

Proiect Bridge Grant – Transfer de Cunoaștere la Agentul Economic, cod PN-III-P2-2.1-BG-2016-0324

Titlul: *Fluxanți pentru bitum obținuți prin dezvoltarea tehnologiei de fabricare a solvenților ecologici existentă la S.C, ICPAO Mediaș*

Contract de finanțare 80BG/2016; Valoare totală 460 000 lei

Durata proiectului: 24 luni (octombrie 2016-septembrie 2018)

Parteneri: *Universitatea Politehnica București, coordonator și Institutul National de Cercetare - Dezvoltare pentru Chimie si Petrochimie (ICECHIM) București*

Beneficiar : *Institutul de Cercetari Produse Auxiliare Organice (ICPAO), Mediaș.*

RAPORT FINAL

1. Obiectivele prevăzute/realizate

Obiectivul major al proiectului de cercetare l-a reprezentat extinderea unei tehnologii de fabricare a solventilor ecologici, existentă la ICPAO Mediaș, prin valorificarea glicerinei rezutată ca produs secundar, prin transformarea acesteia în esteri organici utilizați ca fluxant ecologic pentru bitumul rutier. Realizarea ansamblului activităților proiectului a condus la următoarele rezultate:

(i) Dezvoltarea unui proces tehnologic de fabricare a unor noi fluxanti ecologici pentru bitumuri rutiere, din materii prime regenerabile, ce va reprezenta o noua directie de valorificare a glicerinei, rezultată ca produs secundar într-un proces existent. Acest nou proces, completează o tehnologie existentă, îmbunătățindu-i eficiența economică.

(ii) Demonstrarea posibilității de înlocuire a agentilor de fluxare petrolieri, poluanți și toxici, cu noi compuși având impact neglijabil asupra mediului și toxicitate redusă.

(iii) Valorificarea oportunității de colaborare științifică și transfer de cunoștințe între un agent economic cu activitate în zona dezvoltării de procese tehnologice și producției de compuși chimici și un institut de cercetare, respectiv o universitate tehnică, ambele cu tradiție în cercetarea aplicativă.

În continuare, se prezintă un sumar al principalelor etape și activități ale proiectului și modul de îndeplinire a acestora.

Etapa I. Conditionarea glicerinei brute în vederea aducerii la nivelul de compoziție cerut de utilizarea ca materie primă în sinteza fluxanților de bitum rutier

Soluțiile glicerinoase provenite de la tehnologia actuală de fabricare a solventilor ecologici, existentă la ICPAO Mediaș, conțin, pe lângă glicerină, metanol, esteri metilici ai acizilor grași, fosfatide, respectiv săpunuri (săruri ale acizilor grași). A fost dezvoltată o procedură de conditionare a soluțiilor glicerinoase cu compoziție tipică tehnologiei existente la beneficiar, prin care se urmăresc două obiective: recuperarea metanolului (reactant în procesul existent de fabricare a solventilor) prin distilare și neutralizarea sarurilor de acizi grași (având caracter alcalin anihilează activitatea catalizatorului acid de esterificare a glicerinei). Glicerina astfel conditionată a fost utilizată cu succes în procesul de esterificare cu acizii acetic și butiric.

Etapa 2: Selectarea catalizatorului de esterificare a glicerinei și elaborarea tehnologiei de esterificare pe catalizatorul selectat

În a doua etapă de derulare a proiectului s-a urmărit selectarea catalizatorului de esterificare a glicerinei și elaborarea tehnologiei de esterificare. Conform planului de realizare a proiectului, în această etapă s-au efectuat următoarele activități:

i) *Elaborarea și validarea metodelor de caracterizare analitică a materiilor prime și intermediarilor.* S-au pus la punct metode gaz-cromatografice de analiză cantitativă a compoziției amestecurilor rezultate în urma reacției de esterificare a glicerinei cu acizi organici (acetic și butiric). Calibrarea cromatografelor a realizată prin metoda standardului extern, utilizând substanțe disponibile comercial, achiziționate din fondurile proiectului.

ii) *Experimentari de esterificare a glicerinei cu acizii acetic și butiric în cataliza omogenă și eterogenă*

S-au efectuat două tipuri de experimente, o primă categorie în sistem semicontinuu cu eliminarea, prin antrenare, a apei rezultată în reacție și a doua categorie în sistem discontinuu.

