Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Polimerów



Laboratorium

Technologie syntez polimerów

**Badanie parametrów procesu upłynniania biomasy ligninocelulozowej**

Prowadzący:

dr inż. Paulina Kosmela

chemia C pok.207

# Część teoretyczna

# Surowce odnawialne lub odpadowe w przemyśle poliuretanów

Przemysł poliuretanów wykorzystuje surowce odnawialne głównie do produkcji pochodnych hydroksylowych, które pod względem budowy chemicznej są najczęściej estrami gliceryny i wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Do najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej stosowanych olejów, z których otrzymuje się poliole, należą, w zależności od położenia geograficznego,: dla Europy – olej rzepakowy i słonecznikowy, dla Azji – olej palmowy i kokosowy, dla USA olej sojowy.

Oleje roślinne, które obecnie stanowią podstawową bazę surowcową w technologii otrzymywania materiałów poliuretanowych, są głównie wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Wprowadzenie olejów do masowej produkcji tworzyw sztucznych mogłoby wpłynąć niekorzystnie na ich cenę i spowodować podwyższenie kosztów różnego rodzaju produktów spożywczych. Dlatego obecnie większy nacisk kładzie się na wykorzystanie materiałów nie stosowanych w przemyśle spożywczym i materiałów odpadowych, będących produktami ubocznymi podczas przetwórstwa surowców odnawialnych, takich jak biomasa czy gliceryna odpadowa. Polska należy do niekwestionowanych liderów rolnictwa w Europie, ponadto posiada potencjał do rozwoju sektora przemysłu rolno-spożywczego (z uwagi na duże obszary niewykorzystanych terenów rolnych), do którego z całą pewnością można zaliczyć produkcję biokomponentów. Biopaliwa wykorzystujące surowce pochodzenia rolniczego nie tylko zapewniają redukcję emisji ditlenku węgla w stosunku do nieodnawialnych paliw kopalnych, lecz także przyczyniają się do wzrostu opłacalności produkcji rolnej poprzez nadawanie wartości odpadom (np. słoma). Ma to zaś bezpośrednie przełożenie na aktywizację obszarów wiejskich i dywersyfikację dochodów rolników oraz wzrost zatrudnienia w całym łańcuchu produkcyjnym i logistycznym.

## Oleje roślinne

Biopoliole z olejów rośinnych można otrzymywać na kilka sposobów. Najczęściej stosuje się reakcję estryfikacji. W tym procesie oleje roślinne poddaje się reakcji z alkoholami polihydroksylowymi, najczęściej z gliceryną, co zostało przedstawione na Rysunku 1. Reakcja estryfikacji katalizowana jest najczęściej kwasami lub nieorganicznymi zasadami. Otrzymane na drodze estryfikacji biopoliole charakteryzują się wysokimi liczbami hydroksylowymi, dzięki czemu otrzymuje się z nich materiały poliuretanowe o dużej gęstości usieciowania.



Rys. 1. Reakcja estryfikacji oleju roślinnego przy użyciu gliceryn [8].

Kolejnym przykładem jest proces epoksydacji wiązań podwójnych w kwasach tłuszczowych, a następnie otwarcie pierścienia. Schemat reakcji został przedstawiony na Rysunku 2. Otrzymane biopoliole posiadają niską zawartość wiązań podwójnych w swojej strukturze, co zwiększa ich odporność na utlenianie. Epoksydację oleju sojowego oraz otwarcie pierścienia różnymi czynnikami zaproponował w swojej pracy Petrović i inni . Zmodyfikowany olej sojowy wykorzystali oni do syntezy termoutwardzalnych poliuretanów. Stwierdzili, że znaczący wpływ na właściwości fizyczne, mechaniczne oraz termiczne tworzywa ma czynnik odpowiedzialny za otwarcie pierścienia. Autorzy wykazali, że wprowadzenie na etapie otwarcia pierścienia chloru lub bromu do struktury powoduje otrzymanie materiałów o zmniejszonej palności.



