

تهیه پلی ال زیستی از پسماند لیگنوسلولزی به روش مایع سازی

چکیده

فوم سخت پلی یورتان به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مطلوبی مانند هدایت حرارتی کم و فرآیند تولید آسان، امروزه به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. در حال حاضر صنعت پلی یورتان به علت دو ماده اولیه عمده یعنی پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌ها که از مشتقات نفتی می‌باشند، به‌طور زیادی به منابع پتروشیمیایی وابسته است. نگرانی کاهش منابع فسیلی و آلودگی موجب علاقه زیادی به توسعه پلی‌ال‌های زیستی از منابع تجدیدشونده شده است. مواد لیگنوسلولزی با داشتن ترکیباتی غنی از گروه‌های هیدروکسیل برای تولید پلی‌ال‌های زیستی مناسب می‌باشند. در فرآیندهای پالایش زیستی با استفاده از حلال‌های معینی تا حد زیادی درشت مولکول‌های ماده لیگنو-سلولزی شکسته شده و به مایعی ویسکوز تبدیل می‌گردد. مصرف زیاد این حلال‌ها، افزایش هزینه تولید پلی‌ال‌ها را به دنبال داشته است. این امر سبب تحقیق بر روی حلال‌های تجدیدپذیر و ارزان قیمت مانند گلیسرول خام شده است. در این پژوهش از گلیسرول خام به‌عنوان حلال زیستی برای مایع سازی خاکاره و تولید پلی ال استفاده گردید. اثر عوامل فرآیندی زمان و دمای واکنش بر ویژگی‌های پلی‌ال‌های حاصل بررسی شد. با افزایش دمای مایع سازی، عدد اسیدی و هیدروکسیل کاهش و بازده تولید و ویسکوزیته پلی ال‌ها افزایش یافت. با بررسی دماها و زمان‌های مختلف، پلی ال حاصل از مایع سازی در دمای 180°C به مدت ۳۶۰ دقیقه، با بازدهی ۵۱ درصد و عدد اسیدی و هیدوکسیل به ترتیب $9/7$ و 325 mgKOH/g و ویسکوزیته $18\text{ kg/m}^3\text{s}$ به‌عنوان پلی ال بهینه تعیین گردید.

واژگان کلیدی: مایع سازی، گلیسرول خام، خاکاره، پلی ال، پلی یورتان.

ناهید رستگارفرا^۱

ربیع بهروز^{۲*}

مهدی باریکانی^۳

^۱ دانشجوی دکتری فرآورده‌های چندسازه چوبی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۲ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۳ استاد گروه پلی یورتان و مواد پیشرفته، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

Rabi.behrooz@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۱۹

مقدمه

یکی از متنوع‌ترین و پرکاربردترین مواد پلیمری که مصرف جهانی در حال رشد پیوسته‌ای داشته، پلی‌یورتان‌ها می‌باشند [۱]. دلیل کاربرد گسترده این پلیمرها، ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مناسب آن‌ها بوده که به شکل‌های گوناگونی مانند صفحات، فوم‌ها، الاستومرها، چسب‌ها و رنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. حدود ۸۰٪ از کل تولید پلی‌یورتان‌ها به شکل فوم استفاده می‌-

شوند [۲]. فوم سخت پلی‌یورتان، پلیمری با پیوندهای عرضی زیاد و اساساً با ساختار سلولی بسته بوده که هدایت حرارتی کم و تولید آسان منجر به استفاده‌های وسیعی از آن شده است [۳]. فوم سخت پلی‌یورتان در اثر واکنش پلی‌ال^۱ با متیل دی فنیل دی ایزوسیانات پلیمری در حضور کاتالیزور، عامل پفزا تهیه می‌شود [۳]. در حال

¹ Polyol

پلی ال استفاده گردید که این فرآیند در دمای 240°C و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه انجام گرفت [۱۱]. در پژوهشی دیگر Hu و Li (۲۰۱۴) با استفاده از مایع سازی پسماند ذرت توسط گلیسرول خام حاصل از روغن سویا توانستند پلی ال های مناسب ساخت فوم پلی یورتان تولید کنند [۱۲]. هم چنین Kosmala و همکاران (۲۰۱۶) گلیسرول خام تصفیه شده را به عنوان حلال مایع سازی سلولز و تولید پلی ال استفاده کردند [۱۳]. در مقایسه با گلیسرول تصفیه شده، گلیسرول خام در تولید پلی ال ها و فوم، احتمالاً به علت حضور ناخالصی به طور فراوانی بهتر عمل کرد [۱۱]. در این پژوهش به منظور استفاده بهینه از ضایعات چوبی، خاکاره نراد به عنوان منبع لیگنوسلولوزی و گلیسرول خام حاصل از مخلوط روغن های گیاهی ضایعاتی به عنوان حلال مایع سازی برای تولید پلی ال زیستی استفاده گردید.

