

Processi Industriali Chimici 2

Idrogenazione di oli e grassi

Gruppo 11

Bellemo Gianluca, Biasi Alberto, Disegna Alessandro, Troilo Silvia Maria, Volpato Omar

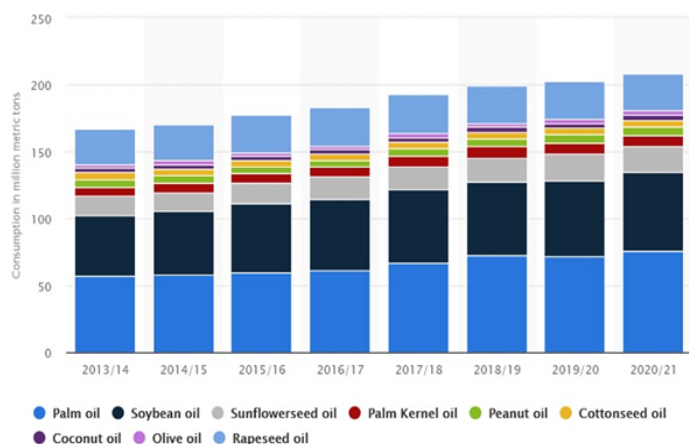
Qual è la storia del processo?

Il successo dell'idrogenazione catalitica degli oli commestibili iniziò con il lavoro di **Wilhelm Normann** nel 1902. L'idrogenazione catalitica rappresentò una nuova strada per la sintesi di grassi solidi necessari per la produzione di margarina che, fino all'invenzione di Norman, rischiavano di scarseggiare. L'invenzione ampliò la scelta di materie prime per produrre margarina della giusta consistenza, visto che fino a quel momento veniva utilizzato quasi esclusivamente grasso animale.

Sebbene l'invenzione di tecniche per convertire gli oli liquidi in grassi solidi fosse significativa, la capacità di produzione di grasso idrogenato ha richiesto tempo per diventare adeguata alla richiesta del mercato. Aiutato da Normann, **Joseph Crosfields** sviluppò un impianto su vasta scala per la produzione di grassi idrogenati a Warrington, UK, nel 1907. Nel 1911, Normann fu determinante nella messa in servizio dell'impianto di indurimento del grasso Oelwerke di Emmerich, Germania, dove i catalizzatori di idrogenazione con nichel continuano a essere prodotti ancora oggi. Il nichel è da sempre utilizzato come catalizzatore preferito poiché conveniente e versatile, fornisce infatti la possibilità di lavorare su un'ampia gamma di materie prime [1].



Figura 1. Wilhelm Normann, chimico tedesco che ha introdotto l'idrogenazione dei grassi nel 1901 (sinistra), pubblicità del sapone 'Perfezione' della compagnia con cui lavorò per il primo impianto di idrogenazione su scala industriale (destra).



Utilizzo di grassi e oli vegetali

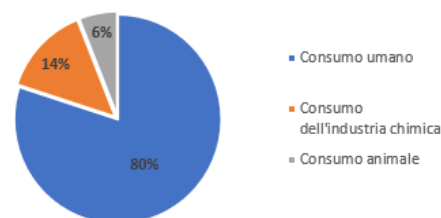


Figura 2. Consumo annuo di oli vegetali (sinistra), campi di utilizzo dei prodotti di idrogenazione (destra). [10] [21]

L'uso di questa tecnologia ebbe da subito maggior diffusione negli Stati Uniti poiché permise di creare un ampio mercato per l'olio di semi di cotone, un sottoprodotto dell'industria cotoniera del Sud, consentendone la conversione in un grasso plastico. Ciò all'inizio del 1900 diede vita all'industria dei grassi vegetali. [11]

In cosa consiste il processo?

Il processo industriale di idrogenazione **consiste nel riscaldare gli oli vegetali a temperature molto elevate** con l'aggiunta di **idrogeno** e un **catalizzatore metallico** (nichel, rame o platino).

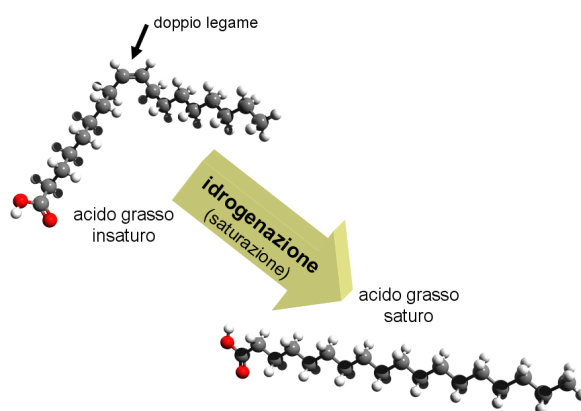


Figura 3. L'idrogenazione è un'importante reazione di addizione degli alcheni che dà origine ai corrispondenti alcani, 'saturando' di idrogeno tutti i carboni che presentano doppio legame.

L'idrogenazione di oli e grassi è un processo che ha lo scopo di ridurre il numero di insaturazioni per **addizione selettiva di idrogeno ai doppi legami**, tale processo ha molteplici finalità:

- Convertire gli oli liquidi in grassi solidi, rendendoli più facili da trasportare.
- Modificare la consistenza e la temperatura di fusione di un olio o grasso.
- Stabilizzare oli e grassi, aumentando la resistenza all'irrancidimento.
- Incrementare la disponibilità di oli e grassi commestibili.

L'idrogenazione viene normalmente svolta in due diverse modalità:

1. **L'idrogenazione completa** comporta la rimozione efficace di tutti i doppi legami da una carica di olio da parte di un catalizzatore altamente attivo. L'idrogenazione completa viene utilizzata dove è richiesta la massima stabilità ossidativa o grassi completamente induriti con punti di fusione elevati.
2. **L'idrogenazione parziale** ha come obiettivo la rimozione solo di alcuni dei doppi legami nell'olio di alimentazione. Un esempio può essere la conversione preferenziale degli acidi grassi linolenici in acidi grassi linoleici/oleici, producendo al contempo la minor quantità possibile di acidi grassi stearici, ovvero la forma completamente satura. L'idrogenazione parziale migliora le proprietà degli oli ma ha lo svantaggio di produrre anche grassi *trans*, ritenuti dannosi per la salute umana.

Quali sono i reagenti?

Le materie prime per l'idrogenazione sono gli oli e l'idrogeno. Gli oli vegetali utilizzati sono composti per la maggior parte (90–98%) da **trigliceridi**, tri-esteri della glicerina, la cui lunghezza e grado di insaturazione possono essere variabili.

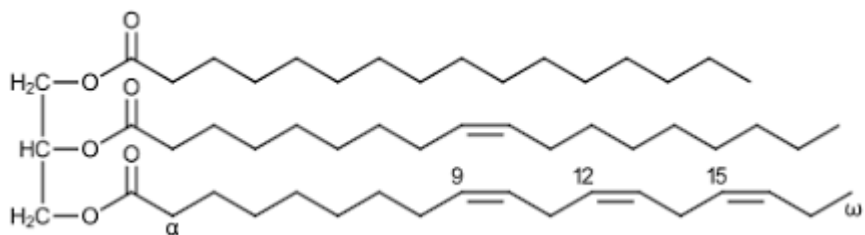


Figura 4. Esempio di trigliceride.

