

Transesterificazione di oli vegetali

Transesterificazione di oli vegetali

Transesterificazione: reazioni organiche dove un estere è trasformato in un altro mediante scambio con un'altra unità alcossidica.

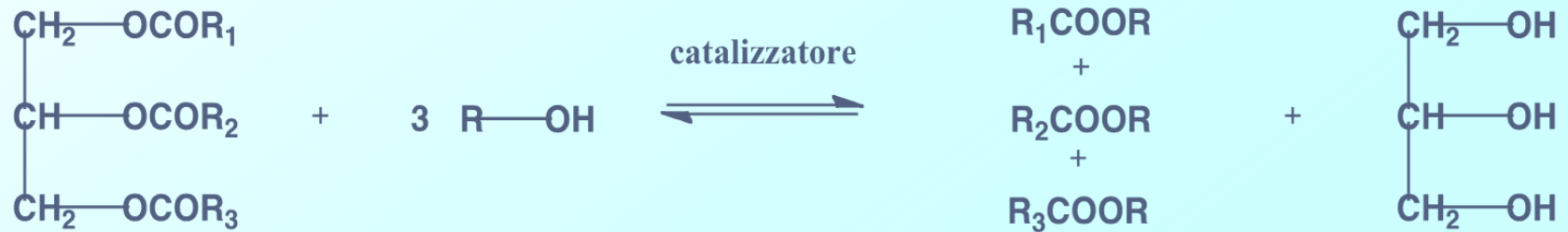


La transesterificazione è un equilibrio.

La presenza di un catalizzatore (normalmente una base o un acido forte) accelera il raggiungimento dell'equilibrio.

Per avere rese elevate l'alcol di solito è utilizzato in forte eccesso.

Nella transesterificazione di un olio vegetale, un trigliceride (TAG) reagisce con un alcol in presenza di un acido o di una base forte per ottenere gli esteri degli acidi grassi e glicerina.



Il processo è in 3 fasi:

- Intermedio 1 \longrightarrow diacilgliceroli (DAG)
- Intermedio 2 \longrightarrow mono acilgliceroli (MAG)

Il rapporto molare è almeno 1 : 3 tra TAG e alcol.

In eccesso di alcol aumentano le rese di esteri e migliora la fase di separazione di questi ultimi dalla glicerina.

Fattori che influenzano la reazione:

- il tipo di catalizzatore,
- il rapporto molare alcol/olio vegetale,
- la temperatura,
- la purezza dei reagenti
(principalmente bisogna tenere conto del contenuto di acqua)
- il contenuto di acidi grassi liberi

Processo acido catalizzato

La transesterificazione è catalizzata da acidi di Bronsted come l'acido solforico

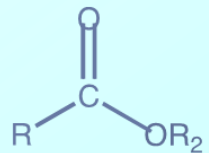
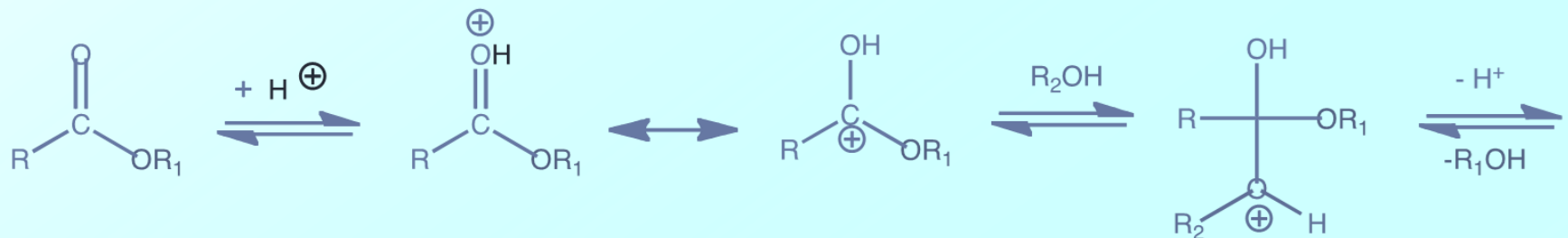
Questi catalizzatori danno alte rese in esteri ma le reazioni sono lente e richiedono temperature di 100°C e più di 3 h per completare la reazione.

La **metanolisi** dell'olio di semi di soia (processo descritto da Pryde nel 1986) in presenza dell'1% in moli di acido solforico con un rapporto molare alcol/olio 30 : 1 a 65°C richiede 50 h per arrivare ad una resa di conversione dell'olio > 99%.

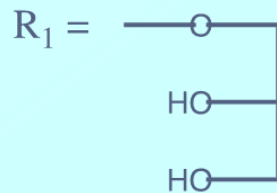
La **butanolisi** (a 117°C) e la **etanolisi** (a 78°C) usando le stesse quantità di catalizzatore e di rapporto alcol/olio, richiedono rispettivamente 3 e 18 h.

