

MATEMATIČKI MODEL REAKCIONOG SISTEMA ZA *IN SITU* EPOKSIDOVANJE SOJINOG ULJA PERSIRĆETNOM KISELINOM

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
Prof. dr Snežana Sinadinović-Fišer

Kandidat:
Milovan Janković

Novi Sad, 2013. godina

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	mr Milovan Janković
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Snežana Sinadinović-Fišer
Naslov rada: NR	Matematički model reakcionog sistema za <i>in situ</i> epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2013
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	10 poglavlja, 173 stranice, 9 grafikona, 27 tabela i 250 referenci
Naučna oblast: NO	Hemijsko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Naftno-petrohemijske tehnologije Optimizacija procesa

Predmetna odrednica, ključne reči:
PO

Matematički model, epoksidovanje, sojino ulje, persirćetna kiselina, ravnoteža tečno-tečno

UDK

Čuva se:
ČU

Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 21000
Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1

Važna napomena:
VN

Nema

Izvod:
IZ

Cilj ove doktorske disertacije je postavljanje matematičkog modela složenog trofaznog reakcionog sistema za epoksidovanje sojinog ulja in situ formiranom persirćetnom kiselinom iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. Model uzima u obzir koncentracije reaktanata i produkata u vodenoj i uljnoj fazi. Pored osnovnih reakcija stvaranja persirćetne kiseline i epoksida, model obuhvata i sporednu reakciju otvaranja epoksi prstena sa sirćetnom kiselinom. Za modelovanje reakcije formiranja persirćetne kiseline na površini katalizatora primenjeni su Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson i Rideal-Eley postulati. Postavljeni trofazni model predstavlja sistem običnih diferencijalnih jednačina prvog reda koji opisuje promenu broja molova komponenata i funkcionalnih grupa sa vremenom izvođenja procesa epoksidovanja, i sadrži više parametara razvrstanih na kinetičke, termodinamičke i parametre koji se odnose na prenos mase. Parametri modela zavise od uslova izvođenja epoksidovanja i to svi od temperature, a neki i od sastava i inteziteta mešanja.

Za konstantu hemijske ravnoteže reakcije nastajanja persirćetne kiseline je izvedena semiteorijska zavisnost od temperature koja daje vrednosti istog reda veličine i istog smera promene sa temperaturom kao i većina podataka objavljenih u literaturi.

Za izračunavanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline između uljne i vodene faze potrebno je odrediti zavisnost konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline od sastava i temperature. Utvrđeno je da je UNIFAC model grupnih doprinosa za koeficijente aktivnosti nepogodan za predskazivanje ravnoteže tečno-tečno. Eksperimentalni podaci za ovu konstantu ravnoteže su uspešno korelisani UNIQUAC modelom za koeficijente aktivnosti.

Parametri reparametrizovane Arrheniusove zavisnosti konstanti brzina reakcija i konstanti sorpcije učesnika reakcije stvaranja persirćetne kiseline od temperature određeni su simultano sa parametrima koji se odnose na prenos mase i sa odnosom koeficijenata raspodele persirćetne i sirćetne kiseline između uljne i vodene faze, fitovanjem eksperimentalnih podataka epoksidovanja sojinog ulja, tj. minimizacijom sume kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalno određenih vrednosti jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja. Fitovanje je uspešno izvedeno primenom metode Marquardta, dok su pomenute računске vrednosti dobijene numeričkom integracijom sistema diferencijalnih jednačina modela primenom Runge-Kutta metode IV reda.

Datum prihvatanja teme od strane NN 16.04.2010.

veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

predsednik: dr Omorjan Radovan, redovni profesor,
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

član (mentor): dr Snežana Sinadinović-Fišer, redovni
profesor, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

član: dr Dejan Skala, naučni savetnik, Institut za hemiju,
tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

University of Novi Sad
Faculty of Technology

Key word documentation

Accession number:
ANO

Identification number:
INO

Document type: Monograph documentation
DT

Type of record: Textual printed material
TR

Contents code: PhD Thesis
CC

Author: mr Milovan Janković
AU

Mentor: Snežana Sinadinović-Fišer, Ph.D., Full Professor, Faculty
of Technology, Novi Sad
MN

Title: Mathematical model of reaction sistem for *in situ*
epoxidation of soybean oil with peracetic acid
TI

Language of text: Serbian (latin)
LT

Language of abstract: Serbian/English
LA

Country of publication: Serbia
CP

Locality of publication: AP Vojvodina
LP

Publication year: 2013
PY

Publisher: Author reprint
PU

Publication place: Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1
PP

Physical description: 10 chapters, 173 pages, 9 graphs, 27 tables, 250 references
PD

Scientific field Chemical Engineering
SF

Scientific discipline Oil and Petrochemical Technology
SD
Optimization of processes

Subject, Key words
SKW

Mathematical model, epoxidation, soybean oil, peracetic acid, liquid-liquid equilibria

UC

Holding data:
HD

Library of Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1

Note:
N

None

Abstract:
AB

The objective of this doctoral thesis was development of mathematical model for complex three-phase reaction system for soybean oil epoxidation with peracetic acid formed *in situ* from acetic acid and hydrogen peroxide in a presence of an ion exchange resin as catalyst. The local concentrations of components in water and oil phases were introduced into the model. In addition to reactions of the peracetic acid and epoxy compound formation, model considers the side reaction of epoxy ring cleavage with acetic acid. Approximate modeling of peracetic acid formation was based on Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson and Rideal-Eley postulates. Established three-phase model is a system of ordinary first order differential equations which describes change of components and functional groups amounts with reaction time. Besides kinetic parameters, model comprises the thermodynamic ones as well as parameters of mass transfer between the oil and water phase. All model parameters are dependent on temperature and some additionally on composition and intensity of stirring.

A semitheoretical temperature dependency of chemical equilibrium constant for peracetic acid formation was established. The order of magnitude and temperature trend of the calculated chemical equilibrium constant are in agreement with the most data given in a literature.

For calculation of partition coefficient for acetic acid between oil and water phase, temperature and composition dependency of liquid-liquid equilibrium constant for acetic acid is necessary. It was found that UNIFAC model of group contribution was non-applicable for the prediction of the equilibrium constant. The experimental data for the equilibrium constant were, however, successfully fitted by UNIQUAC model.

Temperature dependencies of the reaction rate constants and sorption constants of reactants and products in peracetic acid formation reaction are expressed by reparameterized Arrhenius equation. The parameters of such equation were determined simultaneously with mass transfer parameters and ratio of peracetic acid and acetic acid partition coefficients between oil and water phase by fitting the experimental data i.e. by minimization of least sum of squares of deviation between the calculated and experimentally determined iodine value and epoxy oxygen content. Marquardt method was successfully used to fit the experimental data. A fourth-ordered Runge-Kutta method was applied for integrating the system of differential equations of the model.

Accepted on Scientific Board on:
AS

16.04.2010.

Defended:
DE

Thesis Defend Board:
DB

president: Omorjan Radovan, PhD, Full Professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad

member (mentor): Snežana Sinadinović-Fišer, PhD, Full Professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad

member: Dejan Skala, PhD, Full Research Professor, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade

Ovu disertaciju posvećujem birokratiji koja je zamenila radoznalost, kreativnost i kritičko mišljenje strategijama, zakonima, pravilnicima, kriterijumima, kategorijama, bodovima, grantovima, programima, projektima, prijavama, obrascima, radionicama i treninzima za apliciranje, tj. koja se uspešno ugradila između davaoca i korisnika sredstava.

SADRŽAJ

Strana

UVOD

TEORIJSKI DEO

1. OLEOHEMIJA	1
1.1. Reakcije estarske i karboksilne grupe	6
1.2. Reakcije dvostruke veze i alil ugljenikovog atoma	10
1.3. Reakcije hidroksilne grupe	18
1.4. Reakcije epoksidne grupe	20
2. METODE EPOKSIDOVANJA ESTARA I TRIGLICERIDA MASNIH KISELINA	27
2.1. Epoksidovanje perkiselinama	27
2.1.1. Epoksidovanje kiseonikom u prisustvu aldehida	28
2.1.2. Epoksidovanje perkiselinama dobijenim iz vodonik peroksida i odgovarajućih kiselina	29
2.1.3. Epoksidovanje permasnim kiselinama dobijenim pomoću enzima	33
2.2. Epoksidovanje pomoću dioksidirana	34
2.3. Epoksidovanje u prisustvu organometalnih katalizatora	35
2.4. Epoksidovanje u prisustvu čvrstih katalizatora	38
3. KINETIČKI MODELI REAKCIONIH SISTEMA ZA <i>IN SITU</i> EPOKSIDOVANJE MASNIH KISELINA I NJIHOVIH ESTARA PERKISELINAMA	41
3.1. Reakcije pri epoksidovanju	41
3.2. Pseudohomogeni kinetički modeli epoksidovanja	42
3.3. Dvofazni kinetički modeli epoksidovanja	45
3.3.1. Kinetički modeli formiranje persirćetne kiseline	52
3.4. Trofazni kinetički model epoksidovanja	56
4. KOEFICIJENT RASPODELE SIRĆETNE KISELINE IZMEĐU ULJNE I VODENE FAZE	60

EKSPERIMENTALNI DEO

5. EPOKSIDOVANJE SOJINOG ULJA <i>IN SITU</i> FORMIRANOM PERSIRĆETNOM KISELINOM	67
5.1. Reaktanti	67
5.2. Postupak <i>in situ</i> epoksidovanja sojinog ulja	68

5.3. Korišćene metode karakterizacije proizvoda i određivanja sadržaja reaktanata	68
5.3.1. Jodni broj	69
5.3.2. Sadržaj epoksi kiseonika	70
5.3.3. Određivanje sadržaja vodonik peroksida	71
5.3.4. Određivanje sadržaja persirćetne kiseline u prisustvu vodonik peroksida	72
5.3.5. Eksperimentalno određene vrednosti pri <i>in situ</i> epoksidovanju sojinog ulja	73
6. ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA RASPODELE SIRĆETNE KISELINE IZMEĐU ULJNE I VODENE FAZE	77
6.1. Materijali	79
6.2. Karakterizacija komponenata i određivanje količine sirćetne kiseline u uljnoj i vodenoj fazi	80
6.2.1. Određivanje kiselinskog broja	80
6.2.2. Određivanje hidroksilnog broja	80
6.2.3. Određivanje količine sirćetne kiseline u uljnoj i vodenoj fazi	81
6.3. Postupak određivanja konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline	81
6.3.1. Konstanta fazne ravnoteže u sistemu sojino ulje–sirćetna kiselina–voda	82
6.3.2. Konstanta fazne ravnoteže u sistemu epoksidovano sojino ulje–sirćetna kiselina–voda	83
REZULTATI PRORAČUNA I DISKUSIJA	
7. IZRAČUNAVANJE KONSTANTE HEMIJSKE RAVNOTEŽE REAKCIJE STVARANJA PERSIRĆETNE KISELINE	91
8. IZRAČUNAVANJE KOEFICIJENTA RASPODELE SIRĆETNE KISELINE IZMEĐU ULJNE I VODENE FAZE	95
8.1. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda	95
8.1.1. Konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje–sirćetna kiselina–voda	95
8.1.2. Izračunavanje molske zapremine faza u sistemu sojino ulje–sirćetna kiselina–voda	99
8.1.3. Izračunavanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje–sirćetna kiselina–voda	99
8.2. Konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda	103

9. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA REAKCIONOG SISTEMA ZA <i>IN SITU</i> EPOKSIDOVANJE SOJINOG ULJA PERSIRĆETNOM KISELINOM	108
9.1. Pseudo dvofazni model	110
9.2. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka pseudo dvofaznim modelom	114
9.3. Trofazni model	116
9.4. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja trofaznim modelom	121
9.5. Poređenje računskih i eksperimentalnih vrednosti koncentracije vodonik peroksida i persirćetne kiseline u vodenoj fazi	137
10. REZIME I ZAKLJUČNA RAZMATRANJA	144
OZNAKE	154
LITERATURA	158

UVOD

Biljne i životinjske masti i ulja potiču iz obnovljivih izvora, a po sastavu su najvećim delom smeše tzv. triglicerida koji su triestri glicerola i masnih kiselina. Trigliceridi su netoksični i biorazgradljivi, što ulja i masti čini bogomdanim za proizvodnju hemijskih proizvoda u skladu sa principima "zelene" hemije i održivog razvoja. Smanjenje rezervi fosilnih goriva i povećanje njihovih cena, a time i cena petrohemijskih proizvoda, kao i stalno rastući društveni pritisak na karakteristike i načine dobijanja ovih proizvoda radi zaštite životne sredine, doveli su u poslednje vreme do značajnog povećanja interesa kako za primenu postojećih, tako i za razvoj novih proizvoda oleohemije. Najveći broj istraživanja je posvećen dobijanju goriva (biodizel), biorazgradljivih polimera i za životnu sredinu neškodljivih maziva.

Trigliceridi ulja i masti, osim za ishranu, mogu se direktno primeniti samo za mali broj proizvoda kao što su farbe i premazi, procesni fluidi i maziva za specijalne namene. Za proširenje mogućnosti njihove primene potrebne su hemijske transformacije. Najznačajnije funkcionalne grupe triglicerida na kojima su moguće hemijske reakcije su estarska grupa i susedni ugljenikov atom, dvostruka veza nezasićenih masnih kiselina i alil ugljenikov atom.

Do devedesetih godina prošlog veka reakcije estarske grupe su obuhvatale oko 90 % svih reakcija masti i ulja. Shodno tome bazni proizvodi oleohemije su bili slobodne masne kiseline i njihovi metil estri, monogliceridi, masni alkoholi i amini i glicerol kao nuzproizvod. Reakcijama dvostruke veze se posvećuje veća pažnja od devedesetih godina prošlog veka iz nekoliko razloga. Dvostruke veze u trigliceridima nisu dovoljno reaktivne za polimerizaciju po tipu slobodnih radikala, pošto se nalaze unutar lanca nezasićenih masnih kiselina. Reaktivnost triglicerida se povećava funkcionalizacijom dvostrukih veza sa raznim grupama, koje treba da omoguće laku polimerizaciju ili polikondenzaciju tako modifikovanih triglicerida. S druge strane, ove dvostruke veze su dovoljno reaktivne da uzrokuju lošu termičku i oksidacionu stabilnost u primeni triglicerida ulja kao maziva. Ovaj problem se takođe pokušava rešiti funkcionalizacijom, tako da uvedene funkcionalne grupe poboljšaju stabilnost, a da ne naruše dobre tribološke karakteristike ulja.

Od više mogućih reakcija, kojima podležu dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina, naročito je značajno epoksidovanje. Epoksidi masnih kiselina, njihovih estara i triglicerida predstavljaju značajne komercijalne proizvode, koji se koriste u formulaciji farbi, premaza i mastila za štampanje i kao stabilizatori i plastifikatori za polivinil hlorid. Zbog velike reaktivnosti epoksi grupe ovi epoksidi predstavljaju i pogodne intermedijere za proizvodnju

adheziva, aditiva, maziva, alkanolamina, karbonilnih i olefinskih komponenti, kozmetičkih i farmaceutskih komponenti, poliola, poliuretana, poliestara i epoksi smola. Pošto se epoksidovanje relativno lako izvodi moguće je, dvostepenim procesom sa epoksidom kao intermedijerom, izvršiti funkcionalizaciju dvostruke veze, koju bi inače bilo teško ili neisplativo izvršiti direktno. Od svih ulja najviše se epoksiduje sojino ulje zbog raspoloživosti, niske cene i visoke nezasićenosti. Visoka nezasićenost polaznog ulja, a time i visoki sadržaj epoksi grupa, važna je za većinu primena epoksidovanog ulja, a naročito kao stabilizatora za polivinil hlorid. No i pored toga, u svetu se istražuju mogućnosti dobijanja vrednijih proizvoda i od drugih, manje nezasićenih, nejestivih i lokalno raspoloživih ulja preko epoksida kao intermedijera.

Reakciji epoksidovanja podležu alkeni i druga jedinjenja koja sadrže dvostruku vezu. Ova reakcija je bila predmet brojnih istraživanja pri čemu je otkriveno više načina njenog izvođenja u prisustvu različitih katalitičkih sistema. Neki od načina se mogu primeniti i za epoksidovanje ulja. Industrijski, ovo epoksidovanje se izvodi samo organskim perkiselinama i to obično permravljom ili persirćetnom kiselinom. Perkiseline mogu biti prethodno pripremljene ili formirane *in situ*, pri čemu se iz bezbedonosnih razloga najčešće koristi drugi način. Reakcija epoksidovanja ulja perkiselinama se odvija i bez prisustva katalizatora, ali je za stvaranje perkiseline iz vodonik peroksida i odgovarajuće organske kiseline potrebno prisustvo kiselog katalizatora. U tu svrhu se koristi neka jaka mineralna kiselina, najčešće sumporna, ili kisela jonoizmenjivačka smola. Pri *in situ* epoksidovanju primena smole je opravdanija zbog lakšeg prečišćavanja proizvoda i smanjenog obima sporednih reakcija otvaranja epoksi prstena, koje umanjuju vrednost proizvoda.

Reakcioni sistem za epoksidovanje ulja organskom perkiselinom formiranom *in situ* iz odgovarajuće kiseline i vodonik peroksida u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole kao katalizatora je složen trofazni sistem čvrsto-tečno-tečno (katalizator-vodena faza-uljna faza) sa više reakcija. Za određivanje optimalnih uslova izvođenja ovog procesa u industrijskom obimu potrebno je raspolagati pouzdanim matematičkim modelom. Dosad objavljeni modeli ovog reakcionog sistema su pseudo homogeni ili pseudo dvofazni čvrsto-tečno, gde se smeša vodene i uljne faze posmatra kao jedna faza. Cilj ove disertacije je bilo postavljanje rigoroznog trofaznog matematičkog modela reakcionog sistema za epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole kao katalizatora i određivanje zavisnosti parametara modela od uslova izvođenja ovog procesa. Pored kinetičkih, predloženi model sadrži i termodinamičke parametre, kao i parametre vezane za prenos mase između faza. Kinetički

parametri su određeni na osnovu eksperimentalnih podataka za promenu koncentracija dvostruke veze i epoksi grupe sa vremenom izvođenja procesa. Ostali parametri su prethodno određeni u odvojenim eksperimentima (u odnosu na eksperimente za određivanje kinetičkih parametara) ili su procenjeni, odnosno izračunati u cilju smanjenja obima eksperimentalnog rada. Za modelovanje reakcije na katalizatoru primenjeni su Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson i Rideal-Eley postulati.