A temperatura ambiente, i trigliceridi contenenti solo acidi grassi saturi sono solidi, mentre quelli contenenti acidi grassi mono-, di-, tri-insaturi sono liquidi. Il grado di insaturazione di un olio o grasso può essere determinato sfruttando la reazione di addizione al doppio legame dello iodio; la quantità in grammi di iodio consumata da 100 g di olio è chiamato **numero di iodio** (iodine value, IV), si tratta di un test standardizzato. La variazione di IV nel tempo è una misura della velocità di idrogenazione di un olio tipica nella pratica industriale.

Y value	Carbon positions ^a	FA type ^a	Melting point (°C) ^a	Iodine value ^b
3	9,12,15	linolenic	-24	262
2	9,12	linoleic	-13	173
1	9	oleic	5.5	86
0	—	stearic	73	0

^a Assuming $X = 18$ carbon atoms.
^b Iodine value, a measure of reactivity.

FA type	Unsaturated bonds	Composition %		
		Soy	Cottonseed	Corn
Palmitic (C ₁₆)	0	10.6	23.4	11.4
Oleic (C ₁₈)	1	23.5	22.9	28.1
Linoleic (C ₁₈)	2	51.2	47.8	53.3
Linolenic (C ₁₈)	3	8.5		2.6
Iodine Values		133	105	129

Figura 5. Tabelle con alcune proprietà dei trigliceridi con catene C18.

L'**idrogeno** può essere fornito all'impianto tramite tubazioni oppure essere contenuto in bombole, può derivare da svariate fonti quali lo steam reforming, la gasificazione del carbone o processi elettrolitici.

Quali catalizzatori si utilizzano?

L'idrogenazione degli oli è un esempio di **reazione trifasica**, si hanno una fase liquida costituita dall'olio in contatto con una fase gassosa costituita dall'idrogeno, e poiché è necessaria la presenza di un catalizzatore solido questo rappresenta la terza fase.

La fase attiva dei catalizzatori utilizzati per le idrogenazioni è costituita da metalli, essi possono essere pregiati come Pd, Pt, Rh e Ru, oppure base come Ni, Cu, Cr e Co. Entrambe le tipologie possono adempiere a funzioni simili, ma, avendo costi molto diversi tra loro, la decisione su quali utilizzare si basa principalmente su considerazioni economiche: nel caso di catalizzatori con metalli pregiati, si ha un'attività superiore, ne risultano reattori più piccoli e condizioni di processo più blande, tuttavia è richiesto un recupero molto efficiente del catalizzatore per ridurre al minimo le perdite.

Il catalizzatore per l'idrogenazione dei trigliceridi/acidi grassi è composto da tre parti: metallo attivo (nichel), supporto e grasso incapsulante:

1. La fase attiva è composta da cristalliti di **nichel metallico** con elevata area superficiale fino a 100 m²/g, in grado di adsorbire molecole di idrogeno e olio, e di catalizzare l'idrogenazione sui doppi legami.
2. Il **supporto** è una specie inerte, porosa, come silice o allumina, che consente un'elevata dispersione del nichel, promuove l'attività catalitica e facilita la separazione del catalizzatore dal prodotto.
3. I catalizzatori di idrogenazione sono forniti **pre-ridotti** ed **incapsulati in un grasso indurito**. La pre-riduzione dei catalizzatori comporta un facile avvio del processo di idrogenazione, mentre il grasso incapsulante protegge il nichel metallico piroforico dall'azione dell'aria, rendendo la manipolazione del catalizzatore facile e sicura[1].

Dagli anni '90 in poi, le evidenze riguardo i rischi per la salute umana correlati al consumo di acidi grassi saturi e monoinsaturi *trans*, hanno dato nuovo impulso allo sviluppo di catalizzatori alternativi [9]. Quelli disponibili commercialmente sono:

1. Ni/ α -Al₂O₃, rispetto ai catalizzatori al Ni generici è capace di operare a temperature inferiori, condizioni a cui la formazione di isomero *trans* è sfavorita, a pressioni più elevate e per minori gradi di idrogenazione.
2. 5% Pd/ α -Al₂O₃, un catalizzatore con selettività alta per l'acido linoleico e bassa per l'isomero *trans*.
3. Cu/ γ -Al₂O₃, a bassa attività per idrogenare leggermente la parte più reattiva degli oli. Migliora la stabilità all'ossidazione senza variare il punto di fusione, a volte utilizzato per produrre oli da condimento.
4. Pt/ α -Al₂O₃, ha bassa selettività per l'isomero *trans*, come il Pd, ma essendo molto attivo ha bisogno di essere avvelenato selettivamente con NH₃ per evitare una produzione eccessiva di acidi grassi saturi.

Qual'è il meccanismo di reazione?

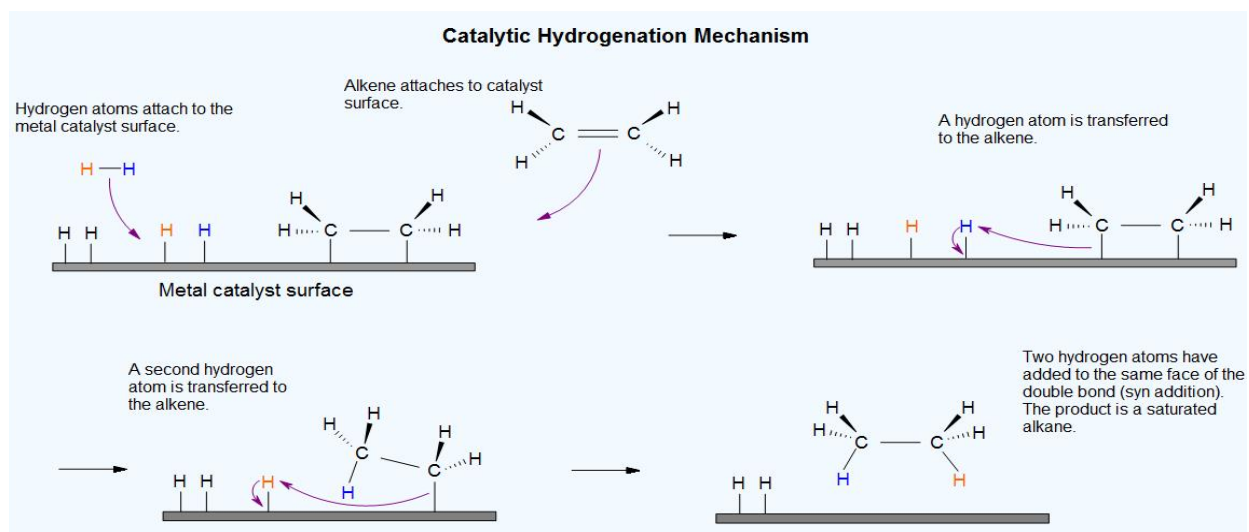


Figura 6. Rappresentazione del meccanismo di idrogenazione.