L'eccesso di alcol è uno dei fattori più importanti nella produzione di esteri, mentre un'eccessiva quantità di alcol rende difficile il recupero di glicerina, così il rapporto tra alcol e olio viene stabilito empiricamente per ogni processo.

Il meccanismo in ambiente acido



R = catena alchilica dell'acido grasso



$R_2 =$ catena alchilica dell'alcol

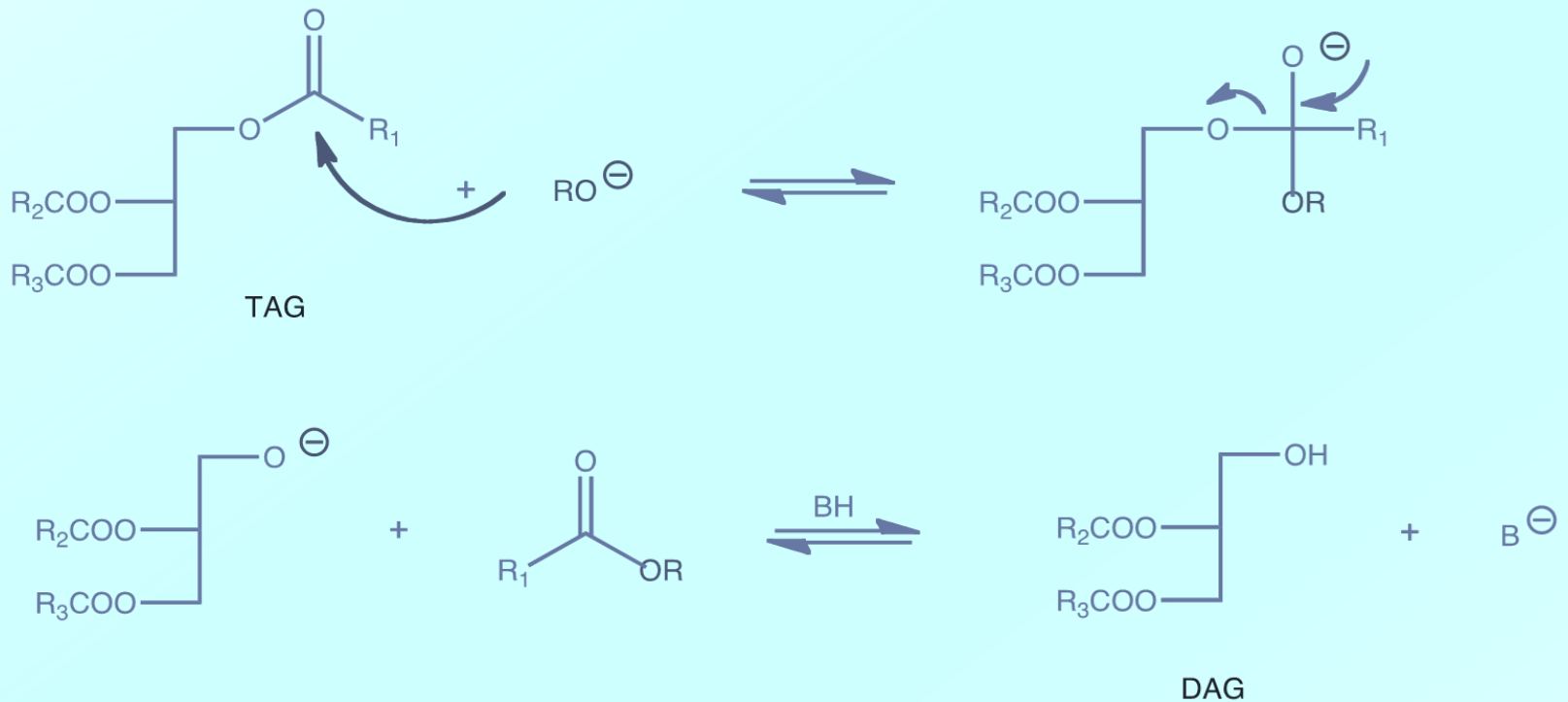
In questo meccanismo se è presente acqua si possono formare gli acidi grassi.

Il processo deve essere fatto in assenza d'acqua.

Processo base catalizzato

La reazione di transesterificazione degli oli vegetali base-catalizzata è più veloce di quella acido-catalizzata.

Il meccanismo base catalizzato



Dal digliceride con lo stesso meccanismo si forma il monogliceride che viene successivamente trasformato anch'esso in estere.

Si ottengono da una mole di trigliceride 3 moli di estere e glicerina.

A causa della maggiore velocità, insieme al fatto che i catalizzatori alcalini sono meno corrosivi di quelli acidi, i processi industriali utilizzano catalizzatori basici come:

- alcossidi di metalli alcalini (JAOCS, 1986, 63,1375),**
- idrossidi (Fuel, 1990, 69, 600)**
- carbonati di sodio e di potassio (J Food Sci Technol 1987, 24, 81).**

Transesterificazione con alcossidi

Gli alcossidi alcalini sono i catalizzatori più efficienti.