TEORIJSKI DEO

Theory not only formulates what we know but also tells us what we want to know, that is, the questions to which an answer is needed.

Talcott Parsons

1. OLEOHEMIJA

Ukupna svetska proizvodnja ulja i masti je oko 144 miliona tona godišnje, pri čemu je oko 80% biljnog porekla a 20% životinjskog, uz tendenciju smanjenja učešća ovog drugog [1a.28]. Najveći deo (oko 85%) se troši za ishranu a ostatak za tehničke proizvode, odnosno oleohemiju. Najviše se proizvode sojino (*Glycine max*) i palmino (*Elaeis guineensis*) ulje, ulje uljane repice (*Brassica napus*), suncokretovo (*Helianthus annuus*) ulje, loj, puter, kokosovo (*Cocos nucifera*) ulje, ulje semena palme i dr.

Glavni sastojci ulja i masti su triestri glicerola i masnih kiselina tzv. trigliceridi koji spadaju u široku grupu prirodnih supstanci nazvanih lipidi. Pored triglicerida, u lipide spadaju i digliceridi, monogliceridi, slobodne masne kiseline, voskovi, steroli, fosfolipidi, u mastima rastvorni vitamini (A, D, E i K) i dr. Lipidi su izgrađeni u celini ili delimično iz dva različita tipa gradivnih jedinica i to: ketoacil i izoprenske grupe.

Masne kiseline su monokarboksilne kiseline normalnog tj. nerazgranatog lanca sa 4 – 26 ugljenikovih atoma (najčešće od 14 do 22), pri čemu zbog načina njihove sinteze iz ketoacil grupe, prirodne masne kiseline sadrže skoro isključivo paran broj ugljenikovih atoma. U odnosu na obim proizvodnje svih masti i ulja dominantne su kiseline sa 16 i 18 C atoma. Masne kiseline mogu biti zasićene i nezasićene, sa jednom ili više dvostrukih veza između ugljenikovih atoma (do 6 veza je dosad pronađeno). Nezasićenost smanjuje tačku topljenja, tako da su ulja, koja uglavnom sadrže trigliceride nezasićenih masnih kiselina, na sobnoj temperaturi tečna, dok su masti čvrste zbog većeg sadržaja triglicerida zasićenih masnih kiselina. Na tačku topljenja utiče i dužina lanca masne kiseline tako što se tačka topljenja povećava sa dužinom. Pored dvostruke veze, u nekim masnim kiselinama postoje i druge funkcionalne grupe kao što su: hidroksilna grupa (ricinolna kiselina iz ulja semena *Ricinus communis*, leskverolna kiselina iz ulja semena *Lesquerella fendleri*, izoricinolna kiselina iz ulja semena *Wrightia tinctoria* i *Wrightia coccinea*), epoksi grupa (vernolna kiselina iz ulja semena *Vernonia galamensis* i *Euphorbia lagascae*), keto grupa (likanska kiselina iz oiticika ulja iz *Licanica rigida*), prstenasta struktura (čolmugra i hidnokarpna kiselina iz ulja plodova tropskog drveća iz porodice *Flacourtiaceae*), bočni lanac (izovalerijanska kiselina iz delfinovog ulja), trostruka veza (taririnska kiselina iz *Picramnia tariri*, santalbinska ili ksimeninska kiselina iz *Santalum album*) i dr. Od ulja koja sadrže masne kiseline neuobičajene građe, najveći komercijalni značaj ima ricinusovo ulje za koje je nađen veliki broj primena zahvaljujući osobinama koje potiču od prisustva hidroksilne grupe u ricinolnoj kiselini. U tabeli 1.1 data su imena i formule najrasprostranjenijih i

Tabela 1.1 Nazivi i struktura nekih poznatijih masnih kiselina

Trivijalni naziv kiseline	Skraćena oznaka strukture ^a	Izvor
Kapronska	6:0	Puter
Kaprilna	8:0	Kokos, seme palme
Kaprinska	10:0	Kokos, seme palme
Laurinska	12:0	Kokos, seme palme
Miristinska	14:0	Seme palme, kokos, puter
Palmitinska	16:0	Palma, životinska mast, ulja
Palmitoleinska	16:1-9c	Loj, marinska ulja
Stearinska	18:0	Životinjske masti, biljna ulja
Oleinska	18:1-9c	Ulja, masti
Elaidinska; Vakcenska	18:1-9t; 18:1-11t	Životinjske masti, puter, hidrogenovana ulja
Petroselinska	18:1-6c	Korijander, <i>Umbelliferae</i>
Linolna	18:2-9c,12c	Šafranika, soja, suncokret, kukuruz, pamuk i dr.
Linoleinska	18:3-9c,12c,15c	Lan, <i>Perilla frutescens</i>
Eleostearinska	18:3-9c,11t,13t	Tungovo ulje
Santalbinska	18:1-9 in,11t	<i>Santalum album</i>
Ricinolna	R-18:1-9c,12 OH	Ricinus
Vernolna	18:1-9c,12,13c epoksi	<i>Vernonia galamensis</i>
Likanska	18:3-4 keto,9c,11t,13t	Oiticika ulje (<i>Licanica rigida</i>)
Arahinska	20:0	Orijentalne masti, kikiriki
Gadoleinska	20:1-9c	Marinska ulja
Arahidonska	20:4-5c,8c,11c,14c	Životinjske masti, fosfolipidi ćelijskih membrana
EPA (eikosapentaen)	20:5-5c,8c,11c,14c,17c	Marinska ulja
Behenska	22:0	Behen (<i>Moringa oleifera</i>)
Eruka	22:1-13c	Uljana repica, <i>Cruciferae</i>
DHA (dokosaheksaen)	22:6-4c,7c,10c,13c,16c,19c	Marinska ulja
Leskverolna	R-22:1-11c,14 OH	<i>Lesquerella fendleri</i>
Nervonska	24:1-15c	<i>Lunaria annua, Cruciferae</i>

^a R(S) optička aktivnost – broj C atoma : broj dvostrukih veza – položaj dvostruke veze ili druge funkcionalne grupe polazeći od karboksilne grupe, c - cis, t - trans

esencijalnih (ω -3) masnih kiselina, kao i nekih masnih kiselina sa neuobičajenim funkcionalnim grupama. Masne kiseline imaju sistematske nazive po IUPAC nomenklaturi, ali se zbog praktičnosti češće koriste trivijalna imena. Tako na primer cis,cis,cis-9,12,15-oktadekatrien kiselina je poznata pod trivijalnim nazivom linoleinska kiselina. Približni masno-kiselinski sastavi nekih masti i ulja su dati u tabeli 1.2.

Minorni sastojci masti i ulja, čije prisustvo i količina zavise od porekla i primenjenih postupaka dobijanja i prečišćavanja, su slobodne masne kiseline, fosfatidi, ugljeni hidrati i njihovi derivati, proteinski fragmenti, steroli, voskovi, ugljovodonici, obojene i aromatske materije i dr. U zavisnosti od namene ovi sastojci mogu biti korisni (npr. tokoferoli povećavaju oksidacionu stabilnost ulja), neutralni, nepoželjni, štetni, pa čak i otrovni (ricin).

Masti i ulja se dobijaju topljenjem (životinjsko masno tkivo), presovanjem i/ili ekstrakcijom. Fosfatidi, belančevine i njihovi fragmenti, gumaste i sluzaste materije se uklanjaju hidratacijom ulja tzv. degumiranjem jer su ove materije rastvorljive samo u bezvodnom ulju. Slobodne masne kiseline se uklanjaju rafinacijom pomoću alkalija ili pomoću vodene pare na visokoj temperaturi. Ulja namenjena za boje se kiselo rafinišu sumpornom kiselinom radi taloženja fosfatida, pri čemu slobodne masne kiseline ostaju u ulju. Bojene materije se uklanjaju dekoloracijom pomoću pogodnog adsorbensa ili oksidacijom (samo za nejestive masti i ulja). Hidrogenacija se koristi za poboljšanje stabilnosti i boje. Uklanjanje aromatičnih materija se postiže primenom vodene pare na visokoj temperaturi i smanjenom pritisku (radi izbegavanja hidrolize i oksidacije). Vrsta primenjenih postupaka prečišćavanja zavisi od porekla i primene masti i ulja.

Masti i ulja su, osim za ishranu, našli raznovrsnu primenu i u hemijskoj industriji. Doba obilja jeftine nafte izazvalo je zamenu proizvoda od ulja i masti sa rafinerijskim i petrohemijskim proizvodima u nekim oblastima primene. Smanjenje rezervi i povećanje cene nafte kao i stalno rastući društveni pritisak na smanjenje emisije ugljendioksida i favorizovanje ekološki neškodljive proizvodnje biorazgradljivih proizvoda netoksičnih za životnu okolinu iz obnovljivih izvora, doprinelo je obnovljenom interesu za istraživanja dobijanja i primene proizvoda iz ulja i masti. Ulja i masti uglavnom nisu direktno primenljivi za raznovrsne namene, nego su potrebne hemijske transformacije radi dobijanja proizvoda željenih karakteristika. Ove transformacije se uglavnom izvode na estarskoj grupi, dvostrukoj vezi i alil ugljenikovom atomu nezasićenih masnih kiselina i drugim funkcionalnim grupama masnih kiselina neuobičajene strukture (hidroksilna i epoksi grupa) u komercijalno raspoloživim uljima i mastima. Iako se ulja i masti, kao i ostali lipidi,

Tabela 1.2 Orijentacioni masno-kiselinski sastav nekih ulja i masti [1a.20]

Poreklo	Masna kiselina (mol %)												
	Kaprilna	Kaprinska	Laurinska	Miristinska	Palmi- tinska	Stearinska	Oleinska	Linolna	Lino- leinska	Ricinolna	Gado- leinska	Eruka	Ostale
Soja				0.1	10.6	4.0	23.3	53.7	7.6				0.7
Suncokret				0.1	7.0	4.5	18.7	67.5	0.8		0.1		1.3
Kukuruzne klice				0.1	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2				0.8
Lan					6.0	4.0	22.0	16.0	52.0				
Masline					9.0	2.7	80.3	6.3	0.7				1.0
Palmin plod			0.1	1.0	44.4	4.1	39.3	10.0	0.4				0.7
Palmino seme	3.3	3.4	48.2	16.2	8.4	2.5	15.3	2.3			0.1		0.3
Kokos	7.1	6.0	47.1	18.5	9.1	2.8	6.8	1.9	0.1				0.6
Uljana repica				0.1	3.8	1.2	18.5	14.5	11.0		6.6	41.1	3.2
Canola ^a				0.1	4.0	1.8	60.9	21.0	8.8		1.0	0.7	1.7
Kikiriki				0.1	11.1	2.4	46.7	32.0			1.6		6.1
Šafranika				0.1	6.8	2.3	12.0	77.7	0.4		0.1		0.6
Pamuk			0.1	0.7	21.6	2.6	18.6	54.4	0.7				1.3
Ricinus					2.0	1.0	7.0	3.0		87.0			
Svinjska mast		0.1	0.1	1.4	25.5	15.8	47.1	8.9	1.1				
Govedi loj		0.1	0.1	3.3	25.2	19.2	48.9	2.7	0.5				
Puter	5.5	3.0	3.6	11.6	33.4	11.4	27.8	3.1	0.6				

^a Canadian oil, low acid - modifikovana uljana repica sa malim sadržajem eruka kiseline

relativno lako mogu modifikovati klasičnim hemijskim postupcima, sve je veći interes za njihovu transformaciju uz pomoć biokatalizatora tj. enzima, posebno za primene u ishrani, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Primena enzima daje veću selektivnost i omogućuje blaže reakcione uslove i smanjenje potrošnje energije i zagađenja okoline [1a.7]. Najviše korišćeni enzimi su lipaze kojima su masti i ulja prirodni supstrati, a reakcije estarske grupe (esterifikacija, hidroliza, transesterifikacija) primarni cilj. Lipaze su naročito pogodne za sintezu strukturisanih triglicerida, odnosno triglicerida željenog sastava polazeći od prirodnih triglicerida i prethodno dobijenih monoglicerida, što je moguće zahvaljujući hemijskoj, regio i stereo selektivnosti pojedinih lipaza [1a.10]. Zbog visoke cene enzima njihova primena je opravdana samo za dobijanje skupljih proizvoda. Tako se, na primer, transesterifikacija (alkoholiza) ulja i masti radi dobijanja biodizela može izvesti uz pomoć lipaza, čemu je posvećen enorman broj radova [1a.24, 1a.25], ali se to ne isplati zbog niske cene biodizela. I pomoću mikroorganizama je moguće dobiti neke derivate masnih kiselina kao što su α,ω -dibazne kiseline i hidroksi kiseline [1a.2, 1a.18].

Od ulja i masti se mogu dobiti različiti monomeri za polimere koji se pretežno troše u industriji farbi i premaza. Polimeri na bazi biljnih ulja dobijaju na značaju kako zbog nekih atraktivnih osobina povezanih sa specifičnom strukturom ulja, tako i zbog brige za okolinu i održivi razvoj. Uobičajeni monomeri koji se dobijaju iz ulja i masti su: dikiseline ili polikiseline, dioli ili polioli, diamini ili poliamini, hidroksi kiseline, aminokiseline, polialdehidi i vinilne komponente (komponente sa dvostrukom vezom na kraju lanca). Najpoznatiji polimerni materijali koje se mogu proizvesti iz ulja i masti su: oksipolimerizovana ulja, poliestri (alkidne smole), poliuretani, poliamidi, akrilne smole, epoksi smole i poliesteramidi [1a.8]. Najveći problem za proizvodnju polimera iz ulja i masti je neujednačenost strukture triglicerida, prisustvo zasićenih masnih kiselina i položaj dvostrukih veza unutar lanca (što važi i za druge grupe dobijene funkcionalizacijom dvostruke veze ukoliko su vezane za sekundarni C atom), što rezultuje velikom količinom visećih lanaca koji ne doprinose čvrstoći polimera i deluju kao plastifikator. Viseći lanci su delovi polimera koji su samo jednostruko vezani za "beskonačnu" strukturu polimera (mreža ili gel) [1a.27].

Biljna ulja imaju pogodne tribološke karakteristike kao što su: dobro granično podmazivanje i zaštita od habanja, visok indeks viskoznosti (mala promena viskoznosti sa temperaturom) i niska isparljivost. Pored toga ona su i biorazgradljiva i neotrovna za okolinu, što ih čini posebno pogodnim za primene sa značajnim ili potpunim gubicima u okolinu (npr. ulje za lanac motorne testere) i za primene sa visokim rizikom od oštećenja i

nekontrolisanog curenja. Direktnu primenu biljnih ulja kao maziva u širem obimu sprečavaju loša termička i oksidaciona stabilnost usled prisustva dvostrukih veza, sklonost hidrolizi usled prisustva estarskih grupa i loše niskotemperaturne osobine usled prisustva triglicerida sa zasićenim masnim kiselinama. Radi poboljšanja ovih karakteristika, kao i podešavanja osobina za određenu namenu istražuju se mogućnosti funkcionalizacije dvostruke veze i estarske grupe. Glavni izazov u ovoj oblasti je pronalaženje novih selektivnijih i jeftinijih katalitičkih sistema za izvođenje funkcionalizacija koje popravljaju loše karakteristike, a ne pogoršavaju dobre [1a.5].

1.1. Reakcije estarske i karboksilne grupe

Najznačajnije reakcije kojima se mogu podvrći estarske grupe triglicerida su: hidroliza, interesterifikacija, saponifikacija, redukcija, amidacija i halogenovanje.

Hidroliza je suprotna reakciji esterifikacije i predstavlja reakciju razlaganja triglicerida sa vodom na masne kiseline i glicerin. Ova reakcija je ravnotežna i da bi se dovela do kraja, odnosno izvela u potpunosti, potreban je nestehiometrijski odnos reaktanata (voda u višku) i odvođenje proizvoda (glicerin) iz reakcione smeše. Tipično se hidroliza izvodi u Colgate-Emery procesu na visokoj temperaturi i pritisku (250⁰C, 20-60 bar) pomoću vodene pare. Zbog ovako oštih uslova, proces je opterećen visokim troškovima za energiju i može dovesti do degradacije polinezasićenih i hidroksilnih masnih kiselina. Kada je potrebno sačuvati ove kiseline moguće je hidrolizu izvesti pomoću lipaze na normalnim uslovima. Slobodne masne kiseline se dalje razdvajaju i koriste za sintezu različitih proizvoda. Nezasićene masne kiseline sadrže dvostruku vezu unutar lanca i zbog toga nisu dovoljno reaktivne za polimerizaciju po mehanizmu slobodnih radikala. Ovo se može promeniti uvođenjem dvostruke veze na kraj lanca reakcijom masne kiseline sa nekim pogodnim jedinjenjem, npr. transvinilacijom sa vinil acetatom (acidoliza vinilacetata sa masnom kiselinom). Dobijeni vinil ester masne kiseline može da polimerizuje i kopolimerizuje po mehanizmu slobodnih radikala [1b.22].

Reakcijom karboksilne grupe jednog molekula masne kiseline sa dvostrukom vezom ili hidroksilnom grupom drugog molekula masne kiseline u prisustvu neke mineralne kiseline uz zagrevanje nastaju oligoestri – estolidi i, kao glavni nuzproizvodi, γ - i δ -laktone [1g.2]. Sekundarne estarske grupe estolida su otpornije na hidrolizu od estarskih grupa triglicerida. Estolidi imaju dobru oksidacionu stabilnost i niskotemperaturne karakteristike i mogli bi se koristiti za maziva, premaze i kozmetičke preparate.

