	50.1
305	20	325	0.388	584.9	600.4	0.505	0.126	1.053	53.3
325	20	345	0.280	600.4	611.6	0.551	0.108	1.161	56.5
345	20	365	0.173	611.6	618.5	0.584	0.097	1.258	59.7
365	20	385	0.066	618.5	621.2	0.601	0.089	1.346	62.8

PORCIENTO DE ASFALTENOS (C_a)



TEMPERATURA

FIGURA III-6

TABLA III-IV

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
W_1	C_{a1}	T_1	W_{a1}	TA_1	Q_1	W_2	C_{a2}	T_2	W_{a2}	TA_2	Q_2
5567	25	200	1392	127	456494	5567	25	320	1392	127	730390
5567	25	200	1392	127	456494	5567	25	340	1392	127	776040
5567	25	200	1392	127	456494	5567	25	360	1392	127	817124
5567	25	200	1392	127	456494	5567	25	380	1392	127	867339
5567	25	200	1392	127	456494	5567	25	400	1392	127	912988
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
W_3	C_{a3}	T_3	W_{a3}	TA_3	Q_3	W_4	C_{a4}	T_4	W_{a4}	TA_4	Q_4
4910	35	480	1714	189	966288	9731	41	480	3990	225	1915061
4910	34	480	1645	181	966288	9731	41	480	3990	225	1915061
4910	32	480	1591	174	966288	9731	41	480	3990	225	1915061
4910	31	480	1522	165	966288	9731	41	480	3990	225	1915061
4910	30	480	1463	157	966288	9731	41	480	3990	225	1915061
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
W_5	C_{a5}	T_5	W_{a5}	TA_5	Q_5	W_6	C_{a6}	T_6	W_{a6}	TA_6	Q_6
2569	41	480	1053	225	505579	7162	41	480	2937	225	1409482
2569	41	480	1053	225	505579	7162	41	480	2937	225	1409482
2569	41	480	1053	225	505579	7162	41	480	2937	225	1409482
2569	41	480	1053	225	505579	7162	41	480	2937	225	1409482
2569	41	480	1053	225	505579	7162	41	480	2937	225	1409482
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
W_7	C_{a7}	T_7	W_{a7}	TA_7	Q_7	W_8	C_{a8}	T_8	W_{a8}	TA_8	Q_8
7162	41	387	2937	225	1135586	4593	41	387	1883	225	728206
7162	41	371	2937	225	1089936	4593	41	371	1883	225	699018
7162	41	357	2937	225	1048852	4593	41	357	1883	225	672654
7162	41	340	2937	225	998637	4593	41	340	1883	225	640452
7162	41	325	2937	225	952881	4593	41	325	1883	225	611076

TABLA III-IV

49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
W_9	C_{a9}	T_9	W_{a9}	TA_9	Q_9	W_{10}	C_{a10}	T_{10}	W_{a10}	TA_{10}	Q_{10}
2569	41	387	1053	225	407380	2252	54	586	1223	311	541396
2569	41	371	1053	225	390918	2252	57	604	1292	331	557858
2569	41	357	1053	225	376198	2252	60	620	1346	346	572578
2569	41	340	1053	225	358185	2252	63	640	1415	365	590591
2569	41	325	1053	225	341912	2252	66	657	1474	382	606864
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
W_{11}	C_{a11}	T_{11}	W_{a11}	TA_{11}	Q_{11}	w_{12}	t_{12}	w_{a112}	q_{12}		
4821	47	480	2276	267	948776	15056	70	15056	252940		
4821	49	480	2345	276	948776	12114	70	12114	203515		
4821	50	480	2399	283	948776	9937	70	9937	166942		
4821	51	480	2468	292	948776	7857	70	7857	131998		
4821	52	480	2527	299	948776	6301	70	6301	105857		
71	72	73	74		75	76	77	78			
w_{13}	t_{13}	w_{a113}	q_{13}		w_{14}	t_{14}	w_{a114}	q_{14}			
1493	70	1493	25082		13563	70	13563	227858			
1634	70	1634	27451		10480	70	10480	176064			
1731	70	1731	29081		8206	70	8206	137861			
1847	70	1847	31030		6010	70	6010	100968			
1954	70	1954	32827		4347	70	4347	73030			
79	80	81	82	83	84	85	86	87	88		
w_{15}	t_{15}	w_{a115}	w_{v15}	q_{15}	w_{16}	t_{16}	w_{a116}	w_{v16}	q_{16}		
1810	586	1474	336	254732	14220	480	13491	729	1626624		
1951	604	1615	336	282911	11137	480	10408	729	1271462		
2048	620	1712	336	304792	8863	480	8134	729	1009498		
2164	640	1828	336	332183	6667	480	5938	729	756518		
2271	657	1935	336	358255	5004	480	4275	729	564941		

TABLA III-IV

89	90	91	92	93	94	95	96	97
w_{17}	t_{17}	w_{a17}	w_{v17}	q_{17}	w_{18}	t_{18}	w_{v18}	q'_{18}
16030	489	14965	1065	1881356	867	150	867	53321
13088	495	12023	1065	1554373	867	150	867	53321
10911	502	9846	1065	1314290	867	150	867	53321
8831	514	7766	1065	1088701	867	150	867	53321
7275	529	6210	1065	923196	867	150	867	53321
98	99	100	101	102	103	104	105	106
w_{19}	t_{19}	w_{a19}	w_{v19}	q_{19}	$\Sigma \theta_b$	AC_b	$\Sigma \theta_c$	AC_c
15063	150	14752	213	565272	271.5	25191	65.2	2792
12121	150	11810	213	459360	208.9	19382	71.3	3053
9944	150	9633	213	380988	163.4	15161	75.7	3241
7864	150	7553	213	306108	119.2	11060	80.8	3460
6318	150	5997	213	250452	85.6	7942	85.4	3657

Las columnas 104 y 106, muestran los pesos de asfaltos que deben retenerse y que desde luego, son función de los tiempos de retención mostrados en las columnas 103 y 105. La columna 57, muestra la temperatura máxima que alcanzará el asfalto en el reactor "C", así como las concentraciones máximas alcanzadas en la columna 56.

La selección de la temperatura de alimentación en el reactor "B", - columna 9, deberá de hacerse en función de un balance de costos, tanto fijos como variables, pero es de notarse, que la mejor temperatura de alimentación es la correspondiente a 400°F (204°C), porque produce los volúmenes mínimos de los reactores, esto es la suma de los volúmenes de los dos reactores. Por lo tanto para el presente diseño, se ha seleccionado la temperatura de alimentación al reactor "B" la de 400°F, que corresponden a acumulaciones de 7942 lb. en "B" y 3657 lb. en "C".

El volumen total de cada reactor, será igual al que ocupen el asfalto, mas el aire, mas los anillos rashing.

Para calcular dicho volumen y las dimensiones de cada reactor, se utilizan las siguientes ecuaciones y datos:

Ecuaciones:

$$V_R = V_a + V_{ai} + V_{ar} \quad (\text{III-134})$$

$$V_a = AC/dens_a \quad (\text{III-135})$$

$$V_{ai} = (w \times \theta_r)/(dens_{af} \times 3600) \quad (\text{III-136})$$

$$V_R = 0.785 \times Di^2 \times Lo \quad (\text{III-137})$$

$$Di = 0.222 Lo \quad (\text{III-138})$$

$$V_{ar} = 0.30 \times V_R \quad (\text{III-139})$$

$$\theta_r = 2 \text{ seg.} \quad (\text{III-140})$$

Datos:

$$dens_{ai} = 0.075 \text{ lb/ft}^3 \quad (\text{III-141})$$

$$dens_a = 64.17 \text{ lb/ft}^3 \quad (\text{III-142})$$

$$w_{13} = 1954 \text{ lb/hr} \quad (\text{III-143})$$

$$w_{14} = 4347 \text{ lb/hr} \quad (\text{III-144})$$

$$AC_b = 7942 \text{ lb} \quad (\text{III-145})$$

$$AC_c = 3657 \text{ lb} \quad (\text{III-146})$$

Reactor "B" -

$$V_a = 7942/64.17 = 124 \text{ ft}^3$$

$$V_{ai} = (4347 \times 2)/(0.075 \times 3600) = 32 \text{ ft}^3$$

$$V_{RB} = 124 + 32 + 0.30V_{RB}$$

$$V_{RB} = 223 \text{ ft}^3$$

$$Di_{RB} = (223/3.568)^{0.333} = 4 \text{ ft}$$

$$Lo_{RB} = 4/0.22 = 18 \text{ ft}$$

Reactor "C" -

$$V_a = 3657/64.17 = 57 \text{ ft}^3$$

$$V_{ai} = (1954 \times 2)/(0.075 \times 3600) = 15 \text{ ft}^3$$

$$V_{RC} = 57 + 15 + 0.30V_{RC}$$

$$V_{RC} = 103 \text{ ft}^3$$

$$D_{iRC} = (103/3.568)^{0.333} = 3 \text{ ft}$$

$$L_{oRC} = 3/0.22 = 13.5 \text{ ft.}$$

3.7.5. Diseño del Cambiador de Calor.

Para el diseño del cambiador de calor "A", se hacen las siguientes suposiciones:

1) Cambiador tubular 2,4 de acero al carbón en la coraza y tubos de cobre de 1 pulgada de diámetro exterior, 16 BWG, arreglo rectangular de 1 1/4 de pulgada, coraza de 15 1/4 de pulgada.

