



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00263**

(22) Data de depozit: **24/04/2019**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/06/2024** BOPI nr. **6/2024**

(41) Data publicării cererii:
27/11/2020 BOPI nr. **11/2020**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM,**
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **ATICA CHEMICALS S.R.L.,**
STR. CĂZĂNEȘTI NR. 202,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• **VELEA SANDA, STR. ZAMBILELOR NR. 6,**
BL. 60, ET. 2, AP. 5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• **BOMBOȘ MARIANA MIHAELA,**
CALEA CRÂNGAȘI, NR. 9, BL. 5, ET. 5, SC. 1,
AP. 30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• **VASILIEVICI GABRIEL, STR. AZURULUI**
NR. 3, BL. 114 A, SC. A, ET. 8, AP. 158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• **RADU DORIAN, STR. ARMENIȘ, NR. 4,**
BL. J1, SC. B, AP. 18, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **RADU ADRIAN, BD. TIMIȘOARA NR. 35,**
BL. OD 6, SC. 5, ET. 7, AP. 174, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **ZAHARIA EMILIAN, STR. GENERAL**
MAGHERU NR. 11, BL. G, SC. E, AP. 9,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **ZAHARIA CORINA, INT. DÂMBOVIȚEI,**
NR. 40, ET. 5, AP. 48, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
IRENA GAWEL Ș. A., "BITUMEN FLUXES
OF VEGETABLE ORIGIN", POLIMERY,
No. 1, VOL. 55, 2010; US 6156113

(54) **FLUXANT DE TIP PIROLITIC PENTRU BITUM RUTIER
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA**

Examinator: **ing. ANCA MARINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la
OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen
de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a
acesteia

1 Invenția se referă la un fluxant de tip ulei pirolitic pentru bitum rutier pe bază de
mucilagii rezultate la rafinarea uleiului vegetal și la un procedeu de obținere a acestuia prin
3 piroliza acestor mucilagii în prezență de oxizi sau hidroxizi ai metalelor alcalino-pămâtoase.

Se cunosc numeroși solvenți care pot fi utilizați pentru fluxarea bitumului rutier.

5 **US 8864983** descrie un procedeu de purificare a bitumului prin dizolvare a bitumului
într-o gazolină. Procedeu presupune spumarea inițială a bitumului impurificat cu materiale
7 anorganice și apoi tratarea spumei de bitum cu gazolina. Piroliza biomasei s-a realizat cu
scopul producerii de bio-ulei care apoi este de regulă condiționat/hidrotratat pentru obținerea
9 de combustibili sau componenți de combustibili.

Astfel în **US 10167243** este prezentată o metodă de conversie a biomasei la hidro-
11 carburi cu un conținut redus de compuși oxigenați. Biomasa, care a fost digestată și hidro-
deoxigenată într-un solvent lichid în prezența unui catalizator de hidrotratare, este separată
13 într-o fază organică și o fază apoasă care conține dioli. Faza apoasă este tratată cu un
catalizator de silice-alumină amorfă unde se obțin compuși mono-oxigenați și hidrocarburi
15 alifactice nesaturate. Această fază este contactată cu un catalizator solid acid pentru a se
obține un conținut ridicat de hidrocarburi. Faza organică este de asemenea contactată cu un
17 catalizator solid acid pentru a se obține un conținut ridicat de hidrocarburi.

În **US 10010881** sunt propuși catalizatori pentru transformarea biomasei în bio-ulei,
19 precum și metodele de obținere a unor astfel de catalizatori și metode de transformare a
biomasei în bio-ulei. Catalizatorii sunt utili în special pentru piroliza deșeurilor solide și a altor
21 materiale conținând carbon la bio-ulei, cu ajutorul microundelor prin încălzirea biomasei prin
inducție. Catalizatorii pot fi, de asemenea, utilizați pentru îmbunătățirea caracteristicilor bio-
23 uleiului. Catalizatorii au fost obținuți prin oxidarea sau nitrurarea suprafețelor particulelor de
substrat metalic, pentru a atașa covalent grupurile de compuși activi catalitic pe bază de
25 ruteniu, rodiiu, paladiu, argint, osmium, iridiu, platina, aur, cupru, reniu, mercur, oxid de
aluminiiu sau oxid de nichel.