Rys. 2. Schemat reakcji epoksydowania oleju roślinnego z otwarciem pierścienia (R1 oraz R2 oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych, R1’,R2’, R1”,R2” oznaczają zmodyfikowane łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych).

Biopoliole z olejów roślinnych otrzymuje się również przez ich hydroformylowanie. Reakcja hydroformylowania wymaga użycia drogich katalizatorów np. związków rodu. Schemat procesu został przedstawiony na Rysunku 3. Proces hydroformylowania oleju sojowego wykorzystali Petrović i inni. Biopoliole otrzymywanie z wykorzystaniem hydroformylowania z uwagi na dużą funkcyjność stosowane są głównie do otrzymywania sztywnych materiałów. Autorzy zmniejszyli funkcyjność poliolu przez częściową estryfikację kwasem mrówkowym, co pozwoliło im na otrzymanie materiału bardziej elastycznego.



Rys. 3. Schemat reakcji hydroformylowanie oleju roślinnego. (R1 oraz R2 oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych, R1’,R2’, R1”,R2” oznaczają zmodyfikowane łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych).

Oleje roślinne stanowią szeroką i bogatą gamę surowców odnawialnych do syntezy związków poliolowych. Poniżej przedstawiono kilka wybranych właściwości biopolioli otrzymanych przy użyciu różnych sposobów modyfikacji olejów roślinnych.

Tab. 1. Wybrane właściwości polioli otrzymanych z wykorzystaniem olejów roślinnych.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Metoda | Właściwości polioli | Literatura |
| Liczba hydroksylowa [mgKOH/g] | Funkcyjność | Lepkość [Pa·s] | Masa molowa [g/mol] |
| Estryfikacja | 300-330 | - | - | 1000-1100 | [15] |
| Epoksydacja z otwarciem pierścienia | Medium otwierające pierścień: kwas ortofosforowy | 153-253 | 1.4-4.8 | 3.2-5.3 | 3870-4700 | [16] |
| Medium otwierające pierścień:metanol | 199 | 3.7 | 12 | 1053 | [17] |
| Hydroformylowanie | 86-236 | 2.5-4.3 | 1.2-12.7 | 1004-1077 | [14] |

##

## Gliceryna odpadowa

Gliceryna odpadowa to uboczny produkt powstający przy produkcji estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych (biodiesla), co zostało przedstawione na Rysunku 4.



Rys. 4. Schemat reakcji transestryfikacji oleju (R1,R2 oraz R3 oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych).

Na jedną tonę wytworzonych metylowych lub etylowych estrów kwasów tłuszczowych przypada od 90 do 110 kg odpadowej gliceryny. Przed odprowadzeniem jej do ścieków trzeba usunąć katalizator transestryfikacji (kwas lub zasada) i alkohol (z reguły metanol). Pociąga to za sobą koszty obciążające cenę biodiesla. W porównaniu do czystej gliceryny gliceryna odpadowa (surowa) zawiera wolne kwasy tłuszczowe (FFA), estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) oraz glicerydy. Dokładna kompozycja surowej gliceryny zależy od surowca użytego do produkcji biodiesla, zastosowanego katalizatora oraz ewentualnych procesów poreakcyjnych. Z uwagi na bardzo duże ilości odpadowej gliceryny generowanej podczas produkcji biopaliw, następuje przesycenie rynku, co znacząco wpływa na cenę odpadowej gliceryny i jednocześnie na opłacalność produkcji biodiesla. Najprostszym i najbardziej oczywistym rozwiązaniem jest spalanie odpadowej gliceryny w celu odzysku energii. Wiele wątpliwości związanych z tym procesem dotyczyło powstawania akroleiny, z uwagi na jej toksyczność. Spalanie gliceryny nie wykorzystuje swojego pełnego potencjału, dlatego wciąż trwają poszukiwania nowych zastosowań.