Experimentele în regim semicontinuu au fost realizate într-un balon de sticlă (500 mL) prevăzut cu agitator și separator de tip Dean-Stark, utilizând ca agent de antrenare toluenul, la temperatura de fierbere a amestecului (aproximativ 110 °C în cazul esterificării cu acid acetic și aproximativ 125 °C pentru esterificarea cu acid butiric), cu condensarea vaporilor, separarea toluenului și recircularea acestuia în amestecul de reacție. Drept catalizatori s-au utilizat acidul sulfuric, acid 2-naftalen sulfonic și respectiv rășini schimbătoare de ioni cu caracter acid (Amberlyst-35 și Purolite CT 275). În cazul rășinilor schimbătoare de ioni s-a lucrat cu concentrații de 5 % (masic) raportat la masa de glicerină, iar în cazul utilizării acidului naftalen sulfonic, concentrații de 2-2,5 % (masic față de glicerina). Rapoartele molare acid/glicerină au fost variate între 4 și 9. Întrucât temperatura de lucru în cazul esterificării cu acidul butiric depășește limita recomandată pentru rășinile schimbătoare de ioni, esterificarea se realizează cu viteze acceptabile în mediu omogen (acid sulfuric sau 2-naftalen sulfonic). O altă variantă de lucru ce face posibilă utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni și la acest acid este utilizarea unui solvent cu o volatilitate mai ridicată, care să permită esterificarea la reflux la o temperatură mai joasă (hexan etc.).

Experimentele în sistem discontinuu au fost utilizate în studii de cinetică a procesului de esterificare, precum și în studii de comparare a activităților catalitice. Experimentele au fost realizate într-o autoclavă din oțel inox (Berghoff) la o presiune de 10 bar (atmosfera inertă de azot) și o turație a agitatorului de 1000 rpm.

Pe lângă catalizatorii menționați anterior, în cadrul proiectului au fost sintetizați, caracterizați din punct de vedere structural și testați un grup de compuși cu caracter acid, din categoria materialelor mezoporoase: oxid de zirconiu pe suport SBA-15 (Zr-SBA-15), oxid de aluminiu depus pe suport SBA-15 (Al-SBA-15), acid tungstosulfuric depus pe SBA-15 (PW-SBA-15), sulfat de zirconiu depus pe suport mezoporos (ZS/suport mezoporos) și respectiv materiale mezoporoase de tip MCM-41 și SBA-15 funcționalizate cu grupări sulfonice (Pr-SO₃H/suport mezoporos). Testele au fost efectuate în experimente desfășurate în sistem discontinuu. Dintre toate materialele sintetizate, cea mai bună activitate catalitică o are acidul sulfuric, urmat de acidul 2-naftalen sulfonic, rasiunile schimbătoare de ioni și unele materiale mezoporoase. Dintre acestea din urmă, cele mai active s-au dovedit cele pe baza de oxid de Zr depus pe suport de tip SBA-15 (Zr-SBA-15) și respectiv de tip acid tungstosulfuric depus pe SBA-15 (PW-SBA-15). Deși aceste materiale permit obținerea de conversii ridicate ale glicerinei, randamentele în di- și tri-esteri sunt mult mai scăzute decât în cazul rasiunilor schimbătoare de ioni, chiar la temperaturi de reacție relativ ridicate.

iii) *Separarea amestecului de reacție obținut în reactorul semicontinuu în reacția de acetilare a glicerinei*

