

# Trasformazioni catalitiche di materie prime derivanti da fonti rinnovabili

di Nicoletta Ravasio, Matteo Guidotti, Rinaldo Psaro, Federica Zaccheria

Vengono brevemente descritte alcune reazioni catalitiche di trasformazione di terpeni e di oli vegetali, studiate nei nostri laboratori. In particolare, la reazione acido catalizzata di isomerizzazione dell'ossido di pinene, l'eossidazione catalitica eterogenea di terpeni e di oli vegetali, l'idrogenazione selettiva di oli vegetali per la produzione di lubrificanti biodegradabili.



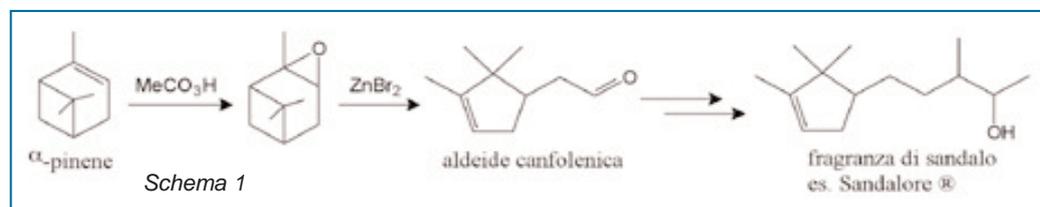
In questi anni si riscontra una notevole richiesta di tecnologie catalitiche idonee alla trasformazione di materie prime di origine naturale. In questo articolo verranno brevemente descritti i risultati più significativi ottenuti dal nostro gruppo di ricerca nella trasformazione catalitica di terpeni e di oli vegetali.

Riguardo alle potenzialità offerte dall'uso di oli e grassi come materie prime per la chimica industriale si è già parlato nel numero di settembre 2002 de *La Chimica e l'Industria*.

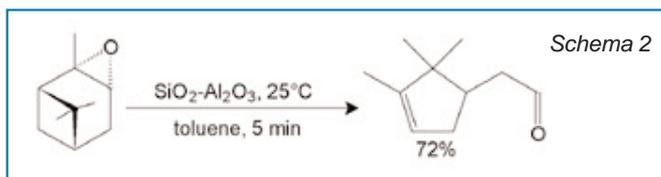
Per quanto riguarda i terpeni essi sono prodotti naturali formati da unità isopreniche e facilmente degradati da microorganismi (*Pseudomonas* ed *Aspergillus*, per esempio). Si trovano praticamente in tutti gli organismi, particolarmente nelle piante superiori. Le principali fonti di terpeni sono quindi balsami, resine naturali, trementine e oli essenziali, ma essi sono anche sottoprodotti dell'industria dei succhi d'arancia e limone e della carta. Alcuni di essi, quali il (-)- $\alpha$ -pinene e il (+)-limonene sono tra i substrati otticamente attivi più facilmente disponibili e quindi usati per la sintesi di altri prodotti otticamente attivi e per la risoluzione di racemati. I risultati qui riportati sono stati ottenuti nei tre settori tradizionali della catalisi: reazioni acido-catalizzate, reazioni di ossidazione, reazioni di idrogenazione.

## Reazioni acido catalizzate

$\alpha$  e  $\beta$ -pinene (ca. 18.000 e 12.000 ton/anno rispettivamente) sono i principali monoterpeni estratti dalla trementina, una materia prima fondamentale per l'industria delle fragranze [1]. Lo Schema 1 illustra una trasformazione molto importante in questo campo. L'eossidazione con acido peracetico dà  $\alpha$ -pinene epossido che riarrangia ad aldeide canfolenica in presenza di quantità catalitiche di sali di Zn. Tale aldeide è un intermedio nella manifattura di fragranze al legno di sandalo, quali *Sandalore* (Givaudan), *Bacdanol* (IFF) *Brahmanol* (Dragoco) *Polysantol* (Firmenich). La necessità di sostituire nitro muschi fototossici