Alternatywą jest wykorzystanie w przemyśle tworzyw sztucznych odpadowej gliceryny. Eliminacja czasochłonnych i drogich procesów oczyszczania, jak wspomniano powyżej, może bardzo korzystnie wpłynąć na opłacalność produkcji biodiesla. Pośród wielu różnych tworzyw sztucznych otrzymywanych lub modyfikowanych z wykorzystaniem odpadowej gliceryny, najliczniejszą grupę stanowią poliuretany, gdyż surowa gliceryna może być stosowana do wytwarzania polioli oraz bezpośrednio poliuretanów. Wyróżnia się metodę pośrednią, poprzez zastosowanie związków chemicznych otrzymanych z odpadowej gliceryny bądź metodę bezpośrednią, poprzez wprowadzenie gliceryny lub jej spolimeryzowanej formy do produkcji polioli i materiałów poliuretanowych. W tabeli 2 przedstawiono wybrane właściwości polioli otrzymanych z wykorzystaniem gliceryny odpadowej.

Tab. 2. Wybrane właściwości polioli otrzymanych z wykorzystaniem gliceryny.

|  |  |
| --- | --- |
| Literatura | Właściwości polioli |
| Liczba hydroksylowa [mgKOH/g] | Funkcyjność | Lepkość [Pa·s] | Masa molowa [g/mol] |
| [23] | 378 | 4.7 | - | 700 |
| [22] | 386-484 | 5-7 | 2.9-14.1 | - |
| [24] | 481 | - | 25 | - |
| [25] | 190-290 | 12.1-16.2 | 2.8-19 | 330-4520 |

## Biomasa

Biomasa jest surowcem odnawialnym, o dużym potencjale aplikacyjnym, głównie ze względu na fakt, że można ją łatwo przekształcać. Istnieje coraz więcej doniesień na temat wykorzystania różnego rodzaju biomasy, nie tylko jako źródła energii odnawialnej, ale także jako surowca do otrzymywania m.in. biopolioli, które z powodzeniem zastępują w syntezie sztywnych pianek poliuretanowych poliole pochodzenia petrochemicznego. Zasoby biomasy pochodzą głównie z rolnictwa (nadmiar słomy oraz siana), z leśnictwa (odpady drzewne), upraw roślin energetycznych, źródeł biologicznych (roślinność wodna oraz osady) oraz z gospodarki komunalnej. Rysunek 5 przedstawia podział biomasy pod względem kierunku pochodzenia.

**biomasa**

**pochodzenia**

 **leśnego**

* drewno opałowe
* gałęzie
* odpady przemysłu papierniczego
* opady przemysłu meblarskiego

**pochodzenia**

 **rolnego**

* słoma i siano
* rośliny oleiste
* zboża
* trzcina i buraki cukrowe
* trawy

**odpady**

 **organiczne**

* obornik
* gnojowica
* nawozy zwierzęce
* odpady kuchenne
* osady ściekowe
* wytłoki

Rys. 5. Podział biomasy ze względu na kierunek pochodzenia.

W literaturze coraz częściej można spotkać się z badaniami dotyczącymi otrzymywania polioli w procesie upłynniania biomasy. Lingyun Liang wraz z zespołem przeprowadzili upłynnianie pozostałości roślinnych z wykorzystaniem węglanu etylenu, glikolu etylenowego oraz glikolu polietylenowego. Największą wydajność reakcji upłynniania (80%) osiągnięto po czasie 60 min stosując jako rozpuszczalnik glikol etylenowy. Badania kinetyczne procesu upłynniania wykazały, że proces upłynniania następuje według reakcji pseudo pierwszego rzędu. Spośród badanych trzech typów pozostałości roślin, najwyższą wydajność upłynniania uzyskano dla słomy kukurydzianej. Autorzy stwierdzili, że właściwości otrzymanych produktów upłynniania dają podstawę do dalszych badań nad zastosowaniem ich jako substraty do biomateriałów.

Biomasa stanowi bardzo atrakcyjną bazę surowcową, jednakże ze względu na jej pochodzenie – głównie rolnictwo, może stanowić problem ze względu na konkurencyjność jej uprawy z uprawami stosowanymi na cele żywnościowe. Poniżej przedstawiono przykładowe właściwości polioli otrzymanych w procesie upłynniania biomasy.

