

**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-III-a**

Obiectivul principal al acestei etape a proiectului este stabilirea compoziției optime a fluxantului pentru bitum rutier, obținut din acetati și butirati ai glicerinei și elaborarea tehnologiei de fabricare a acestuia. Conform planului de realizare a proiectului, în această etapă sunt prevăzute 8 activități, al căror conținut va fi rezumat în continuare.

*A3.1 Definitivarea testelor 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: (i) determinarea conținutului de asfaltene al bitumului fluxat în zona inferioară și respectiv superioară a vasului de stocare după o perioadă dată de timp; (ii) 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. 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.

*A3.2. Identificarea, prin teste experimentale successive, 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.

*A3.3 Calcule, bazate pe rezultate experimentale obtinute in prezentul proiect si date fizico-chimice publicate, ale compozitiilor la starea de echilibru chimic si efectelor termice ale reactiilor. Elaborarea unor modele cinetice ale proceselor de esterificare studiate si calculul parametrilor acestora utilizand rezultate experimentale existente sau din noi experimente. Evaluarea influentelor etapelor fizice asupra cineticii procesului.*

Constantele de echilibru au fost determinate din date experimentale obtinute in urma efectuării de experimente izoterme la durate mari de reactie, ce permit aproximarea compozitiei atinse cu cea de echilibru chimic. Din valorile constantelor s-au evaluat entalpiile si entropiile de reactie. Rezultatele au aratat caracterul slab exoterm al reactiei de consumare a glicerinei si caracterul slab endoterm al reactiilor de formare a di- si tri-esterilor. Studiile din aceasta activitate au aratat o influenta neglijabila atat a difuziunii interne cat si externe. Au fost dezvoltate doua tipuri de modele cinetice, unul de tip omogen (mai simplu) si altul de tip LHHW, utilizabile in calcule de proiectare si analiza a acestui proces.

*A3.4. Studii experimentale si teoretice avand ca obiectiv obtinerea, in conditii de cheltuieli minime, a compozitiilor de esteri recomandate in urma activitatilor prevazute la etapa 3.2.*

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. 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.

*A3.5. Identificarea compozitiilor tipice ale amestecurilor rezultate dupa etapa de separare a produsilor de esterificare pe catalizatorul propus. Stabilirea, pe baza acestora, a etapelor de tratare necesare, pentru incadrarea in cerintele de protectia mediului. Evaluarea, pe baza informatiilor disponibile referitoare la preturi, a costului de fabricatie a compozitiei de fluxant stabilita.*

Studiile experimentale efectuate au condus la concluzia că, pentru a solubiliza cele 4 clase de compusi prezenti in bitum (hidrocarburi saturate, naften-aromate, 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. Fluxantii 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 monoesteri sub 40 % (masa), a condus de asemenea la obtinerea unui bitum fluxat omogen, caracterul hidrofob mai pronuntat decat al fluxantilor de tip acetine il recomanda pentru fluxarea bitumurilor provenite din titeiuri semi parafinoase si intermediare.

*A3.6. Transfer de cunostinte referitoare la (i) compozitia stabilita pentru fluxantul ecologic; (ii) aspectele tehnologice si ecologice, legate de tratarea necesara a amestecului rezultat dupa etapa de separare a produsilor de esterificare.*

Au fost transferate către agentul economic S.C.ICPAO Medias rezultate ale cercetarilor (cunostinte) referitoare la : 1. Parametrii de operare pentru tehnologia de esterificare a glicerinei cu acid acetic si/sau acid butiric, in vederea obtinerii esterilor corespunzatori, pentru utilizare ca fluxanti ecologici pentru bitumuri; 2. Studii cinetice si termodinamice ale procesului de esterificare; 3. Compozitii optime pentru fluxantii ecologici (Fluxantul de tip acetina liber de glicerina, recomandabil in cazul utilizarii unui bitum rutier D50/70 provenit dintr-un titei asfaltos si Fluxantul de tip amestec de acetine si butirine recomandabil pentru fluxarea biturilor provenite din titeiuri semi parafinoase si intermediare); 4. Aspecte tehnologice si ecologice legate de valorificarea fluxurilor secundare rezultate din procesul tehnologic de esterificare a glicerinei. Transferul a fost urmat de incheierea unui protocol semnat de catre partile implicate.

*A3.7. Elaborarea cel puțin a unui articol științific din rezultatele proiectului si acceptarea acestuia pentru publicare într-o revista cotate ISI. Elaborarea cel puțin a unei propuneri de brevet de inventie, din rezultatele proiectului.*

Pe baza rezultatelor obtinute in cadrul acestui proiect a fost elaborata o propunere de brevet de invenție, doua articole științifice, unul acceptat spre publicare intr-o revista codata ISI si un altul in curs de redactare si s-a participat la o conferința științifica internationala.

*A3.8. Organizare masa rotunda si protocol aferent, trimitere invitatii, asigurare conditii desfasurare, de prezentare a rezultatelor proiectului.*

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*”, la partenerul economic.