مواد و روش ها

آماده سازی مواد اولیه

در این تحقیق خاکاره نراد به عنوان ماده اولیه لیگنو-سلولزی از کارگاه نجاری جمع آوری و از الک با مش ۶۰ عبور داده شد. گلیسرول خام از بخش بایو دیزل دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس جمع آوری گردید. گلیسرول خام دارای ناخالصی های آب، متانول و اسیدهای چرب بوده که قبل از استفاده باید جداسازی شود؛ بنابراین قبل از انجام عمل مایع سازی مطابق روش Hu و Li (۲۰۱۴) گلیسرول خام آماده سازی گردید [۱۲]. بدین صورت که ابتدا pH گلیسرول خام با افزودن مقدار معینی از اسید کلریدریک غلیظ (۳۸-۳۵٪ وزنی) در حدود ۱ تنظیم شد، سپس آب و متانول آن توسط تبخیرکننده دورانی در دمای 70°C درجه سانتی گراد تحت خلأ حذف گردید. در مرحله بعد سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه انجام شده که بر اثر آن گلیسرول خام به ۳ فاز جداگانه تبدیل شد: فاز بالا (اساساً اسیدهای چرب و گلیسریدها)، فاز میانی (اساساً گلیسرول) و فاز انتهایی (اساساً نمک ها). فاز میانی و بالایی جمع آوری و به عنوان حلال مایع سازی استفاده گردید.

حاضر اکثر پلی ال های (ترکیبات دارای گروه های هیدروکسیل) مورد استفاده در صنعت پلی یورتان، از منابع فسیلی به دست می آیند. با افزایش نگرانی های مربوط به کمبود منابع فسیلی، افزایش قیمت آن و سیر جهان به سوی کاهش آلودگی و حفظ محیط زیست، انگیزه تحقیق و توسعه برای ساخت این فوم ها از پلی ال های به دست آمده از طبیعت که پلی ال های زیستی نامیده می شوند، بیشتر شده است [۴]. اگرچه هر ساله مقدار فراوانی از پسماندهای لیگنوسلولوزی تولید می شود، اما از هر کدام فقط بخش خیلی کمی مصرف شده و بقیه به عنوان ضایعات سوزانده یا به هدر می رود [۳]. زیست توده با گروه های هیدروکسیل موجود در ساختار پلیمری خود، منبع مناسبی برای تهیه پلی ال و تولید مواد پلی یورتانی به شمار می رود [۵]. پالایش زیستی، زیست توده را به عنوان یک ماده اولیه برای تولید دامنه وسیعی از مواد شیمیایی به کار می برد. پالایش زیستی اساساً فرآیند استخراج مواد شیمیایی و پلیمرهای با ارزش از زیست توده است. مطالعات متعددی در جهت استفاده از منابع لیگنوسلولوزی، پسماندهای جنگلی یا کشاورزی و ضایعات حاصل از کارخانه های صنعتی برای ساخت پلی یورتان ها صورت گرفته است [۶]. در فرآیندهای پالایش زیستی طی تبدیل شیمیایی-حرارتی تا حد زیادی درشت مولکول های ماده لیگنو-سلولزی با استفاده از حلال های معینی تحت کاتالیزور اسیدی و دما، شکسته شده و به مایعی ویسکوز تبدیل می گردد [۷]. در فرآیند مایع سازی زیست توده، حجم زیادی از حلال های فسیلی مورد نیاز است. مصرف زیاد این حلال ها سبب افزایش قابل ملاحظه هزینه تولید پلی ال های زیستی شده است [۶، ۷، ۸]. یکی از راهکارهای حل این مشکل می تواند استفاده از گلیسرول خام به عنوان حلال مایع سازی زیست توده باشد. گلیسرول خام محصول جانبی فرآیند تولید سوخت زیستی از روغن گیاهی بوده که به دلیل وجود ناخالصی های گوناگونی مانند متانول، صابون، متیل استرهای اسید چرب و کاتالیزور قلیایی باقیمانده در آن ارزش اقتصادی چندانی ندارد [۱۰، ۱۱]. در یک مطالعه از گلیسرول خام حاصل از یک نوع روغن گیاهی به عنوان حلال زیستی برای مایع سازی ماده لیگنوسلولوزی و تولید

فرآیند مایع سازی

مایع سازی خاکاره چوب نراد توسط حلال گلیسرول خام بدین صورت انجام گرفت که برای هر مرحله مایع سازی مقدار ۱۰۰ گرم گلیسرول خام و ۳ گرم اسید سولفوریک ۹۸٪ درون بالون سه دهانه ریخته شده و تا دمای مشخص حرارت داده شد (شکل ۱). متغیرهای مهم فرآیندی مطابق جدول ۱ در دامنه دمایی ۲۰۰-۱۲۰

درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمانی ۳۶۰-۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. اثر متغیرهای ذکر شده با ثابت نگه‌داشتن عامل دیگر مورد بررسی قرار گرفت. بعد از رسیدن به دمای مورد نظر ۱۰ گرم خاکاره به آرامی به محفظه اضافه گردید. مایع سازی تا مدت‌زمان معین تحت همزن با دور ثابت ادامه یافت.