2) DATOS

<u>Fluido Caliente</u>		<u>Fluido Frío</u>	
T_6	= 480°F	T_1	= 200°F
T_7	= 325°F	T_2	= 400°F
W_6	= 7162 lb/hr	W_1	= 5567 lb/hr
C_p	= 0.41 Btu/lb x °F	C_p	= 0.41 Btu/lb x °F
dens.	= 1.03 kg/lit	dens.	= 1.03 kg/lit
visc.	= 150 lb/hr x ft ²	visc.	= 310 lb/hr x ft ²
k	= $\frac{0.43 \text{ Btu} \times \text{in}}{\text{hr} \times \text{ft}^2 \times \text{°F}}$	k	= $\frac{0.43 \text{ Btu} \times \text{in}}{\text{hr} \times \text{ft}^2 \times \text{°F}}$
R_d	= 0.05	R_d	= 0.05

3) Balance de Calor:

$$Q_{TR} = W_6 \times C_p \times (T_6 - T_7) = W_1 \times C_p \times (T_2 - T_1)$$

$$Q_{TR} = 7162 \times .41 \times (480 - 325) = 5567 \times .42 \times (400 - 200)$$

$$Q_{TR} = 456,494 \text{ Btu/hr}$$

4) Cálculo de Δt :

$$\Delta t = F_t \times \text{LMTD} \quad (\text{III-148})$$

480	temp. alta	400	80
325	temp. baja	200	125
155	dif.	200	- 45

$$R = \frac{480 - 325}{400 - 200} = 0.778 \quad (\text{III-149})$$

$$S = \frac{400 - 200}{480 - 200} = 0.714 \quad (\text{III-150})$$

$$F_t = 0.861 \quad (69) \quad (\text{III-151})$$

$$\text{LMTD} = \frac{(480 - 400) - (325 - 200)}{\ln \frac{(480 - 400)}{(325 - 200)}} = 100.6 \quad (\text{III-152})$$

$$\Delta t = 0.861 \times 100.6 = 86.6^\circ\text{F} \quad (\text{III-153})$$

5) Temperatura Calórica:

$$\frac{\Delta t_{\text{frio}}}{\Delta t_{\text{cal.}}} = \frac{200/155}{F_c = 0.47} = 1.27 \quad \begin{array}{l} T_c = 325 + (.47 \times 80) = 362.1^\circ\text{F} \\ t_c = 200 + (.47 \times 125) = 258.5^\circ\text{F} \end{array} \quad (\text{III-154})$$

6) Cálculo del Area de Transmisión

$$U_D = 20$$

$$A = \frac{456,494}{20 \times 86.6} = 264 \text{ ft}^2 \quad (\text{III-155})$$

$$a'' = 0.2618 \text{ ft}^2/\text{ft} \quad (69) \quad (\text{III-156})$$

$$\# \text{ tubos} = \frac{264}{16 \times 0.2618} = 63 \text{ (el mas cercano 68) } (69) \quad (\text{III-157})$$

$$A_{\text{corr.}} = 68 \times 16 \times 0.2618 = 285 \text{ ft}^2 \quad (\text{III-158})$$

$$U_D = \frac{456,494}{285 \times 86.6} = 19 \text{ (Btu} \times \text{in)} / (\text{hr} \times \text{ft}^2 \times ^\circ\text{F})$$

FLUIDO CALIENTE (69)

CORAZA

7') Area de flujo a_s :

$$a_s = \frac{ID \times C' \times B}{144 \times P_T} \quad (III-159)$$

$$ID = 15.25; C' = 0.25; B = 2.5$$

$$P_T = 1.25$$

$$a_s = \frac{15.25 \times 0.25 \times 2.5}{144 \times 1.25} = 0.0530 \text{ ft}^2$$

8') Masa Velocidad:

$$G_s = \frac{W}{a_s} \quad (III-161)$$

$$G_s = \frac{7162}{0.0530} = 135,132$$

9') Cálculo del Reynolds Re_s :

$$Re_s = \frac{D_e G_s}{visc.} \quad (\text{a } 362.1^\circ\text{F})$$

(III-163)

$$D_e = \frac{0.99}{12} = 0.0825 \text{ ft.}$$

$$visc. = 150 \text{ lb/hr} \times \text{ft}^2$$

$$Re_s = \frac{0.085 \times 135,132}{150} = 77$$

10') Cálculo de j_H :

$$j_H = 4.6 \quad (III-165)$$

11') Cálculo de h_o :

$$h_o = \frac{j_H \times k}{D_e} \left(\frac{C_p \times visc}{k} \right)^{0.33} \quad (III-167)$$

$$h_o = \frac{4.6 \times 0.43}{0.0825} \left(\frac{0.41 \times 150}{0.43} \right)^{0.33}$$

$$h_o = 126 \text{ (Btu)/(hr} \times \text{ft}^2 \times ^\circ\text{F)}$$

FLUIDO FRIO (69)

TUBOS

7'') $a'_t = 0.594 \text{ in}^2$

(III-160)

$$a_t = \frac{N_t \times a'_t}{144 \times n}$$

$$N_t = 68; n = 4$$

$$a_t = \frac{68 \times 0.594}{4 \times 144} = 0.0701 \text{ ft}^2$$

8'') Masa Velocidad:

$$G_t = \frac{5567}{0.0701} = 79,415 \quad (III-162)$$

9'') Cálculo del Reynolds Re_t :

$$Re_t = \frac{D \times G_t}{visc.} \quad (\text{a } 258.5^\circ\text{F})$$

(III-164)

$$D = \frac{0.87}{12} = 0.0725 \text{ ft.}$$

$$visc. = 310 \text{ lb/hr} \times \text{ft}^2$$

$$Re_t = \frac{0.0725 \times 79,415}{310} = 19$$

10'') Cálculo de j_H :

$$j_H = 1.2 \quad (III-166)$$

11'') Cálculo de h_{io} :

$$h_i = \frac{j_H \times k}{D} \left(\frac{C_p \times visc}{k} \right)^{0.33} \quad (III-168)$$

$$h_i = \frac{1.2 \times 0.43}{0.0785} \left(\frac{0.41 \times 310}{0.43} \right)^{0.33}$$

$$h_i = 43 \text{ (Btu)/(hr} \times \text{ft}^2 \times ^\circ\text{F)}$$

$$h_{io} = \frac{h_i \times ID}{OD} = \frac{43 \times 0.87}{1.00} = 38$$

CAIDA DE PRESION

FLUIDO CALIENTE

CORAZA

12') Cálculo del factor de Fanning:

$$Re_s = 77$$

$$f = 0.007 \text{ ft}^2/\text{in}^2 \quad (\text{III-169})$$

$$\text{dens.} = 1.03 \text{ kg/lt}$$

13') # de cruces = $N + 1$

$$N + 1 = \frac{12L}{B} = \frac{12 \times 6}{2.5} = 77$$

$$D_s = \frac{15.25}{12} = 1.27$$

14') Cálculo de la caída de presión:

$$\Delta P_s = \frac{f \times G_s^2 \times (N + 1)}{5.22 \times 10^{10} \times D_e \times \text{dens.} \times \phi_s} \quad (\text{III-171})$$

$$\Delta P_s = \frac{0.007 \times 135132^2 \times 1.27 \times 77}{5.22 \times 10^{10} \times 0.0825 \times 1.03 \times 1.0}$$

$$\Delta P_s = 2.8 \text{ lb/in}^2$$

FLUIDO FRIO

TUBOS

12'') Cálculo del factor de Fanning:

$$Re_t = 19$$

$$f = 0.028 \text{ ft}^2/\text{in}^2 \quad (\text{III-170})$$

$$\text{dens.} = 1.03 \text{ kg/lt}$$

14'') Cálculo de la caída de presión:

$$\Delta P_t = \frac{f \times G_t^2 \times L \times n}{5.22 \times 10^{10} \times D \times \text{dens.} \times \phi_t} \quad (\text{III-172})$$

$$\Delta P_t = \frac{0.028 \times 79,415^2 \times 16 \times 4}{5.22 \times 10^{10} \times 0.0725 \times 1.03 \times 1.0}$$

$$\Delta P_t = 3.0 \text{ lb/in}^2$$

15) Cálculo del coeficiente limpio U_c :

$$U_c = \frac{h_{i0} \times h_o}{h_{i0} + h_o} \quad (\text{III-173})$$

$$U_c = \frac{38 \times 126}{38 + 126} = 29.2 \text{ (Btu} \times \text{in)} / (\text{hr} \times \text{ft}^2 \times \text{°F})$$

16) Cálculo del coeficiente de ensuciamiento R_d :

$$R_d = \frac{U_c - U_D}{U_c \times U_D} \quad (\text{III-174})$$

$$R_d = \frac{29.2 - 19}{29.2 \times 19} = 0.0184$$

17) Pasan tanto la caída de presión como R_d .

