



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00546**

(22) Data de depozit: **25/07/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **INSTITUTUL DE CERCETARI PRODUSE
AUXILIARE ORGANICE-ICPAO MEDIAȘ,
STR.CARPAȚI NR.8, MEDIAȘ, SB, RO**

(72) Inventatori:
• **VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **BOZGA GRIGORE, BD.I.C.BRĂȚIANU
NR.20, SC.B, AP.32, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BLĂJAN OLIMPIU, STRADA TEILOR
NR.11, MEDIAȘ, SIBIU, RO**

(54) **FLUXANȚI ECOLOGICI PENTRU BITUM RUTIER PE BAZĂ
DE ACETINE ȘI PROCEDU DE OBȚINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un fluxant ecologic pentru bitum rutier și la un procedeu de obținere a acestuia. Fluxantul, conform invenției, conține un amestec de mono-, di- și tri-esteri ai glicerinei cu acid acetic și acid butiric într-un raport între triesteri/diesteri/monoesteri de 4...20/3...20/1. Procedeu, conform invenției, constă în condiționarea glicerinei brute rezultată de la fabricarea biodiesel prin tratare cu acid fosforic de concentrație 85%, într-un raport masic de 5...10/1, urmată de esterificarea glicerinei cu acid acetic ca atare sau în amestec

cu acid butiric, în prezența unui antrenant de tip hidro-carbură alifatică și a unui catalizator de tip acid 2-naftalensulfonic, la o concentrație de 0,2...5% față de amestecul reactant, rezultând un fluxant pe bază de amestec de esteri ai glicerinei având un indice de saponificare de 618,2...696,7 mg HOH/g care se adaugă în compoziția de bitum rutier la un raport bitum/fluxant de 3...20/1.

Revendicări: 4



FLUXANTI ECOLOGICI PENTRU BITUM RUTIER PE BAZA DE ACETINE SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Inventia se refera la o clasa noua de fluxanti ecologici pentru bitum rutier pe baza de acetine si la un procedeu inovativ de obtinere a acestora prin esterificarea glicerinei brute, rezultate la fabricarea biodieselului si a solventilor ecologici.

Se cunosc numeroase tipuri de solventi utilizati pentru fluxarea bitumului rutier si anume :

GB Patent 1377976 descrie un bitum modificat cu un polimer de tip polisulfura alifatica. Polisulfura poate fi dispersată în uleiul de fluxare, in bitum sau o fracțiune de bitum care conține oricare dintre uleiurile cumaronice, uleiurile poliindenice sau poliolefine, sau in rășini alifactice sau aromatice extrase din petrol, cu care polisulfura poate reacționa.

In EP 0174795 este prezentata o compozitie pe baza de bitum fluxat cu un ulei aromatic derivat din petrol modificat cu un copolimer stiren-butadienic folosit pentru asfaltarea cailor rutiere. Este o tehnica uzuala folosita la constructia si intretinerea drumurilor. Aceasta compozitie bituminoasa este folosita si la impermeabilizarea acoperisurilor dar si pentru etansarea suprafetei asfaltului.

GB Patent 346681 descrie un material bituminos, folosit în special pentru realizarea drumurilor, care este fluxat cu un solvent care conține hidrocarburi nesaturate, de exemplu ulei de șist și în special ulei uzat.

GB Patent 936606 prezinta o compoziție bituminoasă care poate fi aplicata la "rece" care contine bitum fluxat și un fluxant suplimentar, care poate fi o motorina sau o motorina în amestec cu kerosen sau cu gazolina.

GB Patent 881223 descrie o compoziție care contine bitum și un compus de bor solubil în bitum, cum ar fi un ester organic al acidului boric, de ex. un diborat de alchilen glicol sau un borat de alchil. Compușii borului propusi in brevet sunt di-boratul de trihexilen glicol, di-borați de trietilen glicol, di-borați de tributilen glicol și trioctilenglicol și borați de alcool monohidric cum ar fi borat de 2,6-trimetil-4-nonil.