Interesterifikacija je reakcija estra sa kiselinom, alkoholom ili drugim estrom pri čemu nastaje novi estar razmenom acil grupe. Reakcija triglicerida sa masnom kiselinom se naziva acidoliza, reakcija sa alkoholom alkoholiza, a reakcija sa drugim trigliceridom transesterifikacija. U literaturi je uobičajeno i da se reakcija triglicerida sa monohidroksilnim alkoholima naziva transesterifikacija. Od reakcija interesterifikacije se najviše koristi alkoholiza. Izvodi se sa monohidroksilnim alkoholima i sa polihidroksilnim alkoholima kao što su glikoli, glicerin (najviše) i pentaeritritol. U slučaju glicerolize se kao krajnji proizvod dobijaju monogliceridi sa dve slobodne hidroksilne grupe pogodni za proizvodnju polimera na sledeće načine: polikondenzacija sa dvobaznim kiselinama ili reakcija sa anhidridima (poliestri), reakcija sa epoksidima (polietri) i reakcija sa diizocijanatima (poliuretani). Reakcijom hidroksilnih grupa monoglicerida sa maleinskom kiselinom dobijaju se estri sposobni za polimerizaciju po tipu slobodnih radikala. Monogliceridi se najviše koriste za proizvodnju tzv. alkidnih smola. Ove smole predstavljaju poliestre dobijene reakcijom monoglicerida i nekog anhidrida (anhidrid ftalne kiseline), pri čemu se za dobijanje monoglicerida koristi neko ulje sa visokim sadržajem dvostrukih veza. Alkidne smole se dobijaju i polazeći od nezasićene masne kiseline, poliola i polibazne kiseline. Visoka nezasićenost omogućuje primenu alkidnih smola kao veziva u premazima zbog tzv. sušivosti, odnosno sposobnosti očvršćavanja usled umrežavanja pod dejstvom kiseonika iz vazduha. Monogliceridi se koriste i kao emulzifikatori u prehrambenim, kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, i kao sirovina za sulfonovanje radi dobijanja slabo iritirajućih površinski aktivnih materija. Najpoznatije je sulfonovanje monoglicerida dobijenog iz kokosovog ulja radi proizvodnje sulfata za formulacije kozmetičkih proizvoda.

Alkoholizom triglicerida sa nekim monohidroksilnim alkoholom, u prisustvu jake baze ili kiseline, kao krajnji proizvodi se dobijaju alkil estri masnih kiselina i glicerin. Estri se dobijaju i esterifikacijom slobodnih masnih kiselina. Estri nižih alkohola (metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol) se koriste kao omekšivači u kozmetici, kao maziva i intermedijeri. Estri složenijih alkohola (sorbitol, etilenglikol, dietilenglikol, polietilenglikol, pentaeritritol, trimetilolpropan, poliglicerin) se koriste u ishrani, kozmetici, proizvodnji papira, obradi vode, obradi metala i kao maziva. Biorazgradljivost je naročito značajna za primenu estara kao maziva kod bušenja radi eksploatacije nafte, posebno podmorskih. Najviše se proizvode metil estri masnih kiselina koji se koriste kao gorivo (biodizel) i kao sirovine za dalje sinteze raznih proizvoda. Među njima najznačajniji su alkanolamidi koji se koriste kao nejonske površinski aktivne materije, emulzifikatori, plastifikatori i sredstva za zgušnjavanje, zatim ugljenohidratni estri masnih kiselina koji se takođe koriste kao nejonske

površinski aktivne materije ali i kao nekalorične, odnosno nesvarljive zamene za ulje ("olestra"), i masni alkoholi [1a.1].

Metanoliza triglicerida se izvodi na atmosferskom pritisku i malo povišenoj temperaturi (333-338 K) u prisustvu nekog homogenog alkalnog katalizatora, najbolje natrijum metoksida [1a.15]. Primena ovih katalizatora ima nekoliko nedostataka kao što su: nemogućnost regeneracije katalizatora, osetljivost na vodu i slobodne masne kiseline (katalizator reaguje sa njima) i stvaranje sapuna reakcijom katalizatora sa sirovinom, što otežava separaciju i prečišćavanje proizvoda. Zbog toga se radi na razvoju heterogenih katalizatora, ali dosad razvijeni nemaju bolje performanse od homogenih katalizatora [1a.1, 1a.15]. Metanoliza se može izvesti i bez katalizatora u superkritičnom metanolu u opsegu temperature 523-573 K i opsegu pritiska 100-250 bara, pri čemu voda i slobodne masne kiseline ne predstavljaju problem [1g.4]. Metil estri masnih kiselina se mogu dobiti i esterifikacijom u prisustvu nekog kiselog homogenog (p-toluen sulfonska, sumporna ili hlorovodonična kiselina) ili heterogenog (jonoizmenjivačka smola) katalizatora na povišenoj temperaturi (do tačke ključanja metanola) i uz duže vreme reagovanja u odnosu na reakciju u prisustvu baznih katalizatora.

Transesterifikacija triglicerida drugim trigliceridima se izvodi u prisustvu katalizatora radi promene rasporeda masnih kiselina u trigliceridima. Ulja i masti su često do nekog stepena prirodno organizovane u smislu rasporeda masnih kiselina u trigliceridima. Neusmerena ili usmerena transesterifikacija menja ovaj raspored, a time i osobine ulja ili masti. Neusmerena transesterifikacija daje sastav triglicerida koji odgovara zakonima verovatnoće. Za usmerenu transesterifikaciju potrebno je istovremeno odvođenje željenog (ili neželjenog) triglicerida iz reakcione smeše.

Saponifikacija triglicerida je reakcija sa vodenim rastvorom natrijum ili kalijum hidroksida pri čemu nastaju odgovarajuće soli masnih kiselina – sapuni i glicerin. Natrijumovi i kalijumovi sapuni se uglavnom koriste kao sredstva za pranje. Pored ovih, proizvode se i sapuni raznih drugih metala (Li, Mg, Ca, Al, Fe, Zn, Mn, Co, Cu, Pb) koji se koriste kao: sikativi tj. ubrzivači umrežavanja veziva u farbama i lakovima, ugušćivači za maziva, stabilizatori za PVC, vodonepropusna impregnacija tekstilnih tkanina, pomade, fungicidi i dr. Za izradu sapuna se koriste i nemetalne baze kao što su amonijak, amini, amidi i etanolamin. Ovi sapuni su manje agresivni od natrijumovih i kalijumovih sapuna, ali i manje rastvorljivi u vodi. Za izradu boljih sapuna, umesto triglicerida koriste se smeše masnih kiselina željenog sastava.

Površinski aktivne materije koje čine sapuni, detergentski i ostale površinski aktivne materije (okvašivači, disperzanti, emulzifikatori, sredstva za penjenje, inhibitori korozije, antistatici, baktericidi) su najvažniji proizvodi oleohemije. Većina površinski aktivnih materija je bazirana na lancu sa 12 i 14 C atoma koji su poreklom iz masnih kiselina palminog i kokosovog ulja ili etilena (Ziegler Alfol proces), dok se lako dostupni lanci sa 18 i više C atoma (soja, uljana repica) retko primenjuju zbog slabe rastvorljivosti u vodi na njima baziranim površinski aktivnim materijama. To se može prevazići uvođenjem jonskih ili nejonskih hidrofilnih grupa kako u estarsku grupu, tako i na mesto dvostrukih veza [1g.6].

Redukcijom, odnosno hidrogenovanjem estara masnih kiselina na 200⁰C i 200-300 bara u prisustvu bakarno-hromnog katalizatora dobijaju se masni alkoholi [1a.15]. Moguće je hidrogenovati i masne kiseline i trigliceride, ali su metil estri masnih kiselina najpogodnije sirovine. Postoji i varijanta sa hidrogenovanjem voskova dobijenih esterifikacijom masnih kiselina sa masnim alkoholima, pri čemu se koriste masni alkoholi koji se dobijaju procesom hidrogenovanja. Katalizator na bazi cinka koristi se ako je potrebno sačuvati dvostruke veze prilikom hidrogenovanja karboksilne ili estarske grupe. Masni alkoholi se najviše koriste za proizvodnju različitih tipova detergenata, a zatim i kao farmaceutski i kozmetički aditivi, maziva, plastifikatori i za esterifikaciju [1a.1]. Estri masnih kiselina i masnih alkohola su voskovi (zamena za jojoba ulje). Diestri ugljene kiseline i masnih alkohola se koriste u kozmetici, mazivima i kao plastifikatori [1b.8, 1a.14]. Masni alkoholi srednje dužine lanca i ugljeni hidrati (glukoza, saharoza, sorbitol) se koriste za proizvodnju potpuno biorazgradljivih, površinski aktivnih alkil poliglikozida [1a.3], koji se koriste u kozmetici i za čišćenje u industriji. Najpogodnije sirovine su lauril alkohol i glukoza koji reakcijom na temperaturi 100-120⁰C u prisustvu kiselog katalizatora daju smešu poliglikozida različitog stepena polimerizacije. Prosečni stepen polimerizacije najviše zavisi od međusobnog odnosa reaktanata [1a.10]. Reakcijom alkil poliglikozida sa natrijum monohloracetatom se dobija anjonska površinski aktivna materija sa izvanrednim osobinama za šampone. Sulfatacijom masnih alkohola sa 12 do 16 ugljenikovih atoma dobijaju se dobri biodegradabilni detergentski za primenu u baznim formulacijama. Reakcijom masnih alkohola sa etilenoksidom ili propilenoksidom, pri čemu dolazi do oligomerizacije ovih epoksida, dobijaju se polietarski alkoholi (nejonski detergentski). Reakcija se izvodi na temperaturi 135⁰C i povišenom pritisku u prisustvu odgovarajućeg katalizatora (NaOH ili KOH za oligomerizaciju do 20 molekula epoksida ili katalizator na bazi zirkonijuma za 0-10 molekula epoksida) [1a.4]. Ovu reakciju je moguće izvesti i sa estrima masnih kiselina. I polietarski alkoholi se podvrgavaju sulfataciji radi dobijanja anjonskih detergenata. Kondenzacijom dva molekula masnog

alkohola na povišenoj temperaturi u prisustvu alkalija ili alkoksida i katalizatora za hidrogenovanje (npr. Raney nikl) dobija se β -razgranati monohidroksilni primarni alkohol tzv. Guerbetov alkohol. Ovi alkoholi imaju bolje osobine tečljivosti i mazivosti od masnih alkohola i primenjuju se kao površinski aktivna sredstva i sintetska maziva, u obradi papira i za proizvodnju sredstava za ličnu negu.

Masne kiseline i trigliceridi lako reaguju na povišenoj temperaturi sa amonijakom ili aminima dajući amide koji se koriste kao maziva za vlakna, detergentski sredstva za flotaciju, omekšivači tekstila, antistatici, aditivi za voskove i plastifikatori. Posebno je značajna reakcija masnih kiselina (uglavnom iz kokosovog ulja) sa dietanolaminom (150°C , 6-12 h) koja daje nejonski površinski aktivni amid sa raznovrsnom primenom. Slobodne hidroksilne grupe iz dietanolamina omogućuju i dobijanje poliuretana sa diizocijanatima [1b.16]. Dimerizacija masnih kiselina i zatim reakcija sa nekim poliaminom daje reaktivnu poliamidsku smolu male molekulske mase sa slobodnim amino grupama koja se koristi za umrežavanje epoksi smola. Dehidracijom amida na 300°C u prisustvu katalizatora (cink oksid, alumina, titanium oksid, soli prelaznih metala) nastaju nitrili koji se katalitičkim hidrogenovanjem u prisustvu katalizatora na bazi nikla ili kobalta prevode u primarne masne amine [1a.4]. Primarni amini se mogu dalje konvertovati u sekundarne i tercijerne amine i kvaternerne amonijumske komponente. Masni amini su polazne sirovine za različite derivate koji se primenjuju kao biocidi, sredstva za dezinfekciju, za suzbijanje algi u vodi, sredstva za flotaciju rude, inhibitori korozije, maziva u formulacijama isplake, površinski aktivne materije i dr. [1a.19].

Halogenovanje karboksilne grupe masnih kiselina predstavlja zamenu hidroksilne grupe sa atomom halogena pomoću pogodnog reagensa. Najviše se koristi hlorovanje sa tionil hloridom, fosfortrihloridom ili fosforpentahloridom. Masni acil hloridi se koriste kao reaktivni intermedijeri u sintezi farmaceutskih proizvoda, površinski aktivnih materija, estara i raznih drugih produkata. Tako se na primer, acilovanjem proteina ili čistih amino kiselina kao što je glutaminska kiselina, dobijaju detergentski sa veoma dobrom kompatibilnošću sa kožom koji se koriste u formulacijama za ličnu negu [1a.14].

1.2. Reakcije dvostruke veze i alil ugljenikovog atoma

Iz petrohemijske je poznato da dvostruke veze alkena mogu da reaguju na više različitih načina, posebno u prisustvu kompleksa prelaznih metala, ali se sve ove reakcije ne mogu automatski primeniti na nezasićene masne kiseline i njihove derivate iz dva razloga. Petrohemijski alkeni su relativno kratkog niza sa terminalom dvostrukom vezom, dok masne

kiseline imaju duži niz ugljenikovih atoma i interne dvostruke veze što otežava interakciju sa katalizatorima zbog sternih smetnji. Za razliku od alkena, masne kiseline i njihovi derivati uvek sadrže bar jednu funkcionalnu grupu koja često reaguje sa katalizatorima na bazi prelaznih metala deaktivirajući ih. No, i pored ovih problema, razvijeni su brojni katalitički reakcioni sistemi, posebno homogeni, za reakcije dvostrukih veza masnih kiselina i njihovih derivata [1a.21]. Važnije reakcije kojima se mogu podvrgnuti ove dvostruke veze su: oksipolimerizacija, polimerizacija, oksidacija, hidrogenovanje, hidroformilovanje, sulfonovanje, halogenovanje i disproportcionisanje.

Oksipolimerizacija se koristi za poboljšanje osobina ulja u proizvodnji premaza, maziva i plastifikatora. Kada se ulja koja sadrže dvostruke veze oksidišu, dolazi do delimične polimerizacije, a time i do zgušnjavanja ulja, odnosno povećanja gustine i viskoznosti. Oksipolimerizovano ulje brže umrežava i daje tvrdi, otporniji i sjajniji film od netretiranog ulja, pri primeni u premazima. Oksipolimerizacija se izvodi na dva načina: zagrevanjem ulja na visoku temperaturu (240-320⁰C) u inertnoj atmosferi, pri čemu do potrebnih reakcija polimerizacije (po Diels-Alderovoj reakciji) dolazi zahvaljujući inicijatorima nastalim termičkim razlaganjem prirodno prisutnih hidroperoksida, i produvavanjem vazduha na povišenoj temperaturi (60-100⁰C), pri čemu polimerizuju produkti oksidacije ulja. Oksipolimerizaciji se podvrgavaju sušiva i polusušiva ulja. Sušivost ulja je sposobnost očvršćavanja usled umrežavanja kad se tanki premaz ulja izloži dejstvu vazduha u određenom vremenskom periodu. Pri tome dolazi do oksidacije dvostrukih veza i stvaranja hidroperoksida, a zatim do njihovog razlaganja i polimerizacije nastalih proizvoda. Prema tome, oksipolimerizacija je parcijalno izvođenje reakcija koje se dešavaju pri sušenju tankog sloja ulja. Prema sposobnosti sušenja, ulja se dele na sušiva (sa jodnim brojem većim od 150), polusušiva (sa jodnim brojem između 125 i 150) i nesušiva (sa jodnim brojem manjim od 125) [1a.20], ali ove granice nisu opšte prihvaćene; tako npr. Güner i sar. daju jodne brojeve 90 i 130 kao granice [1a.8]. Jodni broj nije prava mera sušivosti zbog razlike između reaktivnosti konjugovanih i nekonjugovanih dvostrukih veza. Jodni broj je mera nezasićenosti ulja i predstavlja količinu joda u gramima koja može da se adira na dvostruke veze u 100 g ulja. Najviše korišćena sušiva ulja su laneno (*Linum usitatissimum*) i tungovo ulje (ulje iz semena drveta *Aleurites fordii*). Za ubrzavanje sušenja ulja u premazima se koriste sikativi, između ostalih i sapuni raznih metala (Ca, Zn, Pb, Ba, Mn, Co). Reakcijama oksipolimerizacije se dobija i linoleum iz lanenog ulja. Spontana oksidacija kiseonikom iz vazduha, tzv. autooksidacija ulja, je uzrok njegove degradacije i kvarenja (užegnutost) jer pri tome dolazi do razlaganja dvostrukih veza, a među nastalim jedinjenjima se nalaze i

jedinjenja sa aldehidnom grupom, koja imaju neprijatan miris. Smatra se da se ova oksidacija odigrava po tipu slobodnih radikala, pri čemu se prvi korak – stvaranje organskog radikala pomoću inicijatora - odigrava na alil ugljenikovom atomu izdvajanjem vodonika [1d.6]. Oksidacijom alil ugljenikovog atoma terc-butilhidroperoksidom u prisustvu selenijum dioksida dobijaju se hidroksilni derivati masnih kiselina, uz zadržavanje dvostruke veze [1c.3].

Dvostruke veze u uljima se nalaze unutar lanca nezasićenih masnih kiselina i okružene su alil vodonikovim atomima koji predstavljaju klopku za slobodne radikale, tako da nisu dovoljno reaktivne za polimerizaciju po tipu slobodnih radikala [1a.27]. Međutim, sa stirenom, divinilbenzenom, ciklopentadienom i nekim drugim monomerima, moguća je kopolimerizacija po ovom tipu sa peroksidima (benzoil peroksid) kao inicijatorima [1a.8]. Takođe je moguće izvršiti i katjonsku kopolimerizaciju [1b.17, 1a.31]. Za kopolimerizaciju su najpogodnija ulja sa konjugovanim dvostrukim vezama kao što su tungovo (seme kineskog drveta *Aleurites fordii*), oiticika (seme brazilskog drveta *Licania rigida*) i dehidratirano ricinusovo ulje. Nekonjugovane dvostruke veze je moguće prevesti u konjugovane pomoću katalizatora na bazi renijuma ili zagrevanjem sa alkalijama, što se odavno primenjuje za dobijanje konjugovanih sušivih ulja za farbe i lakove. Kopolimerizovana ulja se uglavnom koriste u formulaciji premaza, ali se poslednjih godina ispituje mogućnost njihove primene i kao strukturnih polimera [1b.17].

Dimerizacijom nezasićenih masnih kiselina na oko 230⁰C u prisustvu katalizatora na bazi gline nastaju dimer kiseline, koje se koriste kao inhibitori korozije, maziva, aditivi za goriva, sastojci alkidnih smola, i najvećim delom kao sirovina za poliamidne smole za adhezive i premaze [1a.10]. Hidrogenovanjem metil estara dimer kiselina moguće je dobiti dimer diole. Dehidratacijom ovih diola u prisustvu kiselog katalizatora nastaju polietarski dioli koji su pogodna sirovina za posebno otporne poliuretane [1a.3].

Nezasićene masne sirovine (masne kiseline, njihovi estri i trigliceridi) moguće je i vulkanizovati sa sumpornim monohloridom pri čemu nastaje faktis – materijal sličan gumi koji se koristi kao dodatak u proizvodnji gume i kao zamena gume za manje zahtevne namene.

Oksidacija dvostrukih veza se izvodi različitim oksidansima i sa različitim ciljevima, odnosno željenim proizvodima. Najvažnije reakcije oksidovanja koje se mogu primeniti na masne sirovine su: ozonoliza, hidroksilovanje i epoksidovanje.