e muschi macrociclici non biodegradabili (Commissione OSPAR, 1998) che sono tra le fragranze più usate nel campo della detergenza in Europa (ca. 2.000 tonnellate nel 1998), ha accresciuto l'importanza delle fragranze al sandalo e spinto a cercare metodologie alternative per la reazione di isomerizzazione dell' $\alpha$ -pinene epossido, in particolare con catalizzatore eterogeneo, poiché l'uso di  $ZnBr_2$  comporta numerosi problemi quali il suo potere corrosivo e la sua tossicità anche nei confronti dei microorganismi impiegati nelle vasche di trattamento dei reflui. La reazione dà luogo a diversi prodotti a seconda delle caratteristiche di acidità del catalizzatore. In presenza di  $ZnBr_2$  in fase omogenea essa procede con l'85% di selettività, mentre i catalizzatori eterogenei danno in genere valori inferiori in virtù del fatto che essi contengono di solito siti acidi di diversa natura (sia di Brönsted sia di Lewis) e di diversa forza.



Nel nostro laboratorio questa reazione è stata studiata in presenza di silice modificata con piccole quantità di un altro ossido contenente siti acidi di Lewis: allumina, titania, zirconia, tutti materiali commerciali forniti da Grace Davison (Worms, D).

Tutti si sono dimostrati attivi in condizioni blande (25-90 °C) e la distribuzione dei prodotti è in accordo con il loro carattere acido di Lewis. Le migliori attività e selettività sono state ottenute con una silice-allumina contenente l'1,2% di allumina che, disidratata a 450 °C, produce il 72% di prodotto desiderato a temperatura ambiente [2]. Probabilmente tale selettività è legata all'elevata dispersione dei siti di Lewis in superficie (Schema 2). Non-

ostante i valori di selettività siano piuttosto modesti rispetto a quelli dei due mi-

N. Ravasio, M. Guidotti, R. Psaro, F. Zaccheria, CNR - Istituto di Sintesi e Tecnologie Molecolari - Milano. nravasio@istm.cnr.it

glieri sistemi eterogenei riportati in letteratura (Tabella 1), è opportuno sottolineare che la produttività del sistema silice-allumina è di gran lunga superiore sia a quello esibito dall'allumina solfatata sia dalla zeolite Ti-Beta [4]. La reazione di isomerizzazione dell'eossido su silici allumina può essere tra l'altro estesa ad altri epossidi terpenici, quali l' $\alpha$ -limonene eossido. In questo caso è possibile non solo isomerizzare l'eossido al chetone corrispondente, ma anche, in presenza di rame sullo stesso solido, promuovere una seconda isomerizzazione del doppio legame residuo [5].

## Reazioni di epossidazione

L'eossidazione selettiva di olefine è una reazione di notevole rilevanza nella sintesi di intermedi per la chimica fine. Negli ultimi anni si è registrata una ponderosa attività scientifica sullo sviluppo di catalizzatori eterogenei che possono essere usati in condizioni blande con acqua ossigenata o idroperossidi organici come ossidanti. Nel nostro laboratorio ci siamo dedicati specificamente alla messa a punto di processi per l'eossidazione di terpeni con tBuOOH in presenza di silicati contenenti Ti, ottenendo notevoli risultati. Sono stati preparati catalizzatori a base di silicati mesoporosi su cui il Ti è stato ancorato da un precursore di titanocene dicloruro (Ti extra reticolare). In particolare abbiamo evidenziato che anche su questi substrati i catalizzatori contenenti il Ti extra reticolare sono più attivi di quelli ottenuti incorporando il precursore di titanio durante la sintesi sol-gel (Ti reticolare) [6]. L' $\alpha$ -terpineolo, il principale componente dell'olio di pino (50-70%), viene convertito al 90% con selettività del 51% in presenza di Ti-MCM41, ma risultati ancora migliori possono essere ottenuti con altri alcoli terpenici insaturi, quali l'isopulegolo (Schema 3). Inoltre, almeno per quanto riguarda la famiglia di substrati considerata, non c'è particolare vantaggio nell'usare un solido ordinato rispetto ad