Il primo step del meccanismo è l'**adsorbimento** di entrambi i reagenti sulla superficie metallica, il secondo step è la scissione della molecola di H₂ per formare due legami Ni-H, contemporaneamente i due carboni del doppio legame formano due legami Ni-C. Ora tre diversi percorsi di reazione possono essere seguiti [10]:

1. Se i due legami Ni-H e Ni-C sono adiacenti, l'idrogeno interagisce con il carbonio attivato e avviene la **saturazione** del doppio legame, la molecola satura si desorbe e torna in fase liquida.
2. Se la concentrazione superficiale di idrogeno è bassa, il carbonio attivato interagisce con l'idrogeno di un carbonio saturo adiacente, producendo una migrazione del doppio legame, cioè un'**isomerizzazione posizionale**.
3. In assenza di idrogeno alla superficie catalitica, il doppio legame del carbonio attivato può ruotare, producendo una configurazione *trans* meno energetica, cioè un'**isomerizzazione geometrica**.

Quali sono i veleni per il catalizzatore?

Il catalizzatore è il materiale più costoso nella produzione di grassi idrogenati, un catalizzatore di qualità deve avere un tempo di vita relativamente lungo in relazione ai possibili veleni presenti nell'olio alimentato. Le principali sostanze disattivanti sono: acidi grassi liberi (FFA, free fatty acids), zolfo, fosforo, umidità, saponi e prodotti di ossidazione.

L'idrogenazione di alimentazioni ricche di **acidi grassi liberi**, cioè non legati alla glicerina, può portare alla formazione di **saponi e sali di nichel** che diminuiscono l'attività catalitica a causa della riduzione dell'area superficiale; inoltre la filtrazione del catalizzatore, operata al termine dell'idrogenazione, spesso non è in grado di separare i saponi e i sali di nichel dal prodotto. Una distillazione sottovuoto o una neutralizzazione degli oli prima dell'idrogenazione riduce il contenuto di acidi grassi liberi, proteggendo il catalizzatore e il prodotto dalla formazione di saponi di nichel. Nel caso di catalizzatori supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, producendo un supporto con pori di diametro sufficientemente grande da permettere l'ingresso dei trigliceridi, ma minore della dimensione media dei composti organici di zolfo e fosforo, è possibile limitare l'avvelenamento dovuto a questi ultimi. [9]

Il contenuto di acidi grassi liberi e di sostanze disattivanti per il catalizzatore dipendono molto dalla specie vegetale da cui proviene l'olio e spesso anche dal modo di coltivazione. Una raffinazione efficace dell'olio prima dell'idrogenazione non significa solo un prodotto finale di qualità superiore, ma anche la salvaguardia del catalizzatore durante il processo.

Che cosa ci dice la termodinamica?

L'idrogenazione è una reazione **esotermica** con **diminuzione del numero di moli**, la quantità di calore sviluppata dalla reazione dipende dal numero di doppi legami che devono essere idrogenati, per un solo doppio legame, il calore generato dell'idrogenazione è pari a circa 30 kcal/mol. Il processo di idrogenazione sarà quindi favorito da:

1. **bassa temperatura**, per cui il controllo termico del processo è importante.
2. **alta pressione**, anche se l'effetto è scarso in fase liquida.

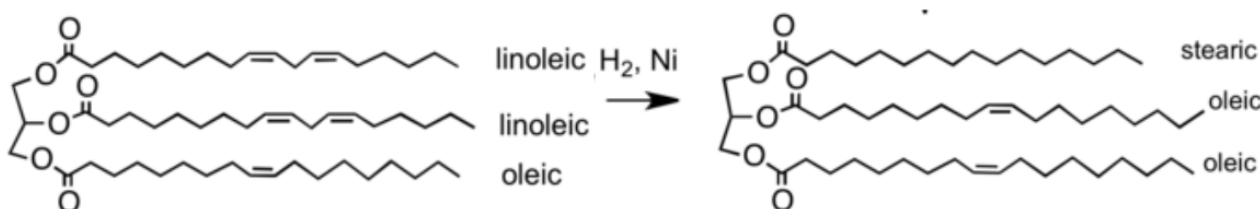


Figura 7. Reazione di idrogenazione dei trigliceridi

Nel caso dell'idrogenazione parziale, la principale reazione secondaria è quella di isomerizzazione del doppio legame, il quale passa dalla conformazione *cis*, normalmente

presente negli oli vegetali, a quella **trans**. Una volta che avviene l'addizione del primo atomo di idrogeno al doppio legame, si forma un intermedio che può liberamente ruotare sulla superficie catalitica, essendo il primo step dell'idrogenazione perfettamente reversibile, se non viene addizionato il secondo atomo di idrogeno, avviene il distacco del primo tuttavia in maniera selettiva, formando prevalentemente il più stabile isomero trans. La formazione di catene in conformazione *trans* avviene quando la superficie catalitica entra in uno stato di fame di idrogeno, è importante quindi assicurare un continuo apporto di idrogeno al catalizzatore. Il contenuto di acidi grassi *trans* nei prodotti commestibili dell'idrogenazione è strettamente regolamentato, essi infatti sono sostanze potenzialmente dannose per la salute umana perché gli enzimi digestivi sono in grado di metabolizzare solo gli acidi grassi *cis*.

Quali sono le condizioni operative dell'idrogenazione?

Gli aspetti critici che influenzano la catalisi sono:

1. La **pressione**: oltre che favorire termodinamicamente il processo, operare ad alta pressione aumenta la solubilità dell'idrogeno nell'olio alimentato e aumenta la quantità di idrogeno adsorbita sulla superficie del catalizzatore, limitando la formazione di acidi grassi *trans*. Normalmente si opera a pressioni fino a 40 bar.
2. La **temperatura**: il catalizzatore e la tipologia di olio alimentato determinano la temperatura ottimale per il processo, operare a temperature alte migliora la cinetica ma riduce la solubilità dell'idrogeno nell'olio. Normalmente si opera tra 100 e 200°C
3. La **miscelazione**: è necessaria per massimizzare la superficie specifica delle fasi a contatto per avere un buon trasferimento di materia tra di esse, in questo modo si riducono i tempi del processo e si limita la formazione di acidi grassi *trans*.

Qual è il reattore per la reazione trifase?

La principale distinzione che si può fare sui processi di idrogenazione riguarda la modalità di operazione. Si possono avere, infatti, idrogenazioni **continue** o **batch** a seconda che si voglia arrivare ad idrogenazione totale o ci si voglia fermare ad idrogenazione parziale. Usando delle autoclavi batch agitate o dei reattori jet-loop si possono ottenere entrambe le tipologie di idrogenazione, per questo motivo risultano essere la scelta più comune in ambito industriale. Esistono anche reattori operanti in continuo, si tratta principalmente di reattori a letto fisso, ma questa tipologia di apparecchiature consente solo idrogenazioni totali. Processi di più recente sviluppo utilizzano reattori elettrochimici, a membrane catalitiche e/o monolitici.

