



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



Dipartimento
di Ingegneria Industriale

USO DI POLIOLI «BIO-BASED» NELLE INDUSTRIE DEL POLIURETANO

Alessandra Lorenzetti
Dip.to Ingegneria Industriale
Università di Padova

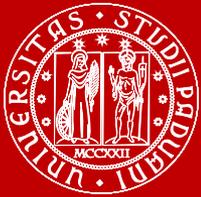
1a Conferenza Nazionale organizzata da:

POLIURETANO ESPANSO RIGIDO

Isolamento Termico e Risparmio Energetico

21 marzo 2013
Parc Hotel - Castelnuovo del Garda (VR)

ANPI



Sommario

1. Introduzione
2. Le risorse rinnovabili
3. I polioli da risorse rinnovabili
4. Esempi di applicazione
5. Conclusioni

Introduzione

Sviluppo sostenibile: nuove sfide per l'industria del Poliuretano

Espandenti



Zero ODP



Basso GWP



Polioli da risorse rinnovabili





Le risorse rinnovabili

Le risorse rinnovabili derivano da **BIOMASSE**

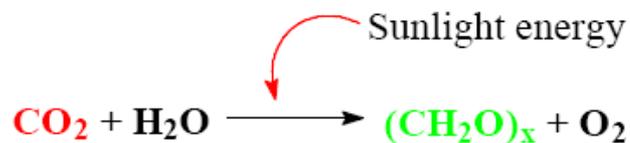
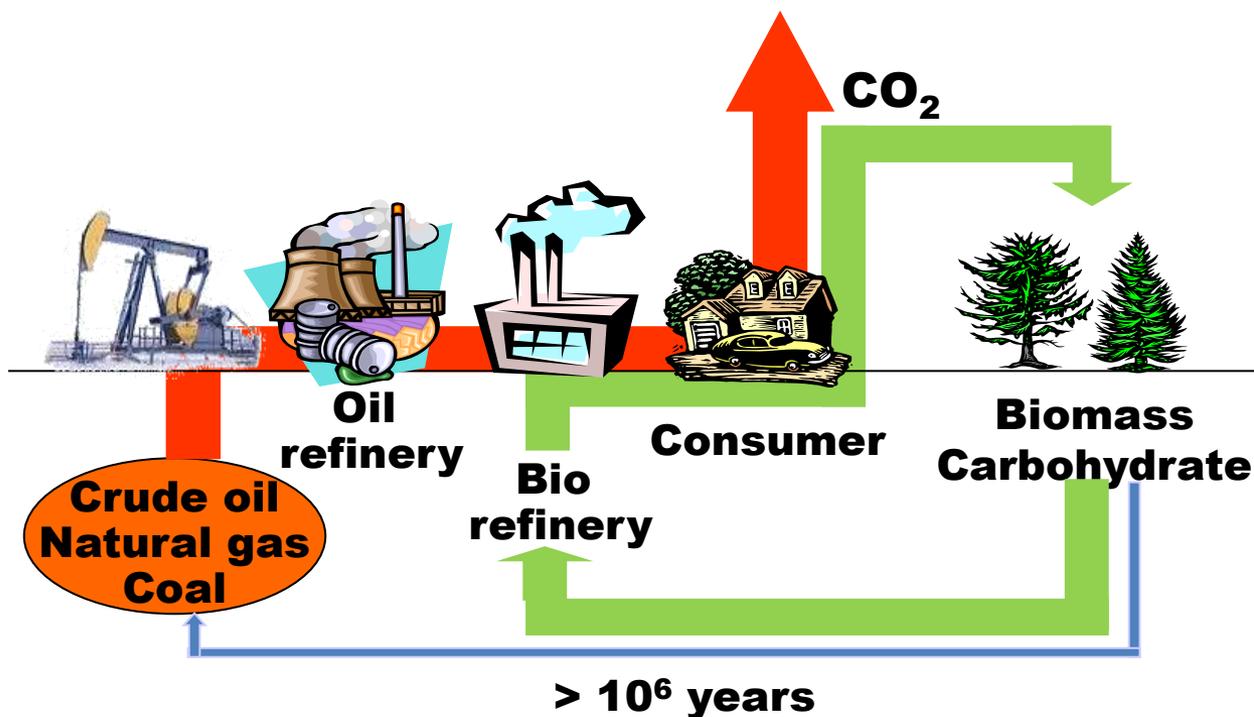
U.S. President 1999; U.S. Congress 2000:

“The term **biomass** means any organic matter that is available on a renewable or recurring basis (excluding oldgrowth timber), including dedicated energy crops and trees, agricultural food and feed crop residues, aquatic plants, wood and wood residues, animal wastes, and other waste materials.”

