

L'eossidazione catalitica eterogenea per la funzionalizzazione della catena alchilica degli oli vegetali

Matteo Guidotti, Cristina Tiozzo

CNR-Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, Milano



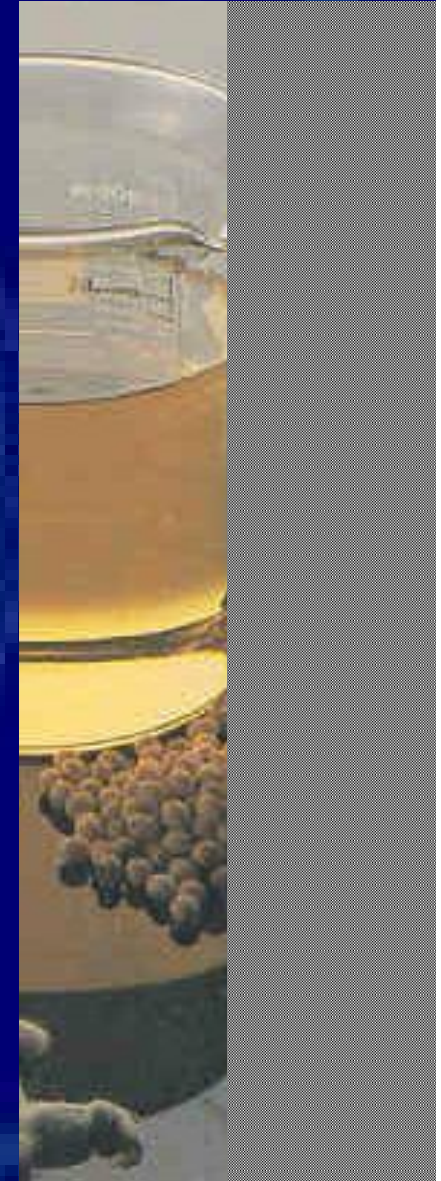
ItaNan  Net

The logo for ItaNanNet consists of a central blue hexagonal cluster of atoms, with the text "ItaNan" to its left and "Net" to its right, all on a red-to-green gradient background.

Progetto VeLiCa

Derivati Epossidati di Acidi Grassi

- Stabilizzanti e Plastificanti
per plastiche
(PVC, schiume poliuretatiche, ecc.)
- Componenti di lubrificanti
- Emulgatori
in pellicole fotografiche
- Impregnanti
per legno
- Precursori
di bio-polimeri
di **polioli** e **alcossialcoli**

