



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00263

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

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

(71) Solicitant:
• 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. ARMENIS 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. DÂMBOVITEI,
NR. 40, ET. 5, AP. 48, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **FLUXANT ECOLOGIC PENTRU BITUM RUTIER
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA PRIN PIROLIZA
MUCILAGIILOR REZULTATE LA RAFINAREA ULEIULUI
VEGETAL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de fluxant ecologic pentru bitum rutier și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția, conform invenției, este constituită din 70...85% mucilagii de la rafinarea uleiului de floarea soarelui și 15...30% oxid de calciu. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea mucilagiilor și oxidului de calciu, încălzirea amestecului la temperatura de 400...500°C cu menținere 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 separarea fracției organice din care rezultă un produs de tip ulei pirolitic pentru bitum rutier.

Revendicări: 2
Figuri: 2



FLUXANT ECOLOGIC PENTRU BITUM RUTIER SI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA PRIN PIROLIZA MUCILAGHIILOR REZULTATE LA RAFINAREA ULEIULUI VEGETAL

Inventia se refera la un fluxant ecologic pentru bitum rutier pe baza de mucilagii rezultate la rafinarea uleiului vegetal si la un procedeu de obtinere a acestuia prin piroliza acestor mucilagii in prezenta de oxizi sau hidroxizi ai metalelor alcalino-pamantoase. Se cunosc numerosi solventi care pot fi utilizati pentru fluxarea bitumului rutier.

US Patent **8,864,983** descrie un procedeu de purificare a bitumului prin dizolvare a bitumului intr-o gazolina. Procedul presupune spumarea initiala a bitumului impurificat cu materiale anorganice si apoi tratarea spumei de bitum cu gazolina.

Piroliza biomasei s-a realizat cu scopul producerii de bio-ulei care apoi este de regula conditionat/hidrotratat pentru obtinerea de combustibili sau componente de combustibili.

Astfel in US Patent **10,167,243** este prezentata o metoda de conversie a biomasei la hidrocarburi cu un continut redus de compusi oxigenati. Biomasa, care a fost digestata si hidro-deoxigenata intr-un solvent lichid in prezenta unui catalizator de hidrotratare, este separata intr-o faza organica si o faza apoasa care contine dioli. Faza apoasa este tratata cu un catalizator de silice-alumina amorfa unde se obtin compusi mono-oxgenati si hidrocarburi alifatice nesaturate. Aceasta faza este contactata cu un catalizator solid acid pentru a se obtine un continut ridicat de hidrocarburi. Faza organica este de asemenea contactata cu un catalizator solid acid pentru a se obtine un continut ridicat de hidrocarburi.

In US Patent **10,010,881** sunt propusi catalizatori pentru transformarea biomasei in bio-ulei, precum si metodele de obtinere a unor astfel de catalizatori si metode de transformare a biomasei in bio-ulei. Catalizatorii sunt utili in special pentru piroliza deseurilor solide si a altor materiale continând carbon la bio-ulei, cu ajutorul microundelor prin incalzirea biomasei prin inductie. Catalizatorii pot fi, de asemenea, utilizati pentru imbunatatirea caracteristicilor bio-uleiului. Catalizatorii au fost obtinuti prin oxidarea sau nitrurarea suprafetelor particulelor de substrat metalic, pentru a atasa covalent grupurile de compusi activi catalitici pe baza de ruteniu, rodiiu, paladiu, argint, osmium, iridiu, platina, aur, cupru, reniu, mercur, oxid de aluminiu sau oxid de nichel.

US Patent **9,944,857** descrie un procedeu pentru transformarea biomasei intr-un lichid oxigenat care poate fi rafinat pentru a produce amestecuri de hidrocarburi. Acesta este un procedeu de piroliza catalitica a biomasei in care este utilizat un catalizator de deoxigenare in conditii de piroliza. Produsul obtinut este un bio-ulei având un continut scazut de oxigen care

poate fi supus unor etape ulterioare, cum ar fi separarea si / sau condensarea pentru a purifica bio-uleiul.

US Patent **10,208,255** descrie un procedeu prin care se obtine un bio-ulei lichid usor in urmatoarele etape: amestecarea unei biomase cu un catalizator de hidrogenare si cu un ulei cu rol de solvent pentru a prepara o suspensie de biomasa; realizarea unei prime reactii de lichefiere a suspensiei de biomasa urmata de realizarea unei a doua reactii de lichefiere cu hidrogen si de separarea unei componente usoara si a unei componente grele; efectuarea distilarii in vid a componentei grele pentru a obtine o fractiune usoara urmata de hidrogenarea amestecului de componente usoare pentru cresterea randamentului in ulei usor.