Nella metanolisi viene utilizzato CH_3ONa che fornisce rese del 98% in breve tempo (30 min) anche se viene utilizzato a bassa concentrazione molare (0.5%).

Ovviamente è necessario che l'acqua sia assente e questo rende questo metodo difficile da utilizzare in industria.

Transesterificazione con idrossidi

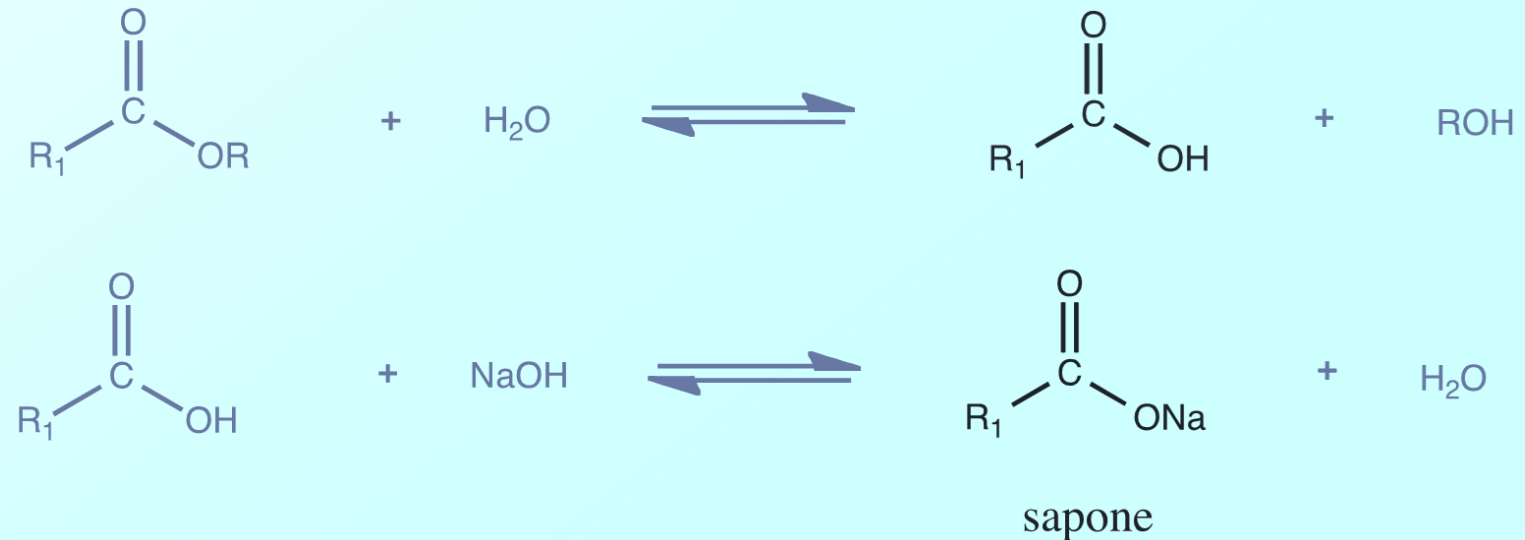
Gli idrossidi di Na e K sono meno costosi ma meno attivi.

D'altra parte queste basi sono una valida alternativa perché danno la stessa conversione degli oli vegetali semplicemente aumentando la concentrazione all'1 o 2%.

Comunque anche se si usa una miscela alcol/oli priva di acqua, durante il processo si produce un po' d'acqua per reazione dell'idrossido con l'alcol.



La presenza d'acqua innesca l'idrolisi di alcuni esteri prodotti con la formazione di sapone.



L'indesiderata saponificazione riduce la resa di esteri e rende considerevolmente difficoltoso il recupero della glicerina a causa della formazione di emulsioni.

Transesterificazione con carbonato di potassio

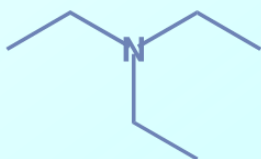
L'uso di potassio carbonato in concentrazione molare al 2-3% da alte rese di esteri degli acidi grassi e riduce la formazione di sapone in quanto si forma bicarbonato al posto di acqua e gli esteri non si idrolizzano.



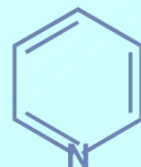
Processo base catalizzato non-ionico

Per ottenere condizioni di reazione più blande e per semplificare le operazioni in questo processo sono state provate come catalizzatori un gran numero di basi organiche

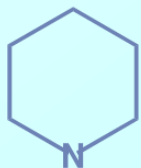
Ci sono ammine:



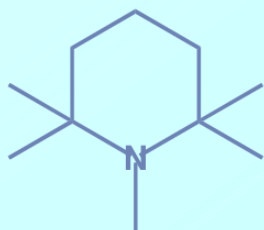
triethylamina



piridina



piperidina



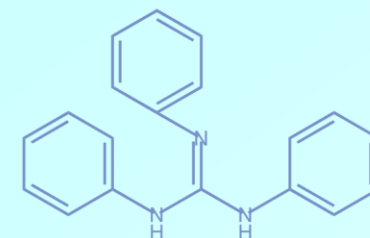
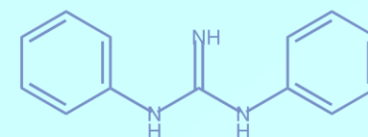
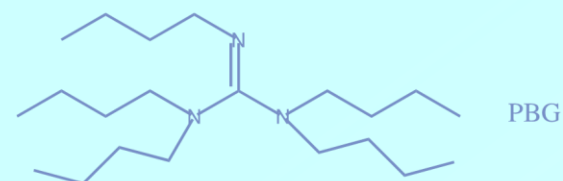
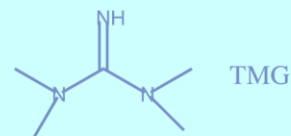
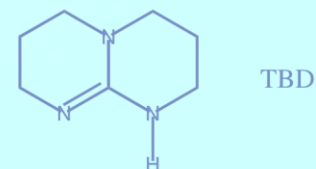
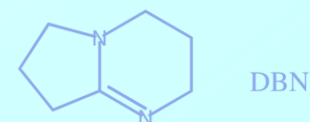
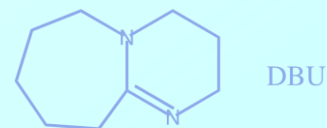
1,2,2,6,6-pentametil-piperidina



4-dimetilamminopiridina (DMAP)

amidine come:

- 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)
- 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN);



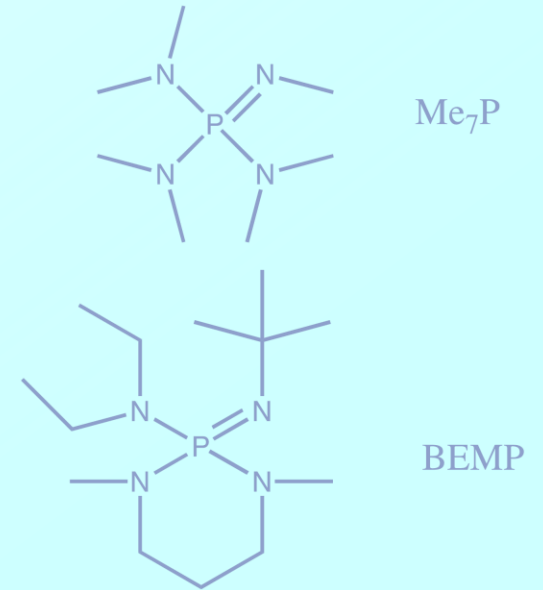
guanidine come:

- 1,3,5-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD),
- 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG),
- 1,1,2,3,3-pentabutilguanidina (PBG),
- 1,3-difenilguanidina,
- 1,2,3-trifenilguanidina;

triammino(immino)fosforani come

tris(dimetilammino)metilimminofosforano (Me_7P)

tert-butilimmino-2-dietilammino-1,3-dimetilperidro-1,2,3-diazafosforano (BEMP)



L'efficienza e l'attività di queste basi è stata studiata mettendo a confronto la transesterificazione di oli vegetali mediata da guanidine, da amidine e da fosforani.

Table 1. Comparison of the catalytic activity of some guanidines, amidines and triamino(imino)phosphoranes in the transesterification of rapeseed oil with methanol.

Catalyst	Relative basicity ⁵¹	pKa (CH ₃ CN) ⁴⁹	Yield (%) after 1 h ^a
TBD	150	25.9	91
BEMP	6873	not available	66
Me ₇ P	4762	27.52	63
MTBD	43.65	25.43	47
DBU	3.4	24.32	32
TMG	0.95	23.30	18
DBN	1	23.79	4.5

a: conditions: 8.00 g (27.2 mmol) of rapeseed oil, 2.00 g (62.5 mmol) of methanol, 1 mol% of catalyst, 70 °C.

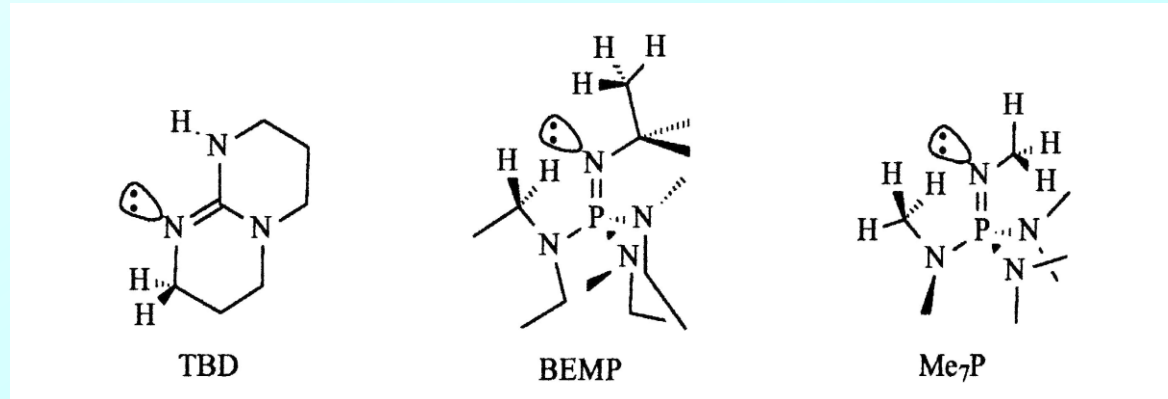
Si è visto che le **guanidine** in questo processo sono le basi più efficienti e la loro efficienza dipende dalla basicità relativa

