

## Prozessoptimierung der Asphaltextraktion mit Oktansäuremethylester (OME)

FA 7.289

Forschungsstelle: Technische Universität Braunschweig,  
Institut für Straßenwesen (ISBS) (Prof. Dr.  
Dipl.-Ing. M. P. Wistuba)

Bearbeiter: Büchler, S. / Wistuba, M. P.

Auftraggeber: Bundesministerium für Verkehr und digi-  
tale Infrastruktur, Bonn

Abschluss: Mai 2019

### 1 Einleitung und Untersuchungsumfang

In Deutschland wird derzeit für die Bindemittlextraktion aus Asphaltmischgut Trichlorethylen (Tri) als Standardlösemittel verwendet.

Tri wurde zum 21. April 2013 rechtswirksam in die Autorisierungsliste (Anhang XIV) der REACH aufgenommen, was einen Ablauftermin nach 36 Monaten (April 2016) beinhaltet, nach dem Tri nicht mehr geliefert oder verwendet werden darf. Die Dow Chemical Company (DOW) und die Safechem Europe GmbH (Tochter der DOW) stellten bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) einen Antrag auf Zulassung von Tri als Extraktionslösemittel für Bitumen in der Asphalt-Analyse, der im Oktober 2014 bestätigt wurde und bis zum Jahr 2023 autorisiert ist (Säcker & Täube, 2015). Um weiterhin die primären Asphalteigenschaften Bindemittelgehalt, Korngrößenverteilung und Eigenschaften des rückgewonnenen Bitumens zielsicher zu bestimmen, muss daher ein alternatives Lösemittel gefunden werden. Im Auftrag des Deutschen Asphaltinstituts (DAI) e. V. wurden von Weingart & Krüger (2012) 15 verschiedene, potenziell ungefährliche Pflanzenölester, verschiedene Biodieselsorten und andere alternative Lösemittel sowie Reinigungsmittel auf ihr Lösevermögen auf Bitumen getestet. Das Pflanzenölester Octansäuremethylester (OME) erwies sich als potenziell geeignetes Lösemittel. Dies ist ein Carbonsäureester mit der Summenformel  $C_{18}H_{34}O_2$ , der wenig flüchtig ist, einen hohen Flammpunkt besitzt und von dem keine Gesundheitsgefährdung ausgeht.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde über das Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur von Alisov & Wistuba (2015) die Anwendbarkeit von OME bei der Extraktion sowie der Einfluss des Lösemittels auf die resultierenden Bindemittleigenschaften und die Handhabung im Labor überprüft. Hierbei wurde die grundsätzliche Eignung von OME für die Bindemittlextraktion aus Asphaltmischgut bestätigt, jedoch zeigten sich die resultierenden Bindemittleigenschaften einerseits nicht direkt vergleichbar mit denen nach Anwendung von Tri und andererseits führten die lösemittelspezifischen Eigenschaften zu einer deutlich längeren Verweildauer in der automatisierten Extraktionsanlage. Beide Besonderheiten würden eine baupraktische Anwendung erheblich beeinträchtigen, sodass mit dem hier vorgestellten Forschungsprojekt eine praxistaugliche Vorgehensweise gefunden werden soll, mit der das Lösemittel OME

im Rahmen von Kontrollprüfungen und Werkseigenen Produktionskontrollen mit zeitlich vertretbarem Aufwand und ohne Gefährdung der Anwender eingesetzt werden kann.