شکل ۱- فرآیند مایع سازی

جدول ۱- مایع سازی خاکاره تحت شرایط اسیدی در دماها و زمان‌های مختلف

متغیر	۱	۲	۳	۴	۵
دما (°C)	۱۲۰	۱۴۰	۱۶۰	۱۸۰	۲۰۰
زمان (دقیقه)	۴۰	۱۲۰	۲۰۰	۲۸۰	۳۶۰

۵۰ میلی‌لیتر اتانول درون ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شده، سپس فرآیند تیتراسیون با استفاده از محلول استاندارد ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم انجام گرفت. عدد اسیدی بر اساس رابطه ۱، اندازه‌گیری گردید.

رابطه (۱) $(\text{mgKOH/g})^1 = (C-B) \times N \times 56 / 100 = \text{عدد اسیدی}$

که در آن، C، حجم محلول هیدروکسید سدیم مصرف‌شده برای تیتراسیون نمونه پلی‌ال (میلی‌لیتر)، B، حجم محلول هیدروکسید سدیم مصرف‌شده برای نمونه شاهد (میلی‌لیتر)، N، نرمالیتة محلول هیدروکسید سدیم و W، وزن نمونه مورد نظر (گرم) است.

سرانجام برای اتمام واکنش بلافاصله بالون درون آب سرد قرار داده شد و نمونه پلی‌ال جهت اندازه‌گیری ویژگی‌های مورد نظر جمع‌آوری شد. از آنجایی که نقطه اشتعال‌پذیری گلیسرول، ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد بوده بعد از این نقطه ماده دچار سوختگی شده که برای رفع این مشکل، هوای داخل محفظه واکنش با گاز نیتروژن جایگزین گردید.

اندازه‌گیری ویژگی‌های پلی‌ال‌های حاصل

بعد از انجام هر مرحله مایع سازی ویژگی‌های پلی‌ال شامل عدد اسیدی، عدد هیدروکسیل، ویسکوزیته و بازده تولید (نسبت تبدیل زیست‌توده به پلی‌ال) محاسبه شد. میزان اسید پلی‌ال مطابق استاندارد ASTM D۴۶۶۲ اندازه‌گیری شد [۱۴]. ۲ گرم پلی‌ال و

^۱ میلی‌گرم هیدروکسید پتاسیم بر گرم نمونه پلی‌ال

در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری، ۱۰ میلی لیتر معرف استریفیکاسیون اضافه کرده، سپس محفظه را با ورق آلومینیومی پوشانده و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای °C ۱۰۰ حرارت دادیم. بعد از رسیدن دمای مخلوط به دمای محیط، فرآیند تیتراسیون با استفاده از محلول استاندارد ۰/۵ نرمال هیدروکسید سدیم انجام گرفت. مطابق رابطه ۲ عدد هیدروکسیل محاسبه گردید.

$$\text{رابطه ۲ (mgKOH/g)} = (B-A) \times N \times 56.1 / W + AN \quad \text{عدد هیدروکسیل}$$

زیست توده و بازده مایع سازی بر اساس رابطه ۳ محاسبه شد.

که در آن، W_1 وزن خشک کاغذ صافی و باقیمانده خاکاره، W_2 وزن خالص کاغذ صافی بدون باقیمانده خاکاره، W_3 وزن پلی ال های توزین شده برای محاسبه بازده تولید، W_4 وزن کل پلی ال های به دست آمده از فرآیند مایع سازی و W_5 وزن خاکاره به کاررفته در فرآیند مایع سازی است.

ویسکوزیته پلی ال ها به وسیله ویسکومتر بر طبق استاندارد ASTM D ۴۸۷۸-۰۸ اندازه گیری شد [۱۷]. ویسکوزیته نمونه های پلی ال در سرعت های چرخش مختلف تحت دمای °C ۲۵ با استفاده از ویسکومتر Brookfield DV II اندازه گیری گردید.

$$\text{(درصد) بازده تولید پلی ال} = 100 - ((W_1 - W_2) / W_3 \times W_4 \times 100) / W_5$$

اندازه گیری و نتایج آن ها مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۲ عدد اسیدی و هیدروکسیل پلی ال را تحت دماهای مختلف برای زمان ثابت ۱۲۰ دقیقه مایع سازی نشان می دهد. افزایش دما تا °C ۱۸۰ عدد اسیدی را از ۱۷ به ۸ mgKOH/g و عدد هیدروکسیل پلی ال ها را از ۴۱۰ به ۳۶۳ mgKOH/g کاهش داد. نتایج Hu و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داد که با افزایش دمای واکنش از ۱۲۰ به °C ۲۴۰، عدد هیدروکسیل و عدد اسیدی پلی ال های حاصل از مایع سازی سوپا توسط گلیسرول خام به ترتیب از ۶۳۵ به ۵۳۳ mgKOH/g و از ۲۳ به ۲/۷ mgKOH/g کاهش می یابد [۱۱].

