

**111 PTE/23.06.2022 - DESULFURAREA PRIN PIROLIZA CATALITICA A PUDRETEI DE CAUCIUC IN
VEDEREA MODIFICARII BITUMULUI RUTIER**

Denumirea Programului din PN III	Programul 2 - Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare și inovare
Denumirea Subprogramului	Subprogramul 2.1 - Competitivitate prin cercetare, dezvoltare și inovare
Tip proiect	Proiect de Transfer la operatorul economic
Finanțare	bugetul de stat
Autoritate contractantă	Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării
Contractor	ATICA CHEMICALS S.R.L.
Contract nr.	111 PTE/23.06.2022;
Cod proiect	PN-III-P2-2.1-PTE-2021-0552;
Titlu proiect	DESULFURAREA PRIN PIROLIZA CATALITICA A PUDRETEI DE CAUCIUC IN VEDEREA MODIFICARII BITUMULUI RUTIER
Acronim	RUBIT
Valoarea totală a Contractului	931.396,00 lei
Sursa 1 - de la bugetul de stat	793.105,00 lei
Sursa 2 - din alte surse atrase:	138.291,00 lei (cofinanțare)
Coordonator	ATICA CHEMICALS S.R.L.
Partener 1	Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie – ICECHIM București
Durata contractului	24 luni
Perioada	23.06.2022 - 22.06.2024

Bugetul proiectului

Etapa/An	Bugetul de stat (lei)	Cofinanțare (lei)	TOTAL (lei)
1/2022	203.431,00	32.535,00	235.966,00
2/2023	479.674,00	75.597,00	555.271,00
3/2024	110.000,00	30.159,00	140.159,00
TOTAL	793.105,00	138.291,00	931.396,00

Diminuarea deteriorării infrastructurii rutiere se realizează prin modificarea bitumului rutier cu polimeri de tip elastomeri care asigură revenirea elastică a asfaltului.

Scopul proiectului constă în dezvoltarea unei tehnologii inovative la scară de pilot industrial pentru fabricarea unui elastomer pentru modificarea bitumului rutier prin devulcanizarea pudreței de cauciuc uzat. Caracterul inovativ al propunerii de proiect este dat de metoda propusă pentru devulcanizarea cauciucului uzat, respectiv piroliza catalitică lentă în prezența unui catalizator nanostructurat acid, și adsorbția reactivă a sulfului rezultat pe adsorbantți nanostructurați.

Prin aplicarea procedurii din această propunere de proiect nu rezultă deșeuri sau gaze toxice, iar procedeul de modificare a bitumului rutier se va simplifica.

Etapa 1 - Realizarea și experimentarea soluțiilor tehnologice la nivel de laborator, de devulcanizare a pudreței de cauciuc; termen de finalizare 31/12/2022

În această etapă au fost identificați și caracterizați patru solvenți cu perspectiva de utilizare la devulcanizarea pudreței de cauciuc. Aceștia au fost caracterizați din perspectiva utilizării la devulcanizarea pudreței de cauciuc și au fost utilizați în cadrul experimentelor de desulfurare a pudreței de cauciuc. Au fost preparați adsorbantți pe bază de oxizi metalici prin metoda sol-gel prin metoda impregnării umede.

Devulcanizarea pudreței de cauciuc prin adsorbție reactivă s-a efectuat în sistem discontinuu, performanțele procesului fiind determinate atât de natura adsorbantilor cât și de distribuția mărării particulelor de adsorbantți. Desulfurarea catalitică a pudreței de cauciuc s-a realizat în sistem discontinuu în suspensie catalitică precum și în sistem continuu, în strat catalitic fix, performanțele procesului fiind mai scăzute decât ale procesului de desulfurare prin adsorbție reactivă. Conditionarea soluției de pudră de cauciuc devulcanizat s-a realizat prin decantarea adașurilor din pudră, a adsorbantilor sau a catalizatorilor în prezența unui antisolvent. Testarea pudreței de cauciuc devulcanizată și conditionată s-a realizat prin modificarea unui bitum rutier cu aceasta. Omogenitatea bitumului modificat cu pudră vulcanizată a fost evaluată prin determinarea compoziției unor esanțioane de bitum modificat prelevate după stocare, evidențindu-se o bună omogenitate a acestuia.