Basierend auf den Ergebnissen von Alisov und Wistuba (2015) erfolgt eine Optimierung der automatischen Extraktion bezüglich der Dauer und eine Optimierung der Destillation bezüglich der Güte. Weiterhin werden die chemische Stabilität, die Arbeitssicherheit sowie mögliche Änderungen im Regelwerk betrachtet. Das Forschungsprogramm gliedert sich somit in die fünf Arbeitspakete:

- AP 1: Minimierung des im Bitumen verbleibenden Anteils OME nach Destillation
- AP 2: Minimierung der Dauer der Extraktionsprozedur
- AP 3: Überprüfung der chemischen Stabilität des Lösemittels OME
- AP 4: Maßnahmen zur Arbeitssicherheit
- AP 5: Mögliche Änderungen in nationalen Regelwerken

Die Vorgehensweisen sowie die erzielten Resultate werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

### 2 AP 1: Minimierung des im Bitumen verbleibenden Anteils OME nach Destillation

Für den quantitativen Nachweis von OME-Rückständen im Bitumen werden jeweils Referenz-Mischungen aus 50 g Straßenbaubitumen 50/70 und 300 g OME in einen Destillationskolben gegeben und bei 80 °C für eine Dauer von 15 min im Rotationsverdampfer vermischt. Anschließend erfolgt direkt die zu variierende zweistufige Destillation.

Zur Bewertung der unterschiedlichen Destillationsbedingungen wird das zurückbleibende Bitumen mittels Erweichungspunkt Ring und Kugel, Bitumen-Typisierungs-Schnell-Verfahren (BTSV) und Gaschromatografie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GCMS) überprüft.

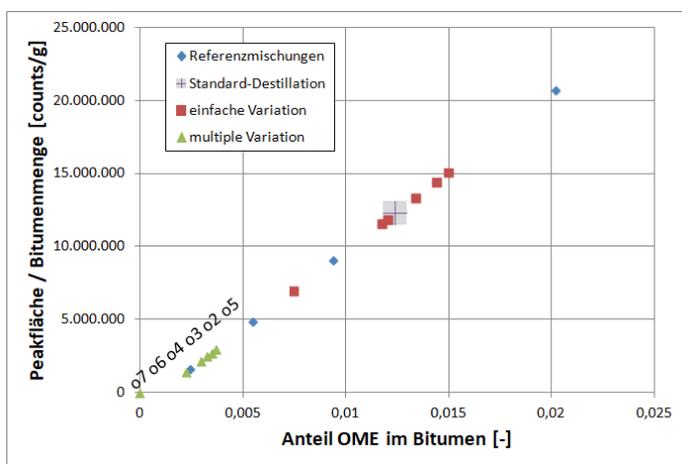
Die folgenden Destillationsbedingungen werden systematisch variiert:

- a) Verlängerung der zweiten Destillationsstufe von 11 Minuten auf 22, 33, 60 und auf 120 Minuten,
- b) Erhöhung der Ölbadtemperatur in der zweiten Destillationsstufe von 160 °C auf 170, 180, 190 und auf 210 °C,
- c) Isolierung des Überführungsrohrs beziehungsweise Erwärmung des Rohrs,
- d) Einsatz einer kleinen und großen Schaumbremse,
- e) Reduzierung der Probemenge auf 37,5 g und 25 g statt 50 g,

- f) Reduzierung der Kolbengröße auf 500 ml und 250 ml statt 750 ml und
- g) Reduzierung der Eintauchtiefe in drei Stufen.

Als wirksam erweisen sich die Erhöhung der Ölbadtemperatur sowie die Verlängerung der Destillationsdauer, jeweils in der zweiten Destillationsstufe. Alle weiteren Varianten sind nicht beziehungsweise nur bedingt zielführend.

Insbesondere Kombinationen aus der erhöhten Ölbadtemperatur bei längerer Dauer können weitere Anteile OME destillieren. Bild 1 zeigt mit den Varianten o2 bis o7 die geringsten Anteile über das Ergebnis der GCMS, die Peakfläche/Bitumenmenge. Ab 190 °C Ölbadtemperatur sind keine Rückstände von OME im zurückbleibenden Bitumen nachweisbar.



**Bild 1:** Nach der Destillation verbleibender Anteil OME im Bitumen, mittels GCMS ermittelt, unter Variation ausgewählter Destillationsbedingungen.