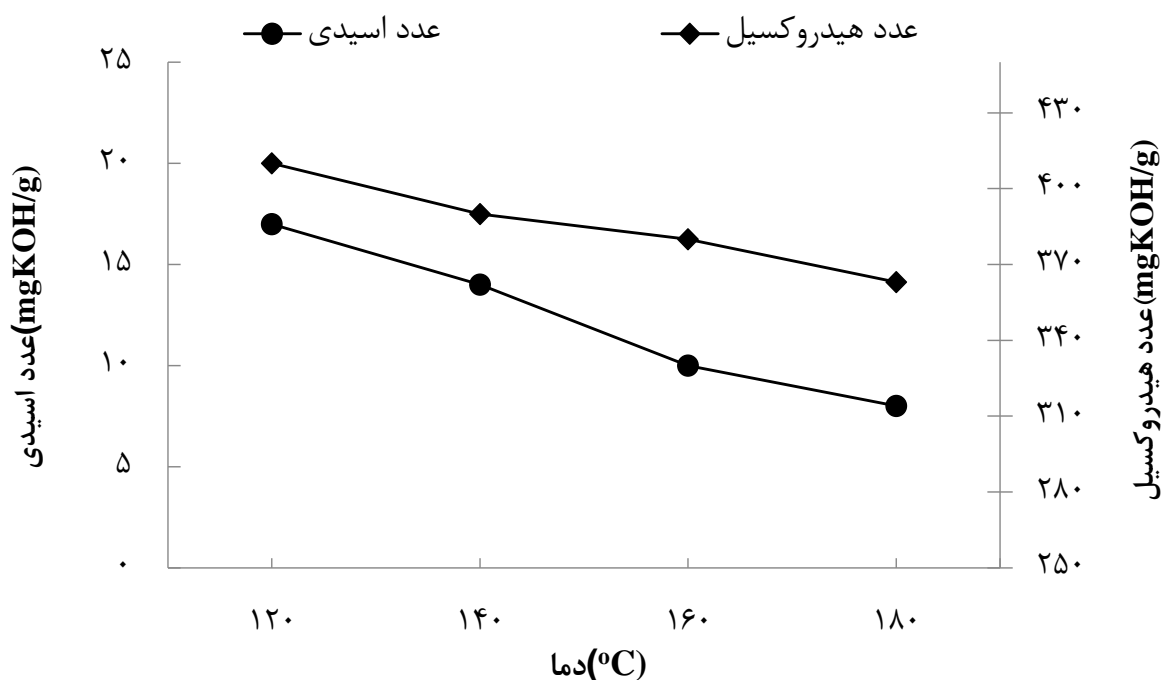
عدد هیدروکسیل پلی ال مایع مطابق استاندارد ASTM D ۴۲۷۴ انجام گرفت [۱۵]. بدین صورت که ابتدا معرف استریفیکاسیون بدین صورت که به ۹۰۰ سی سی دیوکسان، ۱۰۰ سی سی پیریدین و ۱۵۰ گرم انیدرید فتالیک اضافه و هم زده شد تهیه گردید. سپس محلول آماده شده به عنوان معرف در یک بطری تیره رنگ نگهداری شد. برای اندازه گیری عدد هیدروکسیل، به یک گرم پلی ال

که در آن، B، حجم محلول هیدروکسید سدیم مصرف شده برای تیتراسیون نمونه شاهد (میلی لیتر)، A، حجم محلول هیدروکسید سدیم مصرف شده برای تیتراسیون نمونه پلی ال (میلی لیتر)، N، نرمالیه محلول هیدروکسید سدیم، W، وزن نمونه پلی ال (گرم) و AN، عدد اسیدی است. بازده تولید پلی ال (نسبت تبدیل خاکاره) بعد از فرآیند مایع سازی مطابق روش Wang و همکاران (۲۰۰۹) اندازه گیری شد [۱۶]. دو گرم پلی ال با استفاده از ۵۰ میلی لیتر آب-دیوکسان با نسبت حجمی ۱ به ۴ رقیق شده، آنگاه مخلوط حل شده با کمک خلأ فیلتر شده و ماده باقیمانده در دمای °C ۱۰۵ به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. نسبت باقیمانده نامحلول

نتایج و بحث

اثر دمای مایع سازی بر ویژگی های پلی ال

فرآیند مایع سازی خاکاره با استفاده از گلیسرول خام در دامنه دمایی ۲۰۰-۱۲۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان معینی صورت گرفت. به هنگام انجام فرآیند بعد از دمای °C ۱۸۰، مایع سازی دچار مشکل شده که با گذشت زمان، خاکاره به صورت کلوخه شده در مایع گلیسرول باقی ماند و اساساً واکنشی بین خاکاره و گلیسرول انجام نگرفت. بر این اساس تیمارها برای دماهای پایین تر از °C ۱۸۰ در دوره های زمانی مختلف صورت پذیرفت. ویژگی های پلی ال های حاصل نیز بعد از هر تیمار