● **Reattore batch:**

Nel caso di idrogenazione discontinua, a monte del reattore è posto un sistema di riscaldamento e disidratazione dell'olio alimentato, in particolare, per ragioni di efficienza termica, il riscaldamento del lotto di olio da alimentare può essere compiuto grazie al lotto di olio idrogenato precedentemente.

L'olio viene inserito nell'autoclave alla temperatura corrispondente alla soglia inferiore di attività del catalizzatore. Nel reattore l'idrogeno viene introdotto grazie ad uno sparger anulare posto sul fondo, l'agitazione è assicurata da uno o più impeller (e.g. turbina Rushton), montati su un albero centrale, sulle pareti interne sono posti dei frangiflutti atti a migliorare la

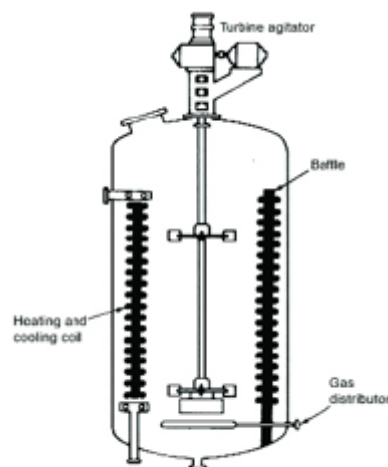


Figura 8. Autoclave batch

dispersione dell'idrogeno e ad impedire la formazione di vortici sulla superficie libera del liquido, possono infine essere presenti delle serpentine di raffreddamento/riscaldamento interne. L'idrogeno che non si dissolve nella fase liquida si accumula sulla sommità del reattore e la sua velocità di dissoluzione diventa molto bassa a causa della minore estensione interfacciale specifica; per risolvere questa criticità, è possibile riciclare per mezzo di un compressore esterno l'idrogeno che si accumula in testa al reattore.

- **Reattore continuo trickle-bed:**

I reattori a letto fisso per l'idrogenazione degli oli sono di forma tubolare e contengono uno o più letti fissi catalitici supportati da una griglia, il catalizzatore è presente in forma di piccoli pellets. L'olio e l'idrogeno alimentati vengono caricati dall'alto grazie ad una piastra distributrice e fluiscono verso il basso attraverso il letto con modalità trickling-flow; in particolare l'olio forma un sottile strato di rivestimento delle particelle di catalizzatore, mentre l'idrogeno riempie gli spazi vuoti del letto e in questo modo si dissolve efficacemente nell'olio. A causa delle maggiori dimensioni del catalizzatore, i tempi di permanenza dell'olio sulle particelle sono elevati, ciò può comportare una netta diminuzione della selettività verso le idrogenazioni parziali. Data l'esotermicità del processo, il controllo termico nel letto catalitico è fondamentale, per evitare la formazione di punti caldi sul catalizzatore si può sfruttare l'effetto di volano termico alimentando un eccesso di idrogeno; un'altra soluzione è l'utilizzo di una configurazione a fascio tubiero con un elevato numero di tubi riempiti di catalizzatore ed immersi in un mezzo di raffreddamento.

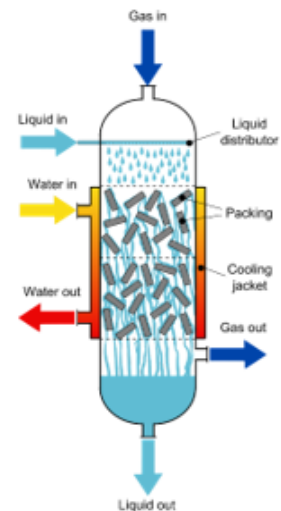


Figura 9. Reattore trickle-bed

I vantaggi delle operazioni in continuo rispetto a quelle batch sono in primo luogo legati alla maggiore produttività, all'uniformità dei prodotti che si ottengono, ai minori costi operativi, all'elevato livello di automazione e soprattutto al fatto che non è necessaria la separazione del catalizzatore dal prodotto, in secondo luogo si ha anche una maggiore durata del catalizzatore (fino a 5 anni) ed uniformità del prodotto. Gli svantaggi principali sono la non compatibilità per l'idrogenazione parziale, a causa della bassa selettività, la necessità di alimentazioni prive di contaminanti e l'impossibilità di attuare fermate frequenti dell'impianto e modifiche dell'alimentazione o del prodotto.

I **reattori jet-loop** sono costituiti da un'autoclave batch e un sistema di ricircolazione continua della miscela di reazione (olio, idrogeno e catalizzatore) formato da una pompa esterna, uno scambiatore di calore esterno e un tubo di Venturi posto all'interno del reattore, il quale immette con un flusso ad alta pressione il fluido ricircolato, assicurando una forte miscelazione del liquido nel reattore. I reattori jet-loop sono molto molto efficienti, grazie all'efficacia della miscelazione di olio e idrogeno all'interno del tubo di Venturi; sono tuttavia molto più costosi delle normali autoclavi batch.

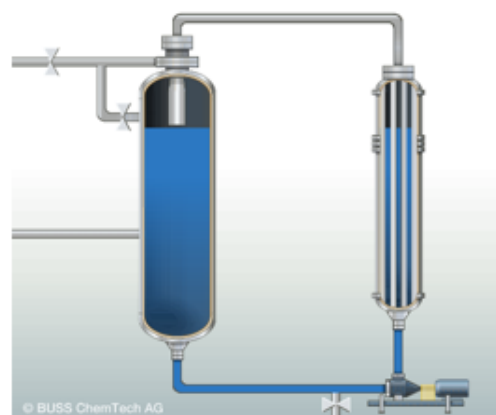


Figura 10. Reattore jet-loop

Qual è l'effetto del mass transfer?

Essendo il processo in fase eterogenea, la velocità della reazione dipende anche da **fenomeni diffusivi**, la velocità con cui l'idrogeno viene disciolto nell'olio è descritta dalla seguente equazione:

$$r_H = k_L a ([H_2]^0 - [H_2])$$

dove:

- **k_L** : coefficiente di trasferimento di materia (m/s) nello strato stagnante di liquido che circonda le bolle di gas.
- **a** : area interfacciale specifica (m^2/m^3_{olio}) che separa l'olio dal gas delle bolle e la superficie in testa, essa dipende principalmente dalla progettazione del reattore.
- **$[H_2]^0$** : concentrazione di idrogeno (mol/m^3) all'interfaccia idrogeno-olio (cioè la solubilità dell'idrogeno nell'olio nelle condizioni di reazione).
- **$[H_2]$** : concentrazione effettiva di idrogeno (mol/m^3) nell'olio bulk.