Mit der optimierten Destillationsprozedur können auch für die Bitumensorten 30/45, 25/55-55 A und 40/100-65 A per GCMS keine Spuren von OME im zurückbleibenden Bitumen nachgewiesen werden. Die resultierenden Destillationsbedingungen sind in Tabelle 1 den Destillationsbedingungen mit Trichlorethylen (Tri) und dem bisherigen Verfahren mit OME gegenübergestellt.

Weiterhin werden alle Bindemittel nach optimierter Destillation mittels konventionellen (Erweichungspunkt Ring und Kugel, Nadelpenetration, Elastische Rückstellung) und rheologischer Prüfverfahren (Bitumen-Typisierungs-Schnell-Verfahren, Dynamisches Scherrheometer (DSR): T-Sweep und MSCR-Test, Biegebalkenrheometer, Kraftduktilität) überprüft. Für die Straßenbaubitumen werden Ergebnisse erzielt, die vergleichbar sind mit denen nach einer Destillation mit Trichlorethylen. Die polymermodifizierten Bitumen weisen gegenüber den mit Tri destillierten Bitumen nachweisbare Abweichungen der Ergebnisse im hohen Temperaturbereich auf. Es wird mit einfachen Methoden gezeigt, dass OME einige Polymere stärker als Trichlorethylen verändert und damit deren rheologische Eigenschaften beeinflusst. Weitere überprüfte Additive werden nicht verändert. Somit

müssen insbesondere bei höher modifizierten Bitumen veränderte rheologische Eigenschaften berücksichtigt werden.

**Tabelle 1:** Ablauf der Destillation eines Bitumen/Lösemittel-Gemisches für das Lösemittel Trichlorethylen (Tri) sowie Octansäuremethylester (OME) nach bisherigem und optimiertem Verfahren

Destillationsphasen		Tri	OME bisher	OME optimiert
1. Phase	Temperatur	90 °C	110 °C	110 °C
	Druck	400 hPa	20 hPa	20 hPa
	Dauer	~50 min	~25 min	~25 min
2. Phase	Temperatur	160 °C	160 °C	190 °C
	Druck	20 hPa	5 hPa	5 hPa
	Dauer	10 min	11 min	33 min
Dauer gesamt		~60 min	~36 min	~58 min

### 3 AP 2: Minimierung der Dauer der Extraktionsprozedur

Für die Optimierung zur Erzielung einer minimalen Extraktionsdauer wurde ein im Labor hergestelltes Asphaltmischgut der Sorte AC 11 D S mit Straßenbaubitumen 50/70 eingesetzt. Für den eingesetzten, automatischen Asphaltanalysator muss zunächst festgehalten werden, dass keine feste Dauer der Extraktion angegeben werden kann. Die Anlage arbeitet mit internen Sensoren, welche die nächsten Programmschritte erst nach festgelegten Bedingungen freigeben, sodass Schwankungen in der Dauer bis zu 40 Minuten (im Einzelfall) betragen.

Weiterhin umfassen die Programmschritte eine Vorbereitungsphase, in welcher der Destillationsturm aufgeheizt wird. Dieser Vorgang dauert bis zu 20 Minuten und könnte durch einen automatisch startenden Nulldurchlauf vor Arbeitsbeginn auf ca. 3 Minuten verkürzt werden. Eine Extraktion dauert nach Kaltstart bisher ca. 167 Minuten, nach Warmstart ca. 150 Minuten.