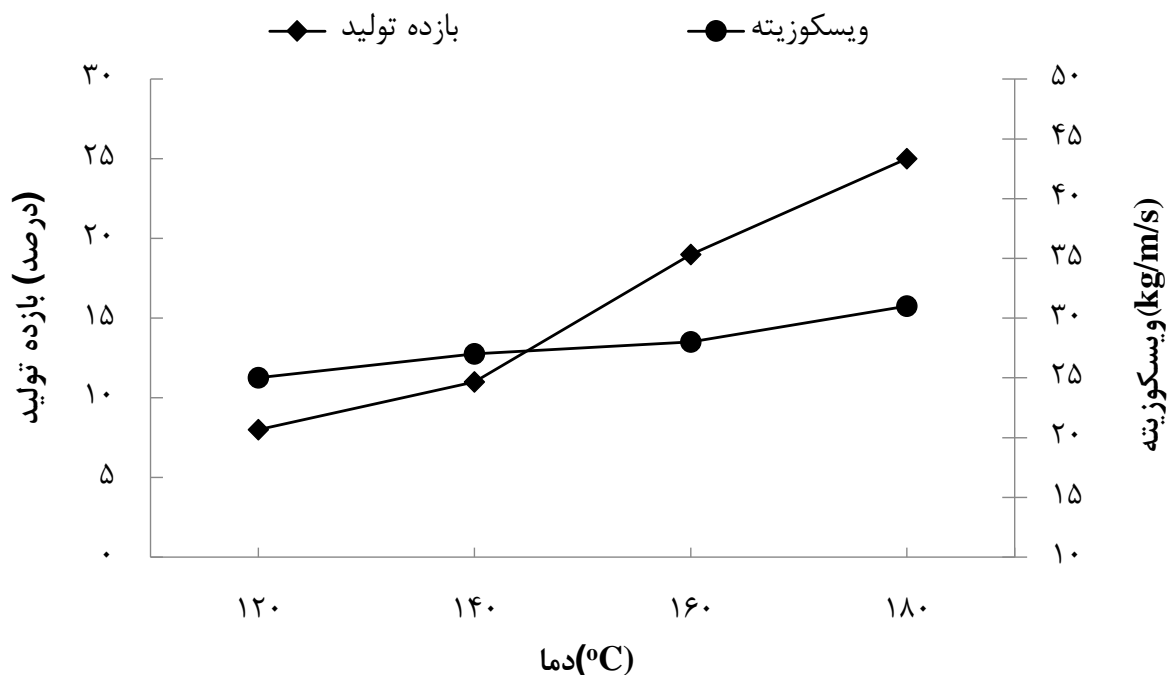
شکل ۲- اثر دمای واکنش روی عدد اسیدی و هیدروکسیل پلی ال در مدت زمان ثابت ۱۲۰ دقیقه

هنگام استفاده از گلیسرول خام به عنوان حلال مایع سازی، ترکیباتش مانند گلیسرول، متانول و اسیدهای چرب/صابون از طریق واکنش‌های استری شدن، تبدیل استری شدن و اتری شدن با یکدیگر واکنش داده و افزایش دمای واکنش موجب زیاد شدن تعداد این واکنش‌ها در طول فرآیند مایع سازی گردیده است. در نتیجه ترکیباتی با وزن مولکولی و ویسکوزیته بالا تولید خواهد شد [۱۱].

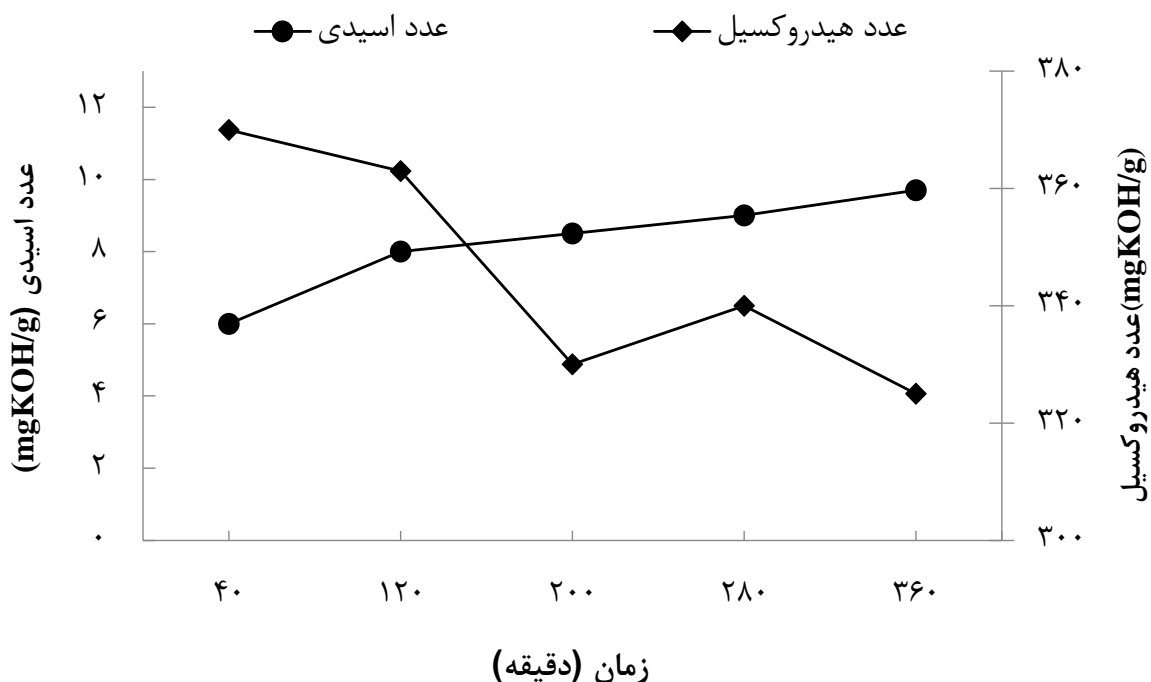
اثر زمان واکنش مایع سازی بر ویژگی‌های پلی ال