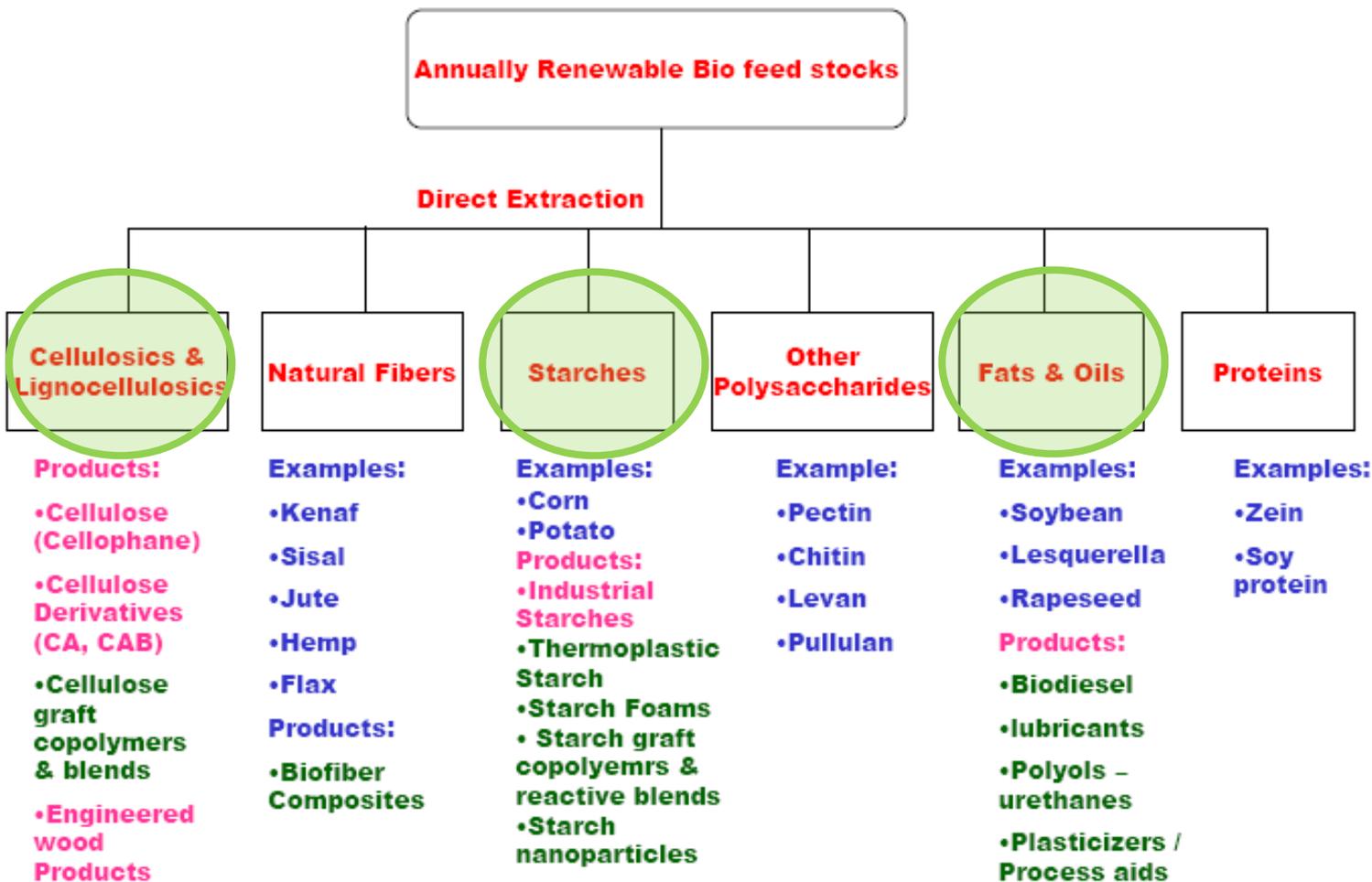
Direttiva Europea 2009/28/CE

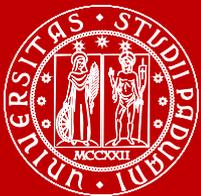
"la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani"

Le risorse rinnovabili



Le risorse rinnovabili



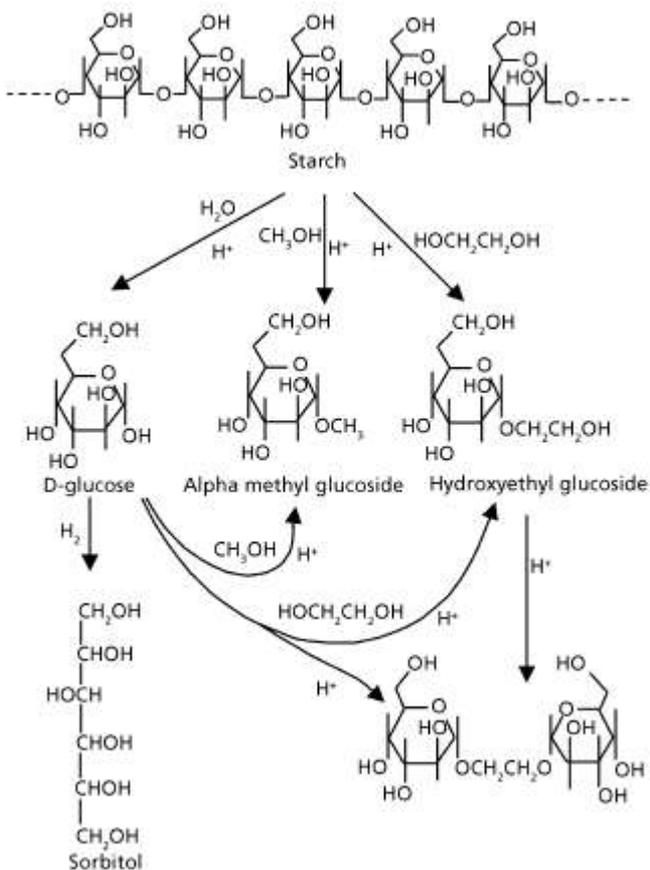


I polioli da risorse rinnovabili

POLIOLI BIO-BASED PER LA PRODUZIONE DI PU

Polioli Polietere	<ul style="list-style-type: none">- Sorbitol, sucrose- Polytrimethylene ether glycol from bio-based 1,3-propanediol- 1,2-propanediol from bio-based glycerol (which is a byproduct of biodiesel)
Polioli poliestere	<p>Dicarboxylic acids: Azelaic acid, dimer acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid from fermentation of sugar</p> <p>Diols (or glycols): 1,10-dodecanediol; 1,6-hexanediol, 1,12-hydroxystearyl alcohol, dimerdiol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,4-butanediol, glycerol</p>
Polioli da oli vegetali (NOP, natural oil polyols)	<ul style="list-style-type: none">- Castor oil (ricinoleic acid) & derivatives- Rapeseed oil (oleic acid) derivatives- Euphorbia oil (vernolic acid) derivatives- Sunflower oil and derivatives- Soybean oil derivatives- Cashew nut shell liquid (CNSL)

I polioli da risorse rinnovabili

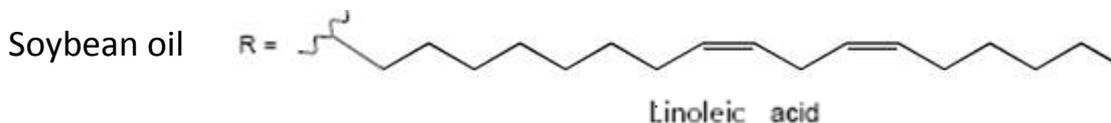
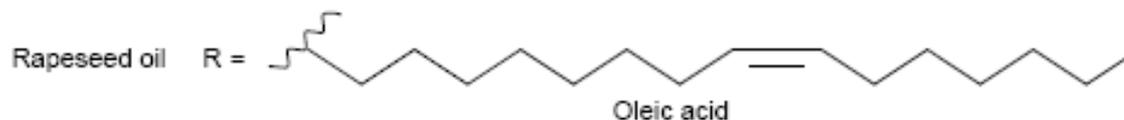
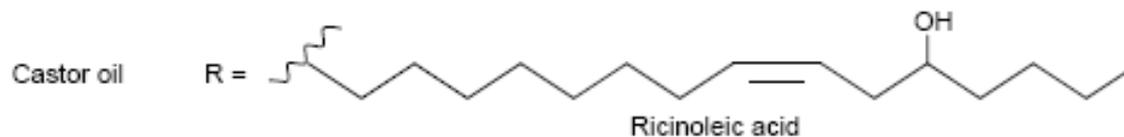
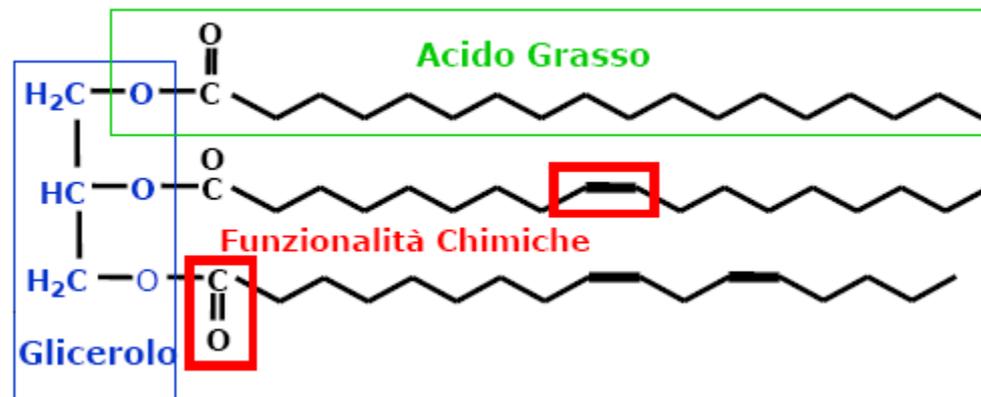