Amestecul de produși obținut în reacția de esterificare a glicerinei în sistem semicontinuu a fost supus distilării pentru a se îndepărta acidul nereacționat, urmele de apă și și agentul de antrenare (toluenul). Separarea s-a realizat prin distilare la presiuni reduse, între 40 și 80 mmHg. Pornind de la o temperatură a masei de reacție de aproximativ 50°C. Datorită diferenței mari de volatilitate se realizează o separare bună a toluenului și acizilor acetic sau butiric de amestecul de esteri, care constituie produsul greu al distilării. Amestecul de toluen și acid se reutilizează într-o nouă șarjă, după determinarea compoziției.

Etapa 3: *Stabilirea compoziției optime a fluxantului pentru bitum rutier, obținut din acetati și butirati ai glicerinei și elaborarea tehnologiei de fabricare a acestuia.*

i) *Teste referitoare la proprietățile de fluxant ale diferitelor compoziții de produși, obținuți prin esterificarea glicerinei cu acizi acetic și butiric.*

S-a utilizat pentru teste un bitum rutier provenit dintr-un titei asfaltos (D50/70) utilizat de regula în procesul de asfaltare în România. Stabilitatea compozițiilor de bitum fluxat a fost evaluată prin două metode: (a) determinarea conținutului de asfaltene al bitumului fluxat în zona inferioară și respectiv superioară a vasului de stocare după o perioadă dată de timp; (b) determinarea stabilității în timp a bitumului fluxat cu un aparat de tip TurbiscanLab. În cadrul studiilor experimentale preliminare au fost testate calitățile de fluxant ale unui număr mare de amestecuri de esteri ai glicerinei cu acizii acetic și butiric. Polaritatea fluxantului, adaptată tipului de bitum, poate fi controlată prin raportul între mono-, di-, și triesterii glicerinei. Rezultatele obținute evidențiază calități fluxante ale acestor amestecuri pe un interval larg de compoziții, astfel încât criteriul cel mai important devine cel economic. Cum acidul butiric este mai scump, concluzia principală a acestor teste este de a utiliza amestecuri de acetine sau acetine și butirine, cu conținut mai mare de acetine.

ii). *Identificarea, prin teste experimentale succesive, a compoziției de produși de esterificare a glicerinei, ce asigură proprietățile cerute ale bitumului, în condiții de cheltuieli minime necesare sintezei și separării.*

Testele efectuate au condus la concluzia că, pentru realizarea amestecurilor fluxante în condiții de cheltuieli minime, se pot evita etapele de separare a esterilor glicerinei, compozițiile fluxante fiind obținute direct din etapa de esterificare, după îndepărtarea excesului de acid acetic și respectiv agent antrenant, prin rectificare. Concentrațiile de di- și triacetine pot fi reglate direct din condițiile de operare.

iii) *Calcul, bazat pe rezultate experimentale obținute în prezentul proiect și date fizico-chimice publicate, ale compozițiilor la starea de echilibru chimic și efectelor termice ale reacțiilor. Elaborarea unor modele cinetice ale proceselor de esterificare studiate și calculul parametrilor acestora utilizând rezultate experimentale existente sau din noi experimente. Evaluarea influențelor etapelor fizice asupra cineticii procesului.*

Datorită absenței unor date publicate suficient de exacte, utilizabile în calculul echilibrului chimic al reacțiilor de esterificare a glicerinei în fază lichidă, constantele de echilibru ale celor trei reacții au fost determinate, pentru esterificarea cu acid acetic, din compoziții măsurate în experimente izoterme la durate mari de reacție, ce permit aproximarea atingerii stării de echilibru chimic. Din valorile constantelor de echilibru la diferite temperaturi, astfel determinate, s-au evaluat entalpiile și entropiile de reacție. Rezultatele au arătat caracterul slab exoterm al reacției de consumare a glicerinei și caracterul slab endoterm al reacțiilor de formare a di- și tri-esterilor. S-au studiat influențele etapelor fizice de transfer de masă

asupra cineticii procesului de esterificare a glicerinei, pentru granula de catalizator schimbător de ioni (purolite CT 275). Studiile au aratat existența unei influențe negative, relativ mici a difuziunii interne în granulă și absența efectelor limitative ale difuziunii externe, urmare a turajilor mari ale agitatorului, la care s-a lucrat.