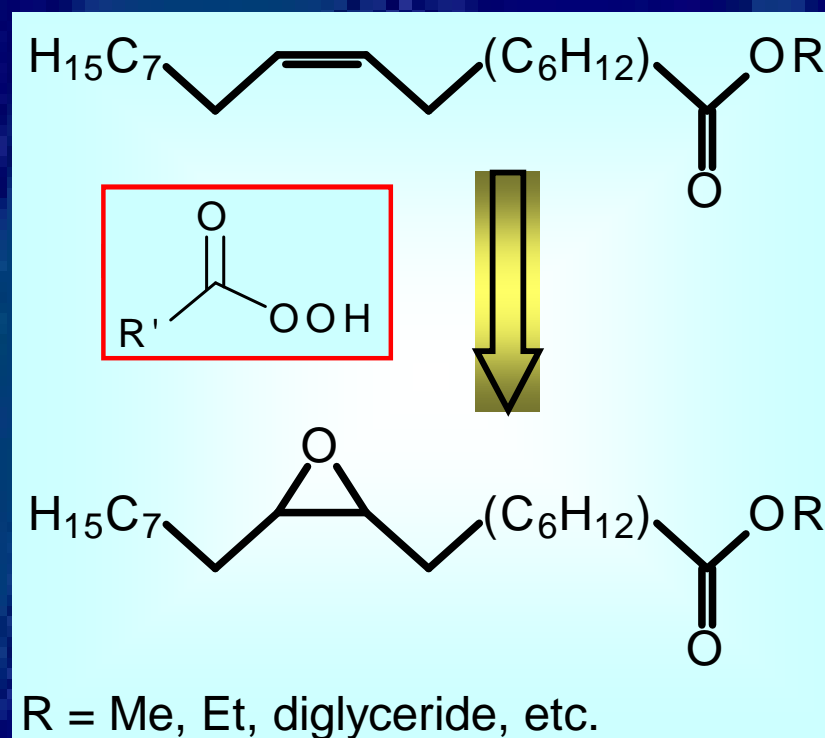


Su scala industriale: processo Prilezhaev

Uso di perossiacidi

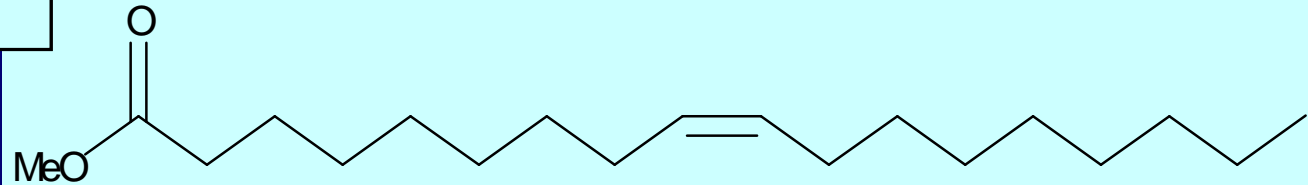
Inconvenienti

- Sottoprodotti organici **acidi**
- Quantità stechiometriche
- Separazione complessa
- H₂O₂ ad elevata concentrazione
- Elevato impatto ambientale

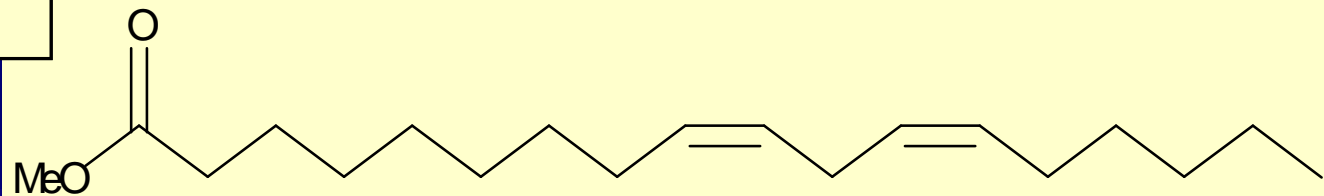


Eossidazione di Metilesteri puri

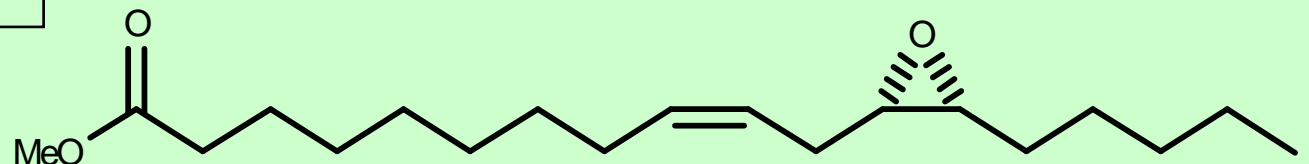
Oleato



Linoleato



Vernolato



anche su metilesteri da Oli Vegetali

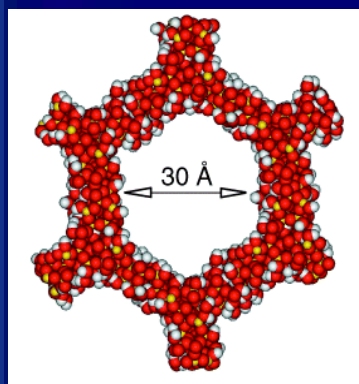
**Olio Girasole (AO), Olio Soia
Olio Ricino, Olio Coriandolo**