3.7.6. Diseño del Condensador.

Para el diseño del condensador "E", se hacen las siguientes suposiciones:

1) Condensador tubular vertical 1,2 con coraza de acero al carbón - de 10 pulgadas y tubos de cobre de 3/4 de pulgada de diámetro exterior, 16 BWG, arreglo rectangular de 1 pulgada.

2) Coeficiente U_c variable, por lo que será necesario efectuar el cálculo mediante decrementos en la temperatura de bulbo seco del gas.

3) DATOS

<u>Fluido Caliente</u>	<u>Fluido Frio</u>
$t_{17} = 529^{\circ}\text{F}$	$t_{w1} = 70^{\circ}\text{F}$
$t_{18} = 150^{\circ}\text{F}$	$t_{w2} = 120^{\circ}\text{F}$
$w_{17} = 7275 \text{ lb/hr}$	
$C_p = \text{variable}$	$C_p = 1 \text{ Btu/lb} \times ^{\circ}\text{F}$
$\text{dens.} = \text{variable}$	$\text{dens.} = 1 \text{ kg/lt.}$
$\text{visc.} = \text{variable}$	$\text{visc.} = 1.71 \text{ lb/hr} \times \text{ft}^2$
$k = \text{variable}$	
$R_d = 0.005$	$R_d = 0.005$
$\Delta P = 10 \text{ lb/in}^2$	$\Delta P = 10 \text{ lb/in}^2$

4) Balance de calor:

$$Q_t = 767,882 \text{ Btu/hr.}$$

$$W_{ag} = 767,882 / (1 \times (120 - 70)) = 15,358 \text{ lb/hr.}$$

5) Cálculo de Δt :

(III-148)

$$\Delta t = F_t \times \text{LMTD}$$

529	temp. alta	120	409
150	temp. baja	70	80
379	dif.	50	329

$$R = \frac{529 - 150}{120 - 70} = 7.72 \quad (\text{III-149})$$

$$S = \frac{120 - 70}{529 - 70} = 0.107 \quad (\text{III-150})$$

$$F_t = 0.945$$

$$\text{LMTD} = \frac{(529 - 120) - (150 - 70)}{\ln \frac{(529 - 120)}{(150 - 70)}} = 203.8^\circ\text{F} \quad (\text{III-152})$$

$$\Delta t = 0.945 \times 203.8 = 193^\circ\text{F}$$

6) Temperatura Calórica:

$$\frac{\Delta t_{\text{frío}}}{\Delta t_{\text{cal.}}} = \frac{50}{379} = 0.130 \quad (\text{III-154})$$

$$K_c = 0.4$$

$$F_c = 0.320$$

$$T_c = 150 + (0.32 \times 409) = 283^\circ\text{F} \quad (\text{III-175})$$

$$t_c = 70 + (0.32 \times 80) = 96^\circ\text{F} \quad (\text{III-176})$$

7) Cálculo del Area de Transmisión:

$$U_D = 50$$

$$A = \frac{767,882}{50 \times 193} = 80 \text{ ft}^2 \quad (\text{III-155})$$

$$a'' = 0.1963 \text{ ft}^2/\text{ft} \quad (69) \quad (\text{III-156})$$

$$\# \text{ tubos} = \frac{80}{8 \times 0.1963} = 51 \text{ tubos (52 el mas cercano)} (69) \quad (\text{III-157})$$

$$A_{\text{corr.}} = 52 \times 8 \times 0.1963 = 82 \text{ ft}^2 \quad (\text{III-158})$$

$$U_D = \frac{767,882}{82 \times 193} = 49 (\text{Btu} \times \text{in}) / (\text{hr} \times \text{ft}^2 \times ^\circ\text{F})$$

FLUIDO CALIENTE (69)

FLUIDO FRIO (69)

CORAZA

TUBOS

8') Area de Flujo a_s :

8'') Area de Flujo a_t' :

$$a_s = \frac{ID \times C' \times B}{144 \times P_T} \quad (\text{III-159})$$

$$a_t' = 0.302 \text{ in}^2$$

$$ID = 10; C' = 0.25; B = 1.6$$

$$a_t = \frac{N_t \times a_t'}{144 \times n} \quad (\text{III-160})$$

FLUIDO CALIENTE

CORAZA

$$P_T = 1$$

$$a_s = \frac{10 \times 0.25 \times 1.6}{144 \times 1} = 0.028 \text{ ft}^2$$

FLUIDO FRIO

TUBOS

$$N_t = 26$$

$$a_t = \frac{26 \times 0.302}{144 \times 2} = 0.0273 \text{ ft}^2$$

9") Masa Velocidad:

$$G_t = \frac{w_{aq}}{a_t} \quad (\text{III-162})$$

$$G_t = \frac{15,358}{0.0273} = 562,564 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \times \text{ft}^2}$$

10") Velocidad:

$$V = \frac{562,564}{3600 \times 62.5} = 2.5 \frac{\text{pies}}{\text{seg.}}$$

11") Cálculo h_{io} :

$$h_f = 560 (\text{Btu} \times \text{in}) / (\text{hr} \times \text{ft}^2 \times \text{°F})$$

$$h_{io} = \frac{560 \times 0.62}{0.75} = 463$$

Ecuaciones utilizadas para la tabla III-V.

Ecuación	Columna	
$T_G = (\text{DATO INTERVALO})$	167	
$w = (\text{DATO})$	168	
$w_{af} = (\text{DATO})$	169	
$w_v = (\text{DATO})$	170	
$C_{paf} = 0.24 \times w_{af}$	171	(III-161)
$C_{pv} = 0.35 \times w_v$	172	(III-162)
$\bar{C}_p = \frac{C_{paf} + C_{pv}}{w}$	173	(III-163)
$k_{af} = 0.0128 \times w_{af}$	174	(III-164)
$k_v = 0.022 \times w_v$	175	(III-165)
$\bar{k} = \frac{k_{af} + k_v}{w}$	176	(III-166)
$\text{visc}_{af} = 0.019 \times w_{af}$	177	(III-167)

Ecuación	Columna	
$visc_v = 0.037 \times w_v$	178	(III-168)
$\overline{visc} = \frac{visc_{ai} + visc_v}{w}$	179	(III-169)
$G_s = \frac{w}{0.028}$	180	(III-170)
$Re_s = \frac{G_s \times 0.0792}{\overline{visc}}$	181	(III-171)
$j_H = \text{(Tabla, (69))}$	182	
$Pr = \frac{C_p \times \overline{visc}^{0.33}}{\bar{k}}$	183	(III-172)
$h_o = \frac{j_H \times \bar{k} \times Pr}{0.0792}$	184	(III-173)
$n_{ai} = \frac{w_{ai}}{28.9}$	185	(III-174)
$n_v = \frac{w_v}{350}$	186	(III-175)
$n_m = n_{ai} + n_v$	187	(III-176)
$PM_G = \frac{w}{n_m}$	188	(III-177)
$T(^{\circ}R) = T_G + 460$	189	(III-178)
$dens_G = \frac{PM_G \times 2.74}{T(^{\circ}R)}$	190	(III-179)
$Sc^{0.33} = \frac{visc^{0.33}}{dens_G \times k_d}$	191	(III-180)
$\frac{k_g}{P_{fg}} = \frac{Pr \times h_o}{C_p \times Sc^{0.33}}$	192	(III-181)
$T_c = \text{(DATO)}$		