Tab. 3. Wybrane właściwości polioli otrzymanych w procesie upłynniania biomasy.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Rodzaj biomasy | Właściwości polioli | Literatura |
| Konwersja biomasy [%] | Liczba hydroksylowa [mgKOH/g] | Lepkość [Pa·s] | Masa molowa [g/mol] |
| celluloza | 94 | 643 | 7.6 | - | [28] |
| pozostałości z rolnictwa | 63-92 | 250-430 | 1-1.3 | 1040-1950 | [29] |
| słoma sojowa | 65-75 | 440-540 | 16-45 | - | [30] |
| słoma kukurydziana | 51-88 | 267-309 | 5-18 | - | [31] |

#  *Literatura*

1. B. Burczyk, *Wiadomości Chemiczne* 56, 9-10, 2002, 709.
2. A. Prociak, *Cell. Polymer.*, 26, 2007, 381.
3. H. Pawlik, A. Prociak, J. Pielichowski, *Czasopismo Techniczne* 1-Ch., 2009, 111.
4. H. Yeganeh, M.R. Mehdizadeh, *Eur. Polym. J.* 40, 2004, 1233.
5. Pat. JP 2004083695 (2002).
6. S.D. Desai, J.V. Patel, V.K. Sinha, *Int. J.* *Adhes. Adhes.* 23, 2003, 393.
7. Z.S. Petrović, M. Lukic, W. Zhang, W. Shirley, Fatty Acid-Based Polyols And Polyurethanes, Academy of Science and Arts of Serbian Republic, Scientific Sessions vol. VII, Section of natural, Mathematical and Technical Sciences: Banja Luka, 2005.
8. Y. Li, X. Luo, S. Hu, Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives. w: Bio-based Polyols and Polyurethanes, SpringerBriefs in Molecular Science, Springer, Cham, 2015, str.15-43.
9. T. Vlcek, Z.S. Petrovic, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 83, 2006, 247.
10. S. Sinadinović-Fiser, M. Janković, Z.S. Petrović, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 78, 2001, 725.
11. Z.S. Petrović, A. Zlatanić, C.C. Lava, S. Sinadinović-Fiser, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 2002, 293.
12. E.N. Frankel, F.L. Thomas, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 49, 1972, 10.
13. P. Kandanarachchi, A. Guo, Z. Petrovic, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 184, 2002, 65.
14. Z.S. Petrovic, A. Guo, I. Javni, I. Cvetkovic, D.P. Hong, *Polym. Int.* 57, 2008, 275.
15. M.Z. Arniza, S.S. Hoong, Z. Idris, S.K. Yeong, H.A. Hassan, A.K. Din, Y.M. Choo, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 92, 2015, 243.
16. Y. Guo, J.H. Hardesty, V.M. Mannari, J.L. Massingill, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 84, 2007, 929.
17. A. Guo, Y. Cho, Z.S. Petrović, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 38, 2000, 3900.
18. R.W.M. Pott, C.J. Howe, J.S. Dennis, *Bioresource Technol.* 152, 2014, 464.
19. A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Hezaveh, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 40, 2014, 28.
20. K. Petrov, P. Petrova,*Appl. Microbiol. Biotechnol.* 87(3), 2010, 943.
21. M. Ionescu, Z.S. Petrovic, *J. Cell. Plast.* 46, 2010, 223.
22. S. Hu, X. Luo, Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* 132(6), 2015, 41425.
23. X. Luo, S. Hu, X. Zhang, Y. Li, *Bioresource Technol.* 139, 2013, 323.
24. Ł. Piszczyk, M. Strankowski, M. Danowska, A. Hejna, J.T. Haponiuk, *Eur. Polym. J.* 57, 2014, 143.
25. L. Liang, Z. Mao, Y. Li, C. Wan, T. Wang, L. Zhang, *BioResources* 1(2), 2006, 1.
26. E. Hassan, N. Shurky, *Ind. Crop. Prod.* 27, 2008, 33.
27. B. Soares, N. Gam, C. Frerie, A. Barros-Timmons, I. Brandão, R. Silva, C.P. Neto, A. Ferreira,  *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2(4), 2014, 846.
28. P. Kosmela, A. Hejna, K. Formela, J.T. Haponiuk, Ł. Piszczyk, *Cellulose*  23(5), 2016, 2929.
29. F. Chen, Z. Lu, Z., *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 2009, 508.
30. S. Hu, C. Wan, Y. Li, *Bioresource Technol.*103, 2012, 227.
31. Y. Wang, J. Wu, Y. Wan, H. Lei, F. Yu, P. Chen, X. Lin, Y. Liu, R. Ruan, *Int. J. Agric. & Biol. Eng.* 2(2), 2009, 32.