WO Patent 2007068461A1 descrie un fluxant care contine cel puțin o fracție derivată din uleiul de ricin, respectiva fracțiunea ce contine cel puțin un ester metilic al acizilor grasi prezenti in acest ulei, folosit pentru fluxarea unui bitum modificat cu un polimer reticulat sau nereticulat.

Fluxantii propusi in brevetele mentionate prezinta dezavantaje generate de toxicitatea ridicata a unor compusi prezenti in compozitia acestora, precum hidrocarburile aromatice sau de volatilitatea scazuta a fluxantului respectiv care diminueaza viteza de evaporare si implicit

caracteristicile tehnice ale bitumului respectiv (de ex. esterii metilici ai acizilor grași sau esterii acidului boric cu glicoli).

Sunt cunoscute procedee de acetilare a glicerinei în scopul producerii de esteri utilizabili ca solvenți, plastifianți, aditivi pentru îmbunătățirea proprietatilor criogenice ale biodieselului și a altor produse asemănătoare, etc. CN Patent 103159622 propune o metoda de preparare a acetinelor care cuprinde etapele: amestecarea glicerinei și a acidului acetic la un anumit raport molar, încălzirea și agitarea amestecului în prezența unui catalizator acid solid, separarea apei din amestecul de reacție, filtrarea și îndepărtarea catalizatorului după ce amestecul a reacționat o anumită perioadă de timp, realizarea unui proces de distilare sau distilare sub presiune redusă și obținerea acetinei. Metoda de preparare a acetinelor are avantajele de a fi ușor de operat, o separare ușoară a catalizatorului, un randament ridicat în produs, și convenabil pentru implementarea în industrie.

JPS Patent 6327456 propune acetilarea glicerinei în absența catalizatorilor fără a necesita un agent pentru îndepărtarea apei sub forma unui azeotrop prin utilizarea unei anumite cantități de acid acetic ca agent de acetilare și pentru distilarea apei produsă în reacție împreună cu excesul de acid acetic.

JPH Patent 06329587 propune concentrarea diacetinei la scară industrială la un cost redus prin extragerea unui amestec de acetine utilizând ca solvent de extracție o hidrocarbură alifatică specifică sau hidrocarbură aliciclică. Diacetina este concentrată prin extragerea triacetinei dintr-un amestec de acetine conținând cel puțin diacetina și triacetină utilizând unul sau mai mulți solvenți de extracție selectați dintre hidrocarburi alifaticice C4-8 și hidrocarburi aliciclice.

HUT Patent 57177 propune prepararea triacetinei din glicerina, acid acetic și anhidridă acetică, fără un catalizator într-un sistem cuprinzând un anumit număr de reactoare. Glicerina și acidul acetic se adaugă în unul dintre reactoare într-un raport molar de 1: 3-4.

CN Patent 101450897 propune o metoda de preparare a acetinelor care consta în reacția unei grăsimi cu un acetat în prezența unui catalizator alcalin, și apoi colectarea acetinei și a esterului acizilor grași. Metoda prezintă următoarele avantaje: (1) producerea directă a acetinei prin utilizarea grăsimii și a acetatului, generând puține reacții secundare și obținând o calitate ridicată a produsului; (2) se evita utilizarea acidului acetic și a catalizatorului acid și astfel se rezolvă problema coroziunii grave existente în procesul convențional și se reduc cerințele privind materialul de construcție a echipamentului și costurile de funcționare și întreținere; și (3), extinderea domeniului de aplicare a acetatului de metil.

Procedeele propuse pentru sinteza acetinelor presupun utilizarea glicerinei purificate in procesul de fabricare si sunt orientate spre sinteza unor acetine individuale si nu a amestecului de acetine, astfel incat cheltuielile de fabricatie sunt ridicate.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in valorificarea glicerinei brute, rezultata in procesul de fabricatie a biodieselului sau a solventilor ecologici, pentru obtinerea unor noi tipuri de fluxanti pentru bitumul rutier pe baza de acetine (amestec de mono-, di- si triesteri ai glicerinei cu acidul acetic) sau amestecuri ale acestora cu butirine (amestec de mono-, di- si triesteri ai glicerinei cu acidul butiric), fluxanti ecologici care asigura mentinerea structurii coloidale si omogenitatii bitumului.