Ecuación	Columna	
$p_{vg} = \frac{T_G - 1136}{386}$	193	(III-182)
$p_{vc} = \frac{T_c - 1136}{386}$	194	(III-183)
$p_g = 2 - p_{vg}$	195	(III-184)
$p_{gc} = 2 - p_{vc}$	196	(III-185)
$\overline{p_{fg}} = LM \ P$	197	(III-186)
$k_g = \frac{k_g/p_{fg}}{\overline{p_{fg}}}$	198	(III-187)
$Q_s = h_o \times (T_G - T_c)$	199	(III-188)
$Q_L = \frac{k_g \times 150}{p_{vg} - p_{vc}}$	200	(III-189)
$Q_{TR1} = Q_s \times Q_L$	201	(III-190)
$Q_{TR2} = 463 \times (T_c - t_w)$	202	(III-191)
$\frac{Q_{TR}}{w} = \frac{Q_{TR1} + Q_{TR2}}{2}$	203	(III-192)
$U_c = \frac{Q_{TR} / w}{T_G - t_w}$	204	(III-193)
$y = \frac{p_{vg}}{2}$	205	(III-194)
$n_{vg} = \frac{y \times 214.9}{1 - y}$	206	(III-195)
$w'_v = n_{vg} \times 350$	207	(III-196)
$\Delta w_c = w_v - w'_v$	208	(III-197)
$Q_L = 150 \times w_c$	209	(III-198)

$$Q_s = w \times \bar{C}_p \times (T_{G1} - T_{G2}) \quad 210 \quad (\text{III-199})$$

$$Q_T = Q_L + Q_s \quad 211 \quad (\text{III-200})$$

$$\Delta t_w = \frac{Q_T}{15,358} \quad 212 \quad (\text{III-201})$$

$$t_w = t_w - \Delta t_w \quad 213 \quad (\text{III-202})$$

13) Cálculo de R_d ;

$$R_d = \frac{U_C - U_D}{U_C \times U_D} \quad 213 \quad (\text{III-174})$$

CAIDA DE PRESION

FLUIDO CALIENTE

CORAZA

14') Cálculo del factor de Fanning:

$$Re_s = 930,642$$

$$\text{visc} = 0.0216; \quad D_e = 0.0782$$

$$G_s = 259,821$$

$$f = 0.00089$$

15') # de cruces:

$$B = 10/5 = 2$$

$$N + 1 = (12 \times L)/B = 48$$

$$D_s = 10/12 = 0.833$$

16') Cálculo caída de presión:

$$P_s = \frac{f \times G_s^2 \times (N + 1)}{5.22 \times 10^{10} \times D_e \times \text{dens} \times \phi_s}$$

$$P_s = \frac{0.00089 \times 25821^2 \times 48}{5.22 \times 10^{10} \times 0.079 \times 0.93 \times 1}$$

$$P_s = 6.2 \text{ lb/in}^2$$

FLUIDO FRIO

TUBOS

14") Cálculo del factor de Fanning:

$$D_t = 0.62/12 = 0.052 \text{ ft.}$$

$$Re_t = \frac{0.052 \times 562564 \times 62.4}{2.42}$$

$$f = 0.000092$$

16") Cálculo caída de presión:

$$P_t = \frac{f \times G_t^2 \times L \times n}{5.22 \times 10^{10} \times D_t \times \text{dens} \times \phi_t}$$

$$P_t = \frac{0.000092 \times 750625^2 \times 8 \times 2}{5.22 \times 10^{10} \times 0.052 \times 1 \times 1}$$

$$P_t = 0.31 \text{ lb/in}^2$$

17) Pasan tanto la caída de presión como R_d .

TABLA III-V

167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178
T_G	W	W_{ai}	W_v	C_{pai}	C_{pv}	\bar{C}_p	k_{ai}	k_v	\bar{k}	vis_{ai}	vis_v
529	7275	6210	1065	1490	373	0.256	79.5	23.4	0.0141	118	39.4
500	7075	6210	865	1490	301	0.253	79.5	18.9	0.0139	118	31.8
450	6847	6210	637	1490	223	0.250	79.5	14.0	0.0137	118	23.6
400	6679	6210	469	1490	164	0.248	79.5	10.3	0.0134	118	17.4
350	6563	6210	343	1490	120	0.245	79.5	7.6	0.0133	118	12.7
300	6476	6210	266	1490	93	0.244	79.5	5.9	0.0132	118	9.8
250	6406	6210	196	1490	69	0.243	79.5	4.3	0.0131	118	7.3
200	6354	6210	144	1490	50	0.242	79.5	3.2	0.0130	118	5.3
150	6315	6210	105	1490	37	0.241	79.5	2.3	0.0129	118	3.9

179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189
\overline{vis}	G_s	Re_s	j_H	Pr	h_0	n_{ai}	n_v	n_m	PM_G	$T^\circ R$
0.0216	259821	952678	680	0.732	88.6	214.9	3.04	217.94	33.38	989
0.0212	252500	943302	670	0.728	85.6	214.9	2.46	217.36	32.53	960
0.0207	244536	935615	665	0.722	80.6	214.9	1.82	216.72	31.59	910
0.0203	238536	930643	660	0.720	79.7	214.9	1.34	216.24	30.89	860
0.0199	234392	932857	655	0.716	78.8	214.9	0.98	215.88	30.40	810
0.0197	231286	929839	652	0.715	77.7	214.9	0.76	215.66	30.03	760
0.0196	228786	924481	650	0.714	76.8	214.9	0.56	215.46	29.73	710
0.0194	226929	926929	648	0.712	75.7	214.9	0.41	215.31	29.51	660
0.0193	225535	225535	646	0.713	75.0	214.9	0.30	215.20	29.34	610

TABLA III-V

190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
den_G	$Sc^{0.33}$	k_g/p_{fg}	T_c	p_{vg}	p_{vc}	p_g	p_{gc}	$\overline{p_{fg}}$	k_g	Q_s
0.093	1.56	162.4	185	0.028	0.0034	1.9720	1.9966	1.99	81.8	31108
0.093	1.55	158.9	175	0.023	0.0033	1.9774	1.9967	1.99	79.8	27820
0.095	1.50	160.4	160	0.017	0.0030	1.9832	1.9970	1.99	80.6	24128
0.098	1.44	163.0	145	0.012	0.0027	1.9876	1.9973	1.99	81.9	20553
0.103	1.38	166.9	135	0.009	0.0026	1.9908	1.9974	1.99	83.7	16942
0.108	1.33	170.5	120	0.007	0.0023	1.9931	1.9977	1.99	85.7	13986
0.115	1.27	177.7	108	0.005	0.0022	1.9949	1.9978	1.99	89.3	10907
0.123	1.28	174.0	95	0.004	0.0021	1.9962	1.9976	1.99	87.4	7949
0.132	1.15	192.2	83	0.003	0.0019	1.9972	1.9981	1.99	96.6	5025

201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211
Q_L	Q_{TR1}	Q_{TR2}	$Q_{TR/w}$	U_c	y	n_{vg}	w'_v	w_c	w_L	Q_s
302	31410	30095	30753	73.9	0.0140	3.04	1065	---	-----	-----
231	28051	28243	28147	72.9	0.0113	2.47	865	200	30000	64618
168	24296	25002	24649	71.7	0.0084	1.82	637	228	34200	85588
119	20672	21298	20985	69.7	0.0062	1.34	469	168	25200	82820
83	17025	19446	18236	71.0	0.0046	0.98	343	126	18900	80397
58	14026	15279	14653	68.9	0.0035	0.76	266	77	11550	79331
38	10945	12501	11723	69.4	0.0026	0.56	196	70	10500	77833
22	7971	9260	8616	68.9	0.0019	0.41	144	52	7800	76883
13	5038	6019	5529	69.1	0.0014	0.30	105	39	5850	76412

TABLA III-V

212	213	214
Q_T	t_w	t_w
-----	-	120
94618	6	114
119788	8	106
108020	7	99
99297	6	93
90881	6	87
88333	6	81
84683	6	75
82262	5	70
<hr/>	<hr/>	
767882	50	

En la tabla III-VI, se dan las condiciones finales que deberán utilizarse conjuntamente con el diagrama de flujo de la figura III-3.