بعد از تعیین دمای بهینه، به منظور بررسی اثر زمان بر میزان مایع سازی، فرآیند مایع سازی در دمای ثابت ۱۸۰ درجه سانتی گراد در دامنه زمانی ۴۰ تا ۳۶۰ دقیقه انجام گرفت. مطابق شکل ۴ عدد هیدروکسیل پلی ال از ۳۷۰ به ۳۲۵ mgKOH/g کاهش یافت که انجام بیشتر واکنش‌های دهیدراته/متراکم شدن و یا واکنش‌های اکسید شدن حرارتی با گذشت زمان موجب این روند کاهشی شده است.

مطالعات قبلی بر روی مایع سازی مواد لیگنوسلولزی با استفاده از حلال‌های معمول مایع سازی (گلیسرول و پلی اتیلن گلیکول) نشان داد که در طول واکنش، با بالا رفتن دما عدد اسیدی پلی ال افزایش یافت. دلیل این پدیده را این چنین بیان می‌کنند که با افزایش دما، تشکیل ترکیبات اسیدی در نتیجه‌ی تبدیل زیست‌توده به پلی ال افزایش می‌یابد [۹]. این ناسازگاری از مایع سازی با حلال‌های معمول و حلال گلیسرول خام احتمالاً به دلیل ناخالصی‌های موجود در گلیسرول خام است. به طوری که باقی‌مانده‌های اسیدهای چرب/صابون موجود در گلیسرول خام با گلیسرول یا با گروه‌های هیدروکسیل دیگر واکنش داده و باعث مصرف ترکیبات اسیدی و کاهش عدد اسیدی می‌گردد [۱۸]. هم‌چنین با مصرف ترکیبات هیدروکسیل دار نیز عدد هیدروکسیل کاهش یافته است [۱۸]. مطابق شکل ۳ با افزایش دمای مایع سازی تا ۱۸۰ °C، بازده تولید پلی ال از ۸ به ۲۵ درصد رسید که این امر بیان‌کننده تسریع واکنش مایع سازی با افزایش دما است. هم‌چنین در همین دامنه دمایی ویسکوزیته پلی ال‌ها از ۲۵ به ۳۱ kg/m/s افزایش یافت.



شکل ۳- اثر دمای واکنش روی ویسکوزیته و بازده تولید پلی ال در مدت زمان ثابت ۱۲۰ دقیقه



شکل ۴- اثر زمان واکنش روی عدد اسیدی و هیدروکسیل پلی ال در دمای ثابت ۱۸۰ °C

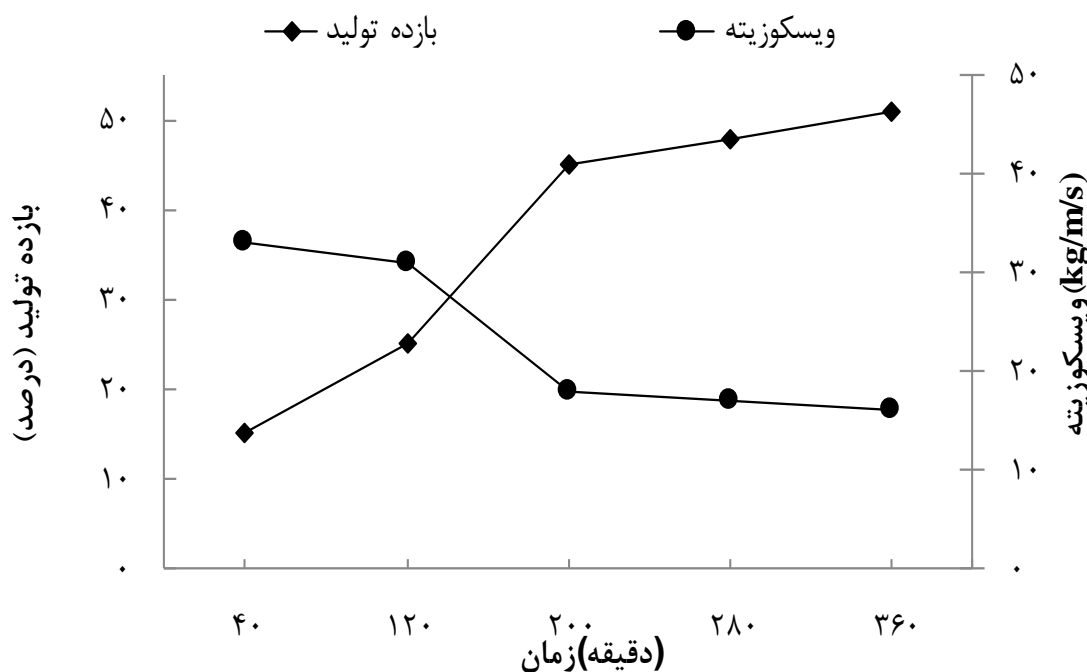
زمان واکنش بر روی میزان ویسکوزیته و بازده تولید پلی ال را نشان می دهد. بازده تولید پلی ال با افزایش زمان روند صعودی داشته به طوری که میزان تولید پلی ال با افزایش زمان از ۴۰ به ۳۶۰ دقیقه از ۱۵ به ۵۱ درصد