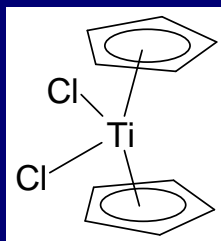
Miscele di Metilesteri Grassi



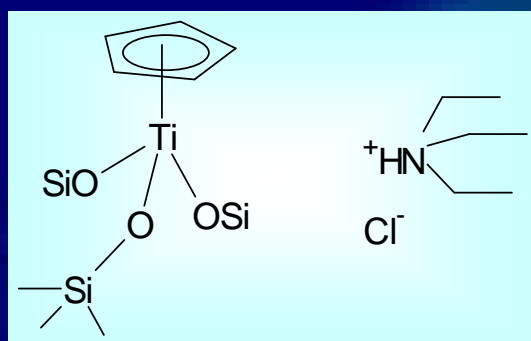
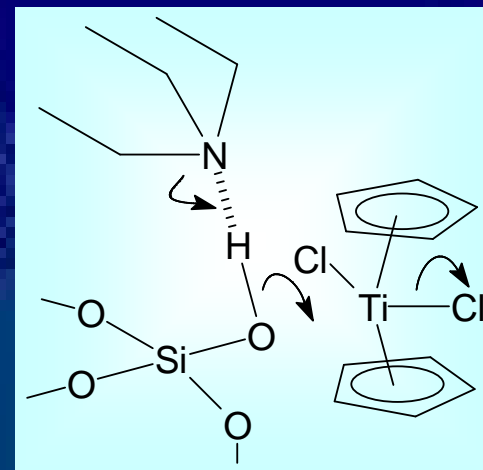
Graffaggio di Titanio



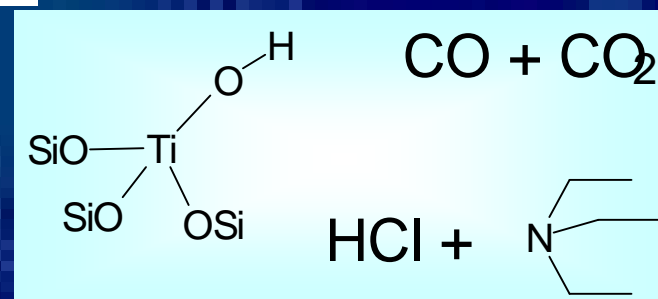
MCM-41



+NEt₃



O₂ 500°C



T. Maschmeyer et al., Angew. Chem., Int. Ed., 35 (1996) 2787

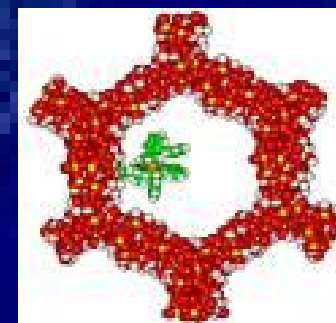
M. Guidotti, N. Ravasio et al., J. Mol. Catal A: Chem, 182-183 (2002) 151

Da esperienze precedenti nell'epossidazione del metil oleato...

Catalizzatore	Ossidante	C (%) 24 h	Y (%) 24 h	S monoepox 24 h (%)
*Ti/MCM-41	TBHP	100	98	>98
Ti/MCM-41	H₂O₂ 50%	very poor performance		