27 **US 9944857** descrie un procedeu pentru transformarea biomasei într-un lichid
oxigenat care poate fi rafinat pentru a produce amestecuri de hidrocarburi. Acesta este un
29 procedeu de piroliză catalitică a biomasei în care este utilizat un catalizator de deoxigenare
în condiții de piroliză. Produsul obținut este un bio-ulei având un conținut scăzut de oxigen
31 care poate fi supus unor etape ulterioare, cum ar fi separarea și/sau condensarea pentru a
purifica bio-uleiul.

33 **US 10208255** descrie un procedeu prin care se obține un bio-ulei lichid ușor în
următoarele etape: amestecarea unei biomase cu un catalizator de hidrogenare și cu un ulei
35 cu rol de solvent pentru a prepara o suspensie de biomasă; realizarea unei prime reacții de
lichefiere a suspensiei de biomasă urmată de realizarea unei a doua reacții de lichefiere cu
37 hidrogen și de separarea unei componente ușoară și a unei componente grele; efectuarea
distilării în vid a componentei grele pentru a obține o fracțiune ușoară urmată de hidro-
39 genarea amestecului de componente ușoare pentru creșterea randamentului în ulei ușor.

US 10005966 descrie o metodă pentru modificarea bio-uleiului derivat din piroliza
41 biomasei care include adăugarea la bio-ulei a unei săruri anorganice și a unui dezemulsio-
nant organic urmată de separarea unui strat inferior de soluție apoasă și a unui strat superior
43 de bio-ulei și de cracarea catalitică a fazei organice pe un catalizator zeolitic.

Irena Gawel ș.a., în articolul *Bitumen fluxes of vegetable origin* (Polimery 2010, 55,
45 nr 1) dezvăluie o metodă de obținere a unui fluxant pentru bitum pe bază de uleiuri vegetale
și diverși catalizatori. De asemenea, în **US 6156113** se dezvăluie un liant pentru bitum rutier
47 care conține un fluxant pe bază de acizi grași, alcool cu cel mult patru atomi de carbon și cel
puțin un catalizator pentru polimerizarea fluxantului în prezența oxigenului.

Fluxanții propuși în documentele menționate prezintă dezavantaje generate de toxicitatea ridicată a unor compuși prezenți în compoziția acestora, precum hidrocarburile aromatice, sau de volatilitatea scăzută a unor compuși prezenți în fluxantul respectiv care diminuează viteza de evaporare și implicit caracteristicile tehnice ale bitumului respectiv (de exemplu: uleiul pirolitic).	1
Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că înlocuiește fluxanții petrolieri, produse care conțin hidrocarburi aromatice mono- și polinucleare sau alți compuși toxici și utilizează un fluxant ecologic de tip bio-ulei obținut prin piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea uleiului vegetal.	3
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui amestec de hidrocarburi și compuși oxigenați care asigură menținerea structurii coloidale și omogenitatea bitumului.	5
Fluxantul de tip ulei pirolitic pentru bitum rutier conform invenției, este rezultat dintr-un amestec de 70...85% mucilagii de la rafinarea uleiului vegetal de floarea soarelui sau rapiță și 15...30% oxid al unui metal alcalino-pământos de tip oxid de calciu.	7
Procedeul de obținere a fluxantului conform invenției, constă din faptul că amestecul de mucilagii și oxid de calciu este încălzit la o temperatură de 400...550°C și menținut la această temperatură timp de 7...8 h sub agitare continuă la o viteză de rotație de 450...700 rot/min urmat de răcire și separare a fracției organice rezultând fluxantul care se folosește amestecat în bitum într-un raport bitum/fluxant de 4...25/1.	9
Invenția prezintă următoarele avantaje:	13
- propune un fluxant cu o toxicitate scăzută și o viteză de biodegradare ridicată;	15
propune un fluxant cu o polaritate controlată prin raportul optim între compușii oxigenați și hidrocarburile liniare respectiv ramificate;	17
- propune un fluxant care menține stabilitatea structurii colidale a bitumului rutier; prezența compușilor oxigenați asigură solubilizarea rășinilor și împiedică precipitarea asfaltenelor prezente în bitum;	19
- intervalul de fierbere al fluxantul propus poate fi optimizat prin modificarea parametrilor procesului de piroliză, în funcție de temperatura de depunere a covorului asfaltic, asigurând îndepărtarea în termen scurt a fluxantului din covorul asfaltic;	21
- prezența compușilor oxigenați în compoziția fluxantului propus favorizează reducerea inflamabilității acestuia;	23
- valorifică un produs secundar, respectiv mucilagiile rezultate la rafinarea uleiului vegetal, precum uleiul de rapiță și uleiul de floarea-soarelui;	25
- produsul secundar rezultat în procesul de piroliză nu conține compuși toxici și prezintă un conținut ridicat în fertilizanți valoroși precum Ca și P, ceea ce îl recomandă a fi utilizat în procesul de fertilizare;	27
- procesul de piroliză a mucilagiilor se realizează cu un aditiv pe bază de Ca, compus care este separat în faza apoasă rezultată din proces și nu afectează calitatea fluxantului;	29
- procedeul de piroliză este viabil din punct de vedere economic, prin eliminarea etapelor de purificare a acestuia.	31
Se știe că fluxarea bitumului rutier are ca scop îmbunătățirea caracteristicilor reologice ale acestuia fie pentru fabricarea mixturii asfaltice stocabile, fie pentru reducerea cheltuielilor energetice în etapa de emulsionare a bitumului folosit în procesul de asfaltare la rece, fie pentru stabilizarea structurii coloidale a bitumului modificat cu polimeri. După aplicarea covorului asfaltic, fluxantul trebuie să se evapore rapid astfel încât să nu modifice caracteristicile mixturii asfaltice în exploatare.	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

