

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), Medias.*

Rezumatul etapei a-II-a

Obiectivul principal al acestei a doua etape a proiectului este selectarea catalizatorului de esterificare a glicerinei si elaborarea tehnologiei de esterificare pe catalizatorul selectat. Conform planului de realizare a proiectului, în această etapă sunt prevăzute 10 activități, al căror conținut va fi rezumat în continuare.

A2.1. Elaborarea si validarea metodelor de caracterizare analitica a materiilor prime si intermediarilor

In aceasta etapa s-au pus la punct metode gaz-cromatografice de analiză cantitativă a compoziției amestecului de reacție rezultat in urma reactiei de esterificare a glicerinei cu acizi organici (acetic si butiric).

A2.2. Experimentari de esterificare a glicerinei cu acizii acetic si butiric in cataliza omogena si eterogena pe catalizatori tip schimbatori de ioni

Testele de esterificare a glicerinei s-au făcut cu acid acetic si respectiv butiric, utilizând drept catalizatori acid sulfuric, rasini schimbatoare de ioni de tip Amberlyst 35 si Purolite CT 275. Reacția s-a efectuat cu acid acetic glacial, atat în sistem semicontinuu, cu îndepărtarea apei prin antrenare cu toluen, la temperatura de fierbere a amestecului, cat si in sistem discontinuu. Principiile si rezultatele experimentelor in cataliza omogena (in prezenta de acid sulfuric) sunt prezentate in etapa I a proiectului. Studiile experimentale au fost concentrate in aceasta etapa, in directia utilizarii catalizatorilor solizi, reutilizabili.

Au fost efectuate experimente de esterificare in prezenta rasinilor schimbatoare de ioni Amberlyst 35 si Purolite CT 275. Studiile referitoare la influenta parametrilor de operare in sistem discontinuu, mai semnificative din punct de vedere cinetic, au evidentiat conversii practic totale ale glicerinei la durate de reactie de peste 200 min, la rapoarte molare acid organic:glicerina intre 4 si 9. Randamentul in di- si tri-esteri au fost cele mai bune la temperatura de 110 °C si raportul molar acid:glicerina de 9 (aprox 60 % di-ester si peste 15 % tri-ester). Au fost testate comparativ,

in conditii identice de operare, rasinile schimbatoare de ioni Purolite CT 275 si Amberlyst 35, care au evidentiat o activitate catalitica mai buna a rasinii Purolite (randamentul transformarii glicerinei in tri-acetina de 18 % fata de 15 %). Teste de reutilizare realizate pe Purolite CT 275 au aratat o activitate catalitica stabila la doua reutilizari succesive.

Experimentele realizate in sistem semicontinuu, cu eliminare de apa prin antrenare cu toluen, asigura conversii totale ale glicerinei la durate de reactie de peste 80 min, si transformarea acesteia doar in di si tri-esteri, la rapoarte molare acid:glicerina intre 4 si 6.

Rezultatele au aratat adecvanta rasinilor schimbatoare de ioni in procesele de esterificare a glicerinei cu acizii acetic si butiric.

A2.3. Sinteza si caracterizarea unor catalizatori solizi acizi, originali, din clasa materialelor mezoporoase (SBA-15, HMS si MCM-41) modificate cu oxid de zirconiu, aluminiu, cu grupari organo-sulfonice si respectiv heteropoliacizi

In aceasta activitate au fost sintetizati catalizatori de tipul oxid de zirconiu pe suport SBA-15 (Zr-SBA-15), oxid de aluminiu depus pe suport SBA-15 (Al-SBA-15), acid tungstosulfonic depus pe SBA-15 (PW-SBA-15), sulfat de zirconiu depus pe suport mezoporos (ZS/suport mezoporos) si respectiv materiale mezoporoase de tip MCM-41 si SBA-15 functionalizate cu grupari sulfonice (Pr-SO₃H/suport mezoporos). Acestea au fost caracterizate din punct de vedere textural (suprafata specifica, volum de pori) si al proprietatilor acide.