uno amorfo, né nell'usare un solido mesoporoso rispetto ad uno non poroso. Ottimi risultati si possono ottenere anche con una silice-titania commerciale, oppure ancorando il sito di Ti su una silice amorfa e mesoporosa [7]. Gli stessi sistemi catalitici possono essere applicati anche all'eossidazione di oli vegetali. Epossidi di acidi grassi sono ampiamente usati come stabilizzanti in polimeri, additivi di lubrificanti e nell'industria fotografica, nonché come intermedi nella preparazione di idrossiacidi grassi. Nei processi industriali attuali essi vengono ottenuti con peracidi generati *in situ*. Nei nostri laboratori abbiamo studiato l'eossidazione dei metilesteri di olio di girasole ad alto contenuto di acido oleico (gentilmente fornito da Tampieri SpA). Poiché l'oleato di metile è il principale componente di questi metilesteri, ca. 84%, la nostra attenzione si è concentrata sulla formazione del 9,10-eossi-stearato di metile. I catalizzatori eterogenei a base di Ti da noi utilizzati, ovvero Ti ancorato sia su

MCM41 sia su silice amorfa e un ossido misto silice-titania commerciale, danno buona resa in eossistearato (60-80%) [8]. La più elevata attività è stata ottenuta con Ti-MCM41, ma anche in questo caso, come nel caso di substrati terpenici, l'uso di un materiale ordinato mesoporoso non è indispensabile, poiché attività e selettività soddisfacenti possono essere ottenute anche con solidi amorfi.

## Reazioni di idrogenazione

Come già ricordato nel numero di settembre 2002, l'idrogenazione selettiva può essere un prezioso strumento per aumentare la stabilità all'ossidazione di oli vegetali a basso costo e renderli adatti ad usi industriali, purché il trattamento consenta il mantenimento delle proprietà a freddo. Purtroppo i catalizzatori tradizionali non consentono di raggiungere elevate selettività a monoene senza aumentare la quantità di componente saturo e

**Tabella 1 - Selettività e produttività nella isomerizzazione dell' $\alpha$ -pinene eossido**

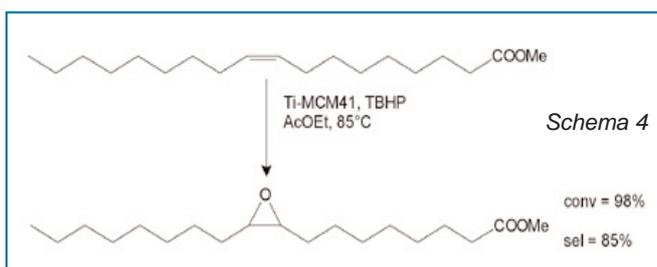
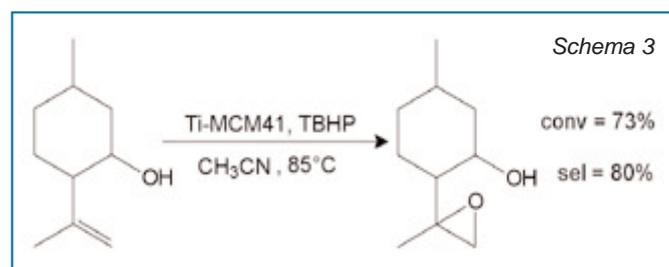
Catalizzatore	Selettività (%)	Produttività (mmol/g <sub>cat</sub> h)	Rif.
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comm.	72	57	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solfatata	76	19	3
Ti-Beta	94	4	4

**Tabella 2 - Idrogenazione selettiva dell'olio di colza**

	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	punto di scorrimento (°C)
Me-esteri dell'olio di colza Cu/SiO <sub>2</sub> ↓ 6 bar H <sub>2</sub> , 180 °C	11	21	59	2	-25
Me-esteri idrogenati	0	4	87	2	-15