Studiile cinetice ale procesului de esterificare a glicerinei au fost efectuate pe baza datelor experimentale măsurate în sistem discontinuu, la diferite temperaturi și rapoarte molare inițiale acid/glicerină. Acestea au evidențiat faptul că viteza de transformare a glicerinei în monoacetină este mult superioară celor de formare a diacetieni și respectiv triacetinei. Datele experimentale obținute pe rășini schimbătoare de ioni Amberlyst-35 și respectiv Purolite cT 275 au fost utilizate pentru dezvoltate a două modele cinetice. Primul dintre acestea, mai simplu, de tip omogen, nu ține seama de caracterul eterogen al procesului catalitic și nici de neidealitatea comportării componentilor în amestec. Expresiile de viteză sunt funcții de concentrații molare și temperatura de lucru, singurii parametri necunoscuți, determinați din date experimentale, fiind energiile de activare și factorii preexponențiali ce apar în constantele de viteză ale celor trei reacții. Al doilea model mai exact, este dezvoltat pe baza teoriei Langmuir Hinshelwood Hougen Watson, ține seama de comportarea neideală a componentilor amestecului, expresiile de viteză fiind funcții de temperatură și activitățile componentilor (calculate prin metoda UNIFAC-Dortmund). Din rezultatul obținut în urma acestui studiu, este de remarcat capacitatea modelului simplificat de a corela vitezele celor trei reacții chimice, în funcție de parametrii de lucru, destul de apropiată de cea a celui de-al doilea model.

iv) *Studii experimentale si teoretice avand ca obiectiv obtinerea, in conditii de cheltuieli minime, a compozitiilor de esteri recomandate*

Deoarece amestecul de reactie rezultat in urma procesului de sinteza contine pe langa esterii glicerinei si compusi mai usor volatili, separarea acestora se poate realiza eficient utilizand operatia de rectificare sub vid (presiune 40-80 mm Hg). Dintr-o astfel de separare, amestecul de esteri ai glicerinei se obtine ca produs de blaz (componenti grei), amestecul de acid acetic si antrenant (toluen sau hexan), care poate fi reutilizat intr-o alta sarja de reactie, constituind produsul mai usor (de varf). Reutilizarea acidului acetic si a agentului de antrenare (toluen) asigura minimizarea costurilor de fabricatie. Au fost efectuate atât experimente de separare (Activitatea 2.7) cât și calcule de simulare a separării (Activitatea 3.4).

v). *Identificarea compozițiilor tipice ale amestecurilor rezultate după etapa de separare a produsilor de esterificare pe catalizatorul propus. Stabilirea, pe baza acestora, a etapelor de tratare necesare, pentru încadrarea în cerințele de protecția mediului. Evaluarea, pe baza informațiilor disponibile referitoare la prețuri, a costului de fabricație a compoziției de fluxant stabilită.*