ottimizzato

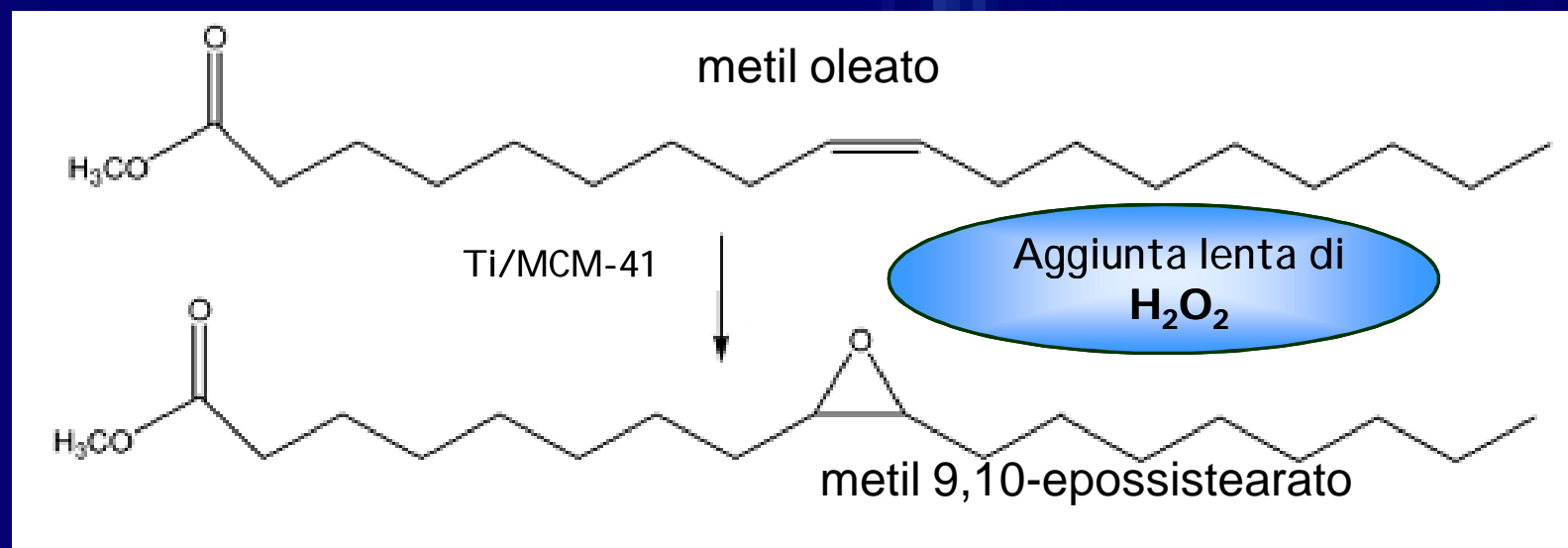
non ottimizzato



Ti su silici mesoporose

* M. Guidotti, N. Ravasio, et al., *Catal. Lett.*, 2008, 122, 53

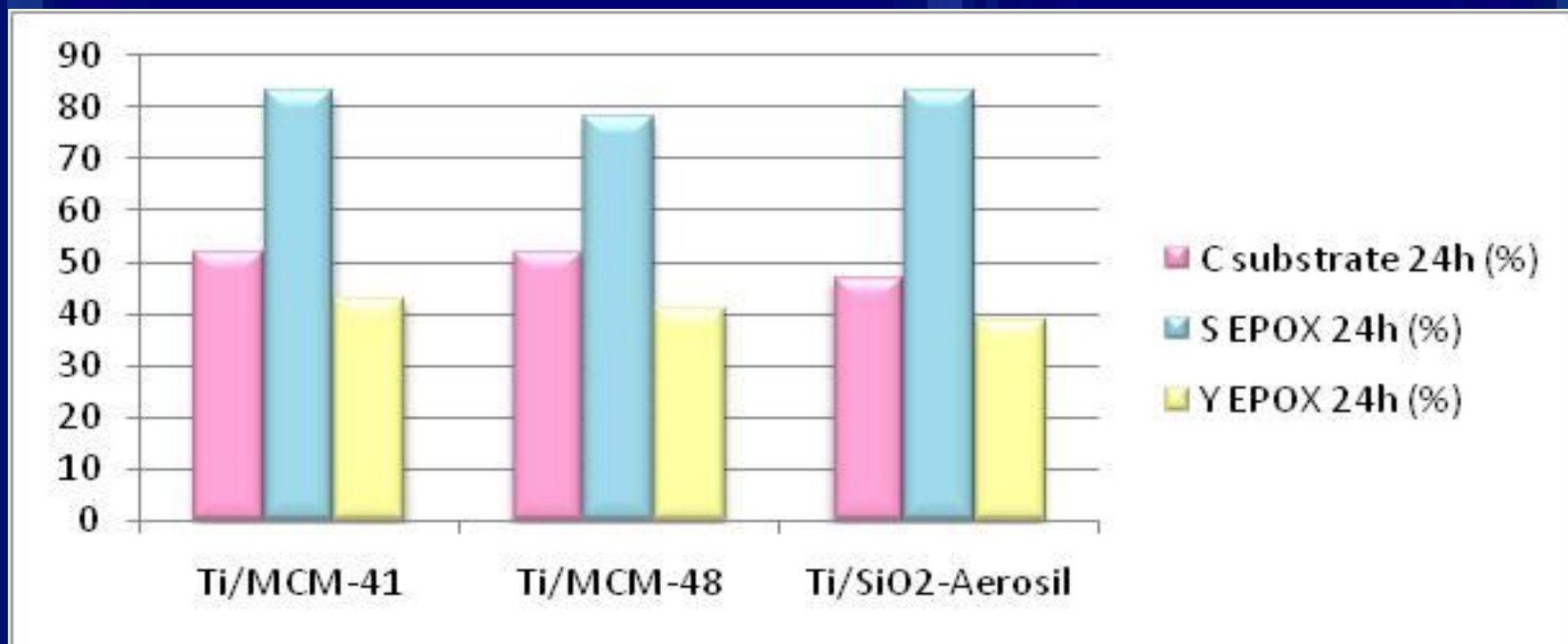
Eossidazione di metil oleato



Condizioni di reazione

- Reattore vetro discontinuo, 85°C, 24h, CH₃CN
- Catalizzatore pretrattato a 500°C in aria
- Substrato: Me-Oleato 1.48 mmol
- Ossidante: H₂O₂ (50% aq.)
- Aggiunta **lenta** (goccia a goccia) H₂O₂ (0.01 mL min⁻¹)

Prestazioni catalitiche



Condizioni: 1.5 mmol Me-ole, 2 mmol aq. H₂O₂ (50%), aggiunta 0.01 ml/min, 50 mg catalizzatore, C: conversione Me-ole, S: selettività epox, Y: resa epox

Comportamento pressoché indipendente dalla morfologia del supporto SiO₂

Per aumentare la resa: influenza della quantità di ossidante

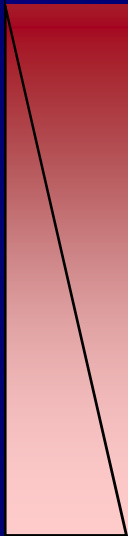
	Catal mg	H ₂ O ₂ (mmol)	C 24h (%)	S epox 24h (%)	Y (%)
1	50	2	52	78	43
2	50	6	83	82	68
3	200	2	73	96	70
4	200	6	82	92	75

Condizioni: 1.5 mmol Me-ole, aq. H₂O₂ (50%), aggiunta 0.01 ml/min
C: conversione Me-ole, S: selettività epox, Y: resa epox

In letteratura: resa max su sistemi eterogenei **54%**

Suarez et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 3268

Per aumentare la resa: influenza della quantità di catalizzatore