TBD in concentrazione molare dell'1% produce i metil esteri al 90% dopo 1 h.

Usando le altre basi nelle stesse condizioni le rese non sono più alte del 66%.

L'ordine di reattività non è direttamente legato alla basicità relativa di questi composti perché altrimenti BEMP e Me₇P dovrebbero dare risultati migliori di TBD.

Le buone rese di TBD, se viene confrontato con i due fosforani, è dovuta probabilmente al fatto che il sito catalitico (il doppietto di non legame dell'azoto) è facilmente raggiungibile dal metanolo per il trasferimento del protone,



mentre l'ingombro sterico dei fosforani è molto elevato tanto da essere praticamente inerti ad agenti alchilanti.

Sono state provate anche altre basi come DMAP, piridina e Et₃N ma queste non danno rese soddisfacenti anche al 5% di concentrazione molare.

Il risultato migliore si ottiene con DMAP che fornisce il 20% di estere dopo 1 h.

TBD è stato anche confrontato con i più usati reagenti industriali che sono NaOH e K₂CO₃

Table 2. Comparison between TBD and the conventional inorganic catalysts.

Catalyst	Yield (%) after 1 h ^a
NaOH (1 mol%)	98.7
K ₂ CO ₃ (1 mol%)	84.0
K ₂ CO ₃ (2 mol%)	90.3
K ₂ CO ₃ (3 mol%)	92.4
TBD (1 mol%)	89.0
TBD (2 mol%)	91.4
TBD (3 mol%)	93.0

a: 8.00 g (27.2 mmol) of rapeseed oil, 2.00 g (62.5 mmol) of methanol, 1 h, 70 °C.

Con TBD si hanno rese vicine alla soda con il vantaggio che non si formano saponi.

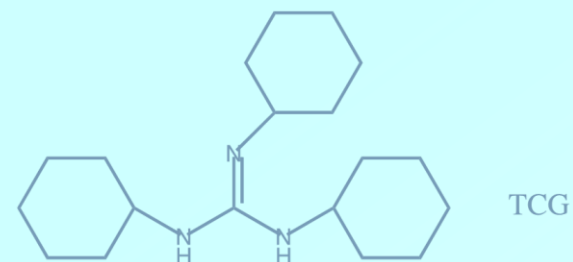
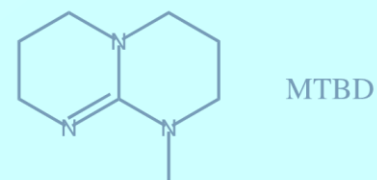
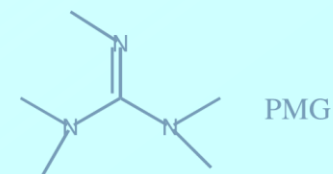
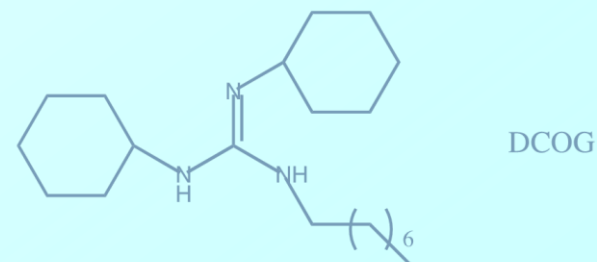
Inoltre il dato di TBD è migliore di quello ottenuto con carbonato a basse concentrazioni.

Sebbene TBD è meno reattivo di sodio metilato (che da una resa del 98% con appena lo 0.5% dopo 30 min) il suo uso non richiede condizioni speciali.

Sono state provate altre guanidine variamente sostituite quali:

- 1,2-dicloesil-3-n-ottilguanidina (DCOG),
- 1,1,2,3,3-pentametilguanidina (PMG),
- 7-metil-1,3,5,-triazabicciclo[4.4.0]dec-5ene (MTBD)
- 1,2,3-tricicloesilguanidina (TCG)

tutte sono dimostrate attive anche se il risultato migliore è sempre quello di TBD.



L'ordine è

TBD > TCG > DCOG > MTBD > PMG

corrisponde alla loro forza basica che aumenta
a causa di fattori strutturali come il numero ed il tipo di sostituenti.