TABLE III-VI

	COMP.	T	C _a	TA	W	W _a	W _{a1}	W _v	Q
1	ASF-CRU	200	25	127	5567	1392			456494
2	ASF-CRU	400	25	127	5567	1392			912988
3	ASF-OXI	480	30	157	4910	1463			966288
4	ASF-OXI	480	41	225	9731	3990			1915061
5	ASF-OXI	480	41	225	2569	1053			505579
6	ASF-OXI	480	41	225	7162	2937			1409482
7	ASF-OXI	325	41	225	7162	2937			952881
8	ASF-OXI	325	41	225	4593	1883			611076
9	ASF-OXI	325	41	225	2569	1053			341912
10	ASF-OXI	657	66	382	2252	1474			606864
11	ASF-OXI	480	52	480	4821	2527			948776
12	AIRE	70	--	---	6301	----	6301	---	105857
13	AIRE	70	--	---	1954	----	1954	---	32827
14	AIRE	70	--	---	4347	----	4347	---	73030
15	AIR-VOL	657	--	---	2271	----	1935	657	358255
16	AIR-VOL	480	--	---	5004	----	4275	729	564941
17	AIR-VOL	529	--	---	7275	----	6210	1065	923196
18	VOLATIL	150	--	---	867	----	----	867	53321
19	AIR-VOL	150	--	---	6318	----	5997	213	250452

4.0 - ESTUDIO DE MERCADO DEL ASFALTO OXIDADO

4.1 OBJETIVO GENERAL DEL ESTUDIO DE MERCADO

Considerar la factibilidad, en cuanto a conveniencia, de la instalación de una planta para producir asfalto oxidado.

4.2 EXPLORACION PRELIMINAR

En la Tabla IV-I se presenta información acerca de las empresas productoras de asfalto oxidado, así como de su capacidad instalada y ubicación geográfica.

Se observa que de las cuatro empresas listadas, la primera posee el 66.56% del total de la capacidad instalada, mientras que las dos que le siguen, tienen el 18.15% y 14.52% respectivamente, teniendo la última menos del 1% del total.

Resalta el hecho de que las tres primeras están ubicadas en la frontera norte del país y la última, que opera sin permiso petroquímico, se encuentra cerca del D.F.

En la Tabla IV-II se enlistan las principales empresas fabricantes de impermeabilizantes, considerándose que estas conforman básicamente la demanda del mercado de asfalto oxidado.

Se hace notar que existe poca relación entre los nombres de las empresas productoras y consumidoras, siendo la Compañía Industrial de Mexicali, S. A. la única que aparece en ambas Tablas e Industrias Ascon, S.A. pertenece al grupo Fester.

De esta comparación surgen las siguientes posibilidades:

- a) Las empresas que fabrican impermeabilizantes compran el asfalto oxidado que necesitan.
- b) Algunas empresas de impermeabilizantes producen su propio asfalto oxidado.
- c) La mayoría de las empresas de impermeabilizantes producen el asfalto oxidado que consumen.

Por el estudio de mercado de impermeabilizantes, se considera como la posibilidad más viable la tercera es decir:

Que la mayoría de las empresas que fabrican impermeabilizantes, producen su propio asfalto oxidado.

4.3 OBSERVACIONES

De las Tablas siguientes se deduce que:

4.3.1 Las empresas que fabrican impermeabilizantes, no aparecen como fabricantes de asfalto oxidado porque no es su rama principal de producción, siendo es

ta la producción de asfaltos emulsionados.

4.3.2 Las empresas localizadas en la frontera, exportaban parte de su producción de asfalto oxidado.

Empresa	Capacidad total miles m ³	Permiso otorgado el año	Inversión total (millones)	Localización
Asfaltos y Fieltros S.A.	132.0	81	28.0	Tijuana B.C.
Breviaria S.A. de C.V.	36.0	82	5.1	Mexicali B.C.
Cia. Ind. de Mexicali S.A. (X)	28.8	71	1.2	Mexicali B.C.
		80	2.5	
Industrias Ascon S.A. (X)	1.5	71	3.1	Sta.Clara,Mex

(X) Sin permiso petroquímico en operación

NOTA: Empresas que tienen permiso aparecido en el diario oficial para la producción de asfalto oxidado, siendo la materia prima principal asfalto e laborado por PEMEX, hasta el 31 de Mayo de 1985.

Fuente: Anuario 1984, ANIQ edición 85.

TABLA IV-I

4.4 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Con el fin de alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

4.4.1 Siendo el asfalto producido por PEMEX la materia prima para la producción de asfalto oxidado; observar la tendencia en la producción de asfalto por PEMEX.

4.4.2 Dado que las empresas productoras de impermeabilizantes son las que representan, la demanda del asfalto oxidado; analizar la producción, consumo aparente y capacidad instalada de los impermeabilizantes.

4.4.3 Teniendo en cuenta que las viviendas representan el renglón básico en la demanda de impermeabilizantes; estudiar la tendencia en la construcción de viviendas, ya que mas del 90% de la producción de asfalto oxidado se utiliza en impermeabilizaciones.

4.5 FUENTES DE INFORMACION

Se usaron como fuentes secundarias de información publicaciones de las

siguientes instituciones:

- 1) ANIQ: Asociación Nacional de la Industria Química.
- 2) CANACINTRA: Cámara Nacional de la Industria de la Transformación
- 3) CNIC: Cámara Nacional de la Industria de la Construcción.
- 4) CICYH: Centro Impulsor de la Habitación y la Construcción.
- 5) PEMEX: Petroleos Mexicanos.
- 6) SPP: Secretaría de Programación y Presupuesto.
- 7) SECOFI: Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
- 8) CIAHC: Centro Impulsor de la Habitación y Vivienda.

EMPRESAS QUE FABRICAN IMPERMEABILIZANTES

Cia. Industrial de Mexicali, S.A.	Mexicali, B.C.
Fester de México, S.A.	Sta. Clara, Mex.
Imperquímica, S.A. de C.V.	México, D.F.
Proconsa, S.A.	Tepozotlán, Mex.
Texa S.A. de C.V.	Tizayuca, Hgo.
Adhesivos y Productos Químicos Industriales, S.A.	Tlalnepantla, Mex.
Productos Asfálticos de Tampico, S.A.	Tampico, Tamps.
Tlaloc Industrial, S.A.	Naucalpan, Mex.
Cartones y Envases, S.A.	Sta. Clara, Mex.
Filtros y Techados, S.A.	Tizayuca, Hgo.
U.S.M. Mexicana, S.A.	Naucalpan, Mex.
Industrias ORSA, S.A.	Lechería, Mex.
Asfaltos e Impermeabilizantes, S.A.	Sta. Clara, Mex.
Industrias Resistol, S.A.	Vallejo, D.F.

Fuente: ANIQ, Edición 85.

TABLA IV-II

4.6 ASFALTOS

Tabla IV-III - Presenta la producción de barriles diarios de asfalto. Se observa aquí un ligero ascenso en cuanto al porcentaje que esta representa respecto al volumen total de petrolíferos. PEMEX señala no realizar exportación ni importación de asfaltos.

Tabla IV-IV - Presenta la producción anual consumo nacional y capacidad

de almacenamiento en miles de barriles. Se observa que toda la producción es consumida.

Tabla IV-V - Presenta el volumen y el valor de las ventas internas. Se observa un pequeño crecimiento en cuanto el porcentaje de las ventas respecto al total de los petrolíferos, así como un aumento al doble en cuanto al valor de dichas ventas. Esto indica que el valor del asfalto se ha incrementado grandemente en los últimos años.

Figura IV-1 - Presenta los datos de la Tabla IV-III (producción). Se observa una caída de la producción en el año de 1982, un repunte para 1984 y poco crecimiento para 1985. Esto indica una reducción en la tendencia de la producción de asfaltos.

PRODUCCION DE BARRILES DIARIOS DE ASFALTO

Año	Producción	* % en vol.	** Exportación
77	12,063	1.43	
78	13,202	1.48	
79	14,767	1.50	
80	16,817	1.45	
81	18,222	1.41	
82	19,966	1.58	
83	16,945	1.32	
84	22,657	1.64	
85	22,919	--	

* Rendimiento de los principales productos obtenidos de la refinación.

** No señalan exportación ni importación de asfaltos.

NOTA: El dato de 1985 se tomó del boletín mensual de información económica vol. X, 1986 (SPP). El dato es de 1,329 miles de metros cúbicos.

Fuente: Anuario Estadístico de PEMEX, 1985.