Ozonoliza predstavlja oksidaciju dvostruke veze ozonom, pri čemu dolazi do razlaganja molekula na mestu dvostruke veze uz formiranje karboksilnih grupa kao krajnjeg

proizvoda. Ozonolizom mononezasićenih masnih kiselina nastaju ω -dibazna kiselina (karboksilne grupe su na krajevima lanca) i zasićena masna kiselina kraćeg lanca. Tako ozonolizom oleinske kiseline nastaju azelainska (ω -nonan dikiselina) i pelargonska (nonanska) kiselina. Dibazne karboksilne kiseline su važna sirovina za proizvodnju poliestara i poliamida. Ozonoliza praćena hidrogenovanjem nastalih karboksilnih grupa može da posluži za dobijanje poliola sa primarnim hidroksilnim grupama iz nezasićenih triglicerida ulja [1c.19]. Za proizvodnju poliuretana iz tako dobijenih poliola potrebno je prethodno uklanjanje monohidroksilnih i kratkih dihidroksilnih alkohola, koji su ili štetni ili ne doprinose formiranju poliuretana. Druga mogućnost dobijanja poliola je ozonoliza ulja u prisustvu glikola i alkalnog katalizatora [1c.13]. Produkti ozonolize reaguju sa glikolom stvarajući estarsku vezu i dajući hidroksilnu grupu na kraju lanca (druga hidroksilna grupa iz glikola). Na ovaj način se polioli dobijaju u jednom koraku bez hidrogenovanja. Zamena ozona u reakciji oksidativnog razlaganja dvostruke veze sa jeftinijim, bezbednijim i ekološki manje štetnim oksidansima, kao što su kiseonik, vodonik peroksid i perkiseline, u prisustvu različitih katalizatora, posvećen je veći broj radova i патената [1a.10, 1a.13, 1a.18].

Hidroksilovanje dvostruke veze je moguće izvršiti direktno ili indirektno preko epoksida kao intermedijera. Direktno hidroksilovanje, pri čemu se dobijaju vicinalni dioli, moguće je izvesti kalijumpermanganatom u baznoj sredini, stehiometrijskom količinom osmijum tetroksida (skup, isparljiv i otrovan), različitim oksidansima u prisustvu katalizatora na bazi osmijuma ili rutenijuma [1a.18], kao i vodonik peroksidom u prisustvu volframove kiseline, molibdenovog katalizatora ili metiltriokso reniuma [1a.2, 1a.28]. Monohidroksilne derivate uz premeštanje dvostruke veze moguće je dobiti fotooksidacijom sa kiseonikom. Pri tome, prvo nastaje hidroperoksid koji se zatim redukuje pomoću trifenilfosfina. Hidroperoksid se može prevesti i u keto derivat [1a.2].

U zavisnosti od agensa koji se koristi za otvaranje epoksi prstena moguće je dobiti vicinalne diole (sa vodom), diole (sa polihidroksilnim alkoholima) i monohidroksilne derivate kao što su hidroksietri (sa alkoholima), hidroksiestri (sa kiselinama), hidroksiamini (sa aminima) i dr. Hidroksilovanje ulja preko epoksida u cilju dobijanja poliola kao maziva i sirovine za poliuretanske materijale je dosta proučavano [1c.4, 1c.5, 1c.11, 1c.14, 1c.17-1c.19, 1c.23, 1d.3, 1d.4 i drugi]. Hidroksilovanje preko epoksida u cilju dobijanja diola je moguće i bez izolovanja epoksida, npr. pomoću *in situ* formirane permravlje kiseline [1c.1, 1c.11, 1c.14]. Enzimi lipoksigenaze katališu oksidaciju polinezasićenih masnih kiselina, kod kojih su cis dvostruke veze razdvojene jednom metilen grupom, sa kiseonikom pri čemu nastaju hidroperoksidi [1a.7] uz pomeranje dvostruke veze (konjugacija). Ovi hidroperoksidi

se mogu relativno lako redukovati u hidroksilne derivate ili prevesti u epoksidge. Hidroksilovanje zasićenih i epoksidovanje nezasićenih masnih kiselina moguće je izvesti i monooksigenazama iz familije P450, ali je to za sada samo od akademskog značaja zbog potrebe za skupim reduktivnim kofaktorima.

Epoksidovanje je oksidacija dvostruke veze pri kojoj nastaje ciklični tročlani etar. Pored alkena, epoksidovanju podležu i mnoga druga jedinjenja koja sadrže dvostruku vezu između ugljenikovih atoma. Ova reakcija je intenzivno izučavana i razvijeni su mnogi katalitički reakcioni sistemi, uključujući i enzimske, za epoksidovanje različitim oksidansima. Većina postupaka epoksidovanja se može primeniti i na masne sirovine, ali se epoksidovanje ovih sirovina u industrijskom obimu izvodi isključivo po tzv. reakciji Prileshajeva pomoću perkiselina i to permravljom ili persirćetnom kiselinom. Epoksidi masnih sirovina se koriste kao stabilizatori i plastifikatori za polivinil hlorid i kao sastojci farbi, premaza, mastila za štampanje i epoksi smola. Zbog velike reaktivnosti epoksi grupe usled napregnutih veza unutar nje, ovi epoksidi predstavljaju i pogodne intermedijere za proizvodnju adheziva, aditiva, maziva, alkanolamina, karbonilnih i olefinskih komponenti (reakcija sa jedinjenjima sa vinilnom grupom npr. akrilnom kiselinom), kozmetičkih i farmaceutskih komponenti, poliola, poliuretana, poliestara i epoksi smola.

Estri nezasićenih masnih kiselina se mogu oksidovati i u keto derivate po reakciji Wackera sa kiseonikom u prisustvu paladijumovog katalizatora ili pomoću azot suboksida [1a.18].

Hidrogenovanje predstavlja adiciju molekula vodonika pri čemu dvostruka veza između ugljenikovih atoma prelazi u jednostruku. Katalitičko hidrogenovanje ulja i masti se najviše koristi u prehrambenoj industriji za povećanje oksidacione i termičke stabilnosti (parcijalno hidrogenovanje polinezasićenih masnih kiselina), dobijanje masti od ulja (margarin) i promenu konzistencije masti. Potpuno hidrogenovanje u oleohemiji se koristi kad je potrebno izvesti neku reakciju za koju je dvostruka veza smetnja jer daje neželjene proizvode (npr. sulfonovanje) i za dobijanje proizvoda kao što su metalni stearati, guma, sveće, voskovi i krejoni. Hidrogenovanje se izvodi na pritisku od oko 25 bara i u temperaturnom opsegu od 453 do 523 K u prisustvu katalizator na bazi nikla [1a.15], a u slučajevima selektivnog hidrogenovanja, kao što je npr. prevođenje linolne kiseline u oleinsku, mogu se koristiti katalizatori na bazi metalnih karbonila, Zieglerovi katalizatori, kao i katalizatori sa plemenitim metalima pri čemu se najbolji rezultati postižu sa nano česticama paladijuma [1a.21].

Hidroformilovanje je reakcija dvostruke veze sa sinteznim gasom tj. smešom ugljenmonoksida i vodonika u prisustvu katalizatora na bazi rodijuma ili kobalta na povišenoj temperaturi (90-120⁰C) i povišenom pritisku (14-28 MPa), pri čemu nastaje aldehidna grupa. Ovu reakciju, poznatu i pod imenom okso sinteza, otkrio je Otto Roelen 1938. godine. Ubrzo posle prve primene postala je jedna od važnijih industrijskih reakcija alkena. Hidroformilovanje masnih kiselina, njihovih estara i triglicerida (masne sirovine) je bilo naročito ispitivano sedamdesetih godina, a rezultati i potencijalne mogućnosti primene su dati u radovima Frankela i Prydea [1e.1, 1e.2]. Aldehidna grupa je reaktivna i daljim reakcijama se mogu dobiti različiti derivati. Tako ova grupa reakcijom sa kiseonikom daje karboksilnu grupu, sa vodonikom hidroksilnu grupu, sa alkoholima acetale, sa amonijakom ili aminima amino grupu (amino kiseline razgranatog lanca pogodne za poliamide) i sa formaldehidom daje glikol (Tollenova kondenzacija). I pored različitih mogućnosti primene derivata, hidroformilovanje masnih sirovina nije komercijalizovano, dok je ukupni svetski instalisani kapacitet za hidroformilovanje alkena oko 9 miliona tona godišnje [1a.28]. Poslednju deceniju Zoran Petrović sa saradnicima istražuje hidroformilovanje sojinog ulja praćeno hidrogenovanjem u cilju dobijanja poliola za proizvodnju poliuretana, kao i osobine proizvedenih poliuretana [1e.3, 1e.4, 1e.5, 1e.7, 1e.8].

Reakcijom dvostruke veze masnih sirovina sa sumpornom kiselinom nastaju monoestri sumporne kiseline – sulfati (iako se ova reakcija često naziva sulfonovanje radi se o sulfataciji, jer sumpor nije direktno vezan za ugljenikov atom kao kod sulfo grupe), koji posle neutralizacije sa alkalijama daju površinski aktivne materije. Sulfati nastaju i reakcijom sa hidroksilnim derivatima masnih sirovina kao što su masni alkoholi, monogliceridi i digliceridi, ili sa ricinolnom kiselinom, pri čemu je reakcija sa hidroksilnom grupom brža od reakcije sa dvostrukom vezom. Iako sulfatirana ulja nemaju tako dobre osobine kao sulfati masnih alkohola i monoglicerida, ipak su našli primenu kao samoemulzifikujuća ulja, a koriste se i u obradi metala, tekstila i kože i u formulaciji insekticida. Sulfatirano ricinusovo ulje, poznato pod imenom Tursko crveno ulje, bilo je prvi sintetički detergent (posle sapuna). Pošto su sulfati estri, podložni su hidrolizi u kiseljoj sredini. Sulfonski derivati su stabilniji zbog direktne veze S-C. Sulfonovanje se izvodi reakcijom sa sumportrioksidom, pri čemu se kao sirovine najviše koriste metil estri zasićenih masnih kiselina (nezasićene sirovine se ne koriste jer daju nepodesne proizvode). Sulfo grupa se vezuje skoro isključivo na α -C atom (u odnosu na karbonilnu grupu). Ukoliko se sulfonovanje izvodi smešom sumpordioksida i kiseonika uz ultraljubičastu svetlost, sulfo grupa ima slučajan raspored duž alkil lanca (osim α i ω -C atoma na koje se ne vezuje). Sulfonati metil estara masnih kiselina se mogu koristiti

kao detergentsi, sredstva za flotaciju, odmašćivači za kožu, fiksatori za boje, sastojci pesticida i površinski aktivne materije za povećanu eksploataciju naftnih ležišta.

Adicijom halogenih elemenata na dvostruku vezu masnih sirovina nastaju derivati koji se koriste za dobijanje kvarternernih komponenata, kao aditivi za fungicide i procesna maziva u obradi metala, kao sredstva protiv truljenja, i za izradu materijala smanjene zapaljivosti [1g.1]. Bromirano biljno ulje se koristi kao toksični aditiv (E 443) za bezalkoholna pića na bazi citrusa. Adicije joda i broma se koriste za kvantitativno određivanje sadržaja dvostrukih veza u masnim sirovinama. Pored adicije na dvostruku vezu, moguće je izvesti i fotohemijsko hlorovanje zasićenih ugljenikovih atoma na suprotnom kraju lanca od karboksilne grupe ($\omega \div \omega-2$ pozicije) sa hlorom ili terc-butilhipohloritom [1a.2]. Sa N-bromoimidom ćilibarne kiseline je moguće izvršiti bromovanje alil ugljenikovitog atoma. Reakcijom ovog derivata sa srebro izocijanatom se dobija masna sirovina sa izocijantnim grupama koja se može iskoristiti za dobijanje poliuretana potpuno biljnog porekla (reakcijom sa polioliima dobijenih iz masnih sirovina) [1a.30].

Disproporcionisanje ili metateza alkena je reakcija dva molekula istog nesimetričnog alkena (samo-metateza) ili dva molekula različitih alkena (unakrsna metateza), pri čemu dolazi do razmene grupa vezanih za ugljenikove atome sa dvostrukom vezom (alkilidenske grupe). Tako npr. metatezom propilena nastaju etilen i buten. Yves Chauwin, Robert H. Grubbs i Richard R. Schrock su dobili Nobelovu nagradu 2005. god. za proučavanje i objašnjenje reakcije metateze. Ova reakcija je veoma značajna jer omogućuje iskorišćavanje jeftinijih alkena (manje traženih) za dobijanje skupljih, kao što je nekad bio slučaj sa navedenim primerom (Philipsov Triolefin proces), ili za dobijanje alkena koji bi se na drugi način teško proizveli. Ova reakcija je veoma izučavana od šezdestih godina prošlog veka i razvijeni su brojni heterogeni i homogeni katalitički reakcioni sistemi. Međutim, i pored velikog broja različitih katalizatora, metateza nije mogla biti ekonomično primenjena na nezasićene masne sirovine, jer su katalizatori imali neku od loših osobina kao što su: nekompatibilnost sa funkcionalnim grupama masnih sirovina, mala produktivnost, niska konverzija, mala selektivnost, nestabilnost i velika osetljivost na primese. Situacija se promenila razvojem heterogenih katalizatora na bazi renijuma ($\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ i $\text{CH}_3\text{ReO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) i homogenih katalizatora na bazi karbenskih kompleksa rutenijuma (tzv. Grubbsovi katalizatori prve, i Grubbs i Hoveyda-Grubbs katalizatori druge generacije), koji omogućuju efikasnu metatezu masnih sirovina [1f.8, 1a.30]. Samo-metateza mononezasićenih masnih kiselina uz količinu katalizatora od samo 0.1% mol. daje konverziju i preko 80%, pri čemu nastaju α, ω -dikiseline i odgovarajući

alkeni [1f.3, 1f.4]. Tako od oleinske kiseline nastaje nezasićena C₁₈ dikiselina i 9-oktadecen. Od polinezasićenih sirovina nastaje veći broj produkata. Metateza je ravnotežna reakcija i uklanjanje nekog proizvoda iz reakcione smeše pomera ravnotežu u pravcu stvaranja proizvoda. Tako na primer, kod samo-metateze masnih kiselina, izvođenje reakcije u određenom opsegu temperature kao rezultat daje taloženje dikiselina iz smeše i povećanje konverzije. Uz pomoć navedenih katalizatora moguće je izvršiti i polimerizaciju ulja koja sadrže polinezasićene masne kiseline (ADMET polimerizacija – polimerizacija acikličnih diena metatezom), pri čemu se mogu dobiti ugušćena ulja, pogodna za dalju preradu nakon uklanjanja alkenih nuzproizvoda, ili polimerni materijali [1a.31]. Najviše proučavane unakrsne metateze masnih sirovina sa alkenima su reakcije sa etenom (tzv. etenoliza), butenom i heksenom. Moguća je unakrsna metateza i sa supstituisanim alkenima, kao što su alil amin, alil hlorid, akrilna kiselina, metilakrilat, akrolein i akrilonitril. Unakrsna metateza metil estera oleinske kiseline sa etenom daje 1-decen i metilestar 9-decen kiseline sa dvostrukom vezom na kraju molekula koja se lako može funkcionalizovati dajući različite α,ω -difunkcionalne monomere [1a.21, 1a.31]. Metateza metil estera oleinske kiseline sa metil akrilatom daje dimetil ester nezasićene α,ω -C₁₁ dikiseline (monomer za polikondenzacione polimere), nezasićeni C₁₁ metil ester (prekursor za detergente) i eten [1f.6]. Očekuje se da će u budućnosti metateza igrati značajnu ulogu u dobijanju raznih proizvoda od masnih sirovina, a naročito u funkcionalizaciji derivata masnih kiselina, ali je za industrijsku realizaciju potrebno još istraživanja u oblasti katalizatora [1f.7, 1f.8].

Pored navedenih, postoje i druge reakcije adicije na dvostruku vezu masnih sirovina, kao što je adicija silana (npr. dimetilhlorsilana ili trietoksisilana) u prisustvu katalizatora na bazi platine. Ova reakcija je značajna jer omogućava relativno lako umetanje silicijuma u organska jedinjenja pri čemu nastaju reaktivni intermedijeri za dalje sinteze. Organosilicijumova jedinjenja se koriste u kozmetici, hidrofobnim premazima i mazivima [1a.21]. Na dvostruku vezu je moguća adicija i tiola kao i umrežavanje sa politiolima [1a.31].

Na prethodno termički ili katalitički konjugovane dvostruke veze metil estera polinezasićenih masnih kiselina moguća je adicija etena (hidrovinilacija) u prisustvu rodijumovog katalizatora, koja daje razgranate nezasićene derivate pogodne za maziva nakon hidrogenovanja [1a.28], pošto granjanje poboljšava termičku stabilnost i niskotemperaturne karakteristike masnih derivata. Sa konjugovanim dvostrukim vezama moguća je i Diels-Alderova reakcija vinilnih derivata (akrilonitril, metilakrilat i dr.) uz stvaranje cikloheksenskog prstena [1a.2]. Sa formaldehidom, u prisustvu Lewisovih katalizatora

(najčešće alkilaluminijum hloridi), moguće je izvesti ene ili Alder-ene adiciju (ene je komponenta koja sadrži alil vodonik) na nezasićene masne kiseline, pri čemu se dvostruka veza premešta i dobija primarni alkohol, odnosno razgranata ω -hidroksi kiselina [1c.2, 1a.2]. Friedel-Craftsovo acilovanje indukovano etilaluminijum dihloridom daje razgranate keto derivate [1a.6].

Masne kiseline sa dvostrukom vezom između 4. i 5. C atoma ili 5. i 6. C atoma, kao i odgovarajući epoksidi ili iz njih izvedeni dioli, podležu reakciji stvaranja γ - odnosno δ -laktona u prisustvu perhlorne kiseline. Moguće je ovu reakciju izvesti i sa oleinskom kiselinom uz višu temperaturu (100°C) i duže vreme reagovanja. Pri tome dolazi do protonovanja dvostruke veze i pomeranja karbonijum jona duž lanca do pogodnog mesta za reakciju sa karboksilnom grupom [1a.4]. Zbog visoke reaktivnosti, laktone predstavljaju pogodne intermedijere za sintezu drugih interesantnih jedinjenja.