Table 3. Transesterification of rapeseed oil with methanol using the most active alkylguanidines as catalysts.

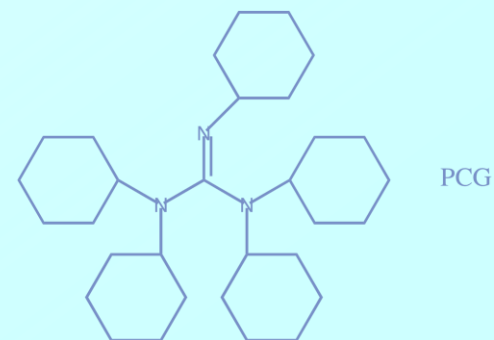
Catalyst	Yields (%) after 1 h ^a		
	1 mol%	2 mol%	3 mol%
TBD	90	91	93
DCOG	74	80	92
TCG	64	91	92
MTBD	47	74	-
PMG	49	67	90

a: conditions: 8.00 g (27.2 mmol) of rapeseed oil, 2.00 g (62.5 mmol) of methanol, 1 mol% of catalyst, 70 °C.

I risultati ottenuti nella transesterificazione dell'olio di soia con metanolo mostrano che

1,2,3,4,5-pentacicloesil-guanidina (PCG)

è più attiva di TBD in quanto fornisce 82% di metil estere dopo 1 h al posto del 69% di TBD.



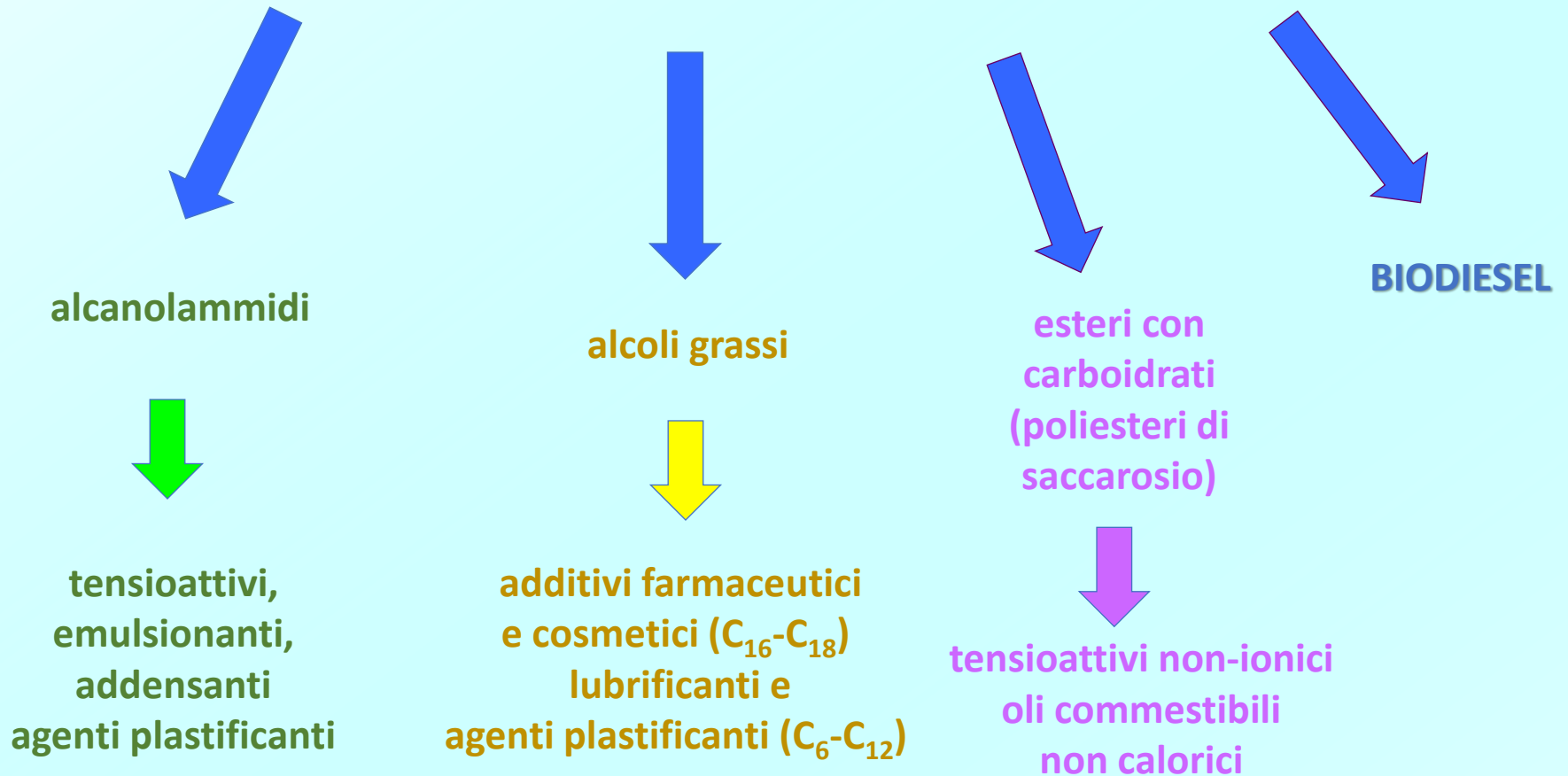
Il vantaggio di usare guanidine nella reazione di transesterificazione è dovuto alla possibilità di supportare queste molecole su polimeri organici e quindi operare una catalisi eterogenea.