TABLA IV-III

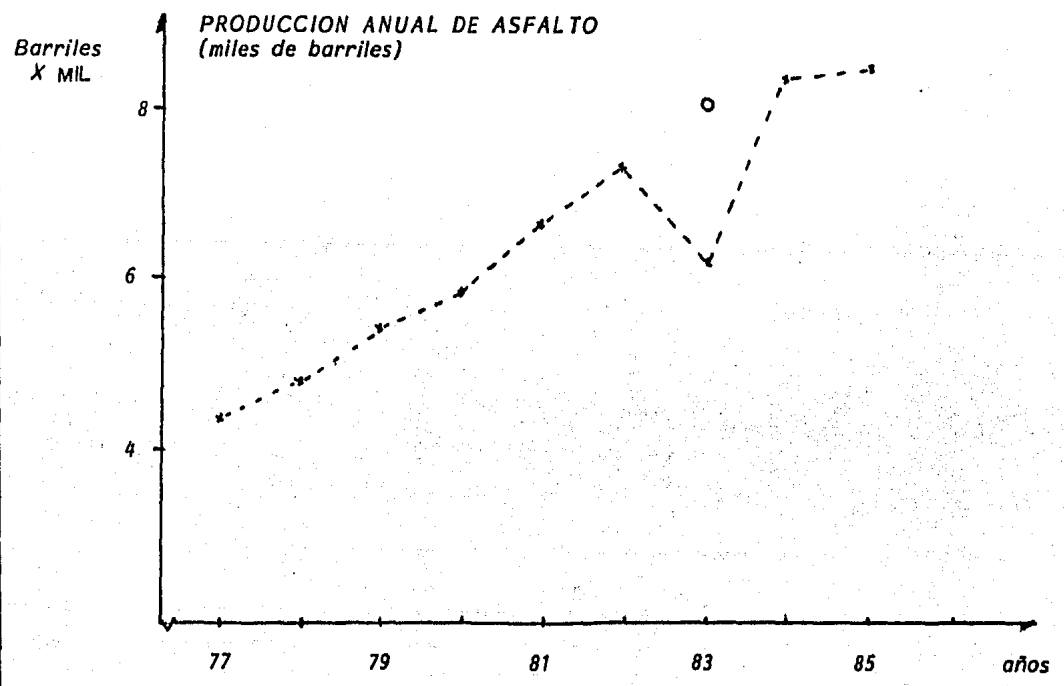


FIGURA IV-1

PRODUCCION ANUAL EN MILES DE BARRILES

Año	Producción	Consumo Nacional	Capacidad de Almacenamiento
77	4,403		
78	4,818		
79	5,390		
80	5,844	6,155	253.8
81	6,620	6,651	253.8
82	7,288	7,288	254.0
83	6,185	6,185	263.0
84	8,292	8,292	n.d.
85	8,372	--	--

Los valores de producción de 1977 a 1979 se obtuvieron de la tabla anterior (producción diaria X 365 = producción anual)

Fuente: La Industria Petrolera de México, PEMEX, 1985.

TABLA IV- IV

VOLUMEN Y VALOR DE LAS VENTAS INTERNAS

Año	Volumen de las ventas internas (miles de barriles)	(A)	Valor de las ventas internas (millones de pesos)	(B)
		%		%
80	5,894	1.7	258	0.4
81	6,474	1.7	269	0.3
82	6,759	1.7	582	0.4
83	5,924	1.6	2,198	0.5
84	7,671	1.9	7,070	1.1

(A) Participación porcentual respecto al volumen de las ventas.

(B) Participación porcentual respecto al valor de las ventas.

TABLA IV-V

4.7 IMPERMEABILIZANTES

Tabla IV-VI - Muestra la producción, importación, consumo aparente y capacidad instalada de los impermeabilizantes, medidas en toneladas.

Se observa un comportamiento por periodos (sexenios gubernamentales). De 1971 a 1975 y de 1966 a 1981, habiendo en cada sexenio, crecimiento en los rubros señalados anteriormente.

De 1982 a 1985 se observa poca variación en la producción y un leve decrecimiento en el consumo aparente.

Cabe hacer notar que en 1980 la capacidad instalada era casi la misma que el consumo aparente, mientras que en 1985 la capacidad instalada representa el doble del consumo aparente.

IMPERMEABILIZANTES (Miles de toneladas)

Año	Producción	Importación	Consumo aparente	Capacidad instalada
71	37,764.0	2.4	37,766.4	n.d.
72	54,100.0	2.4	54,102.4	n.d.
73	77,327.0	10.8	77,337.8	n.d.
74	93,838.0	7.0	93,845.0	117,000
75	93,315.0	-3,000.0	90,938.0	117,000
76	71,576.0	-3,800.0	67,776.0	80,000
77	73,442.5	--	73,442.5	80,000
78	87,179.2	--	87,179.2	100,000
79	85,860.0	22.9	85,882.9	100,000
80	94,886.8	1.3	94,888.1	170,000
81	103,693.0	3.0	103,696.0	170,000
82	82,441.0	3,866.0	86,307.0	170,000
83	81,335.0	7,823.0	89,158.0	170,000
84	74,482.0	182.0	74,645.0	170,000
85	80,200.0	113.0	80,313.0	170,000

Fuente: Anuario estadístico de la Industria Química Mexicana, 1985. Edición 1986. ANIQ

TABLA IV-VI

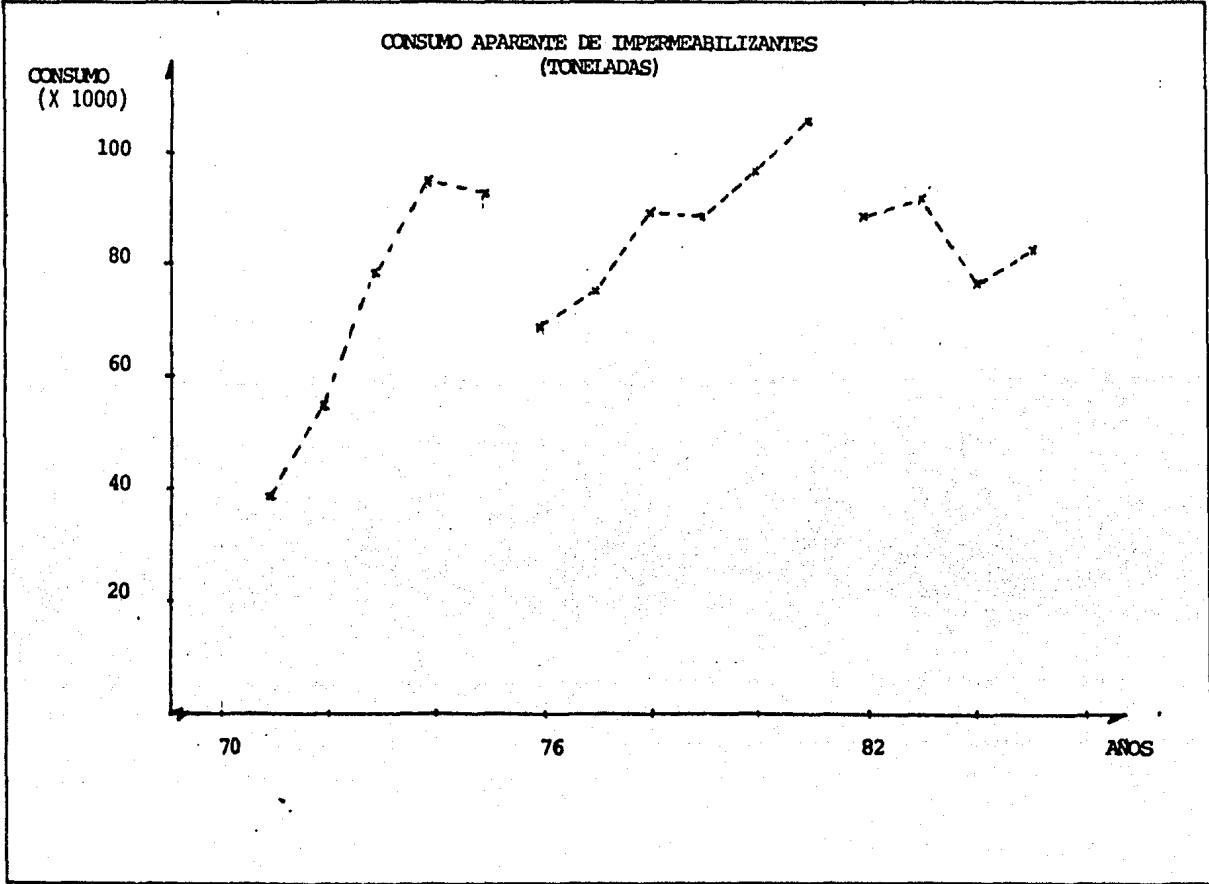


FIGURA IV-2

Figura IV-2 - Se muestran los datos anuales de consumo aparente. Destaca el comportamiento por periodos sexenales de gobierno; observándose un fuerte decrecimiento en el consumo en el actual periodo gubernamental.