**Tabella 3 - Caratteristiche fisiche di alcuni oli vegetali confrontati con un olio minerale**

	Viscosità (cSt)		Indice di viscosità
	40 °C	100 °C	
100 neutral oil	20,5	4	89
Olio di colza	36,2	8,2	211
Olio di soia	28,9	7,6	246
Olio di girasole alto oleico	40,0	8,6	202
Olio di colza idrogenato su rame	45,5	9,4	196
Olio idrogenato dopo test ossid.	50,1	9,9	188



la percentuale di isomeri *trans*, con conseguente innalzamento del punto di scorrimento dell'olio. L'uso di catalizzatori supportati a base di rame ridotti *ex situ* nell'idrogenazione dei metilesteri dell'olio di colza consente invece di ottenere oli che contengono sino all'88% di componente monoinsaturo senza aumentare la quantità di stearato e che, grazie alla limitata isomerizzazione *cis-trans* e posizionale, sono ancora fluidi a -15 °C [9, 10] (Tabella 2). Il processo può essere applicato anche ai metilesteri di soia e di girasole, nonché ai rispettivi trigliceridi. Il punto di scorrimento, il test di ossidazione AOM, la viscosità a 40 °C e 100 °C e l'indice di viscosità del materiale ottenuto per idrogenazione su Cu/SiO<sub>2</sub> dell'olio di colza, confermano che tale materiale è adatto all'uso come lubrificante.

Le caratteristiche di viscosità sono riportate in Tabella 3 e confrontate con quelle di altri fluidi. Si può osservare che l'olio idrogenato ha caratteristiche molto simili a quelle dell'olio di girasole alto oleico, in accordo con l'elevata percentuale di componente monoinsaturo. Inoltre viscosità ed indice di viscosità rimangono inalterate anche dopo 4 h di ossidazione con aria a 160 °C (test di ossidazione) dimostrando la grande stabilità all'ossigeno derivante dal trattamento.

### Conclusioni

Dai risultati qui riportati emerge che la catalisi eterogenea è un valido strumento per la trasformazione selettiva di materie prime derivanti da fonti rinnovabili.

L'industria delle fragranze, come altre industrie chimiche, ha raccolto la sfida di ridurre il costo del trattamento degli scarti usando trattamenti a basso impatto ambientale. L'utilizzo di catalizzatori solidi per trasformazioni di terpeni ben si inserisce in questo quadro. Per la produzione di oleochemical l'utilizzo di nuovi catalizzatori a base di rame supportato consente di ottenere, attraverso un processo di idrogenazione selettiva, oli fortemente stabilizzati all'ossidazione e ad alta prestazione. Tali materiali inoltre, a differenza dei tradizionali catalizzatori di idrogenazione usati per gli oli vegetali, non contengono elementi tossici quali il cromo o il nichel.

### Bibliografia

- [1] H. Mimoun, *Chimia*, 1996, **50**, 620.
- [2] N. Ravasio *et al.*, in *Catalysis of Organic Reactions*, Chemical Industries Series, F. Herkes (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1998, 513.
- [3] J.L. Flores-Moreno *et al.*, *Catalysis Letters*, 2001, **77**, 113.
- [4] H. van Bekkum *et al.*, *Catalysis Letters*, 1998, **53**, 135.
- [5] F. Zaccheria *et al.*, in *Catalysis of Organic Reactions*, Chemical Industries Series, M. Ford (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2000, 601.
- [6] C. Berlini *et al.*, *Catalysis Today*, 2000, **60**, 219.
- [7] M. Guidotti *et al.*, *Journal of Catalysis*, 2003, **214**, 242.
- [8] M. Guidotti *et al.*, *Green Chemistry*, 2003, in corso di stampa.
- [9] N. Ravasio *et al.*, Brevetto Italiano 01273470 del 08/07/97; Domanda Italiana di Brevetto n. MI95A 000150 del 31/1/95.
- [10] N. Ravasio *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2002, **233**, 1.