1 Bitumul este considerat un produs toxic datorită în special conținutului de hidrocarburi
aromate polinucleare. Preocuparea pentru diminuarea poluării mediului în procesul de
3 asfaltare s-a concretizat atât în aplicarea unor tehnologii de asfaltare la rece prin utilizarea
de emulsii bituminoase dar și în selectarea unor fluxanți cu o toxicitate cât mai scăzută
5 pentru fluxarea bitumului rutier. Astfel solvenții petrolieri utilizați până recent pentru fluxarea
bitumului rutier reprezintă o sursă de poluare importantă atât datorită inflamabilității mai
7 ridicate a hidrocarburilor decât a derivaților funcționali cât și datorită conținutului mare în
compuși cu o toxicitate ridicată precum hidrocarburile aromatice mono- și poli-ciclice.
9 Înlocuirea fluxanților petrolieri cu fluxanți care conțin compuși oxigenați, compuși cu o
inflamabilitate și implicit o volatilitate mai reduse, diminuează antrenarea PAH-urilor prezente
11 în bitum în timpul evaporării acestor fluxanți.

În timpul rafinării uleiurilor vegetale brute, precum a uleiului de floarea soarelui, de
13 soia și de rapiță, majoritatea fosfatidelor sunt îndepărtate sub formă de suspensii apoase.

Datorită caracterului tensioactiv, aceste mucilagii antrenează în fază apoasă și
15 gliceride ale acizilor grași, astfel încât aceste suspensii de mucilagii pot conține proporții
variabile de gliceride ale acizilor grași, fosfatide și respectiv apa. Prelucrarea acestui subpro-
17 dus în vederea purificării și valorificării acestor fosfatide necesită cheltuieli relativ ridicate iar
cererea pe piață pentru aceste fosfatide este mult mai mică decât cantitatea rezultată în
19 urma etapei de degumare a uleiurilor vegetale prelucrate la nivel industrial. Creșterea cererii
de uleiuri vegetale pe piață, mai ales după introducerea biodieselului în motorina diesel, a
21 condus implicit la creșterea excesului de fosfatide pe piață, fosfatide pentru care nu există
cerere. În acest context valorificarea acestor mucilagii prin piroliza în vederea obținerii de
23 fluxanți ecologici reprezintă o alternativă viabilă din punct de vedere economic pentru
înlocuirea fluxanților clasici de tip fracții petroliere, având în vedere preocupările privind
25 diminuarea poluării aerului cu PAH-uri în timpul procesului de asfaltare. În urma pirolizei
catalitice a mucilagiilor se obțin compuși cu o polaritate variabilă, compuși care vor favoriza
27 solubilizarea claselor de compuși prezenți în bitum, respectiv asfaltenele, rășinile petroliere,
uleiurile minerale alifactice și uleiurile minerale aromatice, care prezintă polarități diferite.

29 Prepararea fluxantului pentru bitum prin piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea
uleiurilor vegetale în prezență de aditivi de tip oxizi ai metalelor alcalino-pământoase nu con-
31 duce la formarea de deșeuri și presupune cheltuieli minime impuse de îndepărtarea fazei
apoase care va conține și aditivul pe bază de metal alcalino-pământos, precum Ca, de regulă
33 parțial modificat sub formă de carbonat și/sau fosfat.