4.8 VIVIENDAS

Tabla IV-VII - Presenta la estimación de la producción de vivienda para los años de 1990 a 2000 basadas en los datos censales de 1950 a 1980. Se nota una baja del incremento para las dos últimas décadas.

ESTIMACION DE LA PRODUCCION DE VIVIENDAS 1950 - 2000

Año	Viviendas (miles)	Década	Incremento (miles)
1950	5,259.0	51 - 60	1,150.0
1960	6,409.0	61 - 70	1,877.0
1970	8,286.0	71 - 80	3,930.0
1980	12,216.0	81 - 90	3,279.4
1990	15,495.4	91 - 00	2,506.0
2000	18,001.4		

NOTA: Las estimaciones de 1990 y 2000 se basan en los datos de vivienda de los censos de 1950 y 1980.

Fuente: X sesión del consenso y análisis de las tendencias en la construcción. El Mercado Mexicano de la Construcción, 1986.
Ed. Centro Impulsor de la Construcción y la Habitación.

TABLA IV-VII

Tabla IV-VIII - Se dan las estimaciones en la producción de viviendas en esta década. Estas se calcularon partiendo del dato censal de 1980 y tomando como punto final la estimación hecha por el CICYH para 1990. Se usó el método de medias armónicas para la obtención de los valores anuales estimados.

ESTIMACION DE LA CONSTRUCCION DE VIVIENDAS 1980 - 1990

Año	Incremento (miles)	Viviendas (miles)
1980		12,216.0
1981	293.9	12,509.0
1982	300.1	12,810.9
1983	308.2	13,119.1
1984	315.6	13,434.8
1985	323.2	13,758.0
1986	331.0	14,089.0
1987	339.0	14,428.0
1988	347.1	14,775.2
1989	355.5	15,130.6
1990	364.0	15,494.7

NOTA: El dato de 1980 es censal.

TABLA IV-VIII

Figura IV-3 - Se observa una disminución de la tendencia en la construcción de viviendas en esta década.

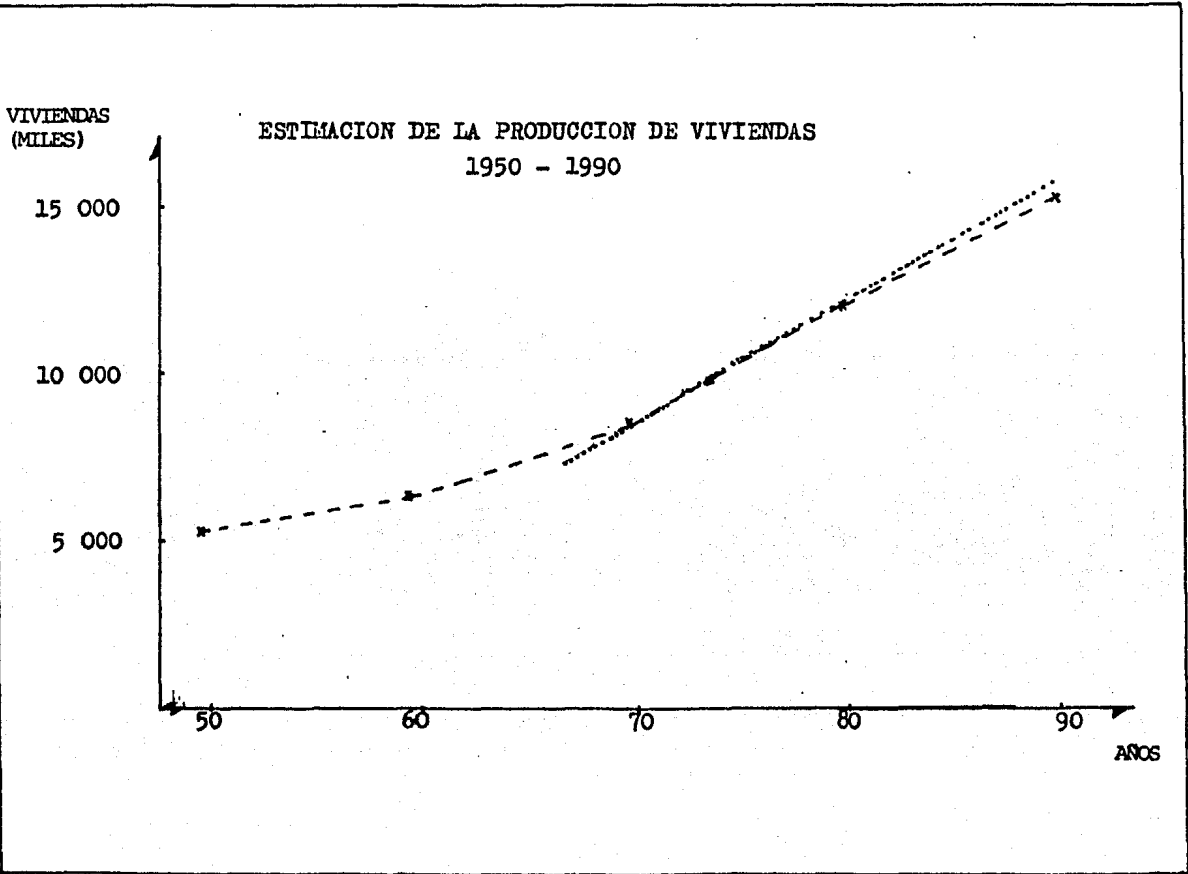


FIGURA IV-3

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES

- 1) Se observó una tendencia a la baja en la producción de asfalto por parte PEMEX, sin que esto afecte la capacidad para surtir la demanda necesaria para la producción de asfalto oxidado. Es decir, hay materia prima suficiente para la demanda del mercado interno.
- 2) Se observa una baja en la producción y consumo de los impermeabilizantes, siendo notorio el hecho de que actualmente se produce la mitad de la capacidad instalada. Es decir, que existe la capacidad para duplicar la producción en cualquier momento.
- 3) Se observa que el comportamiento de la tendencia de la construcción de viviendas va a la baja, lo que se aprecia coincide con el comportamiento observado en el consumo de impermeabilizantes.
- 4) El proceso diseñado incrementaría la capacidad instalada en más de 19,000 toneladas anuales, incrementándose la capacidad instalada en 11.3%. Es decir, que habría una capacidad instalada de 190,000 toneladas anuales y un consumo aparente de aproximadamente 80,000 toneladas anuales.

Por lo expuesto anteriormente, no sería recomendable la instalación de una planta de asfalto oxidado actualmente, desde el punto de vista económico, ya que van a la baja tanto el consumo de impermeabilizantes, como la construcción de viviendas y las plantas instaladas actualmente tienen capacidad excedente para surtir el mercado.

Desde el punto de vista técnico, presenta la ventaja de ser un proceso continuo, ya que en México toda la producción es a base de procesos intermitentes, los cuales tienen la característica de ser procesos más costosos, menos flexibles para la producción de diferentes tipos de asfaltos, así como producir una mayor cantidad de desperdicios.

5.0 - B I B L I O G R A F I A

5.0. Bibliografia.

1. ANONIMO.- Standard Definitions of Terms Relating to Materials for Roads and Pavements.
ASTM D8-63, Philadelphia, 1963, p.12-14
2. CRESSEY GB.- Crossroads - Land and Life in Southeast Asia.
LIPPINCOTT, New York, 1960.
3. ANDRAE.- The History of Bitumen, Earliest Times up to the Nineteenth Century A.D.
ROYAL DUTCH SHELL, The Hague.
4. HOIBERG AJ.- Asphalt.
KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 2:763- (64)
INTERSCIENCE PUBLISHERS, New York, 2nd. Ed.
5. CRAVELLO AG.- Blowing of Commodore Rivadavia asphalt in the presence of additives.
BOL INFORM PETROL (BsAs) (311):120-125 (59)
6. JENNEY WP.- Improvement in obtaining a resinous substance from purified sludge-oil.
U.S. PATENT # 178,061 (1876)
7. ABSON G.- Asphaltic material and process for manufacture.
U.S. PATENT # 1,782,186 (30)
8. BURK RE, WHITACRE CH.- Manufacture of improved asphalt.
U.S. PATENT # 2,179,208 (39)
9. FINK DF, GREGER RA, ALSBERG FR.- Process for oxidizing asphalt.
U.S. PATENT # 2,627,498 (53)
10. GOSSEN HG.- Oxidation of asphalts.
U.S. PATENT # 2,776,933 (57)