Attraverso una serie di reazioni chimiche, l'amido ottenuto dalle biomasse può essere trasformato in «starter» utili per la produzione di polioli polieteri

I polioli da risorse rinnovabili

Polioli da oli vegetali (NOP)

Grassi/oli



I polioli da risorse rinnovabili

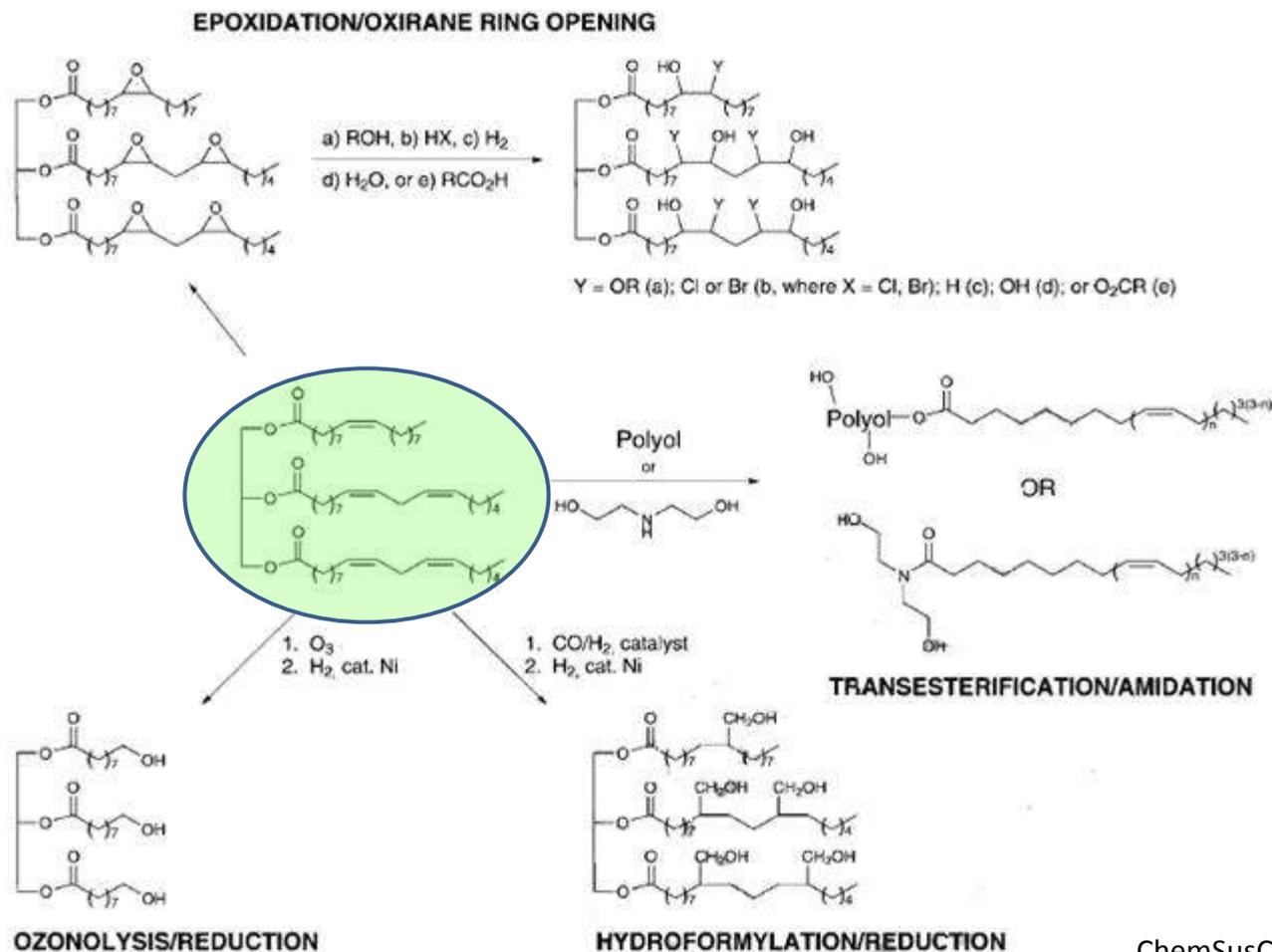
Polioli da oli vegetali (NOP)



Fatty Acid	Degree of Saturation ^a	Common Name	Rapeseed (low erucic)	Sunflower	Linseed	Soy	Coconut	Palm
C6:0	S	Caproic					0–0.6	
C8:0	S	Caprylic					4.6–9.4	
C10:0	S	Capric					5.5–7.8	
C12:0	S	Lauric		0–0.1		0–0.1	45.1–50.3	0–0.4
C14:0	S	Myristic	0–0.2	0–0.2		0–0.2	16.8–20.6	0.5–2.0
C16:0	S	Palmitic	3.3–6.0	5.6–7.6	6.0	8.0–13.3	7.7–10.2	40.1–47.5
C16:1	M	Palmitoleic	0.1–0.6	0–0.3		0–0.2		0–0.6
C17:0	S	Margaric	0–0.3					
C17:1	M	Heptadecenoic	0–0.3					
C18:0	S	Stearic	1.1–2.5	2.7–6.5	2.5	2.4–5.4	2.3–3.5	3.5–6
C18:1	M	Oleic	52.0–66.9	14.0–39.4	19.0	17.7–26.1	5.4–8.1	36.0–44.0
C18:2	P	Linoleic	16.1–24.8	48.3–74.0	24.1	49.8–57.1	1.0–2.1	6.5–12.0
C18:3	P	Linolenic	6.4–14.1	0–0.2	47.4	5.5–9.5	0–0.2	0–0.5
C20:0	S	Arachidic/Arachic	0.2–0.8	0.2–0.4	0.5	0.1–0.6	0–0.2	0–1.0
C20:1	M	Eicosenic/Gadoleic	0.1–3.4	0–0.2		0–0.3	0–0.2	
C20:2	P	Eicosadienoic	0–0.1			0–0.1		
C22:0	S	Behenic	0–0.5	0.5–1.3		0.3–0.7		
C22:1	M	Erucic	0–2	0–0.2		0–0.3		
C22:2	P	Brassic	0–0.1	0–0.3				
C24:0	S	Lignoceric	0–0.2	0.2–0.3		0–0.4		
C24:1	M	Nervonic	0–0.4					