Diseminarea rezultatelor - etapa 1

- 1 articol științific ISI trimis spre publicare

(1) Mirt Andreea-Luiza, Bombos Dorin, Ghimis Simona-Bianca, Bombos Mihaela, Gabriel Vasilevici, *Partial desulfurization of crumb rubber in the presence of metallic oxides*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Seria Chemia, trimis 30.11.2022, Manuscript ID SCH-2022-0106

- 2 participari la manifestari stiintifice nationale sau internationale

- 1 participare (poster) la *A XXXVI-A Conferință Națională de Chimie –CNChim-2022, 4-7 oct., Călimănești – Căciulata*, Crumb rubber for road bitumen modification by desulfurization, Autori: Andreea-Luiza Mîrț, Alin Cristian Nicolae Vintilă, Alexandru Vlaicu, Emilian Zaharia, Gabriel Vasilevici
- 1 participare (poster) la *International Chemical Engineering and Materials Symposium, SICHEM 2022 University Politehnica of Bucharest, Romania, 17– 18 November, ISSN 2537-2254*, Pyrolysis of crumb rubber dispersed in aromatic oil, Autori: Andreea-Luiza Mîrț, Alin Cristian Nicolae Vintilă, Simona Ghimiș, Emilian Zaharia, Gabriel Vasilevici

Etapa 2 - Experimentarea soluțiilor tehnologice la nivel pilot industrial pentru devulcanizarea pudreței de cauciuc – partial; termen de finalizare 31/12/2023

Procesul de modificare a bitumului cu elastomeri dienici decurge in doua etape:

- i) in prima etapa are loc gonflarea elastomerului in prezenta structurilor aromatice;
- ii) in etapa a doua are loc dispersarea elastomerului si stabilizarea structurii coloidale a bitumului modificat.

Reticularea elastomerului face dificila sau chiar imposibila realizarea celei de-a doua etape, respectiv dispersarea macromoleculelor polimerice in structura coloidala a bitumului, datorita diminuarii difuziei solventilor aromatici in interiorul lantului de elastomer si implicit distrugerii conformatiei polimerului, respectiv a structurii terțiare a acestuia (denaturarea polimerilor). Cu cat gradul de reticulare a elastomerului este mai mare cu atat este mai dificila dispersarea acestuia in bitum. Agentul de reticulare pentru elastomeri dienici este sulful. Un continut ridicat de sulf al elastomerului impiedica dispersarea acestuia in bitum si implicit depunerea in stratul inferior al rezervorului de bitum. In acelasi timp un continut scazut de sulf al elastomerului vulcanizat diminueaza caracteristicile mecanice (rezistenta la alungire si la incovoiere) ale elastomerului si implicit ale bitumului modificat cu acesta.

Testarea pudreței de cauciuc devulcanizata in procesul de modificare a bitumului rutier a avut ca scop in aceasta etapa identificarea solventului adecvat pentru dispersarea pudreței. Au fost selectate trei variante de solvent pentru dispersarea pudreței de cauciuc: ulei mediu de cracare catalitica, amestec de ulei mediu de cracare catalitica si fractie xilenica si amestec de ulei mediu de cracare catalitica, stiren si fractie xilenica. Au fost studiate doua variante tehnologice de dispersare a pudreței de cauciuc partial devulcanizata in solventi aromatici, in vederea testarii in procesul de modificare a bitumului, respectiv dispersare in sistem discontinuu prin amestecare cu ajutorul unui ultratutex si dispersare in sistem continuu cu ajutorul unei mori coloidale.

In urma studiului efectuat a fost selectata varianta optima de dispersare si continutul optim de pudreța pentru toate cele trei compozitii de solvent selectate. Au fost preparati si caracterizati 13

adsorbanti și 3 catalizatori în vederea devulcanizării parțiale a pudreții de cauciuc. Adsorbantii au fost analizați structural prin microscopie electronică de baleiaj, prin spectroscopie cu dispersie de energie (EDS), prin caracterizarea texturală și prin analize termogravimetrice. Caracterizarea catalizatorilor a avut ca scop determinarea caracteristicilor texturale, determinarea tarii acide și a distribuției tăriei acide, determinarea dimensiunilor particulelor și distribuția mării particulelor prin difuzia luminii (DLS). Pe baza caracteristicilor au fost selectați adsorbantii și catalizatorii utilizați la devulcanizarea parțială a pudreții prin adsorbție reactivă sau catalitică.

Testarea la nivel pilot a pudreții de cauciuc parțial devulcanizat în procesul de modificare a bitumului a fost realizată cu pudrețe de cauciuc parțial devulcanizate care prezintă un conținut diferit de sulf. Au fost selectate trei variante de solvent pentru dispersarea pudreții de cauciuc și, pe baza rezultatelor obținute au fost selectate variantele optime. Dispersarea suspensiei de pudreță de cauciuc parțial devulcanizată în solvenți aromatici, în vederea testării în procesul de modificare a bitumului s-a realizat în sistem continuu cu ajutorul unei mori coloidale. Omogenizarea dispersiei în solvenți aromatici a pudreții de cauciuc parțial devulcanizată în prezența bitumului rutier, prin varianta în sistem continuu cu moara coloidală asigură o dispersare eficientă a pudreții de cauciuc parțial devulcanizată la un anumit conținut de sulf pentru toate cele trei compoziții de solvent selectate.