Procedeul de fabricare si utilizare a unei noi clase de fluxanti pentru bitum inlatura dezavantajele fluxantilor clasici de origine petrochimica, care contin hidrocarburi aromatice mono- si polinucleare sau alti compusi toxici; valorificand in acelasi timp glicerina bruta, produs secundar de la fabricarea biodieselului si a solventilor ecologici.

Prezenta inventie prezinta urmatoarele avantaje:

- propune fabricarea si utilizarea unei noi clase de fluxanti pentru bitum rutier, de tip esterii ai glicerinei cu acidul acetic/si acidul butiric, cu o toxicitate scazuta si o viteza de biodegradare ridicata;
- propune un fluxant cu o polaritate controlata prin raportul intre mono-, di-, si triesterii glicerinei;
- nu afecteaza stabilitatea structurii coloidale a bitumului, datorita polaritatii diferite a esterilor prezenti in fluxantul propus, care asigura solubilizarea compusilor chimici prezenti in bitum (rasini, asfaltene si uleiuri minerale);
- fluxantul propus prezinta un interval de fierbere optim care asigura indepartarea in termen scurt a acestuia din covorul asfaltic;
- fluxantul propus prezinta o inflamabilitate mai redusa decat fractiile petroliere cu interval de fierbere asemanator, folosite ca fluxanti pentru bitumul rutier;
- valorifica glicerina bruta rezultata la fabricarea biodieselului si a solventilor ecologici, fara o purificare prealabila a acesteia;
- procedeul propune utilizarea, in procesul de esterificare, de materii prime (acidul acetic si respectiv acidul butiric), obtinute din surse regenerabile;
- procesul de esterificare a glicerinei brute se realizeaza in cataliza omogena pe catalizator de tip acid 2-naftalensulfonic, compus care este compatibil cu componentii din bitum si

contribuie la imbunatatirea adezivitatii bitumului fata de agregatele minerale cu caracter bazic, nefiind astfel necesara indepartarea sa din produsul finit;

- procedeul de esterificare este viabil din punct de vedere economic, prin eliminarea etapelor de purificare si de indepartare/recuperare a catalizatorului de esterificare;

Se stie ca fluxarea bitumului rutier are ca scop reducerea vascozitatii acestuia fie pentru reducerea cheltuielilor energetice in etapa de emulsionare a bitumului folosit in procesul de asfaltare la rece, fie pentru fabricarea mixturii asfaltice stocabile, fie pentru stabilizarea structurii coloidale a bitumului modificat cu polimeri. Dupa aplicarea covorului asfaltic, fluxantul se evaporata treptat, prin antrenare cu aer, si nu modifica caracteristicile asfaltului aplicat.

Preocuparea pentru diminuarea poluarii mediului s-a reflectat si in alegerea fluxantilor folositi pentru fluxarea bitumului rutier. Astfel solventii petrolieri utilizati pana in prezent pentru fluxarea bitumului rutier reprezinta o sursa de poluare importanta atat datorita proportiei ridicate a fluxantilor adaugati in bitumul rutier cat si datorita continutului mare in compusi cu o toxicitate ridicata precum hidrocarburile aromatice mono- si poli-ciclice.

Glicerina este un compus chimic cu o polaritate ridicata care nu este solubila in produse petroliere si nu solubilizeaza astfel de produse. In urma esterificarii partiale sau totale a celor trei grupe hidroxilice din structura glicerinei se obtin compusi cu o polaritate diferita, compusi care vor solubiliza produse cu polaritati diferite, precum asfaltenele, rasinile petroliere, uleiurile alifatiche si uleiurile aromatice.