Nelle autoclavi industriali il valore del prodotto $k_L a$ differisce ampiamente, va da 0,05 a 0,5 nei reattori più efficienti; invece, molti reattori da laboratorio possono raggiungere valori superiori a 2, grazie al loro apporto energetico di agitazione molto più elevato. La velocità massima a cui un reattore può avvicinarsi per soddisfare la fame di idrogeno causata dalla cinetica di reazione è:

$$r_{H \max} = k_L a [H_2]^0$$

Questa situazione teorica si raggiunge quando l'idrogeno che si dissolve nell'olio reagisce immediatamente, cioè la sua concentrazione nell'olio bulk tende a zero. Tale condizione non verrà mai raggiunta perché ci sarà sempre un gradiente di concentrazione tra la regione circostante le bolle di idrogeno e la regione circostante le particelle di catalizzatore.

Ciò equivale a dire che, indipendentemente dall'attività del catalizzatore e dalla sua concentrazione nell'ambiente di reazione, esiste un limite alla velocità globale osservata a cui un'autoclave è in grado di avvicinarsi nelle condizioni di massima produzione; in termini commerciali, esiste un limite alla capacità produttiva dell'unità di idrogenazione interamente determinato dall'efficienza di miscelazione dell'autoclave.

Qual è l'effetto della concentrazione del catalizzatore?

Con concentrazioni molto basse di catalizzatore la reazione non ha luogo perché tutto il catalizzatore viene disattivato dai contaminanti nella carica; aumentando la concentrazione del catalizzatore, si raggiunge la neutralizzazione di tutti i contaminanti, oltre tale punto si osserverà che la velocità di reazione aumenta in modo quasi lineare con la concentrazione del catalizzatore. A dosaggi più elevati di catalizzatore, tuttavia, la curva si livella, tendendo infine alla velocità massima teorica della reazione, che dipende dalle caratteristiche del reattore; oltre questo punto non si verificheranno ulteriori variazioni apprezzabili della velocità osservata della reazione anche qualora venisse introdotto un catalizzatore più attivo.

Quali sono le principali criticità del processo?

I principali problemi di sicurezza relativi agli impianti di idrogenazione sono legati all'**infiammabilità dell'idrogeno**; esso è infatti un gas altamente infiammabile; in aria, in condizioni normali, ha un campo di infiammabilità che si estende dal 4% al 74,5% in volume. È quindi necessario impedire l'accesso di aria nell'impianto, in particolare nei serbatoi, nel reattore e nelle tubazioni che trasportano tale gas. La fiamma generata dalla combustione di

idrogeno puro è invisibile all'occhio umano, pertanto senza l'aiuto di appositi dispositivi è difficile stabilire se è in corso una combustione in una zona dell'impianto. L'ingresso di ossigeno deve essere impedito anche nei serbatoi di stoccaggio del catalizzatore, infatti il nichel metallico disperso in polvere è **altamente piroforico** e può generare fumi ed incendi a contatto con l'ossigeno, per tale motivo il catalizzatore viene incapsulato in grasso protettivo. Il controllo termico all'interno del reattore deve impedire che la temperatura aumenti in modo incontrollato a causa dell'esotermicità della reazione, in particolare è importante che la temperatura non superi i 220-240°C, a tali temperature viene raggiunto il **punto di fumo** degli oli, iniziano cioè fenomeni di decomposizione termica degli oli ed il rilascio di specie volatili, principalmente acroleina, ma anche idrocarburi aromatici policiclici, formaldeide e acrilammide, che sono sostanze tossiche e cancerogene.

Altri rischi per la salute degli operatori si possono avere in fase di **sostituzione dei filtri** per il catalizzatore qualora non si usassero filtri automatizzati. Il disco filtrato contiene il catalizzatore in miscela con i grassi trattenuti dal filtro, quando il contenuto di grassi è inferiore al 30% in peso il disco diventa polveroso e facilmente ossidabile dall'aria; l'ossido di nichel che si genera rappresenta un serio rischio per la salute, essendo cancerogeno e fortemente allergenico. L'operazione di sostituzione del filtro e di trattamento del catalizzatore esausto deve quindi essere condotta da personale dotato di maschere antipolvere, tute protettive e respiratori.

Quali sono le principali compagnie detentrici di brevetti?

Nel secolo scorso la ricerca ed i brevetti erano indirizzati verso nuovi processi, in particolare continui, diverse tipologie di reattore e di condizioni operative. Negli ultimi due decenni, una volta noti gli effetti negativi sulla salute umana dei grassi insaturi *trans*, l'attenzione si è spostata verso la ricerca di nuovi catalizzatori, supporti, condizioni e metodi per ridurre l'isomero *trans* dal prodotto finito.

Società	Anno	Caratteristiche	Catalizzatore
P&G	1947	continuo, slurry, co-current upflow, agitato e compartimentato	Ni
Swift&Co (US)	1952	continuo, slurry, bubble column countercurrent, compartimentata	Ni
UOP	1982	continuo, letto fisso, co-current upflow	Ni/ α -Al ₂ O ₃
Henkel	1986	continuo, letto fisso, co-current downflow oppure countercurrent	Ni o metalli nobili
Unilever	1991	idrogenazione batch	Ni
Cargill (US)	2003	metodo attivazione, low T, low trans-fatty	Ni
Bunge Oil (US)	2003	metodo low trans-fatty, avvelenamento mirato cat.	Ni/ γ -Al ₂ O ₃

HRD Corp/Dow	2007	metodo high shear	Rh o Ir
Novamont	2013 (attivo)	processo idrogenazione di oli vegetali selettiva verso prodotti monoinsaturi, non-alim.	$\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Come avviene industrialmente questo processo?

Processo Batch, idrogenazione dell'olio di palma

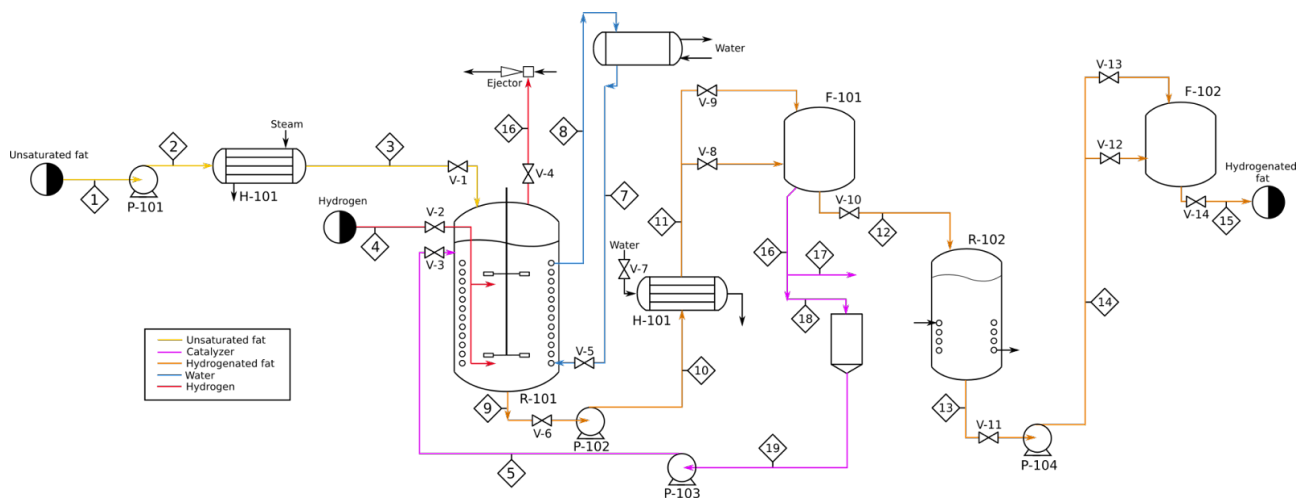


Figura 11. Schema d'impianto per l'idrogenazione dell'olio di palma con reattore batch