Studiile experimentale efectuate au condus la concluzia că, pentru a solubiliza cele 4 clase de compusi prezenti in bitum (hidrocarburi saturate, naften-aromatice, polar aromatice și asfaltene), fluxantul trebuie sa contina compusi cu o polaritate adaptata la compozitia acestuia. Controlul polarității fluxantului este posibil prin raportul între mono- di- și triesterii glicerinei din amestec. Testele de stabilitate au evidentiat faptul ca prezenta glicerinei in fluxant determina aparitia unor neomogenitati in bitum, motiv pentru care se recomanda consumarea completa a glicerinei in procesul de esterificare. Fluxantului formati din acetine, fara glicerina, cu continut de peste 60 % (masa) di- si triacetine, a condus la obtinerea unui bitum fluxat omogen pentru un bitum rutier D50/70 provenit dintr-un titei asfaltos. Fluxantii de tip amestec mixt de acetine si butirine, lipsiti de glicerina, cu concentratie in monoesterei sub 40 % (masa), a condus de asemenea la obtinerea unui bitum fluxat omogen, caracterul

hidrofob mai pronunțat decât al fluxanților de tip acetine îl recomandă pentru fluxarea biturilor provenite din titeiuri semi parafinoase și intermediare. Tehnologia propusă nu implică formarea de efluenți cu impact negativ asupra mediului. Structura instalației propuse pentru implementarea tehnologiei de esterificare a glicerinei,

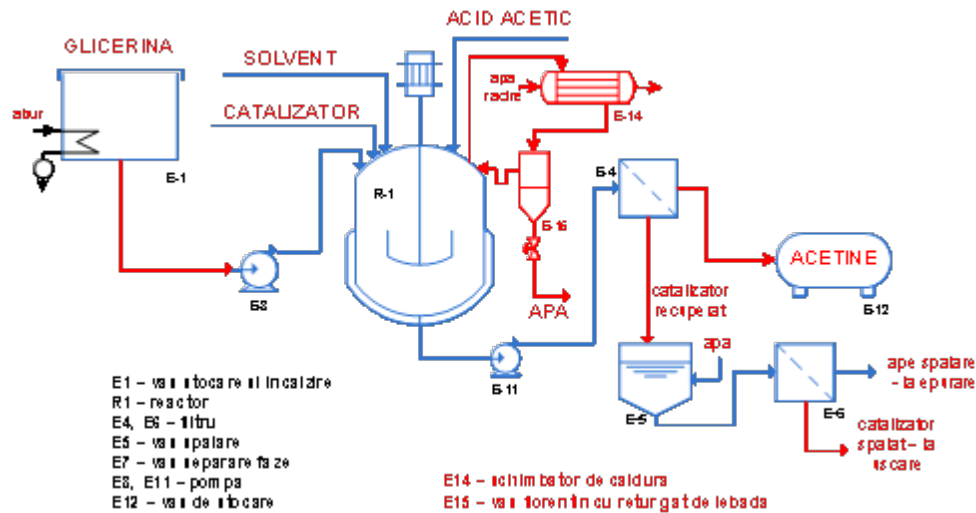


Figura 1. Schita instalației de obținere a fluxanților pentru bitum prin esterificarea glicerinei

este prezentată în Fig. 1. Instalația de sinteză este compusă dintr-un reactor *R-1*, un separator lichid-lichid *E-15* (vas florentin cu retur gat de lebada) și un condensator *E-14*. Reactorul are un volum de 1300 L, prevăzut cu senzor de nivel, senzor de temperatură, cu sistem de agitare și manta de încălzire termostatăată prin care circula abur. Pentru esterificarea glicerinei se introduc în reactorul *R-1* materiile prime necesare împreună cu catalizatorul solid (rasini schimbătoare de ioni). Amestecul de reacție se încălzește fiind menținut sub agitare la reflux timp de 6 ore îndepărtând apa de reacție colectată în vasul separator *E-15*. La sfârșitul reacției se ridică temperatura în reactor și se recuperează prin distilare din masa de reacție agentul de antrenare și acidul nereacționat în vasul separator *E-15*. Produsul de reacție este pompat din reactor și filtrat pentru recuperarea catalizatorului prin filtrul *E-4*. Catalizatorul recuperat este spălat cu apă în vasul de spălare *E-5*, separat prin filtrare *E-6* și reutilizat pentru o nouă sarcină. Fluxantul obținut este pompat în vasul de stocare *E-12*.