^aS = saturated, M = monounsaturated, P = polyunsaturated

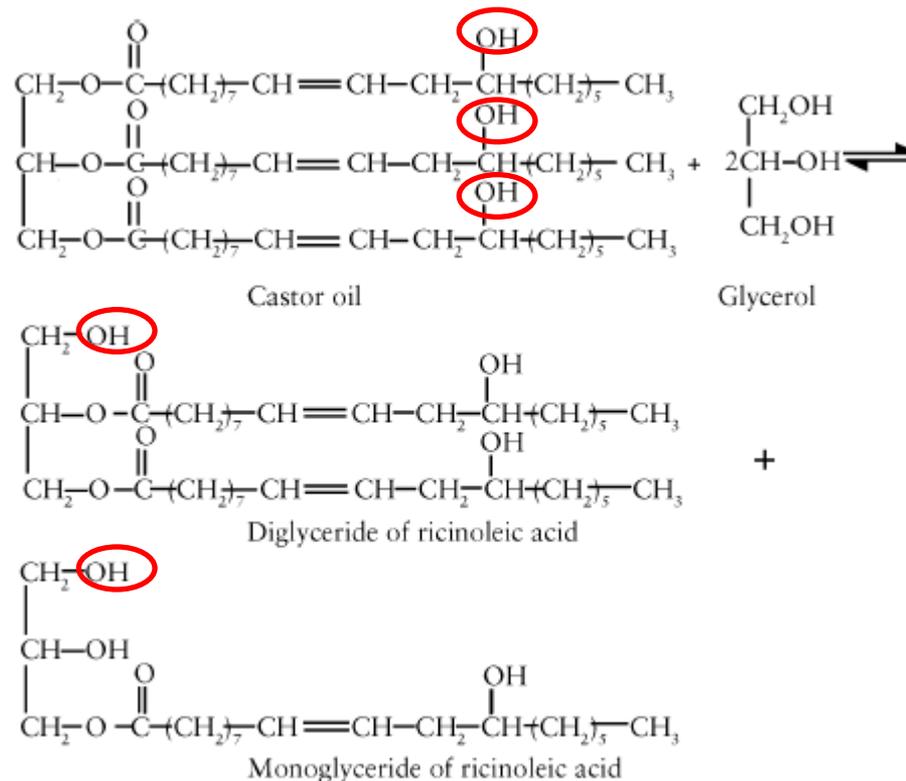
I polioli da risorse rinnovabili



I polioli da risorse rinnovabili

CASTOR OIL

- Utilizzato da molto tempo, ancor prima dell'utilizzo di polioli sintetici per CASE
- Bassa funzionalità ($f=2.7$), basso nOH (160 mg KOH/g), OH secondari
- Modificato chimicamente per aumentare funzionalità, introdurre OH primari
- Olio non alimentare

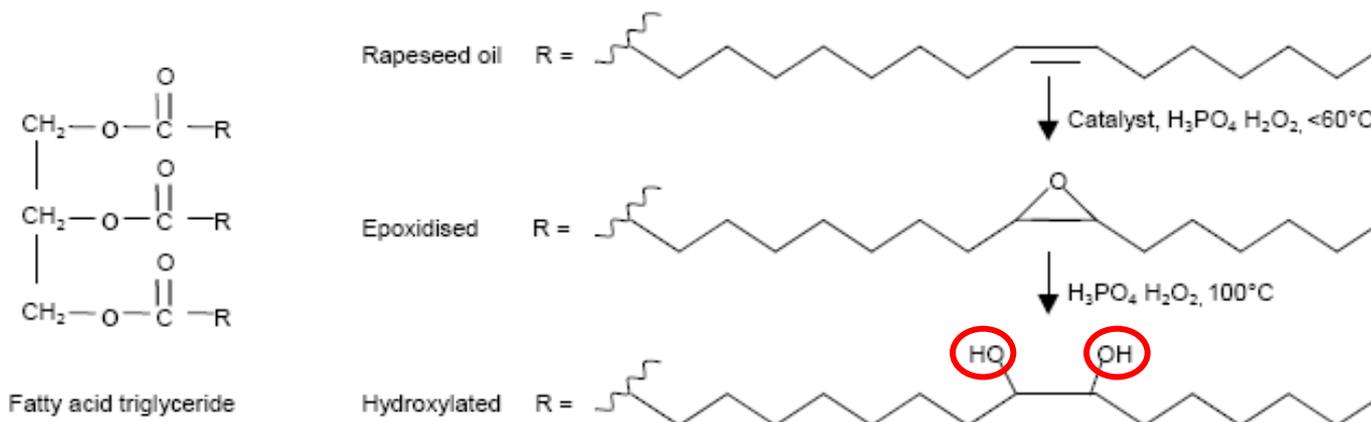


I polioli da risorse rinnovabili

OLIO di SOIA e altri

E' necessario inserire gruppi OH in catena:

1. Reazioni con il doppio legame: **eossidazione**, ossidazione, idroformilazione, ozonolisi



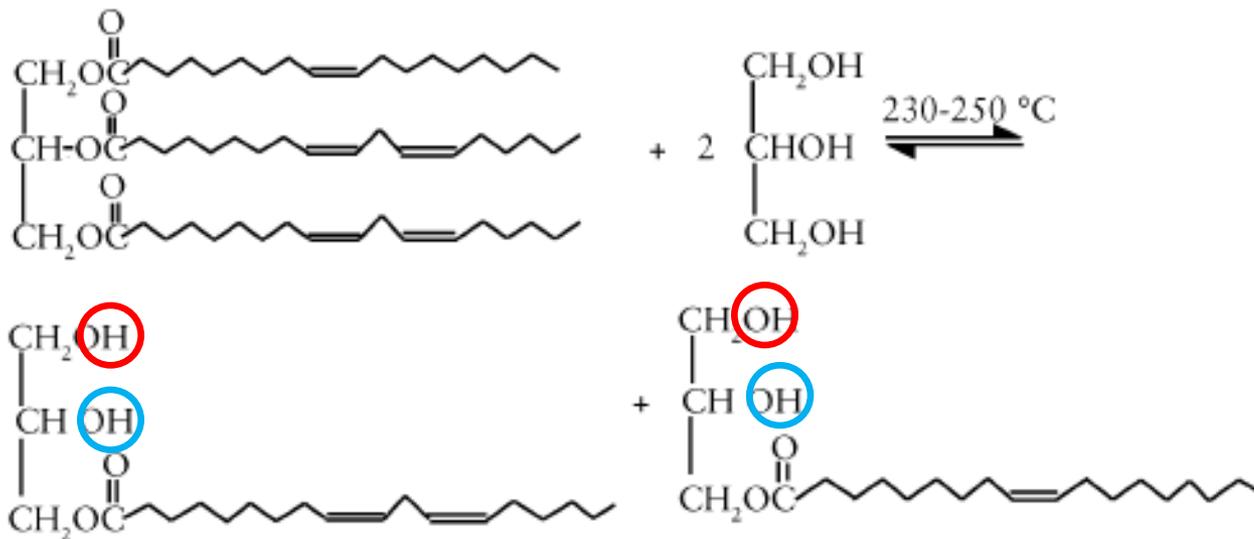
Polioli a base soia: $f_{\text{media}}=4$, $n_{\text{OH}}=200$ mgKOH/g, viscosità 5000-10000 mPa s