A2.4. Testarea activitatii catalizatorilor sintetizati in activitatea A2.3, in reactiile de esterificare a glicerinei cu acizii acetic si butiric

Materialele sintetizate in activitatea A2.3 au fost testate din punct de vedere al activitatii catalitice in reactiile de esterificare a glicerinei cu acid acetic respectiv butiric in sistem discontinuu. Dintre materialele sintetizate, cea mai buna activitate catalitica au dovedit-o cele pe baza de oxid de Zr depus pe suport de tip SBA-15 si de tip acid tungstosulfonic depus pe SBA-15. Desi aceste materiale au condus la conversii ridicate ale glicerinei, randamentele transformarii acesteia in di- si tri-esteri au fost mult mai scazute decat in cazul rasinilor schimbatoare de ioni, chiar daca temperatura de reactie a fost mai ridicata.

A2.5. Evaluarea performantelor catalizatorilor testati si selectia catalizatorului adecvat pentru realizarea tehnologiei de esterificare a glicerinei cu acizii acetic si butiric

Rezultatele obtinute in activitatile A2.1-A2.4 au evidentiat o superioritate, din punct de vedere practic a rasinilor schimbatoare de ioni (conversii ale glicerinei ridicate, randamente importante in di si tri-esteri, reutilizabilitate). Dintre cele doua rasini testate, Amberlyst 35 si Purolite CT 275, cea cu activitatea catalitica mai ridicata s-a dovedit Purolite CT 275 (vezi **Error! Reference source not found.**), si in consecinta, acesta este catalizatorul recomandat pentru utilizarea intr-o tehnologie la scara industrială.

A2.6. Elaborarea procedurii de esterificare a glicerinei cu acizii acetic si butiric, in conditii ce asigura conversii ridicate ale glicerinei

Pe baza datelor experimentale obtinute in activitatile anterioare a fost propus un procedeu de esterificare in regim discontinuu, cu antrenarea apei de reactie, ce permite obtinerea cu randamente relativ ridicate a esterilor cu importanta practica in domeniul de interes pentru acest proiect.

A2.7 Elaborarea unui procedeu de separare a produsilor din amestecul rezultat la esterificarea glicerinei

In urma studiilor experimentale pe amestecurile de esteri rezultate prin esterificarea glicerinei in sistem discontinuu si respectiv semicontinuu, au fost propuse procedee de separare ce permit obtinerea de esteri cu puritate adecvata utilizarii ca fluxanti pentru bitumul rutier.

A2.8. Teste de validare a procedeeelor de esterificare si separare a produsilor si transferul de cunostinte la agentul economic

Au fost transmise date referitoare la substanțele utilizate, aparatura folosită, procedeul de analiză de compoziție, metodele de lucru utilizate in studiile experimentale de esterificare a glicerinei cu acizii acetic si butiric pe catalizatorii de tip rasini schimbatoare de ioni si materiale mezoporoase modificate și detalii referitoare la principalele rezultate obținute. Realizarea activității a fost consemnată printr-un document semnat de către cei trei parteneri din proiect.

A2.9. Diseminarea rezultatelor proiectului prin participarea la un simpozion stiintific

Rezultatele obtinute in aceasta etapa a proiectului au fost diseminate in cadrul a trei prezentari orale la conferinte internationale. De asemenea, a fost organizata o masa rotunda cu tema „*Fluxanți pentru bitum obținuți prin dezvoltarea tehnologiei de fabricare a solvenților ecologici, existentă la SC ICPAO Mediaș*”.

A2.10. Stagii de pregătire practică pentru masteranzi și doctoranzi

Au fost organizate doua stagii de documentare la partenerul industrial, la care au participat un doctorand si un masterand. Stagiile pentru studenti masteranzi vor continua si in urmatoarea etapa a proiectului.