US Patent **10,005,966** descrie o metoda pentru modificarea bio-uleiului derivat din piroliza biomasei care include adaugarea la bio-ulei a unei saruri anorganice si a unui dezemulsionant organic urmata de separarea unui strat inferior de solutie apoasa si a unui strat superior de bio-ulei si de cracarea catalitica a fazei organice pe un catalizator zeolitic.

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 unor compusi prezenti in fluxantul respectiv care diminueaza viteza de evaporare si implicit caracteristicile tehnice ale bitumului respectiv (de ex. uleiul pirolitic).

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in obtinerea unui fluxant, ecologic pentru bitumul rutier ce contine un amestec de hidrocarburi si compusi oxigenati care asigura mentinerea structurii coloidale si omogenitatea bitumului respectiv, rezultat dintr-un amestec de 70 ...85% mucilagii de la rafinarea uleiului vegetal și 15... 30% oxid al unui metal alcalino-pamantos, incalzit la temperatura 400-550°C si mentinut la aceasta temperatura timp de 7-8 h si agitare la o viteza de rotatie de 450-700 rot./min urmat de racire si separare a fractiei organice într-un vas separator rezultand fluxantul care se foloseste amestecat în bitum, la un raport bitum / fluxant de 4...25/1.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca inlocuieste fluxantii petrolieri, produse care contin hidrocarburi aromatice mono- si polinucleare sau alti compusi toxici si utilizeaza un fluxant ecologic de tip bio-ulei obtinut prin piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea uleiului vegetal.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- propune un fluxant cu o toxicitate scazuta si o viteza de biodegradare ridicata;
- propune un fluxant cu o polaritate controlata prin raportul optim intre compusii oxigenati si hidrocarburile liniare respectiv ramificate;
- propune un fluxant care mentine stabilitatea structurii coloidale a bitumului rutier; prezenta compusilor oxigenati asigura solubilizarea rasinilor si impiedica precipitarea asfaltenelor prezente in bitum.

- intervalul de fierbere al fluxantului propus poate fi optimizat prin modificarea parametrilor procesului de piroliza, in functie de temperatura de depunere a covorului asfaltic, asigurand indepartarea in termen scurt a fluxantului din covorul asfaltic;
- prezenta compusilor oxigenati in compozitia fluxantului propus favorizeaza reducerea inflamabilitatii acestuia;
- valorifica un produs secundar, respectiv mucilagiile rezultate la rafinarea uleiului vegetal, precum uleiul de rapita si uleiul de floarea soarelui;
- produsul secundar rezultat in procesul de piroliza nu contine compusi toxici si prezinta un continut ridicat in fertilizanti valorosi precum Ca si P, ceea ce il recomanda a fi utilizat in procesul de fertilizare;
- procesul de piroliza a mucilagiilor se realizeaza cu un aditiv pe baza de Ca, compus care este separat in faza apoasa rezultata din proces si nu afecteaza calitatea fluxantului;
- procedeul de piroliza este viabil din punct de vedere economic, prin eliminarea etapelor de purificare a acestuia;

Se stie ca fluxarea bitumului rutier are ca scop imbunatatirea caracteristicilor reologice ale acestuia fie pentru fabricarea mixturii asfaltice stocabile, fie pentru reducerea cheltuielilor energetice in etapa de emulsionare a bitumului folosit in procesul de asfaltare la rece, fie pentru stabilizarea structurii coloidale a bitumului modificat cu polimeri. Dupa aplicarea covorului asfaltic, fluxantul trebuie sa se evapore rapid astfel incat sa nu modifice caracteristicile mixturii asfaltice in exploatare.

Bitumul este considerat un produs toxic datorita in special continutului de hidrocarburi aromatice polinucleare. Preocuparea pentru diminuarea poluarii mediului in procesul de asfaltare s-a concretizat atat in aplicarea unor tehnologii de asfaltare la rece prin utilizarea de emulsii bituminoase dar si in selectarea unor fluxanti cu o toxicitate cat mai scazuta pentru fluxarea bitumului rutier. Astfel solventii petrolieri utilizati pana recent pentru fluxarea bitumului rutier reprezinta o sursa de poluare importanta atat datorita inflamabilitatii mai ridicate a hidrocarburilor decat a derivatilor functionali cat si datorita continutului mare in compusi cu o toxicitate ridicata precum hidrocarburile aromatice mono- si poli-ciclice. Inlocuirea fluxantilor petrolieri cu fluxanti care contin compusi oxigenati, compusi cu o inflamabilitate si implicit o volatilitate mai reduse, diminueaza antrenarea PAH-urilor prezente in bitum in timpul evaporarii acestor fluxanti.