1.3. Reakcije hidroksilne grupe

Reakcije hidroksilne grupe se mogu podeliti na reakcije koje su specifične za ricinolnu kiselinu iz ricinusovog ulja, praktično jedinog komercijalnog prirodnog izvora hidroksilnih derivata masnih kiselina, i na reakcije koje se mogu primeniti kako na ricinolnu kiselinu tako i na sintetski dobijene hidroksilne derivate masnih sirovina. Prva grupa obuhvata dehidrataciju, pirolizu i alkalno topljenje [1a.12]. U sintetske hidroksilne derivate spadaju masni alkoholi, derivati dobijeni alkoholizom ulja ili esterifikacijom masnih kiselina sa nekim poliolum, diol amidi dobijeni aminolizom triglicerida ili reakcijom masnih kiselina sa dietanolaminom, produkti dobijeni hidrogenovanjem aldehidne grupe nakon hidroformilovanja dvostrukih veza, produkti otvaranja epoksi grupe različitim agensima i proizvodi hidroksilovanja dvostrukih veza, alil i terminalnih ugljenikovih atoma masnih sirovina. Kao što je napred navedeno, hidroksilni derivati se mogu dobiti i ozonolizom. Važnije reakcije druge grupe su esterifikacija i reakcija sa diizocijanatom za dobijanje polimernih materijala, kao i etoksilovanje (reakcija sa etilenoksidom pri čemu nastaje oligoetarski alkohol) i sulfatacija za proizvodnju površinski aktivnih materija.

Dehidratacija ricinusovog ulja se obično izvodi na oko 250°C u inertnoj atmosferi ili vakuumu u prisustvu katalizatora. Kao katalizator se najčešće koristi sumporna kiselina, natrijum bisulfat, fosforna kiselina, anhidrid ftalne kiseline i kiselinom aktivirane gline [1a.30]. Dehidratacijom nastaje još jedna dvostruka veza pored postojeće u ricinolnoj kiselini. Ove veze mogu biti konjugovane ili ne, tako da se dobija smeša izomera triglicerida sa dvostruko nezasićenim kiselinama, a međusobni odnos izomera zavisi od uslova izvođenja

dehidracije. Dehidratirano ricinusovo ulje ima bolje osobine sušivosti od lanenog ulja i otpornost prema vodi i bazama skoro kao tungovo ulje, tako da se primenjuje za različite premaze.

Pri pirolizi ricinusovog ulja na visokoj temperaturi dolazi do cepanja ricinolne kiseline kod hidroksilne grupe, pri čemu nastaju heptaldehid i 10-undecenska kiselina kao glavni proizvodi. Pored njih, nastaju i sporedni proizvodi kao što su laki gasovi, metil estri i slobodne masne kiseline. Količina sporednih proizvoda zavisi od uslova izvođenja pirolize. Glavni proizvodi su važne sirovine za kozmetičke i farmaceutske preparate i polimerne materijale (PA 11 ili Nylon 11). Pored toga, heptaldehid se koristi kao rastvarač za gumu, smole i plastične materijale, a 10-undecenska kiselina se koristi kao sirovina za različite sinteze i može se direktno koristiti kao baktericid i fungicid [1a.30]. Piroliza se izvodi na 450-600⁰C i atmosferskom pritisku sa vremenom zadržavanja kraćim od minute. Metil ricinoleat je povoljnija sirovina od ricinusovog ulja, jer pri istim uslovima daje manje sporednih proizvoda.

Alkalno topljenje ricinusovog ulja sa NaOH ili KOH na povišenoj temperaturi predstavlja razlaganje ricinolne kiseline na proizvode sa osam i deset ugljenikovih atoma. Izborom temperature, vremena reakcije, količine baze, katalizatora i rastvarača moguće je dobiti različite proizvode. Tako se na temperaturi oko 200⁰C, sa dugim vremenom reakcije (~13 h), sa niskim odnosom baze prema ulju (1:1) i u prisustvu nekog alkohola sa visokom tačkom ključanja, kao glavni proizvodi dobijaju 2-oktanon i 10-hidroksidekanska kiselina. Na temperaturi do 280⁰C, sa kraćim vremenom reakcije, sa višim odnosom baze prema ulju (2:1) i u prisustvu olovo tetroksida, kao glavni proizvodi se dobijaju 2-oktanol i sebacinska kiselina [1a.30]. Od svih proizvoda alkalnog razlaganja najvrednija je sebacinska kiselina. Kao dikarboksilna kiselina, koristi se za proizvodnju poliestara i poliamida, za dobijanje diola hidrogenovanjem, koji se takođe koriste za poliestre, zatim za alkidne smole, plastifikatore, maziva, sveće i kozmetičke i medicinske preparate [1a.30].

Esterifikacija hidroksi derivata masnih sirovina u cilju proizvodnje polimera se realizuje na dva načina: reakcijom polihidroksilnih derivata sa dikarboksilnim kiselinama (poliestri, alkidne smole) i reakcijom sa nekom nižom nezasićenom kiselinom (maleinska, akrilna) ili njenim anhidridom, pri čemu nastali estar može da polimerizuje ili kopolimerizuje po tipu slobodnih radikala.

Reakcijom hidroksilne grupe sa nekim izocijanatom nastaje uretanska grupa. Ova reakcija se koristi za dobijanje poliuretana – vrste polimera sa najraznovrsnijom primenom. Od izocijanata se najčešće koriste toluen diizocijanat, metilen-4,4'-difenil diizocijanat,

naftalin-1,5'-diizocijanat i heksametilen diizocijanat. Polihidroksilni derivati masnih sirovina usled raznolikosti strukture omogućuju dobijanje poliuretana sa širokim spektrom osobina i mogućnostima primene. Najveći potencijal za primenu ulja u proizvodnji polimera imaju polioli za poliuretane. Zoran Petrović je dao detaljno razmatranje mogućnosti primene poliola, dobijenih iz biljnih ulja na različite načine, za proizvodnju poliuretana, kao i osobina proizvedenih poliuretana [1a.20]. Poliuretani na bazi masnih sirovina se mogu uspešno koristiti i za dobijanje međuprožimajućih polimernih mreža sa nekom drugom vrstom polimera i to najčešće na bazi vinilnih i akrilnih monomera [1a.27, 1a.30]. Takođe su veoma pogodni za proizvodnju premaza na bazi uralkidnih smola (alkidne smole modifikovane reakcijom diizocijanata i slobodnih hidroksilnih grupa) i amida dietanolamina (aminoliza triglicerida sa dietanolaminom pri čemu nastaje amid masne kiseline sa dve slobodne hidroksilne grupe) [1b.16].

Sulfatacijom hidroksilnih grupa derivata masnih sirovina nastaju monoestri sumporne kiseline koji nakon neutralizacije sa nekom bazom daju anjonske površinski aktivne materije za raznovrsne primene, kao što je napred navedeno.

Uzastopnom reakcijom hidroksilnih derivata masnih sirovina sa etilen oksidom (oko 5-10 jedinica) na povišenoj temperaturi i u prisustvu baznog katalizatora, nastaju polietarski hidroksilni derivati koji se koriste kao nejonske površinski aktivne materije.

Suppes i Dasari su ispitivali mogućnosti primene nitrovanih derivata različitih ulja kao aditiva za poboljšanje cetanskog broja dizel goriva [1g.3]. Utvrdili su da je za nitrovanje najpogodnije koristiti hidroksilne derivate metil estara masnih kiselina. Hidroksilne derivate su dobili preko epoksida kao intermedijera, a metil estre metanolizom različitih ulja. Autori su zaključili da komercijalna primena nije verovatna zbog nekonzistentnih rezultata i malog tržišta, iako su neki od derivata pokazali sposobnost povećanja cetanskog broja.

1.4. Reakcije epoksidne grupe

Uglavnom su proučavane reakcije sintetski dobijenih epoksida masnih sirovina, pošto sve do skora nisu bili komercijalizovani procesi dobijanja ulja sa epoksi masnim kiselinama prirodnog porekla. Pored toga, ova ulja imaju znatno manji sadržaj epoksi kiseonika od komercijalnih sintetskih masnih epoksida. Najviše proučavana reakcija epoksidne grupe masnih jedinjenja je njeno otvaranje u cilju proizvodnje mono- i dihidroksilnih derivata [1a.29]. Dosad komercijalizovana primena epoksida sojinog i drugih ulja kao intermedijera je upravo proizvodnja poliola za fleksibilne poliuretanske pene (BIOH[®] polioli firme Cargill 2005. god.). Otvaranje epoksi grupe je moguće izvesti vodonikom, vodom, alkoholima,

tiolima, kiselinama, halogenovodonicima, aminima i azidima. Pored toga, epoksi grupa može da polimerizuje i da reaguje sa ugljendioksidom dajući ciklične karbonate. Otvaranjem epoksi grupa se dobijaju sekundarne hidroksilne grupe koje su manje reaktivne od primarnih, što je problem za dalje reakcije kao što je sinteza poliuretana. Ovaj problem se može prevazići etoksilovanjem tj. oligomerizacijom sa etilen oksidom pri čemu nastaje primarna hidroksilna grupa [1a.29].

Epoksidovana ulja se ne koriste komercijalno za direktnu proizvodnju epoksi smola, osim kao modifikatori (razređivači i plastifikatori) epoksi smola na bazi bisfenola A. Skoro 90% svetske proizvodnje epoksi smola zasnovano je na reakciji bisfenola A (2,2-bis[4'-hidroksifenil]propan) i epihlorhidrina koja daje smolu sa terminalnim epoksi grupama. [1a.27]. Epoksi grupe u epoksidovanim uljima se nalaze unutar lanca, pa su manje reaktivne od terminalnih epoksi grupa. Epoksi smole sa terminalnim grupama lako reaguju (umrežavaju) sa aminima, dok se epoksidovana ulja ne mogu umrežiti sa aminima preko epoksidne grupe jer ovi, umesto sa epoksi grupama, reaguju sa estarskim grupama dajući amide [1a.20]. Mogućnosti većeg učešća epoksidovanih ulja u proizvodnji epoksi smola proučavao je Czub [1b.18, 1b.19]. Jedna od mogućnosti je kondenzacija epoksidovanog ulja sa bisfenolom A u atmosferi azota i u prisustvu katalizatora na temperaturi od 130-160⁰C u zavisnosti od katalizatora. Pri tome nastaju epoksi smole veće molekulske mase, ali se preostale epoksi grupe i dalje nalaze unutar lanca. Druga mogućnost je reakcija epoksidovanog ulja sa mono- i dietilen glikolom na 110⁰C u prisustvu sumporne kiseline, a zatim kondenzacija nastalih hidroksilnih derivata sa komercijalnim epoksi smolama male mase (baziranih na bisfenolu A i epihlorhidrinu) na 160⁰C u prisustvu LiCl kao katalizatora. Na ovaj način nastaju epoksi smole veće molekulske mase sa terminalnim epoksi grupama.

Epoksidovana ulja mogu da umrežavaju pomoću anhidrida dikarboksilnih kiselina u prisustvu katalizatora kao što su tercijerni amini i imidazoli [1b.2]. Manja reaktivnost epoksi grupa u epoksidovanim uljima dovodi do nedovoljno umreženih proizvoda pri polimerizaciji što ograničava njihovu primenu na ne-strukturne aplikacije kao što su premazi [1a.27]. Oni se mogu dobiti svetlošću iniciranom katjonskom polimerizacijom epoksidovanih ulja pomoću alkoksi supstituisanih diariljodonijum i triarilsulfonijum soli [1b.1] i katjonskom polimerizacijom epoksidovanog ulja (ricinusovog konkretno) pomoću termički latentnog katalizatora na bazi antimona [1b.11]. Lošije mehaničke osobine polimera na bazi epoksidovanih ulja mogu se znatno popraviti dodavanjem različitih organskih i neorganskih mikro i nano punioca [1a.27]. Uyama i saradnici su izveli polimerizaciju epoksidovanog sojinog ulja u prisustvu organski (oktadecil) modifikovanog montmorilonita pomoću

termički latentnog katjionskog katalizatora na bazi antimona na 150⁰C radi stvaranja nanokompozita homogene strukture sa poboljšanim osobinama [1b.4]. Visoko umreženi polimer se može dobiti nakon 2 h polimerizacije epoksidovanog sojinog ulja u tečnom CO₂ u prisustvu dietileterata bortrifluorida na 20-35⁰C i 65.5 bara [1b.15, 1b20].

Epoksidovano ulje ima bolje osobine kao mazivo od polaznog ulja, zbog poboljšane termičke i oksidacione stabilnosti, pa se može primeniti za neke visoko temperaturne namene [1d.1, 1d.2]. Epoksidovanje masnih sirovina generalno poboljšava oksidacionu stabilnost i adheziju na metalne površine, ali smanjuje indeks viskoznosti (u prihvatljivoj meri) i značajno pogoršava tačku stinjanja [1d.8]. Radi poboljšanja niskotemperaturnih karakteristika potrebna je dalja funkcionalizacija, odnosno otvaranje epoksi grupa, kao i u slučaju proizvodnje hidroksilnih derivata za poliuretane. Radi poboljšanja mazivih osobina Lee i saradnici su izveli reakcije epoksidovanog sojinog ulja (ESO) sa metanolom, etanolom i izopropanolom u prisustvu kiselog katalizatora (sumporna i jonoizmenjivačka smola) na 60⁰C sa molskim odnosom alkohol:ESO=15:1. Nakon 30 h epoksi grupe su u potpunosti izreagovale sa metanolom i etanolom, ali ne i sa izopropanolom [1d.7]. U istom cilju, Campanella i saradnici su izveli reakcije epoksidovanog sojinog i suncokretovog ulja sa metanolom i etanolom pri molskom odnosu alkohol:epoksi grupa=4:1 na 50⁰C u prisustvu 0.4% mas. fluoroborne kiseline (HBF₄) kao katalizatora i 10% mas. vode (na reakcionu smešu). Nakon 60 min postigli su 99% konverziju epoksi grupa [1d.13].

Oksidacionu stabilnost uporedljivu sa oksidacionom stabilnošću sintetskih ulja i nisku tačku stinjanja proizvoda, postigli su Hwang i Erhan reakcijom epoksidovanog sojinog ulja sa Guerbetovim alkoholima [1d.5]. Korišćene su smeše C₁₂-C₁₈ Guerbetovih alkohola. Pri molskom odnosu epoksi grupa:Guerbetov alkohol=1:1 postiže se potpuno otvaranje epoksi grupa nakon 20 h na 110⁰C. Povećanjem odnosa na 1:1.3 i temperature na 120⁰C, pored otvaranja epoksi prstena, postiže se i potpuna transesterifikacija (alkoholiza) sojinog ulja. Otvaranje epoksi prstena Guerbetovim alkoholima snižava tačku stinjanja sa 0 na -18⁰C. Transesterifikacija dalje snižava tačku stinjanja sve do -36⁰C, a snižava i viskoznost. Najbolji rezultati u snižavanju tačke stinjanja, do -42⁰, postižu se dodatnom esterifikacijom hidroksilnih grupa, nastalih otvaranjem epoksi prstena, smešom anhidrida sirćetne kiseline i piridina na 80⁰C u trajanju od 2 h.

Drugačiji pristup poboljšanju mazivih osobina su imali Adhvaryu i saradnici [1d.3, 1d.4]. Oni su prvo izvršili dihidroksilaciju epoksidovanog sojinog ulja u prisustvu perhlorne kiseline na 100⁰C u trajanju od 48 h, da bi zatim nastale diole esterifikovali sa anhidridima sirćetne, buterne, izobuterne i kapronske kiseline sa molskim odnosom diol:anhidrid=1:1 na

sobnoj temperaturi, takođe u trajanju od 48 h. Autori su utvrdili da niskotemperaturne osobine najbolje poboljšava kapronska kiselina. U sledećem radu [1d.10] postupak dobijanja diestara epoksidovanog sojinog ulja je ubrzan direktnom reakcijom sa anhidridima kiselina u prisustvu bor trifluorid dietil eterata kao katalizatora i metilen hlorida kao rastvarača. Nakon 3 h na 50⁰C i sa molskim odnosom anhidrid:epoksi grupa=1:1 postiže se stepen konverzije od oko 45%. U posebnom radu su dati rezultati ispitivanja mazivih karakteristika ovih diestarskih derivata epoksidovanog sojinog ulja i poređenja sa mazivim karakteristikama sojinog i epoksidovanog sojinog ulja [1d.11].

Schuster i saradnici su ispitivali reakcije epoksidovanog metiloleata i epoksidovanih metilestara ulja uljane repice sa mravljom, sirćetnom, izobuternom, 2,2-dimetilpropanskom i benzoevom kiselinom u prisustvu različitih čvrstih katalizatora u cilju poboljšanja oksidacione stabilnosti [1d.9]. Kao najbolji katalizator se pokazao Amberlyst 15. Pri molskom odnosu kiselina:epoksidni derivat = 5:1 na temperaturi 30-60⁰C potrebno je 24-72 h za reakciju. Duže vreme i viša temperatura su potrebni za složenije kiseline. Viskoznost proizvoda zavisi od korišćene kiseline. Campanella i saradnici su izveli potpunu konverziju epoksi grupa epoksidovanog sojinog i suncokretovog ulja sa sirćetnom kiselinom u 12M rastvoru (ulje + sirćetna kiselina) na 90⁰C za 6 h [1d.13]. Otvaranje epoksi prstena smeša metil estara epoksidovanih masnih kiselina anhidridom sirćetne kiseline u prisustvu tetrabutilamonijum hlorida ili hidrotalcita kao katalizatora, radi dobijanja plastifikatora, ispitivali su Fogassy i saradnici [1c.25]. Pri molskom odnosu od 1.2 mola anhidrida na mol epoksi grupe i sa 5% mol. tetrabutilamonijum hlorida potrebno je 6 h za potpunu konverziju, dok primena 10% mas hidrotalcita zahteva molski odnos anhidrid:epoksi grupa=2:1 i 24 h za potpunu konverziju. Salimon i Salih su ispitivali reakciju epoksidovane oleinske kiseline u toluenu sa raznim masnim kiselinama (od 8 do 22 C atoma) u prisustvu p-toluen sulfonske kiseline kao katalizatora praćenu esterifikacijom sa izobutanolom [1d.12]. Masna kiselina se dodaje postepeno u trajanju od 1.5 h na 70-80⁰C a zatim se smeša drži 3 h na 90-100⁰C. Na kraju se izvodi esterifikacija oleinske kiseline sa izobutanolom 10 h na 60⁰C u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora. Utvrđeno je da povećanje dužine lanca masne kiseline i esterifikacija sa izobutanolom povoljno utiču na niskotemperaturne osobine proizvoda.