# Część doświadczalna

## Materiały

W procesie upłynniania biomasy zostanie wykorzystana biomasa lignocelulozowa przyniesiona na zajęcia przez prowadzącą. Jako rozpuszczalniki w procesie upłynniania wykorzystane zostaną: gliceryna odpadowa – liczba hydroksylowa 1104 mgKOH/g (dostawca Bio – Chem Sp. Z o.o.) oraz PEG 400 – liczba hydroksylowa 314 mgKOH/g (dostawca POCH S.A. Gliwice). Jako katalizator zostanie wykorzystany 95% roztwór H2SO4 (dostawca POCH S.A. Gliwice).

## Synteza biopoliolu

 Pierwszy etap syntezy polega na oczyszczeniu, osuszeniu oraz zmieleniu biomasy. Przed reakcją upłynniania biomasę dodatkowo należy suszyć przez 24h w temperaturze 100⁰C. Następnie w reaktorze umieszcza się odpowiednio rozpuszczalnik oraz biomasę. Stosunek rozpuszczalnika do biomasy wynosi 10/1. Całość należy mieszać oraz podgrzewać do temperatury 50⁰C, po czym należy dodać 3% wag. katalizatora. Następnie całość trzeba ogrzewać do zadanej temperatury. Podczas zajęć zbadany zostanie wpływ różnych rozpuszczalników na właściwości otrzymanych polioli. Poniżej przedstawiono schematycznie składy otrzymanych biopolioli.

## Metodyka badań

Liczbę hydroksylową otrzymanych biopolioli wyznacza się zgodnie z normą PN-93/C- 89052/03. Próbkę o masie 0,5 g umieszcza się w kolbie stożkowej o pojemności 250 cm3 wraz z mieszaniną acetylującą. Następnie, próbkę podgrzewa się przez 30 minut i dodaje 1 ml pirydyny oraz 50 ml wody destylowanej. Tak przygotowaną mieszaninę miareczkuje się 0,5 M roztworem KOH w obecności fenoloftaleiny, aż do zabarwienia roztworu na kolor malinowy. Wartości liczb hydroksylowych otrzymanych polioli wyznacza się zgodnie z równaniem (1):

$$L\_{H}=\frac{56,1∙C\_{KOH}∙V\_{KOH}}{m\_{p}} \left(1\right)$$

 gdzie:

CKOH - stężenie roztworu wodorotlenku potasu [M],

VKOH - objętość roztworu KOH zużytego do zmiareczkowania próbki [ml],

mp - masa próbki [g].

 Konwersję biomasy oznacza sie w następujący sposób: próbkę biopoliolu o masie 1 g należy rozcieńczyć dwudziestokrotnie w etanolu i mieszać mieszadłem magnetycznym przez 4 godziny. Po upływie tego czasu osad należy odfiltrować pod próżnią i przemyć etanolem. Próbkę trzeba suszyć w temperaturze 105⁰C do uzyskania stałej wagi. Stopień konwersji oblicza się zgodnie z równaniem (2):

$$K\_{B}=100∙\frac{\left(\frac{m\_{1}-m\_{2}}{m\_{3}}\right)∙m\_{4}∙100}{m\_{5}} (2)$$

gdzie:

KB - stopień konwersji biomasy [%],

m1 – masa sączka z biomasą [g],

m2 - masa sączka [g],

m3 - masa próbki użytej do badania [g],

m4 - masa całego uzyskanego biopoliolu [g],

m5 - masa biomasy użytej do upłynnienia [g].