În cazul esterificării glicerinei în catalizator omogen, utilizând catalizator acid naftalen-sulfonic, nu sunt necesare etape suplimentare de neutralizare a catalizatorului, deoarece acesta este un component valoros pentru bitumuri având structura aromatică, stabilizând structura coloidală a acestuia.

vi). *Transfer de cunoștințe referitoare la (i) compoziția stabilită pentru fluxantul ecologic; (ii) aspectele tehnologice și ecologice, legate de tratarea necesară a amestecului rezultat după etapa de separare a produsilor de esterificare.*

Pe parcursul dezvoltării proiectului au fost transmise în mod sistematic către beneficiar (agentul economic) rapoarte de rezultate, referitoare atât la tehnologia de esterificare cât și la testele de verificare a calităților de fluxant ale amestecurilor de esteri ai glicerinei. Transferul de cunoștințe referitoare la tehnologia de esterificare propusă și implicațiile ecologice, respectiv tratarea efluenților, a fost certificată prin încheierea unui protocol semnat de către beneficiar și cei doi parteneri ai proiectului (anexat rapoartelor de etapă).

vii) *Activități de diseminare. Elaborarea cel puțin a unui articol științific din rezultatele proiectului și acceptarea acestuia pentru publicare într-o revistă cotată ISI. Elaborarea cel puțin a unei propuneri de brevet de invenție, din rezultatele proiectului.*

Pe baza rezultatelor obtinute in cadrul proiectului a fost elaborata o propunere de brevet de inventie (în curs de evaluare la OSIM), s-a redactat un articol științific (acceptat spre publicare într-o revistă cotate ISI), un al doilea articol este în curs de redactare și s-a participat la o conferință științifică internațională.

ix). Organizare unei mese rotunde, de prezentare a rezultatelor proiectului.

Rezultatele testelor calității de fluxant pentru bitum rutier efectuate în cadrul proiectului, pentru amestecurile de esteri ai glicerinei, au fost prezentate la masa rotundă cu tema „*Fluxanți pentru bitum obținuți prin dezvoltarea tehnologiei de fabricare a solvenților ecologici, existentă la SC ICPAO Mediaș*”, organizată la ICPAO Mediaș, partenerul economic, în iunie 2018, la care au participat reprezentanți ai unor societăți comerciale interesate în utilizarea sau comercializarea acestor noi categorii de fluxanți. O altă masă rotundă, la care s-au prezentat rezultate obținute în cadrul acestui proiect, a fost organizată în cadrul simpozionului ”Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM”- 25-27 Octombrie 2017, desfășurat în cadrul ICECHIM București.

2. Gradul de atingere a rezultatelor estimate (îmbunătățirea/optimizarea tehnologiilor agentului economic; dezvoltarea abilităților antreprenoriale și a experienței profesionale ale cercetătorilor/studentilor/masteranzilor)

Din cele prezentate mai sus, precum și din rapoartele de activitate aferente celor trei etape de desfășurare a proiectului, rezultă că s-au îndeplinit toate activitățile prevăzute în proiect, activități care s-au concretizat prin dezvoltarea unei tehnologii de valorificare a glicerinei, produs secundar rezultat într-un proces tehnologic existent la ICPAO Mediaș, prin transformare chimică a acesteia în compuși cu utilizare pe piața românească. Investițiile necesare sunt minime, structura instalației necesară implementării tehnologiei propuse, fiind realizabilă, în mare majoritate, cu utilaje existente la beneficiar.