I polioli da risorse rinnovabili

OLIO di SOIA e altri

E' necessario inserire gruppi OH in catena:

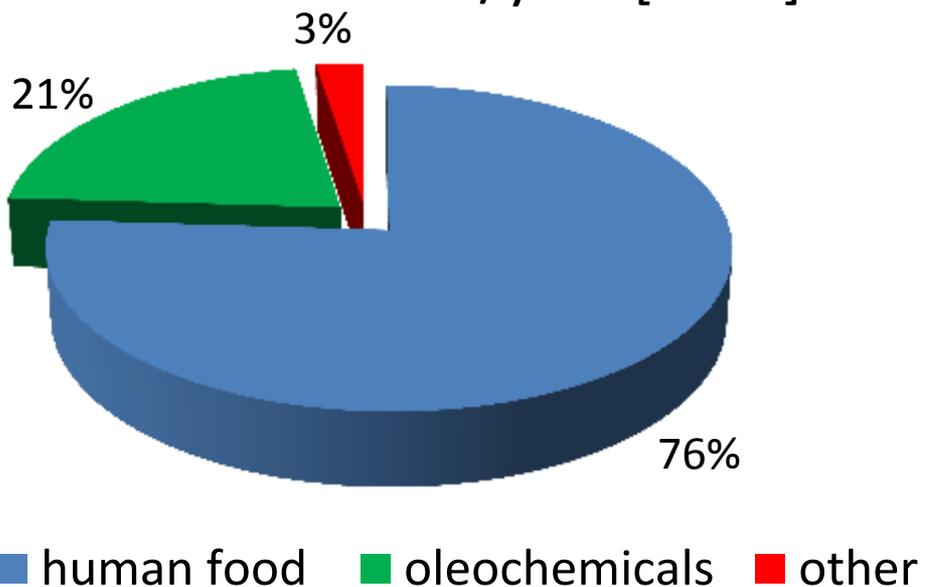
2. Reazioni con il gruppo estereo



I polioli da risorse rinnovabili

Produzione annuale oli vegetali

110 milioni t/year [2000]

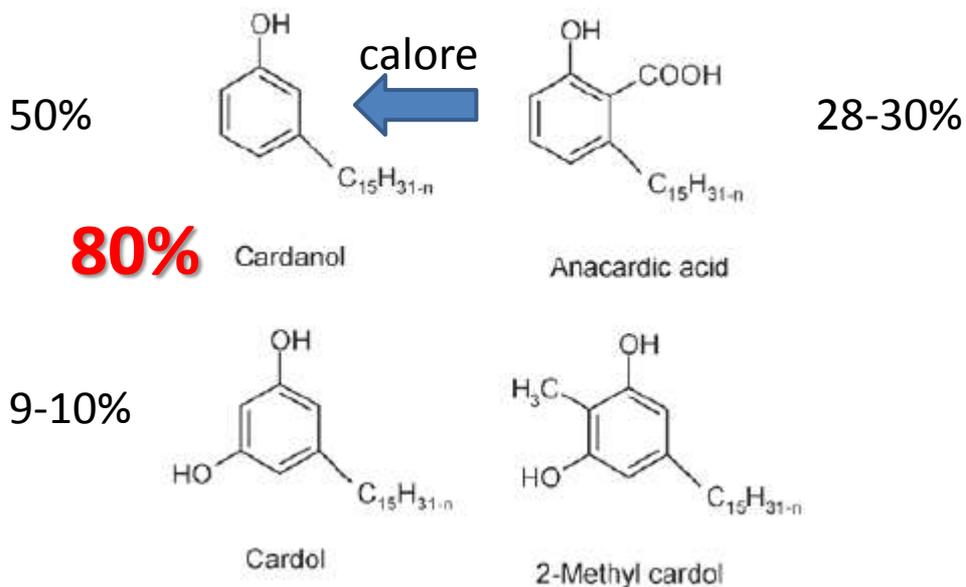


FOOD
Vs
NO-FOOD

I polioli da risorse rinnovabili – NO FOOD

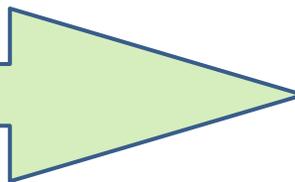
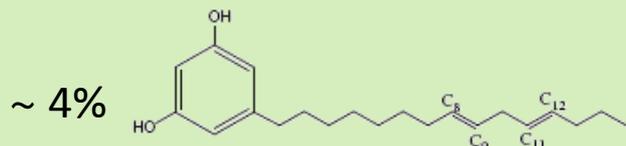
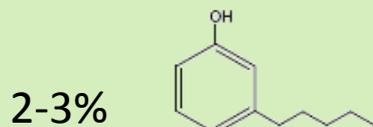
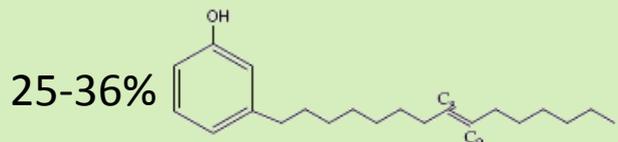
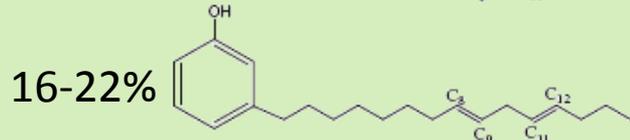
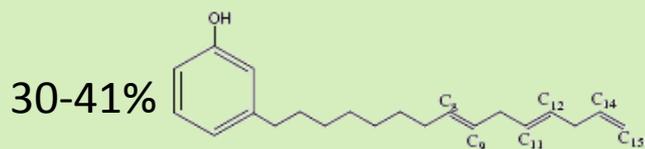
Polioli NO-FOOD ottenuti da scarti di altre lavorazioni

Cardanolo da scarti di guscio di anacardo (Cashew Nut Shell Liquid, CNSL)