	Catal mg	C (%)	S EPOX (%)	Y EPOX (%)	Efficienza ossidante (%)
1	50	52	78	43	39
2	100	83	82	68	35
3	200	73	96	70	55
4	300	82	92	75	54
5	400	96	95	91	73

Condizioni: 1.5 mmol Me-ole, 2 mmol aq. H₂O₂ (50%), aggiunta 0.01 ml/min,
C: conversione Me-ole, S: selettività epox, Y: resa epox

Epossidi in assenza di sottoprodotti acidi

Publicazioni e comunicazioni sotto l'egida VeLiCa



M. Guidotti, E. Gavrilova, A. Galarneau, B. Coq, R. Psaro, N. Ravasio,
“Epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide. The use of Ti-containing
silica solids as efficient heterogeneous catalysts”,
Green Chem., 13 (2011) 1806-1811.

E. Gavrilova, M. Guidotti, R. Psaro, A. Galarneau, N. Ravasio,
“Epoxidation of methyl oleate over Ti(IV) -grafted silica catalysts with hydrogen
peroxide”, 4th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical
Industry, Karlsruhe (Germania), 20-22 marzo 2011; oral L32, p. 51.

E. Gavrilova, M. Guidotti, R. Psaro, N. Ravasio, B. Coq, A. Galarneau,
“Sustainable production of methyl epoxystearate from methyl oleate with
hydrogen peroxide over heterogeneous titanium-silica catalysts”,
Convegno Nazionale “Chimica Verde, Chimica Sicura”, II edizione,
Pavia, 23-24 giugno 2011; oral O2; pag. 19.