Studiile efectuate în cadrul proiectului au evidențiat că amestecurile de esteri rezultate prin esterificarea glicerinei cu acizii acetic și butiric prezintă, prin proprietățile lor fizice, absența toxicității, biodegradabilitate și lipsa toxicității, pot fi utilizate cu succes ca fluxanți pentru bitum rutier. Soluția astfel propusă, pentru utilizarea glicerinei, poate fi ușor implementată și de către producătorii de biodiesel, care în prezent se confruntă cu problema valorificării unor cantități mari de glicerină rezultată din acest proces. Concluziile la care s-a ajuns în urma dezbaterilor ce au avut loc în cadrul celor două mese rotunde, au evidențiat interes pentru utilizarea esterilor glicerinei ca fluxant ecologic pentru bitum, de către societățile comerciale ce activează pe piața românească. În acest mod, proiectul va contribui la dezvoltarea de noi soluții tehnice într-un sector economic important în România, construcțiile de drumuri, creîndu-se . perspectiva de a produce fluxanti pentru bitum rutier, cu caracter sustenabil (derivati din surse regenerabile) si ecologic. Avantajele acestor noi fluxanti rezida într-un impact asupra mediului mult mai redus, comparativ cu fluxantii petrolieri actuali (sunt biodegradabili,elimina emisiile de compusi organici poluanti in atmosfera), afecteaza într-o masura mult mai mica sanatatea muncitorilor din sectorul constructiilor de drumuri asfaltate si în plus pot asigura o stabilitate mai mare a preturilor eliminand dependenta acestora de preturile oscilante ale titeiului.

Utilizarea fluxantilor pentru bitum rutier derivati din surse naturale reprezinta deja un obiectiv pe plan international. Ca exemplu se poate mentiona compania franceza Appia, care a dezvoltat deja un fluxant derivat din uleiuri vegetale, ce va inlocui treptat fluxantii actuali derivati din petrol (<http://www.baltic-network.de/index.php?page=24>).

Realizarea acestui proiect a permis amplificarea colaborării tehnico-stiintifice între cele trei instituții participante, creindu-se perspectivele unor noi proiecte de cercetare comune. Totodată, realizarea proiectului a condus la dezvoltarea competențelor practice ale tinerilor cercetători din aceste instituții. Proiectul a permis de asemenea îmbunătățirea aptitudinilor de cercetare experimentală și teoretică pentru doctoranzii și studenții masteranzi care au participat la proiect. Au fost organizate stagii de documentare la partenerul industrial, la care au participat un doctorand având ca subiect al tezei de doctorat valorificarea glicerinei și a unui student masterand având ca tematica a activității de cercetare valorificarea alcoolilor obținuți din resurse regenerabile. Un al doilea masterand a fost direct implicat în studiile experimentale și teoretice dezvoltate în cadrul proiectului, având ca subiect al activității de cercetare valorificarea glicerinei prin esterificare (după cum s-a menționat și în cererea de finanțare, în planurile de învățământ ale ciclului de masterat din cadrul facultății de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea Politehnica București, nu sunt prevăzute stagii de practică, o pondere importantă având-o activitățile de cercetare).

3. Modul de atribuire și exploatare de către parteneri a drepturilor de proprietate (intelectuală, de producție, difuzare etc.) asupra rezultatelor proiectului

Având în vedere ponderea contribuțiilor, s-a convenit, prin consens, ca drepturile de proprietate intelectuală sau de altă natură, asupra beneficiilor rezultate din exploatarea rezultatelor proiectului să fie distribuite în mod egal între cele trei instituții participante, Universitatea Politehnica București, Institutul National de Cercetare - Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie (ICECHIM) București și Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice (ICPAO), Mediaș.