در حالی که انجام بیشتر واکنش های مایع سازی و تولید زیاده تر ترکیبات اسیدی با گذشت زمان سبب افزایش عدد اسیدی از ۶ به ۹/۷ mgKOH/g گردید. Yao و همکاران (۱۹۹۵) به نتایج مشابهی دست یافته اند [۱۹]. شکل ۵ اثر

مولکولها به ترکیبات ریزتر، احتمالاً سبب کاهش ویسکوزیته گردیده است. اگرچه میزان کاهش ویسکوزیته با افزایش زمان به هنگام استفاده از گلیسرول خام حاصل از یک نوع روغن گیاهی کمتر از پلی ال حاصل از گلیسرول خام حاصل از مخلوط روغنهای گیاهی بود ولی ویسکوزیته این پلی ال قابل مقایسه با پلی الهای شیمیایی و فومهای پلی یورتانی است. پلی ال بهینه بر اساس بالاترین بازده تولید به دست آمده و قرار گرفتن سایر ویژگیهای پلی ال مانند عدد اسیدی، عدد هیدروکسیل و ویسکوزیته در دامنه پلی الهای شیمیایی برای ساخت فومهای پلی یورتانی تعیین گردید.

رسیده است. این نتیجه، افزایش بازدهی و انجام بیشتر واکنشهای مایع سازی را با گذشت زمان نشان می دهد. مطالعه Hu و همکاران (۲۰۱۲) بر روی مایع سازی با استفاده از گلیسرول خام نشان داد که بالاترین بازده تولید (۸۰ درصد) در دمای ۲۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۶۰ دقیقه مایع سازی به دست آمد [۱۱].

بازده تولید نسبتاً کمتر در این مطالعه، احتمالاً به دلیل نوع گلیسرول خام و تفاوت مواد تشکیل دهنده آن بوده است. با گذشت زمان از ۴۰ به ۲۰۰ دقیقه، ویسکوزیته پلی ال به شدت کاهش یافت و سپس تا زمان ۳۶۰ دقیقه ویسکوزیته تغییر چندانی نداشت. انجام بیشتر واکنشهای مایع سازی و تبدیل درشت



شکل ۵ - اثر زمان واکنش روی ویسکوزیته و بازده تولید پلی ال در دمای ثابت ۱۸۰ °C

داشتن ویژگیهای قابل مقایسه با پلی الهای شیمیایی می تواند احتمالاً به عنوان جایگزین و یا در ترکیب با پلی الهای دیگر در ساخت فومهای پلی یورتانی استفاده شوند. با توجه به کاهش منابع فسیلی، استفاده از پلی ال-های زیستی می تواند تا حد زیادی وابستگی صنعت پلی یورتان به منابع شیمیایی را کاهش داده و از طریق تولید محصولات سازگار با محیط زیست، مشکل آلودگی و دفع مواد زائد را برطرف نماید.

نتیجه گیری

گلیسرول خام حاصل از مخلوط روغنهای گیاهی ضایعاتی به طور مؤثری به عنوان حلال مایع سازی خاکاره چوب نراد مورد استفاده قرار گرفت. اثر دو عامل مهم فرآیندی دما و زمان واکنش بر روی میزان مایع سازی و ویژگیهای پلی ال حاصل بررسی گردید. نتایج نشان داد که پلی ال بهینه با حداکثر بازدهی (۵۱ درصد) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد و بعد از ۳۶۰ دقیقه مایع سازی به دست آمد. هم چنین پلی الهای حاصل از این بررسی با