Petrović i saradnici su ispitivali različite načine otvaranja epoksi grupa epoksidovanih ulja u cilju dobijanja poliola, kao i osobine od njih sintetisanih poliuretana [1c.6-1c.8]. Autori su izveli reakcije epoksidovanog sojinog ulja sa: vodonikom u izopropanolu u prisustvu Raney nikla na 100⁰C i 3.4-6.9 MPa u trajanju od 16 h, HCl (37% vodeni rastvor) u acetonu na 40⁰C uz odnos HCl:epoksi grupa=1.4:1 i ukupno vreme dodavanja i reakcije 75

min, HBr (48% vodeni rastvor) u acetonu na 40⁰C uz odnos HBr:epoksi grupa=1.54:1 i ukupno vreme dodavanja i reakcije 75 min, i sa metanolom u izopropanolu na 40⁰C u prisustvu fluoroborne kiseline kao katalizatora uz odnos metanol:epoksi grupa=6:1 (molski u svim slučajevima) u trajanju od 1 h. Otvaranje epoksi grupe sa metanolom su izveli i sa drugim epoksidovanim uljima osim sojinog [1c.8]. Reakciju epoksidovanog sojinog ulja sa metanolom, etandiolom i 1,2-propandiolom u prisustvu tetrafluor borne kiseline uz refluksiranje metanola, odnosno na 95⁰C u slučaju diola, pri odnosu epoksi grupa:hidroksilna grupa=1:11 su proučavali Dai i saradnici [1c.23]. Nakon 1 h u slučaju metanola, i 2 h sa diolima, postiže se konverzija od 98%.

Lozada i saradnici su ispitivali primenu različitih katalizatora za reakciju otvaranja epoksi grupa epoksidovanog sojinog ulja smešom metanola i etilen glikola na povišenoj temperaturi [1c.24]. Autori su utvrdili da najbolje rezultate daje p-toluensulfonska kiselina. Reakciju su izvodili sa molskim odnosom ESO:glikol:metanol=1:1:0.75, uz 0.5% mas. katalizatora (u odnosu na ESO), i utvrdili da se najbolji rezultati dobijaju na 150⁰C. Vreme izvođenja reakcije treba da bude u opsegu 4-11 h, u zavisnosti od željenih karakteristika proizvoda. Naime, pored reakcije epoksi grupe sa metanolom ili glikolom, kojih ima manje od stehiometrijske količine, u ovom sistemu dolazi i do sporednih reakcija oligomerizacije, dehidracije uz stvaranje dvostruke veze i hidrolize, što sve utiče na sadržaj epoksi kiseonika, jodni, kiselinski i hidroksilni broj, prosečnu molekulsku masu, viskoznost i boju proizvoda. Za proizvod dobijen pri navedenim uslovima nakon 6 h izvođenja reakcije, autori su utvrdili da sa diizocijanatom (polimerni MDI) daje poliuretansku penu pogodnih osobina uporedljivih sa osobinama pene dobijene od komercijalnog petrohemijskog poliola.

Monteavaro i saradnici su izveli epoksidovanje i hidrosilovanje sojinog ulja sa mravljom kiselinom radi dobijanja poliola za poliuretane na 65⁰C pri molskom odnosu dvostruka veza:H₂O₂:mravlja kiselina=1:1.5:3 do željenog sadržaja hidroksilne grupe (maksimum posle 240 min) [1c.11]. Okieimen i saradnici su izveli sličan postupak sa uljem semena kaučukovca (jodni broj 136.2) pri molskom odnosu ulje:H₂O₂:mravlja kiselina=1:8.44:3.84. Prvih 8 h reakciona smeša je držana na 60⁰C (epoksidovanje), a sledećih 14 h na 80⁰C [1c.14]. Reakciju epoksidovanog sojinog ulja sa linolnom i ricinolnom kiselinom, estolidima ricinolne kiseline i kiselinama dobijenim hidrolizom termički polimerizovanog sojinog ulja radi dobijanja poliola za zamenu komercijalnih poliola is sojinog ulja su proučavali Kiatsimkul i saradnici [1c.20]. Reakcija na 170⁰C pri molskom odnosu kiselina:epoksi grupa od 0.5:1 do 1:1. je trajala od 6 do 17 h u zavisnosti od ovog odnosa i kiseline. Nepotpuno epoksidovanje lanenog i karanja (*Pongamia glabra*) ulja na

55⁰C uz molski odnos dvostruka veza:sirćetna kiselina:H₂O₂=1:0.5:1.5), a zatim i hidroksilovanje na 75⁰C do željenog sadržaja OH grupe, izveli su Sharmin i saradnici [1c.18] u cilju dobijanja poliuretanskih premaza. Autori su utvrdili da kvalitet premaza zavisi od količine preostalih dvostrukih veza i upotrebijene količine toluen diizocijanata za polimerizaciju. Autori su isti postupak primenili na laneno ulje, da bi se zatim na preostale alil C atome izvršilo vezivanje akrilonitrila na 70⁰C ili metilmetakrilata na 90⁰C po mehanizmu slobodnih radikala sa benzoil peroksidom kao inicijatorom u smeši ksilena i metilizobutylketona kao rastvarača. Pri tome dolazi i do umrežavanja (poliadicije), a poliuretani dobijeni iz ovako pripremljenih poliola imaju bolje osobine od onih bez supstituenata na alil C atomima [1c.17].

La Scala i Wool su, proučavanjem kinetike reakcije epoksi grupa sa akrilnom kiselinom u prisustvu hidrokinona na 75⁰C i 3 h radi određivanja uticaja sastava epoksidovane sirovine na brzinu, utvrdili da se konstanta brzine otvaranja epoksi grupe smanjuje sa povećanjem broja epoksi grupa u molekulu [1c.9]. Adekunle i saradnici su ispitivali mogućnost dobijanja polimera za kompozitne materijale iz epoksidovanog sojinog ulja i metakrilne kiseline [1b.21]. U tu svrhu su izveli reakciju na 120⁰C u prisustvu hidrokinona kao katalizatora u trajanju od 12 h, a zatim su izvršili esterifikaciju nastale hidroksilne grupe sa anhidridom metakrilne ili sirćetne kiseline na 60⁰C u hloroformu i u prisustvu N-metilimidazola kao katalizatora. Nakon 3 h nastaju diestri koji imaju viskoznost pogodnu za livenje. Umrežavanjem ovih diestara (dvostruke veze iz metakrilne kiseline) na 160⁰C sa t-butylperoksibenzoatom kao inicijatorom nastaje potpuno umrežen polimer posle 1 h.

Sharma i saradnici su istraživali reakciju epoksidovanog sojinog ulja sa tiolima u cilju dobijanja potencijalnih antihabajućih aditiva za maziva [1c.16]. Reakcija je izvođena na 45⁰C sa ekvimolarnim odnosom tiola i epoksi grupa u metilen hloridu i u prisustvu perhlorne kiseline kao katalizatora. Za različite tirole i vremena trajanja reakcije postignuti su sledeći prinosi: 90% sa 1-butantiolom nakon 4 h, 71% sa 1-oktantiolom nakon 5.5 h, 75% sa 1-dekantiolom nakon 4.5 h i 62% sa cikloheksantiolom nakon 3 h.

Kao što je napred navedeno, amini lakše reaguju sa estarskom nego sa epoksi grupom, ali su Biswas i saradnici pronašli uslove pod kojima epoksi grupa selektivno reaguje [1c.15]. Od više isprobanih amina i katalizatora, najbolji rezultati su dobijeni sa dietilaminom i ZnCl₂. Nakon 4 h na 90⁰C pri molskom odnosu epoksidovano sojino ulje :dietilamin:ZnCl₂=1:8:1.1 oko jedne trećine epoksi grupa je reagovalo sa dietilaminom bez

reakcije estarske grupe. Ovako modifikovano epoksidovano ulje bi trebalo da ima antioksidaciono i antihabajuće dejstvo.

Biswas i saradnici su sintetisali azidne derivate epoksidovanog sojinog ulja i epoksidovanih metil estara masnih kiselina [1c.21]. Azidna grupa je reaktivna i korisna je kao intermedijer u organskim sintezama kao što su "klik" reakcije. Autori su utvrdili da je moguće izvesti reakciju sa vodenim rastvorom natrijum azida, ali je neophodno prisustvo jonske tečnosti – 1-metil imidazolium tetrafluoroborata. Za kompletiranje reakcije na 65⁰C potrebno je od 2 do 6 dana, u zavisnosti od sirovine.

Reakcija epoksi grupe sa CO₂ daje ciklične karbonate koji reakcijom sa diaminima daju tzv. neizocijanatne poliuretane. Karbonati masnih sirovina se mogu primeniti kao maziva, aditivi, u kozmetici i za polimere [1b.8]. Tamami i saradnici su izveli reakciju epoksidovanog sojinog ulja sa CO₂ na atmosferskom pritisku (stalni protok) na 110⁰C i uz prisustvo tetrabutilamonijum bromida (TBABr) kao katalizatora [1b.7]. Nakon 70 h postignut je stepen konverzije od 94%. Autori su takođe ispitali osobine poliuretana dobijenih reakcijom nastalih karbonata sa različitim aminima na 70⁰C u trajanju od 10 h i zatim još 3 h na 100⁰C. Reakcijom metil estara sojinog ulja sa CO₂ na 80⁰C i atmosferskom pritisku, uz TBABr, postiže se stepen konverzije od 50% nakon 24 h [1b.12]. Reakcijom epoksidovanog sojinog ulja sa CO₂ na 140⁰C i na pritisku od 1.5 MPa u prisustvu smeše SnCl₄·5H₂O i TBABr (1:3) kao katalizatora postiže se stepen konverzije od 98.6% nakon 30 h [1b.13]. Skraćivanje vremena potrebnog za ovu reakciju se postiže primenom superkritičnog CO₂. Tako je za reakciju epoksidovanog sojinog ulja na 100⁰C i na pritisku CO₂ od 10.3 MPa u prisustvu TBABr potrebno oko 24 h [1b.9], dok je za reakciju metilestra oleinske kiseline, pri istim uslovima, potrebno 15 h [1b.10]. Za reakciju ulja iz *Vernonia galamensis* (vermolna kiselina) sa superkritičnim CO₂ na 100⁰C i 13.8MPa u prisustvu TBABr potrebno je 46 h za stepen konverzije preko 95% [1b.14]. Karbonovano ulje ima manji sadržaj karbonatne grupe, ali i sedam puta manju viskoznost od karbonovanog epoksidovanog sojinog ulja.

2. METODE EPOKSIDOVANJA ESTARA I TRIGLICERIDA MASNIH KISELINA

Pionirska istraživanja epoksidovanja različitih nezasićenih organskih jedinjenja izvršili su Swern i saradnici četrdesetih godina prošlog veka [2b.1]. Ova reakcija je intenzivno izučavana i razvijeni su mnogi katalitički reakcioni sistemi za epoksidovanje alkena uključujući i enzimske, a deo Nobelove nagrade za 2001. godinu dobio je Barry Sharpless za asimetrično epoksidovanje alil alkohola koje ima veliki značaj za dobijanje biološki aktivnih jedinjenja. Za epoksidovanje su korišćena neorganska peroksidna jedinjenja kao što su vodonik peroksid, hipohloriti i kalijum peroksibisulfat, i organska peroksidna jedinjenja kao što su alkil hidroperoksidi, dioksirani i peroksikarboksilne kiseline (perkiselina). Epoksi grupa se može dobiti i reakcijom halogenhidrina (nastaju adicijom hipohalogenih kiselina - HOX na dvostruku vezu) sa alkalijama. Većina postupaka epoksidovanja se može primeniti i na masne sirovine, ali se epoksidovanje ovih sirovina u industrijskom obimu, iz ekonomskih razloga, izvodi isključivo po tzv. reakciji Prileshajeva pomoću perkiselina i to permravljom ili persirćetnom kiselinom. Ova reakcija se odvija i bez prisustva katalizatora ali nije bez nedostataka; u prvom redu to je smanjena selektivnost usled sporednih reakcija otvaranja epoksi grupa koje su katalizovane kiselinama. Pored toga, tu su i problemi vezani za agresivne i nestabilne reaktante, prečišćavanje produkta, neutralizaciju ili regeneraciju katalizatora (u slučaju *in situ* izvedbe) i otpadne vode. Zbog toga se sve vreme, paralelno sa proizvodnjom po reakciji Prileshajeva, vrše istraživanja epoksidovanja masnih sirovina radi iznalaženja pogodnijeg procesa za proizvodnju. Iz pregleda koji sledi, vidi se da postoje postupci epoksidovanja koji imaju razne prednosti u odnosu na epoksidovanje perkiselinama kao što su: odsustvo kiselina, niska temperatura, kratko vreme reagovanja, visok stepen konverzije uz visoku selektivnost i manja količina nusproizvoda (otpadne vode). Međutim, koliko je poznato, nijedan od njih još nije komercijalizovan.

Epoksidovano ulje za glavne namene treba da ima što veći sadržaj epoksi kiseonika i što manji rezidualni sadržaj dvostrukih veza, tako da se industrijski uglavnom epoksiduju laneno i sojino ulje zbog visokog sadržaja dvostrukih veza (a time i visokog mogućeg sadržaja epoksi kiseonika nakon epoksidovanja) i povoljne cene.

2.1. Epoksidovanje perkiselinama

Za epoksidovanje masnih sirovina mogu se koristiti razne perkiseline kao što su permravlja, persirćetna, perpropionska, perbenzoeva, m-hlorperbenzoeva i dr. Perkiselina može biti prethodno proizvedena ili formirana *in situ*. Epoksidovanje dvostruke veze pomoću

perbenzoeve kiseline otkrio je Prileshajev 1909. godine. Dobijanje perbenzoeve kiseline na različite načine intezivno je izučavano u prvoj polovini prošlog veka [2b.2]. Jedan od načina je oksidacija benzaldehida kiseonikom u prisustvu katalizatora. Ova reakcija se i u današnje vreme sporadično proučava u cilju *in situ* epoksidovanja masnih sirovina. Perkiseline za industrijsko epoksidovanje se dobijaju reakcijom vodonik peroksida i odgovarajuće kiseline u prisustvu kiselog katalizatora. Epoksidovanje masnih sirovina tzv. samoepoksidovanjem je moguće izvesti i permasnim kiselinama dobijenim reakcijom masne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu enzima.

2.1.1 Epoksidovanje kiseonikom u prisustvu aldehida

Kuo i Chou su ispitivali epoksidovanje oleinske kiseline na 30⁰C u prisustvu kobalt acetata kao katalizatora sa molskim odnosom oleinska kiselina:benzalhid:kobalt acetat=1:9:0.00006 i sa stalnim protokom kiseonika na atmosferskom pritisku. Nakon 1.5 h reakcije postignut je stepen konverzije oleinske kiseline od 75% uz selektivnost od 88% [2a.1]. Chou i Lee su utvrdili da je za prethodno razmatrano epoksidovanje pogodnije koristiti katalizator na bazi kobalt tetrafenilporfirina zbog mogućnosti izdvajanja i regeneracije korišćenog katalizatora [2a.5].

Mogućnost optimizacije epoksidovanja oleinske kiseline kiseonikom u prisustvu benzaldehida, sa ekonomskom funkcijom cilja pomoću "Tendency" modela, demonstrirana je u radovima Georgakisa, Stengera i saradnika [2a.2-2a.4]. Ovi modeli su aproksimativni ("sive kutije") ali uzimaju u obzir poznate nelinearnosti procesa, kao što je Arrheniusova zavisnost konstante brzine od temperature, tako da se po sposobnosti predskazivanja ponašanja procesa nalazi između empirijskih modela ("crne kutije") određenih klasičnim statističkim tehnikama i rigoroznog modela koji uzima u obzir sve aspekte procesa ("bela kutija"). Modelovanje i optimizacija procesa uz pomoć "Tendency" modela su evolutivni tako da se, polazeći od nekog početnog statističkog eksperimentalnog plana, novi podaci (rezultati eksperimenta sa prethodno izračunatim optimalnim uslovima procesa) i eventualna nova saznanja o procesu koriste za poboljšanje modela i njihovu diskriminaciju.

Köckritz i saradnici su ispitivali mogućnost epoksidovanja metil oleata sa kiseonikom u prisustvu različitih aldehida bez katalizatora, ali sa inicijatorom za formiranje slobodnih radikala [2a.6]. Utvrđeno je da je moguća potpuna konverzija dvostuke veze u epoksidnu grupu. Tako se na primer, pri odnosu metil oleat:izobutanal=1:5 u prisustvu 2-metil, 2,2'-azobis propannitrila i toluena na 70⁰C i pri pritisku kiseonika od 5 bara nakon 4 h ostvaruje potpuna konverzija dvostrukih veza uz selektivnost od 99%. Kao glavni sporedni proizvod se

dobija odgovarajuća kiselina (aldehid se kompletno oksiduje). Moguće je koristiti i vodu kao rastvarač, ali uz manji stepen konverzije i manju selektivnost. Benzaldehid se pokazao kao manje pogodan za ovo epoksidovanje po tipu slobodnih radikala. Primena predloženog postupka na epoksidovanje suncokretovog ulja sa visokim sadržajem oleinske kiseline nije bila tako uspešna – 96% konverzija dvostrukih veza uz prinos epoksidnih grupa od samo 39%.

2.1.2. Epoksidovanje perkiselinama dobijenim iz vodonik peroksida i odgovarajućih kiselina

Perkiseline se dobijaju reakcijom odgovarajuće kiseline i vodonik peroksida koja je katalizovana prisustvom kiselog katalizatora. Kao katalizator se koristi neka jaka mineralna kiselina, najčešće sumporna, ili kisela jonoizmenjivačka smola. Epoksidovanje se može izvoditi prethodno proizvedenom ili *in situ* formiranom perkiselinom. Pošto je stvaranje perkiseline ravnotežna reakcija, potreban je višak kiseline ili vodonik peroksida da bi se ravnoteža pomerila u pravcu stvaranja perkiseline. Zbog toga u prethodno formiranoj perkiselini preostaje, pored vode, i dosta polazne kiseline ili vodonik peroksida. Takođe preostaje i jaka mineralna kiselina, ako je korišćena kao katalizator. Prečišćavanje, odnosno koncentrisanje perkiseline je moguće (može se dobiti 100% persirćetna kiselina), ali znatno poskupljuje proces epoksidovanja. Pored toga, perkiseline su nestabilne, tako da je iz bezbedonosnih razloga pogodnije primeniti epoksidovanje sa *in situ* formiranom kiselinom. U tom slučaju je potrebno prisustvo kiselog katalizatora u reakcionom sistemu koji takođe katalizuje i sporednu reakciju otvaranja epoksi prstena što smanjuje selektivnost i izaziva degradaciju proizvoda. Ovaj negativni uticaj katalizatora se može smanjiti dodavanjem rastvarača, čime se smanjuje koncentracija ulja u uljnoj fazi, a time i brzina sporednih reakcija. Međutim, smanjuje se i brzina reakcije epoksidovanja, ali to nije problem, pošto je reakcija stvaranja perkiseline sporija od reakcije epoksidovanja. Zbog ove razlike u brzinama, koncentracija perkiseline u sistemu je mala, što je povoljno iz bezbedonosnih razloga. Primena rastvarča poskupljuje proces zbog troškova njegovog uklanjanja iz epoksidovanog ulja.