Als Basis der Optimierung gelten die Extraktionsbedingungen von ALISOV & WISTUBA (2015), welche in folgenden Punkten überprüft werden:

- a) Vorwärmen des Probenmaterials und Reduzierung der Waschkdauer,
- b) Trocknung der Gesteinskörnung außerhalb der Extraktionsanlage,
- c) Veränderung der Trocknungsbedingungen und Verkürzung der Trocknungszeit,
- d) Erhöhung der Waschktemperatur bei geringerer Waschkdauer und
- e) Anlösen der Bindemittelphase und Reduzierung der Waschkdauer.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit wird der lösliche Bindemittelgehalt (Differenz- und Rückgewinnungsverfahren, jeweils ohne unlösliche Anteile) und die Korngrößenverteilung (relevante Anteile) herangezogen. Bild 2 zeigt die für dieses Projekt vom Hersteller modifizierte Extraktionsanlage.



**Bild 2: Vollautomatische Extraktionsanlage mit OME als Lösemittel am ISBS, oben mit geschlossenen und unten mit geöffneten Türen**

Ein Vorwärmen des Mischguts auf 80 °C oder entsprechend warm angeliefertes Material liefern keinen Zeitvorteil. Wesentlicher Faktor bei der Extraktion ist die Reduzierung der Anzahl oder Dauer der Waschgänge, dessen Lösevorgang bezüglich Korngrößenverteilung und Bindemittelgehalt nicht auf die Temperatur des Vorwärmens reagiert. Die Trocknung außerhalb der Waschkammer ist bei einer Einzelprobe von Vorteil. So kann

schnell der Bindemittelgehalt über das Differenzverfahren sowie die Korngrößenverteilung bestimmt werden. Da in der Trocknungsphase innerhalb des Automaten gleichzeitig das Bitumen/Lösemittel-Gemisch destilliert (eingeengt) wird, bleibt bei verkürzter Trocknungsphase eine große Menge dieses Gemischs zurück. Das Gemisch muss entweder innerhalb des Automaten oder außerhalb weiter destilliert werden, der komplette Extraktionsvorgang benötigt also noch weitere Zeit. Diese Bedingung betrifft auch die Verkürzung der Trocknungszeit, welche prinzipiell möglich ist, jedoch teilweise eine größere Menge Bitumen/Lösemittelgemisch zurücklässt. Die Erhöhung der Waschtemperatur hat sich als effektiv erweisen und lässt eine Verkürzung der Extraktionsdauer zu. Dagegen kann das vorherige Anlösen der Bindemittelphase nicht den erwarteten Erfolg liefern. Aufgrund der gelösten Bitumen/Füllerphase läuft dieses Gemisch teilweise so langsam aus der Waschkammer, dass die internen Sensoren keine Freigabe erteilen und effektiv mehr Zeit als zuvor benötigt wird.

Eine Kombination der überprüften Einflussgrößen führt schließlich zu dem in Tabelle 2 aufgeführten Vorgehen.

**Tabelle 2: Wesentliche Parameter für die bisherigen und das optimierte Extraktionsprogramm**

Vorgehen / Parameter	Extraktion	
	bisher	optimiert
Probenvorbereitung	-	-
Waschtemperatur	80 °C	100 °C
Anzahl und Dauer der Waschgänge	5 à 10 Minuten	5 à 5 Minuten
Dauer der Trocknungsphase	60 Minuten	50 Minuten
Durchschnittliche Dauer der Extraktion	150 Minuten	115 Minuten

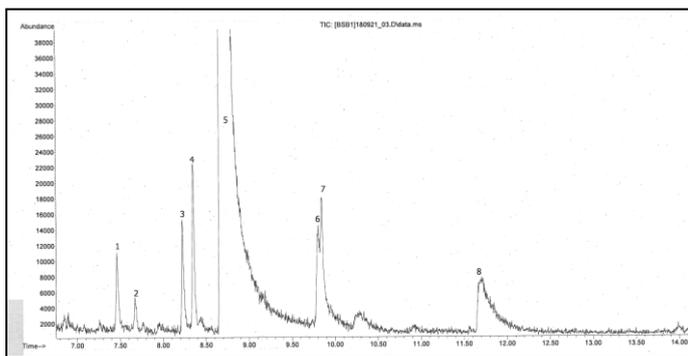
Nach dem Differenzverfahren werden vielfach höhere Bindemittelgehalte als nach dem Rückgewinnungsverfahren ermittelt. Ursächlich ist ein fehlender Fülleranteil von ein bis zwei Gramm. Dieser verbleibt im hinteren Teil der Waschkammer sowie im Schlauch zur Zentrifuge und wird erst mit dem nächsten Extraktionsvorgang wieder ausgespült. Hier wird empfohlen, den Analysator baulich soweit zu verändern, dass diese Reste vermieden werden.