Piroliza mucilagiilor brute provenite de la rafinarea uleiului de floarea soarelui având
35 densitatea de $0,920 \text{ g/cm}^3$ și vâscozitatea de $1,658 \text{ Pas}$ (20°C) sau de la rafinarea uleiului
de rapiță având densitatea de $0,940 \text{ g/cm}^3$ și vâscozitatea de $1,885 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (20°C) în prezența
37 aditivului de tip oxid al unui metal alcalino-pământos precum oxidul de calciu s-a realizat într-
o singură etapă, în sistem discontinuu. Prezența oxidului metalului alcalino-pământos a
39 favorizat decarboxilarea acizilor grași prezenți în mucilagii și a diminuat formarea de
precursori ai cocsului în timpul procesului de piroliză. Procesul de piroliză s-a realizat cu un
41 exces de oxid de calciu pentru a neutraliza agentul chimic folosit în procesul de degumare
a uleiului vegetal și derivații acidului fosforic prezenți în compoziția mucilagiilor a căror
43 prezență în amestecul reactant este nedorită datorită tendinței acestui acid de a favoriza for-
marea cocsului în condițiile de reacție specifice procesului de piroliză. Conversia mucilagiilor
45 este totală, astfel nu mai este necesară o etapă de purificare a fluxantului, respectiv de
îndepărtare a mucilagiilor nereacționate, iar cheltuielile de producție sunt diminuate.
47 Îndepărtarea fazei apoase rezultate din procesul de piroliză se realizează prin decantare în
vasul de stocare.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției, care au legătură și cu fig. 1 și 2 care reprezintă:	1
- fig. 1, cromatograma uleiului pirolitic rezultat la piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea uleiului de floarea soarelui;	3
- fig. 2, cromatograma uleiului pirolitic rezultat la piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea uleiului de rapiță.	5
Exemplul 1	7
Într-o autoclavă de 500 mL, prevăzută cu agitator tip ancoră, supapa de siguranță reglată la 200 bar și sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc 192 g mucilagii cu densitatea de 0,920 g/cm ³ și vâscozitatea de 1,658 Pa*s (20°C) provenite de la rafinarea uleiului de floarea soarelui, și 38 g oxid de calciu. Amestecul se încălzește până la temperatura de 470°C, apoi acesta se menține la temperatura constantă sub agitare la o turație de 500 rot/min, timp de 7 h, după care se răcește și se introduce într-un vas separator. Se recuperează faza organică și se cântărește. S-au obținut 94 g fluxant a cărui cromatogramă este prezentată în fig. 1.	9 11 13 15
Se introduc 25 g fluxant și 100 g bitum rutier cu un conținut de asfaltene de 20,3% într-o autoclavă de 250 mL prevăzută cu agitator tip ancoră și manta de încălzire, iar amestecul este menținut sub agitare la o turație de 700 rot/min, la temperatura de 160°C pe o durată de 4 h. Bitumul fluxat este răcit la temperatura de 80°C și introdus într-un tub de polipropilenă cu diametrul interior de 20 mm, opturat la un capăt și fixat în poziție verticală. După răcire și depozitare pe o perioadă de 24 h au fost prelevate probe de bitum fluxat din zona celor două capete ale tubului de polipropilenă în vederea evaluării omogenității bitumului fluxat. Testul de omogenitate a bitumului fluxat a fost realizat prin determinarea conținutului de asfaltene din cele două probe prelevate, aplicând metoda precipitării în prezența heptanului. Conținutul de asfaltene al celor două probe de bitum fluxat a fost de 16,3%, iar rezultatul obținut confirmă omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul de fluxant sintetizat.	17 19 21 23 25 27
Exemplul 2	
Într-o autoclavă de 500 mL, prevăzută cu agitator tip ancoră, supapa de siguranță reglată la 200 bar și sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc 200 g mucilagii cu densitatea de 0,940 g/cm ³ și vâscozitatea de 1,885 Pa*s (20°C) provenite de la rafinarea uleiului de rapiță și 66 g oxid de calciu. Amestecul se încălzește până la temperatura de 470°C, apoi acesta se menține la temperatură constantă sub agitare la o turație de 500 rot/min, timp de 8 h, după care se răcește și se introduce într-un vas separator. Se recuperează faza organică și se cântărește. S-au obținut 93 g fluxant a cărui cromatograma este prezentată în fig. 2.	29 31 33 35
Se introduc 25 g fluxant și 100 g bitum rutier cu un conținut de asfaltene de 20,3% într-o autoclavă de 250 mL prevăzută cu agitator tip ancoră și manta de încălzire, iar amestecul este menținut sub agitare la o turație de 700 rot/min, la temperatura de 160°C pe o durată de 4 h. Bitumul fluxat este răcit la temperatura de 80°C și introdus într-un tub de polipropilenă cu diametrul interior de 20 mm, opturat la un capăt și fixat în poziție verticală. După răcire și depozitare pe o perioadă de 24 h au fost prelevate probe de bitum fluxat din zona celor două capete ale tubului de polipropilenă în vederea evaluării omogenității bitumului fluxat. Testul de omogenitate a bitumului fluxat a fost realizat prin determinarea conținutului de asfaltene din cele două probe prelevate, aplicând metoda precipitării în prezența heptanului. Conținutul de asfaltene al celor două probe de bitum fluxat a fost de 16,3%, iar rezultatul obținut confirmă omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul de fluxant sintetizat.	37 39 41 43 45 47