Mravlja kiselina je dovoljno jaka kiselina tako da se permravlja kiselina može dobiti i bez kiselog katalizatora. Međutim, ona je dovoljno jaka i da katalizuje otvaranje epoksi prstena (može se koristiti za dobijanje poliola kao što je napred navedeno). Pošto je mravlja kiselina agresivnija i skuplja od sirćetne kiseline, a permravlja kiselina nestabilnija od persirćetne, kao pogodnija alternativa se pokazalo *in situ* epoksidovanje persirćetnom

kiselinom i to u prisustvu kiselih jonoizmenjivačkih smola. Ove smole predstavljaju sulfo derivate umreženog kopolimera stirena i divinil benzena. Pošto se kiseli aktivni centri uglavnom nalaze u unutrašnjosti pora smole u koje molekuli epoksidovanog ulja ne mogu da dospeju, udeo sporednih reakcija otvaranja epoksi prstena se smanjuje u odnosu na sporedne reakcije u prisustvu jakih kiselina. Epoksidovanje permravljom ili persirćetnom kiselinom je, pored toga što se koristi za industrijsko dobijanje epoksidovanih ulja, i najviše proučavana reakcija epoksidovanja masnih sirovina. Istraživanja epoksidovanja perkiselinama se mogu grupisati na sledeći način:

- Studije uticaja reakcionih parametara na kinetiku epoksidovanja sojinog ulja [2b.9, 2b.12, 2b.15, 2b.17, 2b.19, 2b.29] i metil estara sojinog ulja [2b.28] uz primenu nekog kinetičkog modela za opisivanje rezultata, zatim studija promena osobina epoksidovanog sojinog ulja u zavisnosti od stepena epoksidovanja [2b.32], kao i razvoj modela za opisivanje kontinualnog epoksidovanja sojinog ulja [2b.13]
- Studije mehanizama i kinetike epoksidovanja masnih kiselina [2b.5, 2b.8, 2b.18]
- Studije uticaja reakcionih parametara na kinetiku epoksidovanja i mogućnosti valorizacije raznih, uglavnom lokalno raspoloživih, ulja kao što su: riblje ulje [2b.3, 2b.4], ulje semena *Vernonia galamensis* [2b.7], ulje šafranike, semena grožđa i masline [2b.6], ricinusovo ulje [2b.9, 2b.23, 2b.40], tečni deo ulja palme [2b.10, 2b.37], ulje semena *Lesqurella gordonii* i *Limnanthes alba* [2b.11], ulje semena kaučukovca [2b.16, 2b.33], ulje semena drveta *Pongamia glabra* [2b.21, 2b.26], ulje semena drveta *Madhumica indica* [2b.22, 2b.25, 2b.33], ulje ploda i semena drveta *Azadirachta indica* [2b.33], ulje semena drveta *Jatropha curcas* [2b.24, 2b.39], alkoholizovano ulje (alkil estri masnih kiselina) semena drveta *Parkia biglobosa* [2b.27], pamukovo ulje [2b.30], ulje uljane repice sa malo eruka kiseline (Canola) [2b.31, 2b.34-2b.36] i ulje iz semena duvana [2b.38].

Većina autora je koristila *in situ* postupak i persirćetnu kiselinu za epoksidovanje, a u nekoliko radova je izvršeno poređenje permravlje i persirćetne [2b.17, 2b.23, 2b.24, 2b.30]. Utvrđeno je da prisustvo jonoizmenjivačke smole ne utiče značajno na konverziju dvostrukih veza permravljom kiselinom formiranom *in situ*, kao i da je persirćetna kiselina pogodnija za epoksidovanje na višim (do 80⁰C), a permravlja na nižim temperaturama (do 60⁰C), jer brzina otvaranja epoksi grupe brže raste sa temperaturom u slučaju mravlje kiseline. Vodonik peroksid je najčešće korišćen u obliku 30% (mas.) vodenog rastvora, a molski odnos vodonik peroksida i dvostruke veze je uglavnom bio u opsegu 1.1÷2. Molski odnos sirćetne kiseline i dvostruke veze je u većini radova bio 0.5. U više radova je ispitivan

uticaj ovog odnosa na stepen konverzije i prinos epoksida i kao najpogodniji je izabran upravo odnos 0.5. Veća količina sirćetne kiseline ubrzava epoksidovanje ali smanjuje selektivnost, a time i prinos epoksida. Količina katalizatora je, u slučaju sumporne kiseline, iznosila 2% mas. u odnosu na ukupnu masu sirćetne kiseline i vodonik peroksida ili oko 3% mas. od mase ulja. Jonoizmenjivačka smola kao katalizator je korišćena u rasponu od 2 do 25% mas. u odnosu na ukupnu masu sirćetne kiseline i vodonik peroksida ili 10÷16% mas. od mase ulja. Brzina stvaranja perkiseline se povećava sa količinom smole, a time i brzina epoksidovanja, ali se u izvesnoj (ne kritičnoj) meri smanjuje selektivnost. Na osnovu uvida u rezultate epoksidovanja u navedenim radovima (grupisanje istraživanja epoksidovanja perkiselinama na strani 30) može se zaključiti da je moguće, pomoću persirćetne kiseline i jonoizmenjivačke smole, postići visoke stepene konverzije dvostruke veze (preko 90%) uz 85÷90% selektivnost u opsegu temperature 70÷80⁰C i pri trajanju epoksidovanja od 3 do 7 časova [2b.15, 2b.17]. Primena permravljje kiseline zahteva nižu temperaturu (60⁰C) i duže vreme reagovanja za slične rezultate. Primena sumporne kiseline kao katalizatora daje manju selektivnost. Campanella i saradnici su koristili donekle neuobičajenu kombinaciju reakcionih parametara za *in situ* epoksidovanje metil estara sojinog ulja permravljjom kiselinom bez prisustva katalizatora [2b.28]. Koristeći koncentrovaniji rastvor vodonik peroksida (60% mas) i molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid:mravlja kiselina=1:1.1:0.3 nakon 11.5 časova na 40⁰C postigli su stepen konverzije od 80.8% uz selektivnost od 92%.

Pregled literaturnih podataka o primenjenim reakcionim uslova i dobijenim rezultatima pri *in situ* epoksidovanju masnih sirovina je dat u tabeli 2.1. Vrednosti u tabeli su uglavnom one koje autori preporučuju kao optimalne, ili ekonomične, u okviru ispitivanih opsega reakcionih parametara. Količina primenjenog katalizatora se odnosi na ukupnu masu smeše kiseline i rastvora vodonik peroksida, osim ako nije drugačije naznačeno.

Suprotni uticaj reakcionih parametara na konverziju i selektivnost nameće potrebu za primenom optimizacije radi određivanja optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja perkiselinama, no u dostupnoj literaturi nema primene neke formalne metode optimizacije uz korišćenje kinetičkog modela. Jedini izuzetak predstavljaju donekle radovi Milcherta i saradnika koji su izvršili optimizaciju *in situ* epoksidovanja ulja uljane repice persirćetnom kiselinom u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora [2b.35, 2b.36]. Međutim, autori nisu koristili kinetički model nego statističke odzivne funkcije (polinomi drugog stepena u odnosu na reakcione parametre) pa su rezultati nezadovoljavajući. Wisniak i Navarrete su izvodili optimizaciju epoksidovanja ribljeg ulja persirćetnom kiselinom

Tabela 2.1. Pregled literaturnih podataka o primenjenim reakcionim parametrima i dobijenim rezultatima za *in situ* epoksidovanje masnih sirovina

Ulje/sirovina	JB ⁰	Kiselina	cc H ₂ O ₂ , mas. %	Molski odnos u odnosu na dvostruku vezu		Katalizator		t, °C	Vreme, h	Konverzija dvostrukih veza, %	Selek- tivnost, %	Relativni prinos epoksida, %	Ref.
				H ₂ O ₂	kiselina	Vrsta	mas. %						
Metil estri sojinog ulja	129.6	mravlja	60	1.1	0.3			40	11.5	80.8	92.0	74.3	2b.28
				2.0	0.5			40	11.5	96.7	86.0	83.5	
Palm olein	61.7	mravlja	30	2.0	5.0			45	2.5	96.5	100	96.5	2b.37
Razna tropska ulja	62-120	mravlja	30	2.0	0.5			60	5	88-91			2b.33
Oleinska kiselina	89.8	sirćetna	30	1.1	0.5	H ₂ SO ₄	0.7 ^{b)}	60	11				2b.8
Sojino ulje	130.6	sirćetna	31.3	1.18	0.38	H ₂ SO ₄	1.91	90	~2			~60	2b.12
<i>Pongamia glabra</i>	89.0	sirćetna	30	1.5	0.5	H ₂ SO ₄	2.0	55-65	6	75.0	95.9	71.9	2b.21
<i>Madhumica indica</i>	88.0	sirćetna	30	1.1	0.5	H ₂ SO ₄	2.0	55-65	7			68.5	2b.22
Sojino ulje		sirćetna	30	1.9	0.75	H ₂ SO ₄	mala	65-75	~4			~82	2b.29
Ulje pamuka	105.5	sirćetna	50	2.0	0.5	H ₂ SO ₄	2.0	60	4			77.0	2b.30
Canola ulje ^{a)}	106.6	sirćetna	30	2.56	0.3	H ₂ SO ₄	2.0	60	4	70.7	56.4	39.9	2b.34
	79.7			3.43	0.4					60.8	82.2	50.0	
Riblje ulje	186.0	sirćetna	33	1.4	0.5	smola	15	57-73	~7	92.4	80.4	74.3	2b.3
Riblje ulje	186.0	sirćetna	41	6.16	0.5	smola	10 ^{b)}	70	3	92.2	87.8	81.0	2b.4
Razna ulja		sirćetna	35	1.5	0.75	smola	2-10	70					2b.6
Sojino ulje	130.0	sirćetna	30	1.1	0.5	smola	15	75	7	96.9	85.0	82.4	2b.15
Sojino ulje	125.0	sirćetna	30	1.5	0.5	smola	25	80	3	~100	>90		2b.17
Ricinusovo ulje		sirćetna mravlja	30	1.5	0.5	smola	16 ^{b)}	85	3.5				2b.23
								70	4.5				
<i>Jatropha curcas</i>	105.0	sirćetna mravlja	30	1.5	0.5	smola	16 ^{b)}	70	5	83		~69	2b.24
										84		~71	
<i>Jatropha curcas</i>	106.7	sirćetna	30	1.1	0.333	smola	10 ^{b)}	57	24	90	70		2b.39
<i>Madhumica indica</i>	88.0	sirćetna	30	1.1	0.5	smola	16 ^{b)}	70	3.5			~90	2b.25
<i>Pongamia glabra</i>	89.0	sirćetna	30	1.5	0.5	smola	16 ^{b)}	70	4			85	2b.26
Canola ulje	112	sirćetna	30	1.5	0.5	smola	22 ^{b)}	65	5	88.4		~90	2b.31

a) kontradiktorni podaci za JB⁰

b) količina primenjenog katalizatora izražena na masu ulja

grafički i metodom probe i greške, pri čemu su koristili kombinaciju epoksidovanja sa prethodno formiranom persirćetnom kiselinom i *in situ* epoksidovanja, kao i različite temperature u toku epoksidovanja [2b.4]. Po ovom postupku, prvo se izvodi reakcija stvaranja persirćetne kiseline iz sirćetne i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole na pogodnoj temperaturi određeno vreme, a zatim se doda ulje radi epoksidovanja, pri čemu se nastavlja i proces formiranja persirćetne kiseline. Takođe su koristili ovaj postupak za inicijalno epoksidovanje, da bi nakon određenog vremena izvršili uklanjanje katalizatora i prečišćavanje proizvoda i nastavili epoksidovanje na nižoj temperaturi dodavanjem prethodno formirane persirćetne kiseline. Takvim postupcima uspeali su da postignu stepen konverziju dvostrukih veza od oko 90% uz selektivnost od 90% što je bolje od rezultata u njihovom prethodnom radu [2b.3] kada su koristili samo *in situ* epoksidovanje i rezultat vredan pažnje obzirom na visok sadržaj dvostrukih veza ribljeg ulja (jodni broj 186). Interesantno je da niko kasnije nije ponovio njihove postupke (u dostupnoj literaturi), bez obzira na dobre rezultate.

2.1.3. Epoksidovanje permasnim kiselinama dobijenim pomoću enzima

Epoksidi masnih kiselina i njihovih estara se mogu dobiti i "samoepoksidovanjem" u prisustvu enzima lipaze, pri čemu se kao najpogodnija pokazala lipaza B iz *Candida antarctica* imobilisana na poliakrilnoj smoli (Novozym 435[®]) [2c.2-2c.5, 2c.8, 2c.9, 2c.11, 2c.12]. U prvom stupnju lipaza katalizuje reakciju stvaranja masne perkiseline iz masne kiseline ili estra masne kiseline (perhidroliza) i vodonik peroksida, dok se u drugom stupnju odigrava epoksidovanje po reakciji Prileshajeva bez učešća lipaze. Za potpuno epoksidovanje je potrebno prisustvo rastvarača (toluen) ili viša temperatura reakcije, zbog visoke tačke topljenja produkta. Enzimatsko epoksidovanje je interesantno jer ne dolazi do stvaranja neželjenih nusproizvoda otvaranjem epoksi prstena. Primena lipaze je moguća i za epoksidovanje ulja, ali je tada potrebno dodati slobodnu masnu kiselinu (oko 5% mol) radi suzbijanja reakcije hidrolize, koju lipaza takođe katalizuje [2c.3]. Lu i saradnici su proučavali uticaj slobodnih masnih kiselina na poboljšanje epoksidovanja metil estara sojinog ulja u prisustvu lipaze i zaključili da najbolje rezultate daju zasićene masne kiseline sa najmanje 18 C atoma [2c.13]. Glavna prepreka za industrijsko korišćenje lipaze za epoksidovanje je njena cena i nestabilnost (gubitak aktivnosti) u prisustvu vodonik peroksida koja se povećava sa povišenjem temperature na kojoj se izvodi reakcija. Epoksidovanje masnih kiselina i njihovih estara je moguće izvesti i terc-butilhidroperoksidom u prisustvu imobilisanog enzima peroksidogene izolovanog iz semena zobi (*Avena sativa*) [2c.6, 2c.7].

2.2. Epoksidovanje pomoću dioksirana

Dioksirani su jedinjenja sa tročlanim prstenom koji sadrži jedan ugljenikov i dva kiseonikova atoma. Mogu se dobiti oksidacijom ketona sa Oksonom (Oxone™ - neorganski kompleks soli sa kalijum peroksobisulfatom kao aktivnom oksidacionom komponentom) u rastvoru natrijum bikarbonata. Najviše korišćeni dioksiran je dimetildioksiran dobijen iz acetona. Može se prečistiti i dobiti u vidu rastvora u acetonu. Ovaj rastvor potpuno epoksiduje metil oleat u roku od pola sata na 25⁰C (homogeno epoksidovanje). Moguće je i dvofazno *in situ* epoksidovanje u prisustvu agensa za fazni transfer. Tako se na primer potpuno epoksidovanje metil oleata postiže pri molskom odnosu Okson:metil oleat=10:1 u prisustvu benzena kao rastvarača i 18-6 krunskog etra (ciklični polietar sa 6 kiseonikovih atoma) kao agensa za fazni transfer. Bolja izvedba epoksidovanja je uz korišćenje 2-butanona i kao ketona i kao rastvarača. U tom slučaju se potpuno epoksidovanje metil oleata postiže za 1 h pri molskom odnosu Okson:metil oleat=2.5:1 [2d.1]. Sonnet i Foglia su primenili ovaj postupak sa 2-butanonom za dvofazno epoksidovanje najčešće korišćenih ulja uz dvokratno dodavanje Oksona (pri jednokratnom dodavanju u nekim slučajevima se okson razloži pre završenog epoksidovanja) i uz molski odnos Okson:dvostruka veza=2.5:1. Nakon 2 h konverzija dvostrukih veza je bila od 96 do 100% uz prinos epoksida od 81 do 97%, u zavisnosti od ulja [2d.2]. Takođe su utvrdili da je moguće korišćenje i tetraalkilamonijumovih soli kao agensa za fazni transfer što je od značja zbog manje cene i manje toksičnosti ovih soli u odnosu na krunski etar. Foglia i saradnici su postigli prinos epoksi grupe od 94% nakon 2 h pri epoksidovanju metil ricinoleata sa smešom Oksona, 2-butanona, tetrabutilamonijum bisulfata i natrijum bikarbonata uz molski odnos Okson:dvostruka veza=2:1 [2d.3]. Smeša Oksona, acetona i hloroforma daje slične rezultate. Povećanje odnosa Oksona prema dvostrukoj vezi dovodi do oksidacije i hidroksilne grupe i stvaranja ketoepoksida, a zatim i do formiranja furanskog prstena [2d.3].

Marcel i saradnici su izvršili poređenje rezultata epoksidovanja metil estara različitih masnih kiselina (i onih neuobičajene strukture sa trostrukom vezom, hidroksilom i keto grupom, cikličnom strukturom i konjugovanim dvostrukim vezama) pomoću dioksirana sa epoksidovanjem pomoću m-hlorperbenzoeve kiseline [2d.4]. Za dobijanje dioksirana su koristili Okson i trifluoroaceton ili metil piruvat, a kao agens za fazni transfer natrijumovu so diaminoetan-tetrasirćetne kiseline (EDTA). Pokazalo se da je Okson jače sredstvo za epoksidovanje od m-hlorperbenzoeve kiseline, jer je u svim slučajevima preveo dvostruke veze u epoksidne grupe sa visokim prinosom. Takođe je izdvajanje produkta lakše nakon epoksidovanja sa Oksonom tj. dioksiranima.