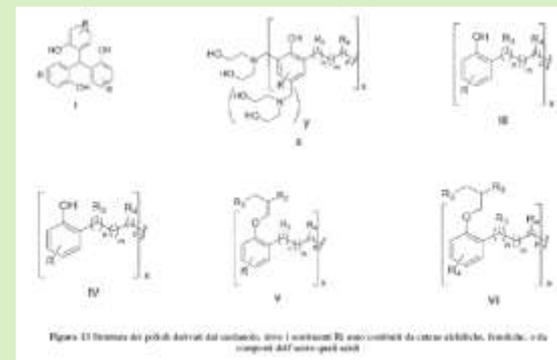


I polioli da risorse rinnovabili – NO FOOD

CARDANOLO



POLIOLI



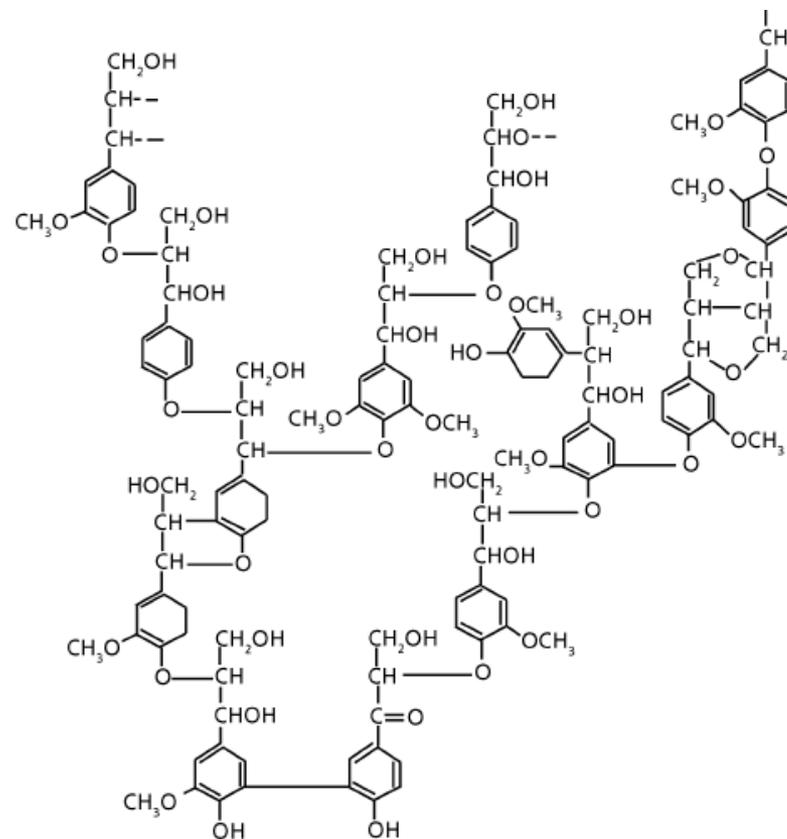
Polioli:

- Polietere
- Mannich
- Fenolici

I polioli da risorse rinnovabili – NO FOOD

Lignina

- Anelli aromatici
- OH primari
- OH secondari
- Peso molecolare circa 3,000-7,000 daltons
- Circa 10-20 OH/mol, nOH circa 1,000-1,500 mg KOH/g
- Gruppi metossi circa 13-14%
- Utilizzo come filler
- Sviluppo di polioli (commercialmente non disponibili)





I polioli da risorse rinnovabili – NO FOOD

Lignina

VANTAGGI:

- Utilizzo di scarti di lavorazione (industria legno, carta, biomasse)
- Basso costo
- Aromaticità

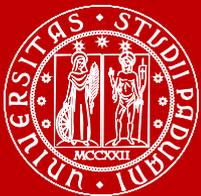
SVANTAGGI:

- Composizione non costante, impurezze
- Colore scuro
- Forte tendenza alla sinterizzazione

I polioli da risorse rinnovabili

Polioli da oli vegetali commercialmente disponibili

Bio-based raw material	Commercialised product	Trade name	Application of PUR	Company	Capacity p.a.	Source
Soybean oil	Polyol	BiOH™	Flexible foams	Cargill	~10 kt ^c	[1] [2]
	Polyol	Renuva™	Flexible foams and CASE ^a	Dow	n/a	[1] [3]
	Polyol	SoyOyl®	Flexible and rigid foams, PUR spray foam, elastomers	Urethane Soy System	23-34 kt	[1] [4]
	Polyol PUR	Agrol® Bio-based®	CASE, moulded foams	Bio-based Technologies	n/a	[9]
	PUR	Baydur®	Rigid and flexible foams ^b	Bayer	n/a	[1] [4]
Castor oil	Polyol	Lupranol® BALANCE	Rigid foams /mattresses	BASF	n/a	[3]
	Polyol	POLYCIN®	Coating	Vertellus	n/a	[5]
	Polyol PUR		Flexible and rigid foams	Mitsui Chemicals	n/a	[10]
Rapeseed oil	Polyol		Rigid foams / refrigerator insulation	IFS Chemicals	~ 1kt ^d	[6]
Sunflower oil	PUR	RUBEX NAWARO®	Flexible foams / mattresses	Metzeler Schaum	n/a	[7]
Corn starch	Polyol	Cerenol™	Elastomers and spandex fibre	DuPont	n/a	[8]
unknown	PUR (TPU)	Pearlbond® ECO	CASE/electronics/footwear	Merquinsa	7 kt ^e	[11]



I polioli da risorse rinnovabili

Polioli da oli vegetali commercialmente disponibili

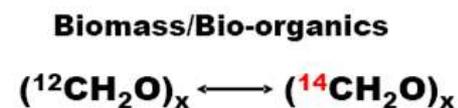
Fonte	Prodotto	Nome commerciale	Applicazione	Azienda
Cashew Nut Shell liquid (CNSL)	Polioli	Polycard	Spray, rigido	CIMTECLab
Acidi grassi di scarto	Polioli	Serie SP	Flessibile, rigido	Inveras SA

I polioli da risorse rinnovabili

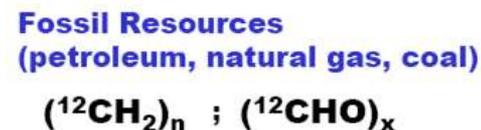
Fonte Rinnovabile	Bio-C nel poliolo	Bio-C nel PU
Saccarosio	$\leq 30\%$	$< 8\%$ (rigido)
Olio di soia	40-100%	5-60% (flessibile, rigido, CASE)
Olio di ricino	30-100%	22-70% (flessibile, rigido, CASE)
Olio di girasole	n/a	$\geq 25\%$ (flessibile)
Anacardo	68 %	n/a

Li Shen, Juliane Haufe, Martin K. Patel, Pro-BIP 2009, Final report

Valutando la quantità di ^{14}C è possibile quantificare la quantità di C di origine rinnovabile (ASTM D6866)