- [1] Xu, Z.B, Tang, X.L., Gu, A.J. and Fang, Z.P., 2007. Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam/organoclay nanocomposites. *Applied Polymer Science*, 106 (4): 439-442.
- [2] Petrovic, Z.S., Yang, L., Zlatanovic, A., Zhang, W. and Javni, I., 2007. Network structure and properties of polyurethanes from soybean oil. *Applied Polymer Science*, 105 (5): 2717-2727.
- [3] Sercer, M., Raos, P. and Rujni Sokele, M., 2012. Study on thermal properties of synthetic and bio-based polyurethane. *Science Journal*, 5 (2): 1-11.
- [4] Hatakeyama, H., Kosugi, R. and Hatakeyama, T., 2008. Thermal properties of lignin-and molasses-based polyurethane foams. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 92 (2): 419-424.
- [5] Zheng, Z., Pan, H., Huang, Y., Chung, Y.H., Zhang, X. and Feng, H., 2011. Rapid liquefaction of wood in polyhydric alcohols under microwave heating and its liquefied products for preparation of rigid polyurethane foam. *The Open Materials Science Journal*, 5 (3): 1-8.
- [6] Xu, J., Jiang, J., Hse, C.Y. and Shupe, T.F., 2013. Preparation of polyurethane foams using fractionated products in liquefied wood. *Applied Polymer Science*, 84 (4): 1-7.
- [7] Demirbas, A., 2010. Biorefineries for biomass upgrading facilities. *Green Energy and Technology*, 12 (2): 139-149.
- [8] Chen, F. and Lu, Z., 2009. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *Applied Polymer Science*, 111 (3): 508-516.
- [9] Lee, S.H., Yoshioka, M. and Shiraishi, N., 2000. Liquefaction of corn bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol. *Applied Polymer Science*, 78 (3): 319-325.
- [10] Satpathy, P., Thosa A. and Rajan, A.R., 2014. Green technology for glycerol waste from biodiesel plant. *Current Microbiology and Applied Science*, 3 (2): 730-739.
- [11] Hu, S., Wan, C. and Li, Y., 2012. Production and characterization of bio-polyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bio-resource Technology*, 103 (5): 227-233.
- [12] Hu, S. and Li, Y., 2014. Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams. *Bioresource Technology*, 161 (6): 410-415.
- [13] Kosmela, P., Hejna, A., Formela, K., Haponiuk, J.K. and Piszczyk, L., 2016. Bio-polyols obtained via crude glycerol-based liquefaction of cellulose: their structural, rheological and thermal character. *Cellulose*, 23: 2929-2942.
- [14] Standard Test Method for Acid Value Determination of polyester or polyether polyols. ASTM D 4662, 2008.
- [15] Standard Test Method for Hydroxyl Value Determination of polyester or polyether polyols. ASTM D 4274, 2005.
- [16] Wang, Y., Wu, J., Wan, Y.L.H., Yu, F., Chen, P., Lin, X., Liu, Y. and Ruan, R., 2009. Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol. *Agricultural and Biological Engineering*, 2 (2): 32-40.
- [17] Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Vis-cometer. ASTM D 4878, 2008.
- [18] Biswas, A.K. and Ganguly, D., 1960. Esterification of fatty acids with glycerol. *Nature*, 188: 56-57.
- [19] Yao, Y., Yoshioka, M. and Shiraishi, N., 1995. Rigid polyurethane foams from liquefaction mixture of wood and starch. *Mokuzai Gakkaishi*, 41 (7): 659-668.

Preparation of bio-polyols from lignocellulosic waste by liquefaction

Abstract

Rigid polyurethane foam (PUF) with desirable properties such as low thermal conductivity, easy production and processing is extensively used in the industrial applications. Currently, the PU industry is heavily petroleum-dependent, because its two major feedstocks, i.e. polyols and isocyanates, are largely petroleum-derived. Due to concerns over the depletion of fossil resources and pollution, there has been a great deal of interest in developing bio-based polyols from renewable resources. Lignocellulosic biomass is considered to be suitable for production of bio-based polyols, having hydroxyl group rich compounds. In bio-refining processes, the lignocellulosic macromolecular are broken down and converted into a viscous liquid using certain solvents. The use of high volumes of liquefaction solvents increases the production cost of bio-polyols. This has led to research on low cost and renewable solvents such as crude glycerol. In this research crude glycerol was used as a solvent for liquefaction of sawdust and polyol production. The influence of process variables such as reaction temperature and time on polyol properties, namely biomass conversion ratio, acid number, hydroxyl number and viscosity were measured according to the certain standards. With increasing liquefaction temperature, increased production efficiency and viscosity and acid, hydroxyl number of polyols decreased. Finally, polyol of liquefaction at 180 and 360 min with production efficiency of 51%, acid, hydroxyl number and viscosity of 9/7, 325 mgKOH/g and 18 Pa.s was determinate as optimum polyol.

Keywords: liquefaction, crude glycerol, sawdust, polyol, polyurethane.

N. Rastegarfar¹
R. Behrooz^{2*}
M. Barikani³

¹ Ph.D. student, Wood and paper science department, Faculty of natural resources, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

² Associate Prof., Wood and paper science department, Faculty of natural resources, Tarbiat Modares university, Noor, Iran

³ Professor, Polyurethane and material advanced department, Faculty of science, Polymer and petrochemical institute, Tehran, Iran

Corresponding author:
Rabi.behrooz@modares.ac.ir

Received: 2017/06/12
Accepted: 2017/12/10