1

Revendicări

3

1. Fluxant de tip ulei pirolitic pentru bitum rutier, **caracterizat prin aceea că**, este rezultat dintr-un amestec de 70...85% mucilagii de la rafinarea uleiului vegetal de floarea soarelui sau rapiță și 15...30% oxid al unui metal alcalino-pământos de tip oxid de calciu.

5

7

2. Procedeu de obținere a fluxantului pentru bitum rutier definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, amestecul de mucilagii și oxid de calciu este încălzit la o temperatură de 400...550°C și menținut la această temperatură timp de 7...8 h sub agitare continuă la o viteză de rotație de 450...700 rot/min urmat de răcire și separare a fracției organice rezultând fluxantul care se folosește amestecat în bitum într-un raport bitum/fluxant de 4...25/1.

9

11

(51) Int.Cl.

C10C 3/02 (2006.01),

C10G 3/00 (2006.01),

C08L 95/00 (2006.01)

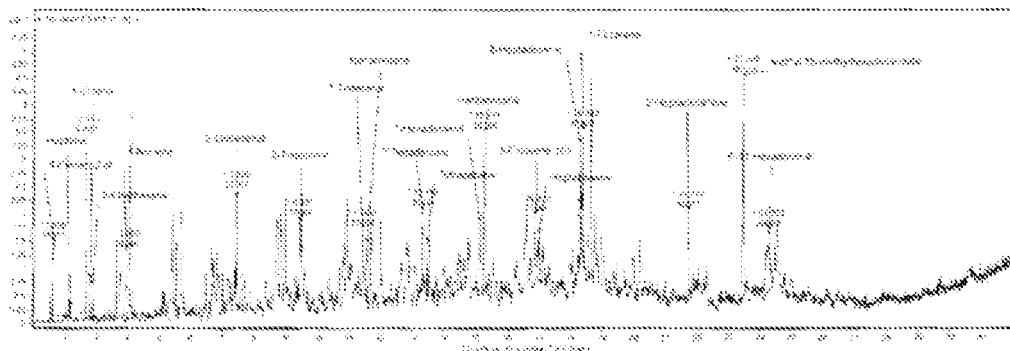


Fig. 1

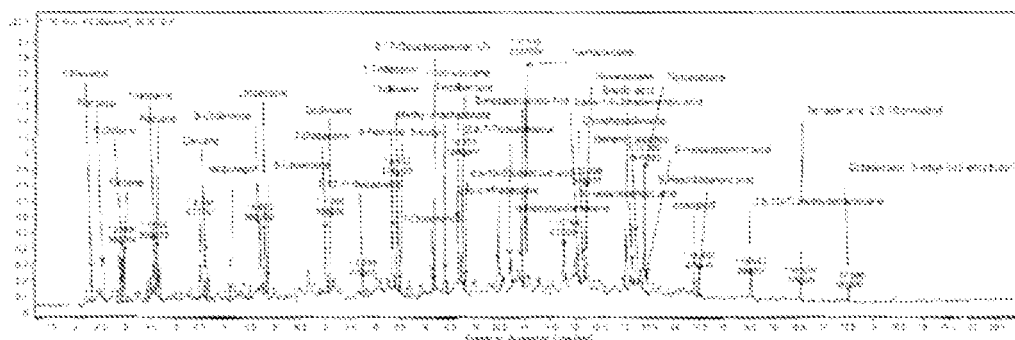


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 261/2024