Prima di entrare nell'autoclave, l'olio dev'essere disidratato e deossigenato, ciò può avvenire in un'apparecchiatura sottovuoto, oppure in fase di preriscaldamento; alti livelli di umidità possono causare l'idrolisi dell'olio generando acidi grassi liberi che possono avvelenare il catalizzatore al nichel formando saponi.

L'olio viene caricato nell'autoclave a 130-150°C, il catalizzatore può essere aggiunto direttamente oppure può essere miscelato all'olio in fase di riscaldamento. Una volta aperta l'alimentazione di idrogeno, la reazione inizia, si ha l'accumulo di idrogeno in testa al reattore e sviluppo di calore che viene controllato dal sistema di raffreddamento interno. La reazione viene condotta fino ad un punto di target, che può essere uno specifico livello di idrogenazione parziale oppure l'idrogenazione completa; in ogni caso il termine del processo viene stabilito misurando il numero di iodio di un campione di liquido prelevato.

Una volta che la reazione è giunta al punto desiderato, viene chiusa l'alimentazione di idrogeno e l'autoclave viene evacuata, la massa di olio viene fatta passare attraverso uno scambiatore di calore per il recupero termico e successivamente in un serbatoio polmonato con azoto, per impedire l'ingresso di aria.

Si passa poi alla fase di separazione del catalizzatore dall'olio, ciò avviene facendo passare attraverso un filtro la miscela in pressione a 100-140°C, a temperature inferiori la miscela sarebbe troppo viscosa e rallenterebbe l'operazione con anche il rischio di solidificazione ed intasamento del filtro. Esistono varie tipologie di filtri che possono essere impiegati, i vecchi filtri sono di tipo frame-and-plate, che devono essere periodicamente aperti manualmente per interventi di pulizia, operazione non priva di rischi per gli operatori. Attualmente vengono impiegati filtri composti da maglie metalliche in grado di trattenere le particelle di catalizzatore aventi dimensione di 5-10 μm , che formano una cake, la quale viene poi

automaticamente scaricata senza bisogno di interventi da parte degli operatori; il catalizzatore esausto viene affidato ad aziende specializzate per la rigenerazione.

L'olio filtrato contiene ancora 1-10 ppm di nichel in forma di sali e saponi, il limite legislativo posto da molti paesi per gli oli commestibili è 0,2 ppm; al fine di ridurre il contenuto di tali impurità, si aggiungono soluzioni acquose di acido citrico o acido fosforico che formano complessi di nichel immiscibili nell'olio che possono essere separati mediante una seconda filtrazione.

Processi continui con reattore slurry: **Processo Lurgi e P&G**

Gli impianti per l'idrogenazione di trigliceridi possono essere usati anche per idrogenare acidi grassi, se le apparecchiature sono fatte in acciaio inossidabile e se possono resistere a pressioni più alte, fino a 35 bar. Il processo è analogo all'idrogenazione di trigliceridi, anche se il consumo di catalizzatore è maggiore a causa della maggior formazione di saponi di nichel. La temperatura di esercizio va da 130°C a 200°C a cui si ha la massima velocità di reazione.

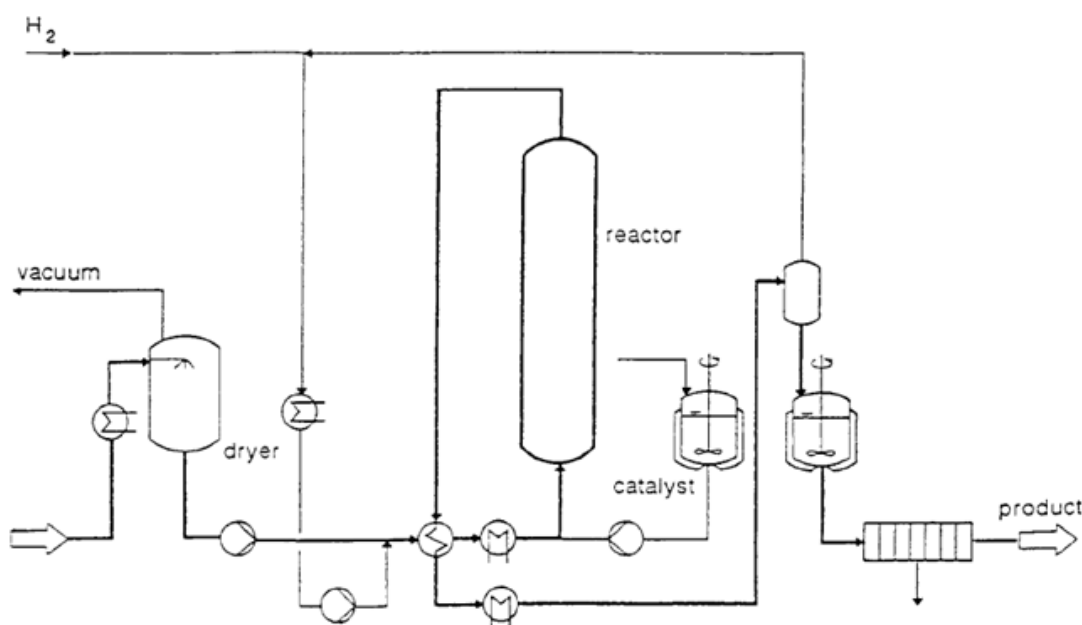


Figura 12. Schema d'impianto del processo Lurgi per l'idrogenazione di acidi grassi

Nel Processo Lurgi il reattore è trifasico (slurry) e viene percorso dalla miscela entrante dal basso verso l'alto a 25 bar; la fase liquida percorre il reattore una sola volta, l'idrogeno viene separato in un separatore gas-liquido e riciclato. Procter&Gamble ha sviluppato un processo simile, le differenze sono che la miscela attraversa il reattore dall'alto verso il basso, è presente un agitatore per migliorare il mass transfer, la pressione di esercizio è inferiore, tra 1,4-10 bar. Si possono usare più reattori in serie per ottimizzare l'efficienza. Solo in seguito è stato sviluppato il reattore jet-loop della Buss, che permette un mass transfer molto più efficiente.