Die in Tabelle 2 genannten Extraktionsbedingungen ergeben für die Asphaltarten AC 32 T S, AC 16 B S, SMA 8 S und PA 8, dass die Trocknungszeit (beziehungsweise interne Destillationszeit) in Abhängigkeit von der Probenmenge variiert werden muss beziehungsweise kann. Da für AC 32 T S die größte Probenmenge eingesetzt wird, muss die Trocknungszeit wieder auf 60 Minuten erhöht werden. Für AC 16 B S kann diese bis auf 40 Minuten reduziert werden. Die Asphaltarten SMA 8 S und PA 8 lassen sich auf bis zu 20 Minuten Trocknungszeit reduzieren. Entscheidend ist dabei, dass zum einen das Gesteinskörnungsgemisch trocken entnommen werden kann und zum anderen, dass das

Bitumen/Lösemittelgemisch auf eine laborökonomisch zu verarbeitende Menge (300–500 ml) destilliert (eingeengt) wird. Die eigentlichen Waschvorgänge sind davon nicht betroffen. Für PA 8 muss, wie schon bei der Destillation angesprochen, die Reaktion mit den Polymeren berücksichtigt werden. Für den untersuchten MA 11 S konnte bislang keine Verkürzung der Extraktionsdauer gefunden werden. Die konstruktiven Veränderungen des Extraktionsautomaten bedingen ein neues Vorgehen zur Extraktion von Gussasphalt.

## 4 AP 3: Überprüfung der chemischen Stabilität des Lösemittels OME

Zur Überprüfung der chemischen Stabilität während der Extraktion liegen GCMS-Untersuchungen zu entnommenen Lösemittelproben vor. Dabei konnten auch nach 130 Extraktionsvorgängen keine wesentlichen Änderungen in der Zusammensetzung erkannt werden. Bild 3 zeigt die Ausschläge der GCMS für die Nebenprodukte nach 130 Extraktionen. Zusammen besitzen sie einen Anteil < 0,4 %. Es zeigen sich nur unwesentliche und nicht systematische Veränderungen dieser Anteile.



**Bild 3:** Ergebnisse der GCMS an OME nach 130 Extraktionsvorgängen

## 5 AP 4: Maßnahmen zur Arbeitssicherheit

Bezüglich der Arbeitssicherheit liegt eine einfache Gefährdungsanalyse (GefStoffV, 2017) vor. Diese weist OME als Gefahrstoff aus, wenn auch mit einem niedrigen Gefährdungspotenzial. Die Analyse ergibt, dass ähnliche Schutzmaßnahmen wie beim Umgang mit Trichlorethylen eingehalten werden müssen. Ein wesentlicher Punkt stellt dabei die Geruchsbelästigung dar. Neben der persönlichen Schutzausrüstung sollten Arbeiten mit OME generell unter einer Absaugung stattfinden und ein Transport/Lagerung nur in geschlossenen Systemen erfolgen. Für die Arbeit mit OME wurde ein Hinweisblatt mit zu ergreifenden Maßnahmen erarbeitet.