In timpul rafinarii uleiurilor vegetale brute, precum a uleiului de floarea soarelui, de soia si de rapita, majoritatea fosfatidelor sunt indepartate sub forma de suspensii apoase.

Datorita caracterului tensioactiv, aceste mucilagii antreneaza in faza apoasa si gliceride ale acizilor grasi, astfel incat aceste suspensii de mucilagii pot contine proportii variabile de gliceride ale acizilor grasi, fosfatide si respectiv apa. Prelucrarea acestui subprodus in vederea purificarii si valorificarii acestor fosfatide necesita cheltuieli relativ ridicate iar cererea pe piata pentru aceste fosfatide este mult mai mica decat cantitatea rezultata in urma etapei de degumare a uleiurilor vegetale prelucrate la nivel industrial. Cresterea cererii de uleiuri vegetale pe piata, mai ales dupa introducerea biodieselului in motorina diesel, a condus implicit la cresterea excesului de fosfatide pe piata, fosfatide pentru care nu exista cerere. In acest context valorificarea acestor mucilagii prin piroliza in vederea obtinerii de fluxanti ecologici reprezinta o alternativa viabila din punct de vedere economic pentru inlocuirea fluxantilor clasici de tip fractii petroliere, avand in vedere preocuparile privind diminuarea poluarii aerului cu PAH-uri in timpul procesului de asfaltare. In urma pirolizei catalitice a mucilagiilor se obtin compusi cu o polaritate variabila, compusi care vor favoriza solubilizarea claselor de compusi prezenti in bitum, respectiv asfaltenele, rasinile petroliere, uleiurile minerale alifactice si uleiurile minerale aromatice, care prezinta polaritati diferite.

Prepararea fluxantului pentru bitum prin piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea uleiurilor vegetale in prezenta de aditivi de tip oxizi ai metalelor alcalino-pamantoase nu conduce la formarea de deseuri si presupune cheltuieli minime impuse de indepartarea fazei apoase care va contine si aditivul pe baza de metal alcalino-pamantos, precum Ca, de regula partial modificat sub forma de carbonat si/sau fosfat.

Piroliza mucilagiilor brute in prezenta aditivului de tip oxid al unui metal alcalino-pamantos precum oxidul de calciu s-a realizat intr-o singura etapa, in sistem discontinuu. Prezenta oxidului metalului alcalino-pamantos a favorizat decarboxilarea acizilor grasi prezenti in mucilagii si a diminuat formarea de precursori ai cocsului in timpul procesului de piroliza. Procesul de piroliza s-a realizat cu un exces de oxid de calciu pentru a neutraliza agentul chimic folosit in procesul de degumare a uleiului vegetal si derivatii acidului fosforic prezenti in compozitia mucilagiilor a caror prezenta in amestecul reactant este nedorita datorita tendintei acestui acid de a favoriza formarea cocsului in conditiile de reactie specifice procesului de piroliza. Conversia mucilagiilor este totala, astfel nu mai este necesara o etapa de purificare a fluxantului, respectiv de indepartare a mucilagiilor nereactionate, iar cheltuielile de productie sunt diminuate. Indepartarea fazei apoase rezultate din procesul de piroliza se realizeaza prin decantare in vasul de stocare

Se dau in continuare 2 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

Intr-o autoclava de 500 mL, prevazut cu agitator tip ancora, supapa de siguranta reglata la 200 bar si sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc 192 g mucilagii provenite de la rafinarea uleiului de floarea soarelui si 38 g oxid de calciu. Amestecul se incalzeste pana la temperatura de 470 °C, apoi acesta se mentine la temperatura constanta sub agitare la o turatie de 500 rot/min., timp de 7 ore, dupa care se raceste si se introduce intr-un vas separator. Se recupereaza faza organica si se cantareste. S-au obtinut 94 g fluxant a carui cromatograma este prezentata in figura 1.

Se introduc 25g fluxant si 100g bitum rutier cu un continut de asfaltene de 20,3% intr-o autoclava de 250 mL prevazuta cu agitator tip ancora si manta de incalzire, iar amestecul este mentinut sub agitare la o turatie de 700 rot/min., 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 16,3%, iar rezultatul obtinut confirma omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul de fluxant sintetizat.

EXEMPLUL 2

Intr-o autoclava de 500 mL, prevazut cu agitator tip ancora, supapa de siguranta reglata la 200 bar si sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc 200 g mucilagii provenite de la rafinarea uleiului de floarea soarelui si 66 g oxid de calciu. Amestecul se incalzeste pana la temperatura de 470 °C, apoi acesta se mentine la temperatura constanta sub agitare la o turatie de 500 rot/min., timp de 8 ore, dupa care se raceste si se introduce intr-un vas separator. Se recupereaza faza organica si se cantareste. S-au obtinut 93 g fluxant a carui cromatograma este prezentata in figura 2.