Cresterea cererii de biodiesel a generat o crestere proportionala a cantitatii de glicerina pe piata, glicerina pentru care nu exista cerere pe piata. Aceasta glicerina contine majoritatea impuritatilor polare prezente in uleiul vegetal folosit la fabricarea biodieselului precum fosfolipide, mono- si di-gliceride, pigmenti, sapunuri, etc., dar si impuritati rezultate din procesul de fabricare a biodieselului precum metanol, apa si catalizatorul de transesterificare. Din acest motiv cheltuielile pentru purificarea acestei glicerine sunt mari si fac dificila absorbtia pe piata a acesteia.

Procedeul conform inventiei propune utilizarea glicerinei brute, rezultate la fabricarea biodieselului si a solventilor ecologici, in scopul obtinerii unei noi clase de fluxanti pentru bitum, prin esterificarea acesteia cu acid acetic/butiric. Tehnologia propusa implica cheltuieli minime pentru indepartarea catalizatorului de transesterificare, de regula sub forma unui hidroxid alcalin, pentru ca celelalte impuritati prezente fie nu afecteaza caracteristicile bitumului rutier (ex. pigmentii) sau chiar modifica in mod benefic caracteristicile acestuia (ex.

fosfolipidele, mono- si di-gliceridele). Astfel, conditionarea glicerinei brute s-a realizat prin neutralizare cu acid fosforic.

Procedeul conform inventiei propune esterificarea glicerinei conditionate intr-o singura etapa, in cataliza omogena si sistem discontinuu, in prezenta catalizatorului de tip acid 2-naftalensulfonic si a unui antrenant pentru apa de reactie de tip hidrocarbura, precum hexanul. Acizii selectati pentru prepararea fluxantului pentru bitumul rutier au fost acidul acetic si amestecul acestuia cu acidul butiric, compusi organici care se pot obtine din resurse regenerabile. Procesul de esterificare s-a realizat cu un exces de acizi carboxilici pentru a favoriza obtinerea unei conversii ridicate a glicerinei, a carei prezenta in fluxant este nedorita datorita tendintei de a separa din amestecul cu bitum. Astfel nu mai este necesara o etapa de purificare a fluxantului, respectiv de indepartare a glicerinei nereactionate, iar cheltuielile de productie sunt diminuate. Indepartarea antrenantului si a excesului de acizi carboxilici se realizeaza in instalatia de sinteza, dupa finalizarea procesului de obtinere a fluxantului.

Se dau in continuare 2 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

Intr-un balon de 500 mL prevazut cu agitator tip ancora si separator de tip Dean-Stark se introduc 110g glicerina si 75 ml hexan. Amestecul se incalzeste pana la reflux si apoi se dozeaza aprox. 16 g acid fosforic de puritate 85% pe o durata de 20 min., astfel incat valoarea pH-ului sa fie cuprinsa intre 4 si 6,5. Se continua refluxarea pana cand se indeparteaza apa din amestecul de reactie, apoi acesta se raceste si se indeparteaza precipitatul de fosfat alcalin prin filtrare pe o palnie Buchner. La glicerina astfel conditionata se adauga 3.5g de acid 2-naftalensulfonic si 242g acid acetic iar amestecul se incalzeste sub agitare pana la reflux. Amestecul este mentinut sub agitare la reflux, pe o durata de 6 ore, dupa care se indeparteaza prin distilare agentul de antrenare si acidul acetic nereactionat. Produsul de reactie este recuperat si racit. Se obtin 210 g produs de reactie (amestec de acetine) care are un indice de saponificare de 696,7 mg KOH/g si contine 110,3g triester, 92,8g diester si 5,3g monoester al glicerinei (determinat prin GC-MS).

Se introduc 25g amestec de acetine si 100g bitum rutier cu un continut de asfaltene de 18,1% intr-o autoclava de 250 mL prevazuta cu agitator tip ancora si manta de incalzire, iar amestecul este mentinut la temperatura de 160 °C pe o durata de 4 ore. Bitumul fluxat este racit la temperatura de 80 °C si introdus intr-un tub de polipropilena cu diametrul interior de 20mm, opturat la un capat si fixat in pozitie verticala. Dupa racire si depozitare pe o perioada de 24 ore au fost prelevate probe de bitum fluxat din zona celor doua capete ale tubului de

polipropilena in vederea evaluarii omogenitati bitumului fluxat. Testul de omogenitate a bitumului fluxat a fost realizat prin determinarea continutului de asfaltene din cele doua probe prelevate, aplicand metoda precipitarii in prezenta heptanului. Continutul de asfaltene al celor doua probe de bitum fluxat a fost de 14,51%, iar rezultatul obtinut confirma omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul de acetine sintetizat.