4. Impactul rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat obținut

i) Impactul supra eficienței activităților economice ale beneficiarului (ICPAO Mediaș). Prin tehnologia dezvoltată în cadrul proiectului, s-a creat posibilitatea valorificării glicerinei rezultată ca produs secundar dintr-o tehnologie existentă (producția de solvenți ecologici), prin transformarea acesteia în esteri organici utilizați ca fluxant ecologic pentru bitumul rutier, un produs ce-și poate găsi o largă desfacere pe piața românească. În acest mod, se realizează o creștere a eficienței economice a tehnologiei existente, de fabricare a solvenților ecologici, prin crearea unui nou produs comercializabil, obținut în mare măsură, din aceleași resurse.

ii) Impactul tehnico-științific. Au fost obținute rezultate cu caracter original, referitoare la activitățile catalitice ale unor compuși acizi în reacția de esterificare a glicerinei, cinetica esterificării pe diferiți catalizatori, termodinamica procesului, respectiv calitatea de fluxant pentru bitumul rutier a amestecurilor de esteri ai glicerinei cu acizi acetic și butiric.

iii) Impactul educațional, prin oportunitățile de documentare și participare la cercetarea desfășurată, a unor doctoranzi și studenți de la ciclul de masterat, descrise mai sus.

Cel mai semnificativ rezultat al proiectului este demonstrarea fezabilității unui proces tehnologic de fabricare a unor noi fluxanți ecologici pentru bitumuri rutiere, din materii prime regenerabile, ce va reprezenta o nouă direcție de valorificare a glicerinei, rezultată ca produs secundar într-un proces existent. S-a demonstrat posibilitatea înlocuirii agenților de fluxare actuali derivați din produse petroliere (resurse epuizabile), poluanți și

toxici, cu compuși biodegradabili având impact neglijabil asupra mediului și toxicitate redusă.

∴

Rezultatele proiectului au fost larg diseminate prin participarea la 4 conferințe științifice (două în străinătate), depunerea unei cereri de brevet la OSIM, un articol științific acceptat spre publicare (un al doilea articol este în curs de redactare) și organizarea a două mese rotunde cu participarea unor firme ce activează pe piața românească a bitumului.

1) Conferințe:

a) Ionu Banu, Anca-Elena Costea, Gheorghe Bumbac, Grigore Bozga, Ana-Maria Gălan, Sanda Velea, Emil Stepan, Elena Radu, Olimpiu Blajan, Augustin Constantin Crucean, „A thermodynamic study of the glycerol acetylation process”, *World Chemistry Conference and Exhibition*, 4-6 Septembrie 2017, Roma, Italia.

b) Ionuț Banu, Anca-Elena Costea, Grigore Bozga, Ana-Maria Gălan, Elena Radu, Sanda Velea, Emil Stepan, Olimpiu Blajan, Augustin Constantin Crucean „A kinetic study of glycerol acetylation process”, *20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCE)*, Poiana Brasov, Romania, 6-9 Septembrie 2017.

c) A.Vintilă, A.-M. Gălan, S. Velea, E. Radu, I. Banu, G. Bozga „Bitumen fluxants obtained by glycerol valorization” ”*Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă – PRIOCHEM*”- 12th Edition, Bucuresti, 25-27 Octombrie 2017.

d) Ionuț Banu, Gheorghe Bumbac, Grigore Bozga, Alin Vintila, Ana-Maria Gălan, Elena Radu, Sanda Velea, Emil Stepan, Olimpiu Blajan, Augustin Constantin Crucean, “[Glycerol acetylation over Purolite CT275 ion exchange resin: a kinetic study](#)”, *20th International Conference Materials, Methods & Technologies*, 26-30 iunie 2018, Elenite Village, Bulgaria.

2) Articole

Banu, I., Bozga, G., Bumbac, G., Vintila, A., Velea, S., Galan, A.-M., Bombos, M., Blajan, O., Crucean, A.C., 2019. A Kinetic Study of Glycerol Esterification with Acetic Acid Over a Commercial Amberlyst-35 Ion Exchange Resin, *Revista de Chimie*, acceptat pentru publicare.

Rezultatele studiilor efectuate în cadrul proiectului vor constitui obiectul a încă cel puțin unui articol, în curs de redactare.

3) *Propunere de brevet* (depusă la OSIM): « Fluxant ecologic pentru bitum rutier pe baza de acetine și procedeu de obținere a acestuia ».