Processo continuo con reattore a letto fisso: **Processo Davy**

I reattori a letto fisso sono rari nell'industria di oli e grassi, la realizzazione tecnica di un processo per l'idrogenazione continua di acidi grassi non ha avuto successo per molti anni, fino a quando lo sviluppo di un catalizzatore resistente agli acidi lo ha reso possibile. Il processo è stato sviluppato dalla Davy Process Technology ad inizio anni '90 e impiega Pd fissato su un supporto a base di $\alpha-Al_2O_3$ o C, con una concentrazione di Pd del 0,5-5wt%. A

seconda dell'origine e della qualità degli acidi grassi grezzi e delle specifiche del prodotto desiderato, le condizioni di processo sono: 7-70 bar, 90-230 °C, con una space velocity 0,5-10h.

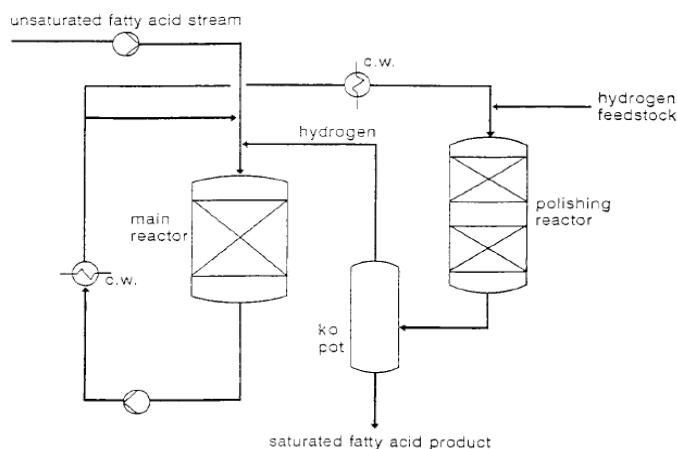


Figura 13. Schema d'impianto per l'idrogenazione di acidi grassi con due reattori a letto fisso in serie.

Quali sono le nuove tecnologie per il processo?

L'idrogenazione industriale di oli e grassi è una tecnologia matura basata su catalizzatori sviluppati nell'arco di decenni. Nonostante ciò, per questioni riguardanti l'ambiente e la salute umana, e grazie ai più recenti sviluppi tecnologici nel campo di catalizzatori e reattori, la ricerca sull'idrogenazione catalitica ha avuto una nuova accelerazione negli ultimi due-tre decenni, in particolare sui seguenti aspetti [9]:

- Maggiore enfasi sulla produzione eco-compatibile, in termini di riduzione degli scarti e del risparmio energetico. La catalisi ha un ruolo cruciale attraverso lo sviluppo di catalizzatori più selettivi e la sostituzione degli ossidi di metalli pesanti con metalli nobili.
- Sviluppo di metodi più sofisticati di preparazione della fase attiva e del supporto, specialmente per catalizzatori a base di metalli nobili.
- Maggior uso di processi continui con catalizzatori supportati e sviluppo di catalizzatori strutturati, specialmente per produzioni di larga scala come margarina ed olio di colza.
- Idrogenazione elettrochimica, che permette temperature inferiori, minore produzione di isomero *trans*, minore disattivazione e consumo di catalizzatore.
- Idrogenazione senza uso di idrogeno gassoso in pressione, almeno su piccola scala, con notevoli vantaggi dal punto di vista della sicurezza.

Nonostante siano già impiegate commercialmente tecnologie per ottenere prodotti senza acidi grassi *trans*, come l'interesterificazione ed il frazionamento tramite cristallizzazione, l'idrogenazione catalitica selettiva mantiene il vantaggio di richiedere un solo step. Pubblicazioni recenti [11] hanno dimostrato che è possibile ottenere un prodotto parzialmente idrogenato con ottime proprietà fisiche utilizzando un **catalizzatore Pt/ZSM-5**, ammesso che Pt si trovi solo dentro i pori della zeolite. La formazione di isomero *trans* è minimizzata, e se presente viene idrogenato preferibilmente perché essendo lineare entra nei pori più facilmente. L'alta attività e bassa selettività del Pt sono compensate dal fatto che le molecole di trigliceride si adsorbono sulla superficie catalitica con una configurazione a diapason, idrogenando preferibilmente la catena centrale ed evitando così la formazione di trigliceridi completamente saturi.

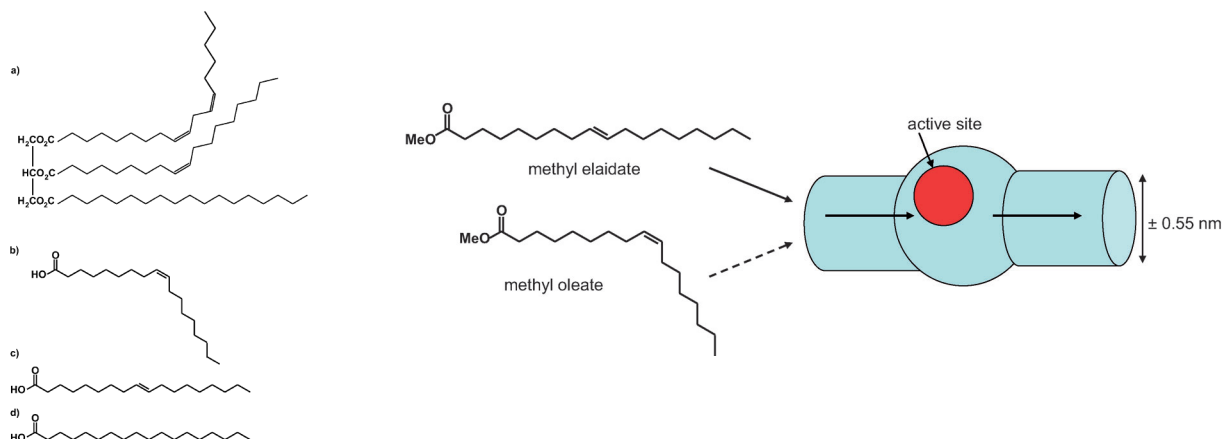


Figura 14. a) struttura di un trigliceride. b) acido oleico. c) acido elaidico (C18:1, 9-*trans*). d) acido stearico. e) Rimozione di acidi grassi *trans* in presenza di isomeri *cis* tramite idrogenazione con Pt-ZSM-5. L'idrolisi *trans*-selettiva con lipasi avviene grazie ad una simile selettività di forma.

Lo stesso catalizzatore ZSM-5 può essere usato per un'operazione di **rimozione selettiva dell'isomero *trans*** dal prodotto già parzialmente idrogenato. Il limite di questa tecnica è che se il contenuto di isomero *trans* è già inferiore al 10%, un'ulteriore rimozione risulta molto difficile. Lo stesso concetto di selettività di forma è stato sfruttato per produrre un enzima geneticamente modificato, una lipasi, che idrolizza selettivamente gli acidi grassi lineari (saturi e *trans*), lo svantaggio è che si forma una miscela che va separata e purificata. Ridurre a monte la formazione di isomero *trans* rimane l'opzione migliore.