Se introduc 25g fluxant si 100g bitum rutier cu un continut de asfaltene de 20,3% intr-o autoclava de 250 mL prevazuta cu agitator tip ancora si manta de incalzire, iar amestecul este mentinut sub agitare la o turatie de 700 rot/min., 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 16,3%, iar rezultatul obtinut confirma omogenitatea bitumului fluxat cu amestecul de fluxant sintetizat.

REVENDICARI

1. Fluxant ecologic de tip ulei pirolitic pentru bitum rutier, **caracterizat prin aceea ca** este rezultat dintr-un amestec de 70 ...85% mucilagii de la rafinarea uleiului vegetal și 15... 30% oxid al unui metal alcalino-pamantos, din care rezulta fluxantul organic, folosit in bitum într-un raport bitum/fluxant de 4....25/1.
2. Procedeu de obtinere a fluxantului ecologic pentru bitum rutier definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de mucilagii si oxid de calciu este încălzit la temperatura 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.

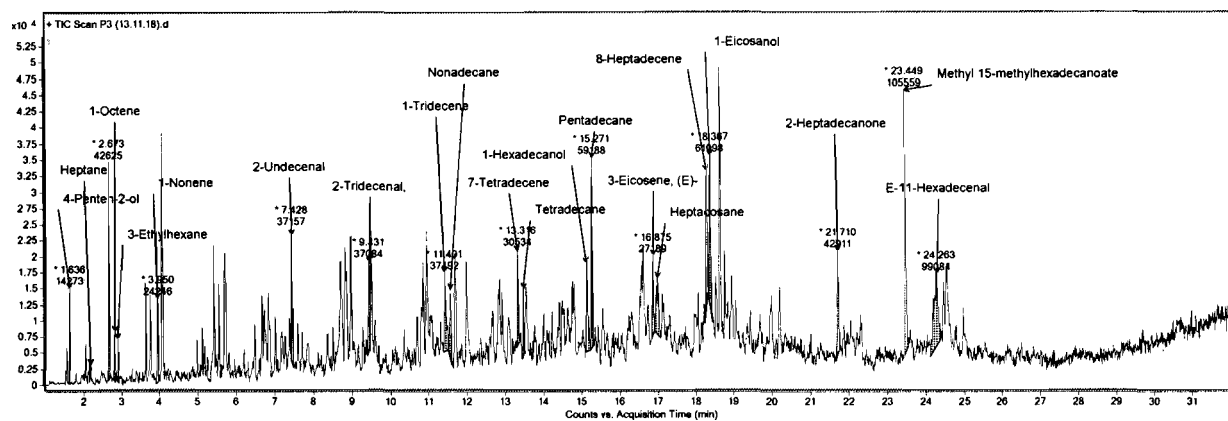


Fig. 1. Cromatograma uleiului pirolitic rezultat la piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea uleiului de floarea soarelui

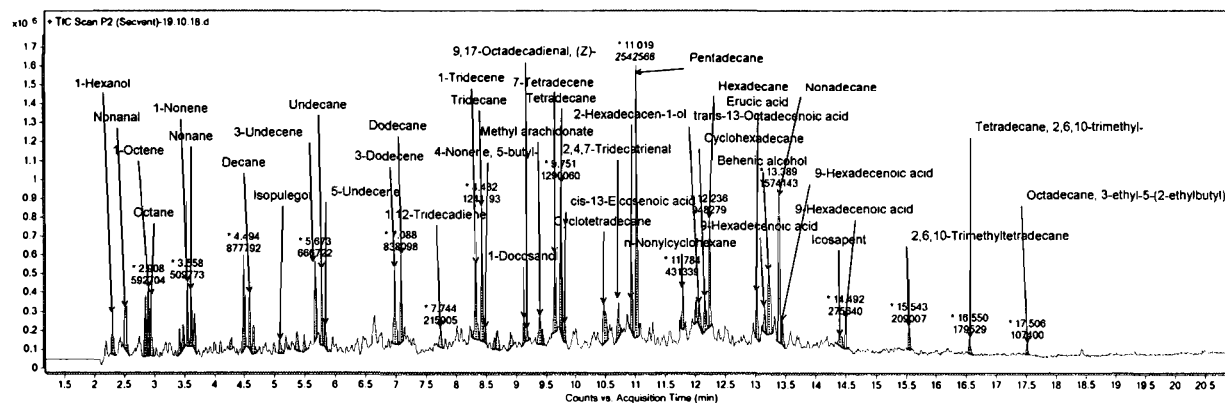


Fig. 2. Cromatograma uleiului pirolitic rezultat la piroliza mucilagiilor rezultate la rafinarea uleiului de rapita