↓ $> 10^6$ years



Esempi di applicazione

Sostituzione 100% dei polioli tradizionali

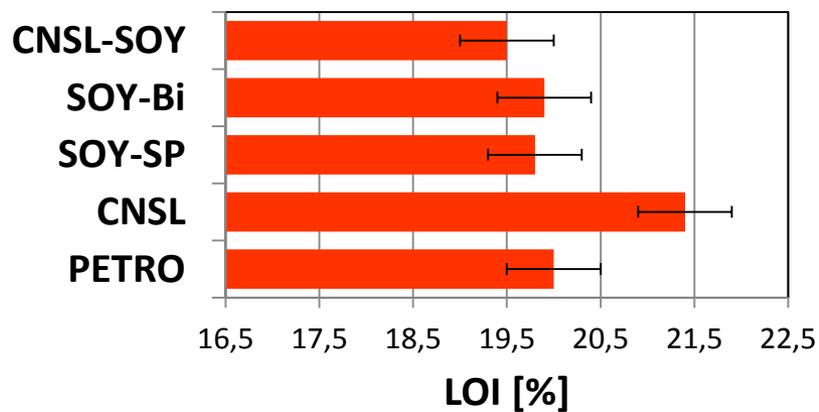
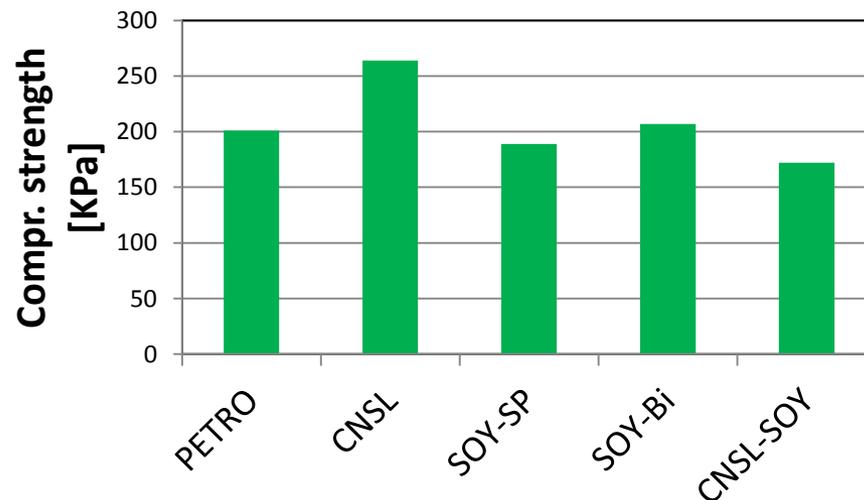
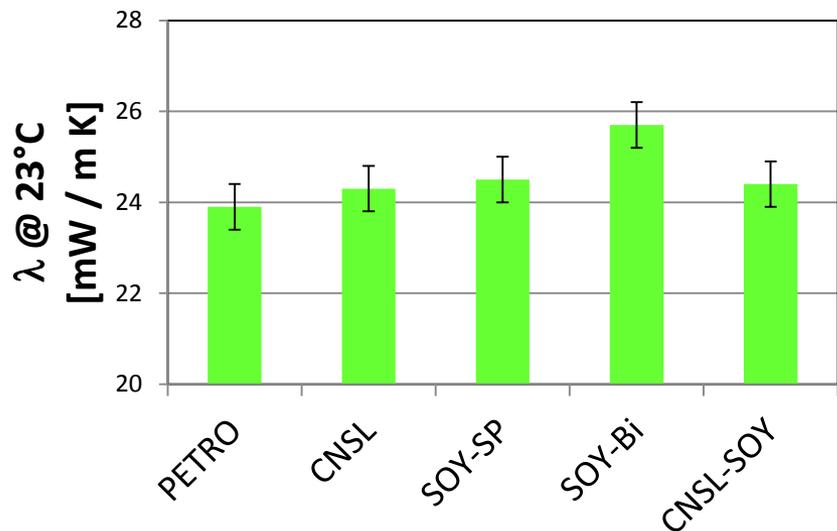
	PETRO	CNSL	SOY-SP	SOY-BI	CNSL-SOY
Petro-polioli	100				
Polycard		100			80
Inverpol SP			100		
BiOH				100	20



- Espansi con HFC 365/227 e acqua
- Densità $35 \pm 2 \text{ kg/m}^3$
- Scelta del tensioattivo ottimale



Esempi di applicazione

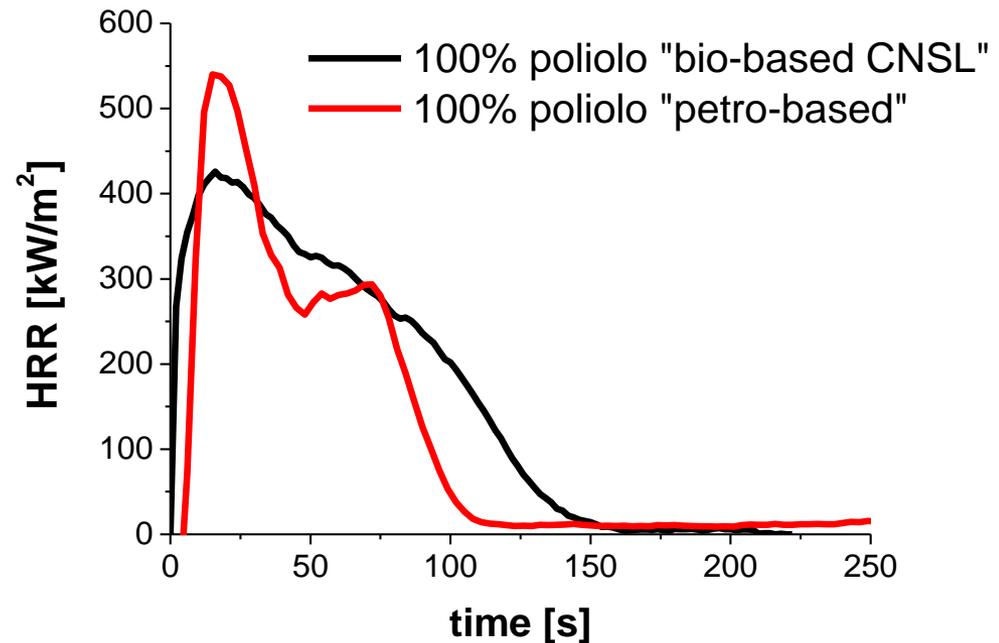
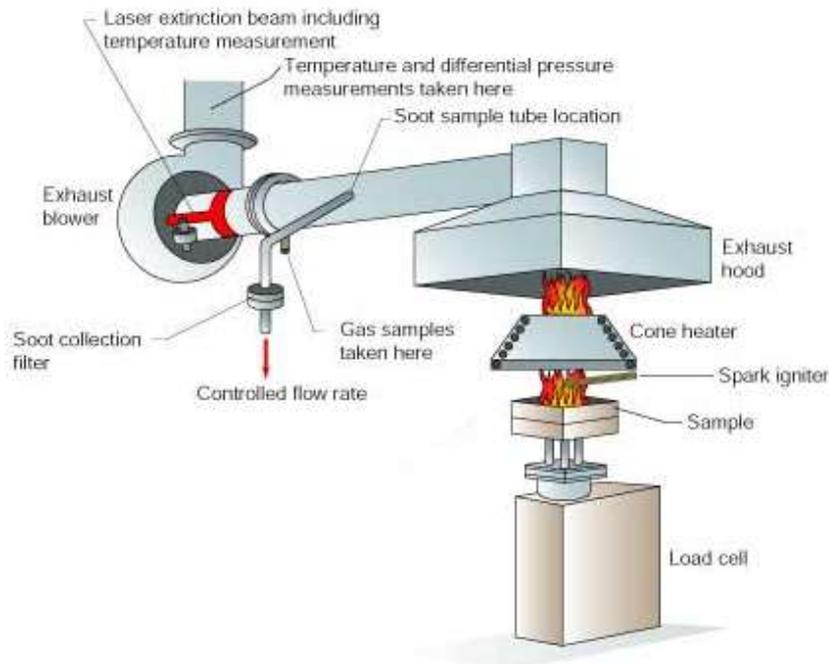