Un articolo recente [12] ha dimostrato l'attività di un **catalizzatore strutturato a base Pt** su monolite di Al anodizzato per l'idrogenazione di olio vegetale in un reattore batch, a 160-200°C e 3-6 atm. Il catalizzatore ha dimostrato bassa selettività verso l'isomero *trans*, mantenendo inalterata la sua attività iniziale per 40 utilizzi consecutivi, mentre precedenti tentativi con lo stesso catalizzatore monolitico a base Pd avevano dimostrato una rapida disattivazione a causa di depositi carboniosi sulla specie attiva. Lo studio conferma che nei catalizzatori a base Pt il supporto ha un effetto predominante in termini di attività catalitica, e quest'ultima è anche influenzata dai precursori del Pt utilizzati per l'impregnazione, in questo caso H_2PtCl_6 (acido cloroplatinico) oppure $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (platino acetil-acetonato). Questa soluzione non esiste ancora su scala industriale, ma avrebbe il vantaggio di non richiedere una filtrazione e di ridurre la produzione di catalizzatore esausto.

Una delle possibili tecniche innovative per la preparazione di catalizzatori riguarda l'**uso di ultrasuoni**; nella sintesi di un catalizzatore Ni/SiO₂ promosso con Mg, prodotto tramite precipitazione sequenziale, ultrasuoni a varie intensità sono stati applicati alla fase di invecchiamento [13]. All'aumentare dell'intensità degli ultrasuoni si ottiene una maggiore dispersione del Ni, migliorandone la riducibilità ed aumentando l'area superficiale. Il catalizzatore sonicato alla corretta intensità ha permesso una riduzione del 30% del tempo di idrogenazione di un olio di girasole a parità di IV finale. È stata anche osservata una minore selettività verso l'isomero *trans*, con un contenuto pari a 7-10%, rispetto al 13% usando lo stesso catalizzatore non-sonicato. Questo studio suggerisce che l'attività e selettività di un catalizzatore possono trarre benefici in seguito ad una breve esposizione agli ultrasuoni.

In fase di studio per l'applicazione all'industria è l'**idrogenazione parziale con fluidi supercritici**, tale tecnica viene attuata in autoclavi batch o in reattori in flusso continuo e sfrutta CO₂ in condizioni supercritiche come mezzo per veicolare H₂, i vantaggi sono il miglioramento del mass transfer, l'aumento della velocità di reazione, la diminuzione del consumo di H₂ e la maggiore selettività del processo. [18]

Un altro processo attualmente in studio è l'**idrogenazione parziale con reattori a membrana**, che impiega membrane polimeriche polieterimmide su cui sono depositati cristalliti di Pt attivo, l'olio è a contatto con la membrana, mentre le molecole di H₂ diffondono in essa e migrano sui siti catalitici; i principali vantaggi sono la ridotta produzione di acidi grassi trans e la possibilità di operare in condizioni di temperatura e pressione più blande. [17]

Viene studiata anche l'**idrogenazione in reattori elettrolitici a polimero solido** che impiegano una cella elettrolitica contenente una membrana di Nafion, un anodo di RuO₂ e un catodo di Pt black, viene alimentata acqua che grazie ad una corrente elettrica costante produce O₂ e H⁺. I protoni migrano al catodo dove vengono ridotti a H/H₂, ivi viene fatto circolare l'olio che viene saturato, la produzione di acidi grassi trans in questo caso è molto ridotta. [19]

Esistono studi accademici riguardanti la **catalytic transfer hydrogenation** (CTH), una tecnica alternativa per studiare su scala di laboratorio l'idrogenazione selettiva di oli alimentari in cui l'idrogeno gassoso è sostituito da un donatore di idrogeno, ad es. il formiato di ammonio, con notevoli vantaggi dal punto di vista della sicurezza e dello stoccaggio, evitando l'utilizzo di H₂ in pressione. Gli studi riguardano la messa a punto del modello cinetico, il confronto con l'idrogenazione tradizionale a parità di prodotto finale, e la fattibilità della CTH come alternativa produttiva di piccola/media scala. [20]

Bibliografia

1. <https://www.ofimagazine.com/content-images/news/Catalysts.pdf>
2. <https://matthey.com/documents/161599/164767/JM-Edible-Oils-and-Oleochemicals-br ochure-c2019.pdf/3e207d3f-4a14-873c-660a-1dbb8d7c6e08?t=1650968204198>
3. https://www.ravizza.it/public/files/120-Ravizza-Ekato-ICP-Settembre-2016_hydrogenat ion.pdf
4. <https://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/hydrogenation-in-practice>
5. <https://pl.krohne.com/en/industries/food-beverage-industry/palm-oil-production-foo d-beverage-industry/hydrogenation-palm-oil-production/>
6. https://www.buss-ct.com/buss_loop_reactor.html
7. <https://www.slideshare.net/GerardBHawkins/dissolved-ni-soaps-and-how-to-minimize -them>
8. Koetsier, W. Hydrogenation of edible oils. Technology and applications. In *Lipid Technologies and Applications* (Gunstone, F.D., Padley, F.B. (eds) Marcel Dekker Inc.) (1997)
9. Bartholomew, Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2^{ed}. (2006).
10. Ertl, Knözinger, Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (1997).
11. Philippaerts et al., "Is there still a Future for Hydrogenated Vegetable Oils?" (2013).
12. Troncoso, Tonetto, "Highly stable platinum monolith catalyst for the hydrogenation of vegetable oil", *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 170 (2022).
13. Lim, Yang, "Ultrasound-assisted sequentially precipitated nickel-silica catalysts and its application in the partial hydrogenation of edible oil", *Ultrasonics Sonochemistry* 73 (2021).
14. <https://catalysts.basf.com/products-and-industries/process-catalysts/chemical-catalysts/oleochemical-catalysts>
15. <https://catalysts.evonik.com/product/catalysts/en/about>
16. <https://matthey.com/products-and-services/chemical-processes/chemical-catalysts/hydrogenation-catalysts>
17. D. Singh, M. E. Rezac, P. H. Pfromm "Partial Hydrogenation of Soybean Oil with Minimal Trans Fat Production Using a Pt-Decorated Polymeric Membrane Reactor" (2009)
18. J. W. King, R. L. Holliday, G. R. List, J. N. Snyder "Hydrogenation of vegetable oils using mixtures of supercritical carbon dioxide and hydrogen" (2001)
19. J. K. Hong, P. N. Pintauro "The electrochemical hydrogenation of edible oils in a solid polymer electrolyte reactor. I. Reactor design and operation" (1998)
20. Tike, Mahajani, "Studies in catalytic transfer hydrogenation of soybean oil using ammonium formate as donor over 5% Pd/C catalyst", *Chem. Eng. Journal* 123 (2006)
21. Worldwide US Department of Agriculture; USDA Foreign Agricultural Service 2013/2014 to 2020/2021