EXEMPLUL 2

Intr-un balon de 500 mL prevazut cu agitator tip ancora si separator de tip Dean-Stark se introduc 110g glicerina si 75 ml hexan. Amestecul se incalzeste pana la reflux si apoi se dozeaza aprox. 16 g acid fosforic de puritate 85% pe o durata de 20 min., astfel incat valoarea pH-ului sa fie cuprinsa intre 4 si 6,5. Se continua refluxarea pana cand se indeparteaza apa din amestecul de reactie, apoi acesta se raceste si se indeparteaza precipitatul de fosfat alcalin prin filtrare pe o palnie Buchner. Se adauga 3.5g de acid 2-naftalensulfonic, 180g acid acetic si 91,1g acid butiric iar amestecul obtinut se incalzeste sub agitare pana la reflux. Produsul de reactie este mentinut sub agitare la reflux, pe o durata de 6 ore, dupa care se indeparteaza prin distilare agentul de antrenare (hexanul) si acizii nereactionati. Produsul de reactie este recuperat si racit. Se obtin 217,4g produs de reactie care are un indice de saponificare de 618,2 mg KOH/g si contine 102,9g triesteri, 87,9g diesteri si 25,2g monoesteri ai glicerinei. Se introduc 25g de produs de reactie (amestec de esteri ai glicerinei) si 100g bitum rutier cu un continut de asfaltene de 18,1% intr-o autoclava de 250 mL prevazuta cu agitator tip ancora si manta de incalzire, iar amestecul este mentinut la temperatura de 160 °C pe o durata de 4 ore. Bitumul fluxat este racit la temperatura de 80 °C si introdus intr-un tub de polipropilena cu diametrul interior de 20mm, opturat la un capat si fixat in pozitie verticala. Dupa racire si depozitare pe o perioada de 24 ore au fost prelevate probe de bitum fluxat din zona celor doua capete ale tubului de polipropilena in vederea evaluarii omogenitati bitumului fluxat. Testul de omogenitate a bitumului fluxat a fost realizat prin determinarea continutului de asfaltene din cele doua probe prelevate, aplicand metoda precipitarii in prezenta heptanului. Continutul de asfaltene al celor doua probe de bitum fluxat a fost de 14,50%, iar rezultatul obtinut confirma omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul de acetine sintetizat.

REVENDICARI

1. Fluxant ecologic pentru bitum rutier care contine amestec de mono-, di- si tri-esteri ai glicerinei cu acid acetic si acid butiric la un raport intre triesteri / diesteri / monoesteri de $4...20/3...20/1$, **caracterizat prin aceea ca** se adauga in bitumul rutier la un raport bitum / fluxant de $3...20/1$.
2. Procedeu de obtinere a fluxantului ecologic pentru bitum rutier definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea ca** se obtine prin esterificarea glicerinei brute rezultata la fabricarea biodieselului si a solventilor ecologici, cu acid acetic sau amestec de acid acetic si acid butiric la un raport masic acid butiric / acid acetic de $0...5/1$, in prezenta unui antrenant de tip hidrocarbura alifatica si a unui catalizator de tip acid 2-naftalensulfonic, la o concentratie de $0,2...5$ % gr. fata de amestecul reactant.
3. Procedeu conform revendicarii 2, **caracterizat prin aceea ca** raportul masic acizi carboxilici / glicerina este de $1...10/1$.
4. Procedeu conform revendicarii 2, **caracterizat prin aceea ca** glicerina bruta rezultata la fabricarea biodieselului este conditionata prin tratare cu acid fosforic de concentratie 85%, la un raport masic glicerina / acid fosforic de $5...10/1$.