11. PITCHFORD AC.- Production of high penetration and high softening point asphalt.
U.S. PATENT # 3,258,418 (66)
12. HANSON RA.- Catalytic air blown asphalt.
U.S. PATENT # 3,258,419 (66)
13. HOIBERG AJ.- Air blown asphalt and catalytic preparation thereof.
U.S. PATENT # 2,450,756 (48)
14. ILLMAN JC.- Blowing of asphalt.
U.S. PATENT # 2,640,803 (53)
15. EDSON MH.- Process for producing and refining asphalt.
U.S. PATENT # 2,676,910 (54)
16. KINNAIRD RN.- Asphalt and method of preparation thereof.
U.S. PATENT # 2,762,755 (56)
17. MORRIS KG.- Petroleum asphalt.
U.S. PATENT # 2,842,507 (58)
18. EDSON MH.- Asphalt composition.
U.S. PATENT # 2,845,359 (58)
19. VANWYK JW.- Production of blown asphalts.
U.S. PATENT # 2,859,167 (58)
20. APELLANIZ JE.- Blown asphalt.
U.S. PATENT # 2,861,940 (58)
21. BROWN EK.- Blown asphalts.
U.S. PATENT # 2,886,506 (59)
22. HOIBERG AJ.- Catalytically air-blown asphaltic composition.
U.S. PATENT # 3,028,249 (62)

23. ANONYMOUS.- Blown asphalts.
BRITISH PATENT # 916,531 (63)
24. BURK RE, WHITACRE CH.- Manufacture of improved asphalt.
U.S. PATENT # 2,200,914 (40)
25. CARR DE.- Oxidation of asphalt.
U.S. PATENT # 2,370,007 (45)
26. CULMER HH.- Hydrocarbon product and process of making the same.
U.S. PATENT # 1,430,538 (22)
27. CAMPBELL PG.- Oxygen and ozone improve asphalt durability.
NATL BUR STD (US) TECH NEWS BULL 49(2):36-37 (65)
28. CAMPBELL PG, WRIGHT JR.- Oxidation products in an oxygen-blown Kuwait asphalt.
IND ENG PRD 5(4):319-323 (66)
29. CAMPBELL PG, WRIGHT JR.- Ozonization of asphalt flux.
IND ENG PRD 3(3):186-194 (64)
30. CAMPBELL PG.- Method of oxidizing asphalt flue with oxides of nitrogen
U.S. PATENT # 3,318,797 (67)
31. BOCCA PL.- Blowing asphalts with sulfur dioxide.
RIV COMBUST 30(4):103-112 (76)
32. BYERLEY FX.- Manufacture of asphalt, &c, from petroleum.
U.S. PATENT # 524,130 (1894)
33. EBBERTS AR.- Process of making bituminous materials.
U.S. PATENT # 2,067,264 (37)
34. GARD EW.- Pumping and agitating apparatus suitable for effective oxidation of petroleum oils with air for producing asphaltic products.
U.S. PATENT # 2,170,496 (39)

35. GARD EW.- Asphalt production by oxidizing oil.
U.S. PATENT # 2,222,347 (40)
36. ALDRIDGE BG.- Apparatus for oxidizing oils such as those air-blown asphalt production by heating and treatment with an oxygen containing gas in a circulating system.
U.S. PATENT # 2,289,953 (42)
37. MACLEAN G.- Apparatus for treating liquids with gases.
U.S. PATENT # 2,313,654 (43)
38. GREENFIELD SH.- Effect of blowing variables on durability of coating grade asphalts.
IND ENG CHEM 3(2):158-164 (64)
39. CHERACCI O.- Oxidation of bitumen.
U.S. PATENT # 3,531,375 (70)
40. CRAWLEY EH.- Method of oxidizing roofing asphalt.
U.S. PATENT # 3,607,715 (71)
41. CULBERTSON AB.- Process for treating hydrocarbons.
U.S. PATENT # 2,099,434 (37)
42. HEIDT JB.- Asphalt.
U.S. PATENT # 2,154,746 (39)
43. SUBKOW P.- Blowing asphalt.
U.S. PATENT # 2,172,821 (39)
44. YUN-HAN F.- Why is continuous asphalt best.
PETROL PROCESS 10:362- (55)
45. SMITH DB.- Certain chemical aspects of processing asphalt.
ACS DIV PETROL CHEM PREPRINTS 12(2):A35-A50 (67)

46. LOCKWOOD DC.- Determine asphalt blowing kinetics.
PETROL REFINER 38(3):197-200 (59)
47. CORBETT LW.- Dumbbell mix for better asphalt.
HYDROCARB PROC 58(4):173-177 (79)
48. NELLENSTEYN FJ.- The constitution of asphalt.
J INST PETROL TECH 10:311-325 (24)
49. MACK C.- Physico-chemical aspect of asphalt.
ASSOC ASPHALT PAVG TECH, PROC TECH SESS 5: 40-53 (33)
50. GRIFFIN LR, MILES TK, PENTHER CJ.- Microfilm durability test for asphalt.
PROC ASSOC ASPH PAV TECHS 24:31-62 (55)
51. PFEIFFER JP, SAAL RNJ.- Asphaltic bitumen as colloid system.
J PHYS CHEM 44:139-149 (40)
52. KATZ M.- Alberta bitumen .1. The composition of blown Alberta bitumen.
CAN J RES 10:435-451 (34)
53. CORBETT LW.- Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and dissimilar characterization.
AN CHEM 41(4):576-579 (69)
54. ANONYMOUS.- Tentative Method of Test for Softening Point of Asphalts and Tar Pitches.
ASTM d36-62T, Philadelphia.
55. ANONYMOUS.- Standard Method of Test for Penetration of Bituminous Materials.
ASTM D5-61., Philadelphia.
56. ANONYMOUS.- Standard Method of Test for Ductility of Bituminous Materials.
ASTM D113-93 Pt 2, Philadelphia.

57. IZATT JO.- Asphalt.
KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 3:419-461 (77)
58. PFEIFFER JP.- The Properties of Asphaltic Bitumen.
ELSEVIER PUBL. CO., Amsterdam, 1950, 166 p.
59. THURSTON RR.- Asphalt and its constituents at service temperatures.
IND ENG CHEM 33(3):320-324 (41)
60. ANONYMOUS.- Standard Specification for use in Constructing Built-up Roof Coverings. ASTM D312-64; ANONYMOUS.- Standard Specifications for Asphalt for Dampproofing and Waterproofing. ASTM D449-49; ANONYMOUS.- Standard Specifications for Asphalt Mastic for Use in Waterproofing. ASTM D491-41; ANONYMOUS.- Tentative Specifications for Asphalt for Use in Waterproof Membrane Construction for Canal, Ditch, or Pond Lining. ASTM D2521-66. Philadelphia.
61. SIMPSON WC, GRIFFIN RL, MILES TK.- Relationship of asphalt properties to chemical constitution.
J CHEM ENG DATA 6(3):426-429 (61)
62. PFEIFFER JP, VANDOORMAAL PM.- Classifying asphalts by means of penetration index.
J INST PETROL TECH 22:414-440 (36)
63. BIRIBAUER FA.- Asphalt oxidation.
U.S. PATENT # 2,861,831 (58)
64. GOPPEL JM, KNOTNERUS J.- (Effects on blowing on composition of asphalt
IV WORLD CONGR PETR, PROC SEC III/G :399-415 (55)
65. RESCORLA AR, FORNEY WE, BLAKEY AR, FRIND MJ.- Asphalt oxidation with agitation.
IND ENG CHEM 48(3):378-380 (56)
66. SHEARON WH, HOIBERG AJ.- Use of P_2O_5 in oxidizing asphalt.
IND ENG CHEM 45:2122-2132 (53)

67. SMITH DB, SCHWEYER HE.- Heat of reaction of air blowing asphalt.
IND ENG CHEM 2(3):209-214 (63)
68. CHELTON AM, TRAXLER RN, ROMBERG JW.- Oxidized asphalts in a vertical pilot plant.
IND ENG CHEM 51(11):1353-1354 (59)
69. KLEINSCHMIDT LR, SNOKE HR.- Changes in the properties of an asphalt during the blowing operation.
J RES NATL BUR STD 60(3):169-172 (58)
70. KERN DQ.- Process Heat Transfer.
McGRAW-HILL BOOK CO. INC., New York, 1950, 871 pp.