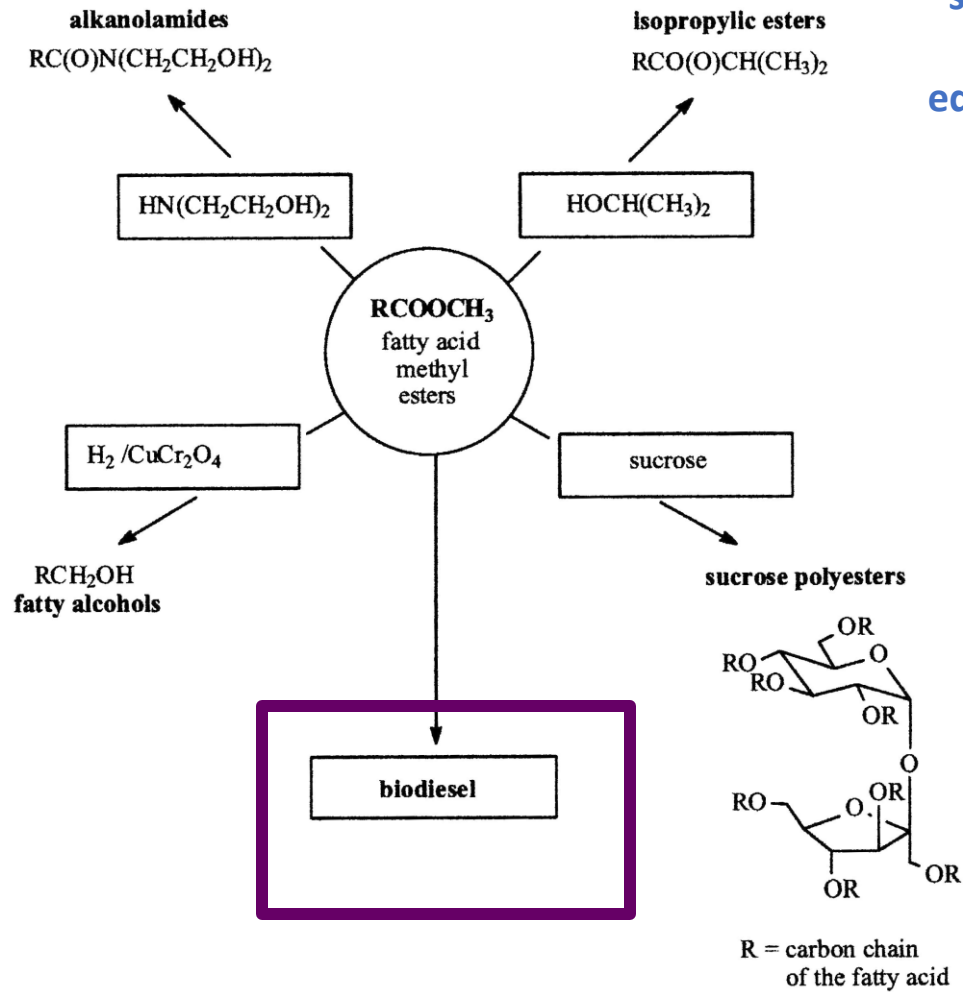
A questo scopo sono stati provati cellulosa, polisterene, poli-divinil-benzene e poliuretani.

Il loro utilizzo è sotto brevetto.

ESTERI METILICI NELL'INDUSTRIA

I metil esteri degli acidi grassi possono essere trasformati in una grande quantità di prodotti chimici e possono essere dei materiali di partenza per molte sintesi.





esteri isopropilici
sono utilizzati come
emollienti
ed agenti plastificanti.

BIODIESEL

Gli oli che vengono utilizzati maggiormente per la produzione di biodiesel sono l'olio di semi di soia, di colza, di girasole e di palma

Il biodiesel, in primo luogo i metil esteri dell'olio di colza, è in uso dal punto di vista commerciale dal 1988 come carburante alternativo in molti paesi europei come Francia, Austria, Germania, Svezia, Belgio, Ungheria e Repubblica Ceca

La riduzione del 90% della tassa proposta dalla Comunità Europea per l'uso del biodiesel ha permesso di vendere questo carburante a prezzi competitivi con il diesel convenzionale.

Nel 1997 la produzione di biodiesel a livello europeo era stimato a 660.000 tonnellate.