Ulteriori studi
Cardanolo
(CNSL)



Esempi di applicazione

Comportamento al fuoco: calorimetro a cono



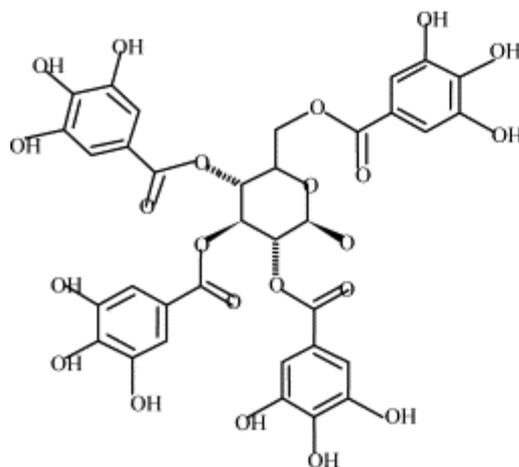
	PETRO	CNSL
pHRR [kW/m ²]	555	430
THR [MJ/m ²]	33	37
TSR [m ² /m ²]	983	1799

Esempi di applicazione

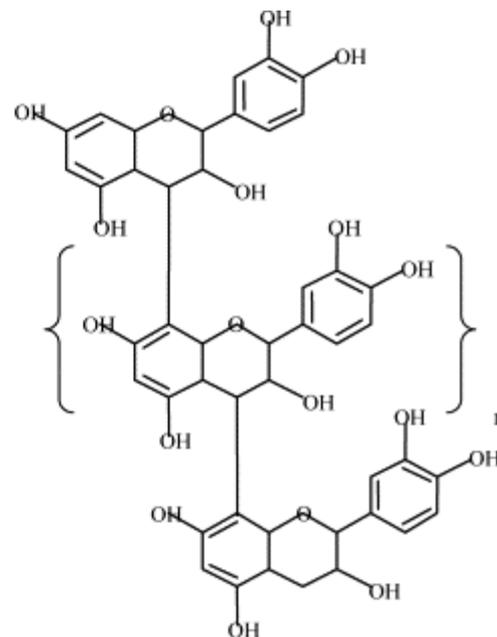
- Poliolo **100% BIO-BASED** da cardanolo
- Ritardanti di fiamma **HALOGEN-FREE**
- Ritardanti di fiamma da fonte rinnovabile:

– **LIGNINA**

– **TANNINI**



IDROLIZZABILI
(es. castagno)



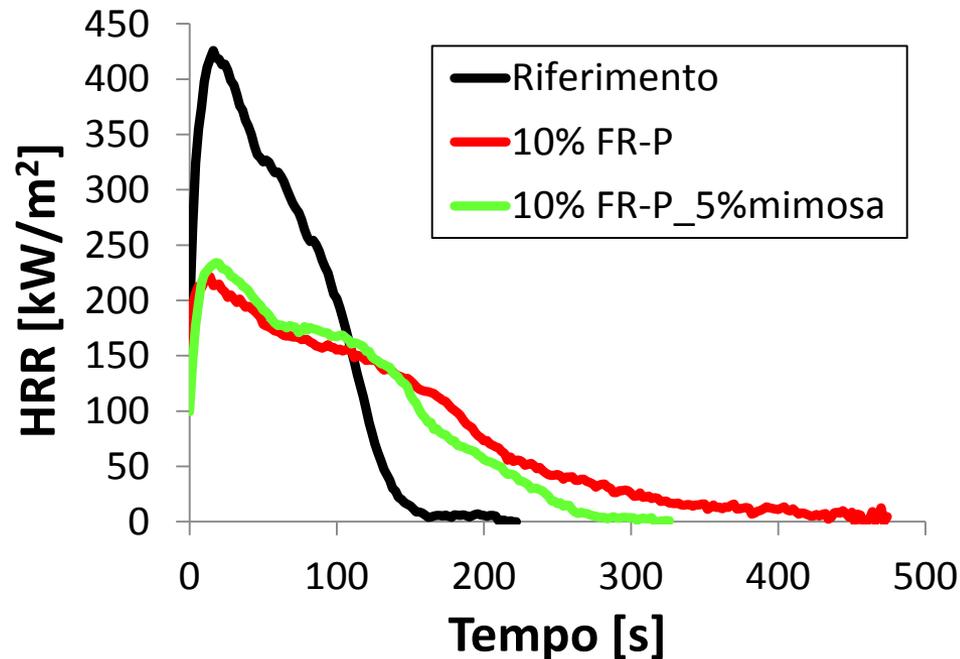
CONDENSATI
(es. mimosa)

Esempi di applicazione

Test UNI 9174-RF3 (pannello radiante)



Esempi di applicazione



- L'utilizzo di lignina crea problemi di stabilità dimensionale
- L'utilizzo di tannini ha forte effetto nucleante: riduzione conducibilità termica (22.8 vs 24.1 mW/m K)
- Non sono presenti effetti significativi sul comportamento al fuoco

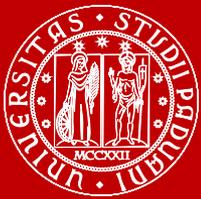


CONCLUSIONI

- Sono già commercialmente disponibili vari polioli derivanti da oli vegetali
- Necessità di loro modificazione chimica: introduzione di C non rinnovabile
- Possibilità di sviluppare formulazioni con poliolo 100% bio-based

SVILUPPI FUTURI

- Necessità di utilizzare fonti no-food
- Sviluppo/testing di polioli da scarti industria alimentare
lignina da biomasse



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



Dipartimento
di Ingegneria Industriale

USO DI POLIOLI «BIO-BASED» NELLE INDUSTRIE DEL POLIURETANO

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

contatti:

alessandra.lorenzetti@unipd.it

1a Conferenza Nazionale organizzata da:

POLIURETANO ESPANSO RIGIDO

Isolamento Termico e Risparmio Energetico

21 marzo 2013
Parc Hotel - Castelnuovo del Garda (VR)

ANPE