## 6 AP 5: Mögliche Änderungen in nationalen Regelwerken

Änderungen im Regelwerk betreffen im Wesentlichen die TP Asphalt-StB, Teil 3, Rückgewinnung des Bindemittels – Rotationsverdampfer (FGSV, 2007). Hier wäre das im AP 1 angesprochene Vorgehen zur Destillation zu ergänzen. Im Rahmen von

Kontrollprüfungen wären innerhalb der ZTV Asphalt-StB 07/13 die Grenzwerte zum Erweichungspunkt Ring und Kugel in Sonderfällen (40/100-65 A oder Gussasphalte mit viskositätsverändernden Zusätzen) anzupassen.

## 7 Zusammenfassung und weitere Anregungen

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit Octansäuremethylester (OME) als Lösemittel Asphaltmischgut bezüglich Korngrößenverteilung und Bindemittelgehalt schneller als bisher analysiert und OME rückstandsfrei aus dem Bitumen destilliert werden kann. Die Arbeiten erfolgen mit vertretbarem Aufwand, wobei die Extraktionsdauern von 60 bis 120 Minuten nicht an die Zeiten einer Extraktion mit Trichlorethylen heranreichen und daher in der Praxis mit unpraktikabel langen Extraktionszeiten (mindestens Verdoppelung) zu rechnen ist. Eine Gefährdung der Anwender kann unter Beachtung von arbeitssicherheitstechnischen Maßnahmen nach bisherigem Stand des Wissens ausgeschlossen werden.

Während der Bearbeitung des Projekts ergaben sich Anregungen oder Problemstellungen, welche noch geklärt werden müssen:

- Da OME eine geringere Dichte als Trichlorethylen aufweist, wird der Füller aus der Waschammer nicht optimal in die Zentrifugenhülse gespült. Dies könnte durch eine stärkere Neigung der Waschammer und ein stärkeres Gefälle des Ablaufschlauches verbessert werden. Generell empfiehlt es sich, alle Schläuche, in denen Bitumen/Füller/Lösemittel-Gemische oder Bitumen/Lösemittel-Gemische transportiert werden, im Durchmesser zu vergrößern.
- Nach ersten Hinweisen verändert OME einige Polymere stärker als Trichlorethylen. Dieses Phänomen ist weitergehend zu analysieren. Hiervon sind insbesondere Offenporige Asphalte betroffen.
- Die Extraktion von Gussasphalt dauert aktuell zu lange. Hier ist nach Möglichkeiten einer weitergehenden Reduzierung der Extraktionsdauer zu suchen.
- Formell müsste der unlösliche Anteil im Gesteinskörnungsgemisch anhand umfangreicher Analysen mehrerer Asphaltarten/-sorten neu bestimmt werden. Außerdem müsste die Präzision des Verfahrens gemäß TP Asphalt-StB, Teil 3 beziehungsweise Teil 1 mittels Ringversuch neu bestimmt werden.

## 8 Literatur

ALISOV, A. und WISTUBA, M. (2015): Bitumenextraktion aus Asphalt mit dem nachwachsenden Rohstoff Kokosester (Octansäuremethylester). Schlussbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur FE 07.0272/2013/ARB. Institut für Straßenwesen der Technischen Universität Braunschweig.

- FGSV (2007): Technische Prüfvorschriften für Asphalt (TP Asphalt-StB), Teil 3: Rückgewinnung des Bindemittels – Rotationsverdampfer. FGSV Verlag, Köln.
- GefStoffV (2017): Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV). Bundesministerium für Arbeit und Soziales, Berlin.
- SÄCKER, S. und TÄUBE, A. (2015): Zukünftige Verwendung von Tri in der Asphaltanalytik. asphalt, Heft 3/2015, Schlüter-sche Verlagsgesellschaft mbH & Co. KG, Hannover.
- WEINGART, W. und KRÜGER, K. (2012): Bindemittelrückgewinnung nach Asphaltextraktion mit alternativen Lösemit-teln aus nachwachsenden Rohstoffen. Schlussbericht im Auftrag der AiF über DAI zu IGF-Vorhaben Nr. 16287 BR. Dessau-Rosslau.