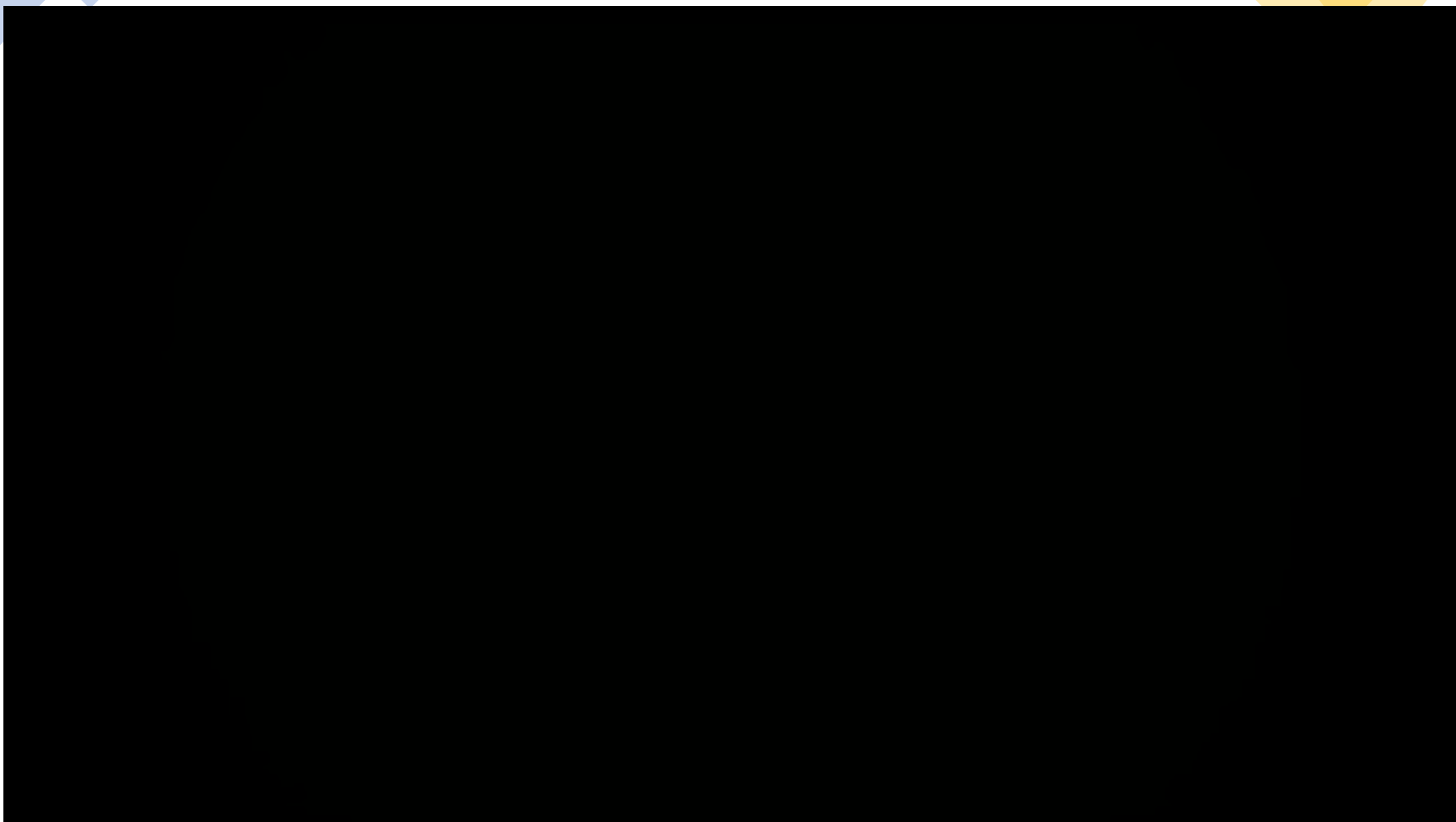
Negli Stati Uniti il biodiesel viene prodotto dall'olio di soia e viene commercializzato per gli autobus municipali, i camion e le macchine operatrici.

D'altra parte mescolare per il 20% biodiesel al petrodiesel costa dieci centesimi di più al litro a causa del costo della materia prima e questo non permette l'utilizzo su larga scala.

Molti lavori sono stati fatti sulla produzione di biodiesel negli ultimi due decenni.

L'alcol più comunemente usato nella transesterificazione è il metanolo a causa del costo più basso che ha rispetto ad altri alcol.

**Gli oli che vengono utilizzati sono quelli maggiormente presenti nelle aree di produzione:
in Europa l'olio di colza e
negli Stati Uniti l'olio di soia.**



Riassumendo....

Transesterificazione: reazioni organiche dove un estere è trasformato in un altro mediante scambio con un'altra unità alcossidica.



Catalisi acida

Catalisi basica →

Alcossidi

Idrossidi

Carbonati di Na e K

Ammine

Amidine

Guanidine →

Fosforani

TBD

Alcanolammidi

alcoli grassi

Esteri con carboidrati

Biodiesel