Diseminarea rezultatelor - etapa 2

2 participari la manifestări științifice naționale/internationale:

- 1 participare (poster) la *XIXth Ed. of The International Symposium "PRIOrities of CHEMistry for a sustainable development" PRIOCHEM, 11 -13 Oct. 2023, Bucharest, Romania* - Simona Ghimiș, Gabriel Vasilevici, Andreea-Luiza Mîrț, Emilian Zaharia, Dorin Bomboș, *Modification of road bitumen with partial desulfurized crumb rubber*;
- 1 participare (prezentare orală) la *5th International Colloquium Energy and Environmental Protection, Petroleum Gas University of Ploiesti, Prahova, 8-10nov2023*, Gabriel Vasilevici, Andreea-Luiza Mîrț, Simona Ghimiș, Emilian Zaharia, Mihaela Bombos, Dorin Bombos.

1 articol științific ISI publicat (trimis în etapa 1)

Mirt Andreea-Luiza, Bombos Dorin, Ghimiș Simona-Bianca, Bombos Mihaela, Gabriel Vasilevici, *Partial desulfurization of crumb rubber in the presence of metallic oxides*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia, 2023 (1) p. 225-238

3 articole științifice ISI

- (1) Gabriel Vasilevici, Mirt Andreea-Luiza, Ghimiș Simona-Bianca, Zaharia Emilian, Bombos Mihaela, Bombos Dorin, *Devulcanized crumb rubber as bitumen modifier*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia, trimis 2.12.2023, Manuscript ID SCH-2023-0085 status-in evaluare
- (2) Dorin Bomboș, Mihaela Bomboș, Emilian Zaharia, Andreea - Luiza Mîrț, Gabriel Vasilevici, *Desulfurization of crumb rubber by modified natural zeolitic catalysts*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Seria Chemia, trimis 3.12.2023, Manuscript ID SCH-2023-0086 status-in evaluare

- (3) Ghimiș, S.-B.; Vasilievici, G.; Mîrț, A.-L.; Zaharia, E.; Bomboș, D. Modification of Road Bitumen with Partial Desulfurized Crumb Rubber. Proceedings 2023, 90, 34. <https://doi.org/10.3390/proceedings2023090034>

Etapa 3 - Experimentarea soluțiilor tehnologice la nivel pilot industrial pentru devulcanizarea pudreței de cauciuc – final; termen de finalizare 22/06/2024

Modificarea bitumului cu elastomeri dienici prin dispersarea acestora în bitum este mai dificilă cu cât gradul de reticulare a elastomerului este mai mare. Agentul de vulcanizare pentru elastomeri dienici este sulf, un conținut ridicat al sulfului împiedicând dispersarea cauciucului în bitum și implicit depunerea în stratul inferior al rezervorului de bitum. În același timp, un conținut scăzut de sulf al elastomerului vulcanizat diminuează caracteristicile mecanice (rezistența la alungire și la încovoiere) ale elastomerului și implicit ale bitumului modificat cu acesta. Au fost preparați și caracterizați 3 adsorbanți în vederea devulcanizării parțiale a pudreței de cauciuc. Adsorbanții au fost analizați structural prin microscopie electronică de baleiaj, prin spectroscopie cu dispersie de energie (EDS) și prin caracterizarea texturală. Testarea la nivel pilot a pudreței de cauciuc parțial devulcanizat în procesul de modificare a bitumului a fost realizată cu pudrete de cauciuc parțial devulcanizate care prezintă un conținut diferit de sulf. Dispersarea suspensiei de pudră de cauciuc parțial devulcanizată într-un solvent aromatic, în vederea testării în procesul de modificare a bitumului, s-a realizat în sistem continuu cu ajutorul unei mori coloidale. Omogenizarea dispersiei în solvenți aromatici a pudreței de cauciuc parțial devulcanizată în prezența bitumului rutier, prin varianta în sistem continuu cu moara coloidală, asigură o dispersare eficientă a pudreței de cauciuc parțial devulcanizată.

Diseminarea rezultatelor - etapa 3

1 articol stiintific ISI

Dorin Bomboș, Emilian Zaharia, Mihaela Bomboș, Gabriel Vasilievici, *Comparative study on the desulfurization of powdered rubber and an aliphatic thiol*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Seria Chemia, trimis 17.06.2024, Manuscript ID SCH-2024-0045 status-in evaluare

1 cerere de brevet national

Cerere de brevet OSIM A/00333/17.06.2024 - "Procedeu de desulfurare parțială a pudreței de cauciuc pentru modificarea bitumului rutier", autori: Vasilievici Gabriel, Ghimiș Simona-Bianca, Mîrț Andreea-Luiza, Cîțea Udrescu Mihaela, Vlaicu Alexandru, Vintilă Alin Cristian Nicolae