Grabovskiy i saradnici su ispitivali mogućnost regioselektivne sinteze monoepoksidnih derivata polinezasićenih masnih kiselina pomoću dimetildioksirana u dvofaznim sistemima zasnovane na nadmolekularnoj organizaciji masnih kiselina u micele [2d.5]. Autori su utvrdili da je moguće selektivno epoksidovati dvostruku vezu najbližu karboksilnoj grupi, u slučaju da je druga faza vodena, i dvostruku vezu koja je najdalja od karboksile grupe, ako je druga faza organski rastvarač (koji ne rastvara masne kiseline) u određenom (niskom) opsegu koncentracije dioksirana.

2.3. Epoksidovanje u prisustvu organometalnih katalizatora

Za epoksidovanje alkena je razvijen veći broj katalitičkih sistema na bazi prelaznih metala kao što su titanijum, mangan, volfram i renijum. Organometalni kompleksi su pogodni za dvofazno epoksidovanje masnih sirovina zbog nezatne količine katalizatora koja zaostaje u fazi produkta [2e.9].

Sobczak i Ziółkowski su ispitivali epoksidovanje oleinske kiseline sa terc-butil peroksidom i kumol peroksidom, sa hlorbenzenom kao rastvaračem za perokside, u inertoj atmosferi i u prisustvu različitih kompleksa molibdena kao katalizatora [2e.5]. Najbolji rezultati su dobijeni na temperaturi od 80⁰C sa molskim odnosom oleinska kiselina:terc-butil peroksid:katalizator=1:1.5:0.005; nakon 260 minuta dobijen je prinos epoksida od 83.7%.

Farias i saradnici su ispitivali epoksidovanje sojinog ulja sa terc-butil peroksidom na 110⁰C u toluenu u prisustvu molibdenovog kompleksa [MoO₂(C₅H₇O₂)₂] sa molskim odnosom dvostruka veza:peroksid:katalizator=1:1:0.01. Nakon 2 h postignuta je konverzija od 70.1% sa selektivnošću od 77.2% [2e.10]. Sa dužim vremenom reagovanja konverzija raste, ali selektivnost opada.

Refvik i Larock su primenili postupak epoksidovanja alkena vodonik peroksidom u prisustvu metiltriokso renijuma na epoksidovanje sojinog ulja [2e.2]. Nakon 2 h na sobnoj temperaturi, pri molskom odnosu dvostruka veza:vodonik peroksid (30%):piridin:metiltriokso renijum=1:1.5:0.12:0.01 i u prisustvu metilen hlorida kao rastvarača, postigli su potpunu konverziju dvostrukih veza uz 100% selektivnost.

Gerbase i saradnici su epoksidovali sojino ulje sa razblaženim rastvorom vodonik peroksida (10%) u prisustvu metiltriokso renijuma kao katalizatora i metilen hlorida kao rastvarača [2e.3]. Nakon 2 h na sobnoj temperaturi sa stehiometrijskom količinom vodonik peroksida i sa 1% mol. katalizatora (obe količine u odnosu na dvostruke veze) su postigli potpunu konverziju dvostrukih veza uz selektivnost od 95%.

Bouh i Espenson su izvršili epoksidovanje masnih kiselina sojinog ulja i njihovih estara pomoću kompleksa urea:vodonik peroksid (1:1) u prisustvu čvrstog, odnosno heterogenizovanog katalizatora (homogeni katalizator imobilisan na nosaču radi lakšeg izdvajanja iz reakcione smeše) $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ [2e.4]. Na 50°C se dobija skoro kvantitativna konverzija za 10-30 minuta sa 0.2-2% mol. metiltriokso renijuma, sa ili bez rastvarača (hloroform) i sa molskim odnosom kompleksa urea:vodonik peroksid prema masnoj kiselini ili estru od 4:1. Na sobnoj temperaturi je potrebno duže vreme, a brzina epoksidovanja se smanjuje i sa brojem dvostrukih veza u sirovini. Prisustvo vode veoma smanjuje brzinu epoksidovanja. Katalizator se lako može izdvojiti i ponovo koristiti.

Du i saradnici su ispitivali epoksidovanje metillinoleinata u prisustvu katalizatora na bazi mangana i renijuma [2e.6]. U prvom slučaju je korišćen mangantetrafenilporfirin hlorid (2% mol.), a epoksidovanje je izvršeno sa 6% vodenim rastvorom natrijum hipohlorita (4.8 ekvivalenta po linoleinatu) u prisustvu tetrabutilamonijum bromida kao agensa za fazni transfer, piridina kao stabilizatora katalizatora i metilenhlorida kao rastvarača. Utvrđeno je da se reakcija odigrava sporo i nepotpuno – nakon oko 20 h sve dvostruke veze su izreagovale, ali je ukupni stepen epoksidovanja bio oko 61%. U drugom slučaju korišćen je metiltriokso renijum (4% mol.) a epoksidovanje je izvedeno sa 30% vodonik peroksidom (6.6 ekvivalenta) u prisustvu piridina i metilenhlorida kao rastvarača. Nađeno je da je ovaj katalizator visoko efektivan za epoksidovanje – za 4 h dvostruke veze su potpuno izreagovale uz izolovani prinos diepoksida od 81% bez otvaranja epoksi prstena.

Yadav i Satoskar su uporedili epoksidovanje 1-undecenske kiseline i njenih estara persirćetnom kiselinom formiranom na tri načina i epoksidovanje pomoću vodonik peroksida (50% rastvor) u prisustvu katalizatora na bazi volframa [2e.1]. U prvom slučaju korišćena je prethodno formirana persirćetna kiselina ili *in situ* formirana persirćetna kiselina u prisustvu sumporne kiseline ili jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. U drugom slučaju je korišćena dodekavolframfosforna kiselina ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) kao katalizator, metiltrioktilamonijum hlorid kao agens za fazni transfer, hloroform kao rastvarač i vodonik peroksid kao sredstvo za oksidaciju. Tipični uslovi su bili: temperatura 65°C , molski odnos dvostruka veza: H_2O_2 :katalizator:agens=1:6.4:0.0044:0.0124 i vreme reakcije 5 h. Sa dvostrukom vezom reaguje peroksofosfatovolframat - $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ tzv. "Tetrakis" katalizator. Autori su utvrdili da je, za ispitivane uslove, epoksidovanje pomoću katalizatora na bazi volframa bolje, jer daje veću selektivnost ili veću konverziju od epoksidovanja sa persirćetnom kiselinom.

Poli i saradnici su studirali uticaj procesnih parametara na epoksidovanje metil oleata sa vodonik peroksidom u prisustvu "Tetrakis" katalizatora i utvrdili da se za molski odnos metil oleat:katalizator=1:0.028 najbolji rezultati (96.9% konverzija i 94% prinos) postižu pri primeni rastvora H₂O₂ sa koncentracijom od 35% mas., molskim odnosom H₂O₂:metil oleat=3:1, na temperaturi od 40⁰C i vremenu trajanja reakcije od 0.5 h [2e.7]. Veća koncentracija vodonik peroksida, viša temperatura i duže vreme reakcije neznatno povećavaju konverziju, ali značajno smanjuju prinos epoksida. Autori su takođe utvrdili da postoji sinergija između epoksidovanja i produvanja vazduha ili kiseonika kroz reakcionu smešu tako da se pri ekvimolarnom odnosu vodonik peroksida i metil oleata i istim ostalim uslovima, uz produvanje vazduha, postiže konverzija od 97.8% uz prinos epoksida od 97.1%. Produvanjem kiseonika se postiže konverzija od 99.1% uz prinos od 97.5%. Ovo poboljšanje su objasnili ubrzanjem reakcije epoksidovanja u odnosu na sporedne reakcije zbog bolje zasićenosti katalizatora kiseonikom. Primena razvijenog postupka na epoksidovanje metil linoleata i biljnih ulja nije bila tako uspešna zbog manje konverzije i/ili selektivnosti. Da bi rešili problem izdvajanja i ponovnog korišćenja katalizatora, isti autori su ispitivali mogućnost imobilizacije "Tetrakis" katalizatora na polimerni nosač (Merrifield smola – kopolimer stirena i hlormetilstirena umrežen sa 5% divinilbenzena), ali rezultati nisu bili ohrabrujući [2e.8]. Najbolji rezultat je stepen konverzije od 50% uz selektivnost od 60% za epoksidovanje u trajanju od 1 h na 65⁰C sa molskim odnosom H₂O₂:metil oleat=6:1 uz produvanje kiseonika. Većina sintetisanih katalizatora pokazuje veću selektivnost prema hidroksi derivatima.

Jiang i saradnici su upoređivali rezultate epoksidovanja sojinog ulja sa 35% vodonik peroksidom u prisustvu različitih katalizatora na bazi peroksofosfatovolfamata - [R₁_xNR₂_y]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} i u prisustvu metiltriokso renijuma sa različitim aduktima i rastvaračima [2e.9]. Utvrđeno je da najbolji katalizator na bazi volframa (R₁_x=(C₁₈H₃₇)₂ i R₂_y=(CH₃)₂) u količini od 0.15% molskih u odnosu na dvostruku vezu i sa odnosom vodonik peroksid:dvostruka veza=1:1 posle 4 h na 60⁰C ostvaruje konverziju od 86.2% uz selektivnost od 83.8%. U slučaju metiltriokso renijuma najbolji rezultati su dobijeni sa acetonitrilom kao rastvaračem i imidazolom kao aduktom. Sa molskim odnosom dupla veza:vodonik peroksid:imidazol:metiltriokso renijum=1:2.5:0.5:0.01 posle 2 h na 20⁰C postiže se konverzija od 99.8% uz selektivnost od 99.9%. Pri ovim uslovima slične rezultate su dobili i za druga uobičajena ulja.

2.4. Epoksidovanje u prisustvu čvrstih katalizatora

Guidotti i saradnici su ispitivali epoksidovanje metil oleata terc-butilhidroperoksidom u prisustvu titanijumovog katalizatora na različitim silika nosačima i etil acetata kao rastvarača [2f.1]. Najbolji rezultat su dobili sa Ti-MCM-41 (Mobil Crystalline Materials – nano čestice silicijum dioksida sa uređenim sistemom mezo pora). Skoro potpuna konverzija, kao i selektivnost, se postižu nakon 12 h epoksidovanja na 90⁰C pri molskom odnosu terc-butilhidroperoksid:metil oleat:katalizator=1.33:1:0.006 i pri zapreminskom odnosu etil acetat:metil oleat=8:1. Slični rezultati su postignuti i za epoksidovanje smeše metil estara visoko oleinskog suncokretovog ulja uz duže vreme epoksidovanja od 24 h.

Campanella i saradnici su epoksidovali sojino ulje sa razblaženim rastvorom vodonik peroksida u 1-feniletanolu (6% mas.) u prisustvu terc-butanola kao rastvarača i amorfno Ti/SiO₂ katalizatora sa 0.9% mas. titanijuma [2f.2]. Nakon 54 h na 90⁰C, pri molskom odnosu vodonik peroksid:dvostruke veze=1.1:1 i masenom odnosu sojino ulje:katalizator=40:1, postignut je stepen konverzije od 90% uz selektivnost od 88%.

Rios i saradnici su upoređivali efikasnost Ti-MCM-41 katalizatora, sa različitim sadržajima titanijuma, sa amorfnim Ti-SiO₂ katalizatorima, takođe sa različitim sadržajima titanijuma, za epoksidovanje metil oleata sa terc-butil hidroperoksidom u prisustvu različitih rastvarača [2f.3]. Pri tome su utvrdili da je za aktivnost katalizatora potrebna velika specifična površina i što bolja disperzija titanijuma, koja se postiže pri manjim količinama titanijuma, i da se može koristiti jeftiniji amorfni katalizator. Porast temperature epoksidovanja povećava konverziju, ali smanjuje selektivnost. Na temperaturi od 70⁰C pri molskom odnosu terc-butil hidroperoksid:metil oleat=1.1:1 i masenom odnosu metil oleat:katalizator:toluen=20:1:1 nakon 24 h postignut je stepen konverzije od 61% sa Ti-MCM-41(0.8) i oko 35% sa Ti-SiO₂(0.8) uz selektivnost veću od 95%. Vrednost u zagradi predstavlja molski odnos Ti/Si pomnožen sa 100. Iako je sa Ti-MCM-41(0.8) postignuta skoro dvostruko veća konverzija za istu količinu katalizatora, konverzije po jedinici površine su praktično iste za oba katalizatora. Autori su takođe utvrdili da se Ti-SiO₂ može koristiti najmanje četiri puta i da epoksidovanje u heksanu daje nešto veću konverziju od epoksidovanja u toluenu.

Poređenje performansi Ti-MCM-41 i tri amorfna Ti-SiO₂ katalizatora je bilo predmet istraživanja Guidottija i saradnika [2f.4] koji su izvršili epoksidovanje smeša metil estara visoko oleinskog suncokretovog ulja (84% mas. oleinske kiseline), ulja korijandera (52% mas. petroselinske kiseline), ricinusovog ulja (87% mas. ricinolne kiseline) i sojinog ulja (56% mas. linolne kiseline) sa terc-butil hidroperoksidom (rastvor u dekanu) u prisustvu

etilacetata kao rastvarača. Pri epoksidovanju na 90⁰C u trajanju od 24 h, pri molskom odnosu terc-butil hidroperoksid:metil estri:katalizator=1.33:1:0.00435 i zapreminskom odnosu etil acetat:metil estri=8:1, najbolje rezultate u svim slučajevima je dao katalizator Ti-MCM-41 sa konverzijom od 90-98% i viskom selektivnošću. Utvrđeno je da struktura masne kiseline veoma utiče na aktivnost amorfnih katalizatora, odnosno da blizina karboksile grupe (u odnosu na dvostruku vezu), prisustvo hidroksile grupe i više dvostrukih veza, u nekim slučajevima veoma smanjuju aktivnost. Iako su aktivni centri u Ti-MCM-41 manje aktivni od centara u amorfnim katalizatorima, njihova veća izloženost i dostupnost čine ovaj katalizator efikasnijim. Autori su utvrdili i da se katalizatori mogu ponovo koristiti, ali je prethodno potrebno njihovo aktiviranje zagrevanjem na 550⁰C radi uklanjanja sporednih smolastih proizvoda. Pri tome regenerisani katalizatori imaju za oko 10% manju aktivnost u odnosu na svež katalizator.

Poređenje Ti-MCM-41 i amorfnog Ti-SiO₂ je nastavljeno i u sledećem radu ovih autora u eksperimentima epoksidovanja metil oleata, metil vernolata i metil linolata sa terc-butil hidroperoksidom u prisustvu etil acetata kao rastvarača [2f.6]. Nakon 24 h na temperaturi od 90⁰C i pri molskom odnosu terc-butil hidroperoksid:metil estar:titanijum=1.4 (2.2 za metil linolat):1:0.0125 u prisustvu Ti-MCM-41 postignut je stepen konverzije od 92 do 100% i selektivnost od 96 do 98%. Sa amorfnim Ti-SiO₂ su dobijene značajno manje konverzije uz sličnu selektivnost.

Sepulveda i saradnici su primenili postupak epoksidovanja alkena sa vodonik peroksidom u prisustvu alumine na epoksidovanje metil oleata i metil estara nezasićenih masnih kiselina sojinog ulja [2f.5]. Pri molskom odnosu vodonik peroksid (70%):metil oleat=2:1 i masenom odnosu metil oleat:katalizator=5:1 u prisustvu etil acetata kao katalizatora na 80⁰C postigli su stepen konverzije od 95% sa selektivnošću većom od 97% nakon 24 h. Takođe su utvrdili da se alumina dobijena sol-gel metodom može koristiti više puta. Nakon četiri ciklusa epoksidovanja stepen konverzije dvostrukih veza pada na 87%.

Suarez i saradnici su ispitivali epoksidovanje metil oleata sa vodonik peroksidom u prisustvu katalizatora na bazi aluminijum trioksida i etil acetata kao rastvarača na 80⁰C u trajanju od 6 h [2f.7]. Autori su utvrdili da se prinos nelinearno povećava sa količinom katalizatora do neke ravnotežne količine, zatim da prinos raste sa specifičnom površinom i sa koncentracijom vodonik peroksida (30% i 50% H₂O₂ je korišćen). Najveći postignuti prinos je bio 54% pri 600mg Al₂O₃, 3.9ml 50% H₂O₂ i 20ml etil acetata na 2.5g metil oleata. Povećanje kiselosti i smanjivanje specifične površine katalizatora impregniranjem sa različitim metalima dovodi do značajnog pada aktivnosti.

3. KINETIČKI MODELI REAKCIONIH SISTEMA ZA *IN SITU* EPOKSIDOVANJE MASNIH KISELINA I NJIHOVIH ESTARA PERKISELINAMA

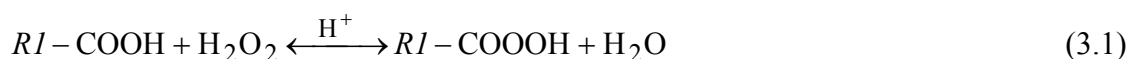
In situ epoksidovanje masnih sirovina perkiselinama predstavlja složeni katalitički proces sa više reakcija koje se odvijaju u višefaznoj sredini u kojoj prenos mase i toplote može ozbiljno da utiče na njegovo izvođenje. Takođe, zbog kisele sredine, tokom epoksidovanja može da dođe do razlaganja epoksidnih grupa usled sporednih reakcija čiji udeo zavisi od više faktora, kao što su vrsta i količina katalizatora, temperatura, sastav sirovine, odnos reaktanata i prisustvo rastvarača. Iako se mehanizam i kinetika epoksidovanja triglicerida i estara nezasićenih masnih kiselina perkiselinama izučava dugi niz godina, rigorozniji kinetički modeli su se pojavili tek sredinom devedesetih godina prošlog veka, a kompletan, teorijski opravdan model *in situ* epoksidovanja u prisustvu jonoizmenjivačke smole nije predložen ni do danas. U ovom poglavlju je dat pregled do sad u literaturi objavljenih modela i razmotrena mogućnost proračuna nekih veličina kinetičkog modela.

3.1. Reakcije pri epoksidovanju

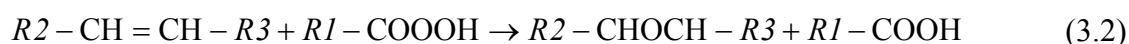
Za mehanizam epoksidovanja *in situ* formiranom perkiselinom u prisustvu homogenog katalizatora, mogu se pretpostaviti sledeći koraci: (1) formiranje perkiseline u vodenoj fazi iz kiseline i vodonik peroksida u prisustvu katalizatora; (2) transfer perkiseline iz vodene u uljnu fazu; (3) reakcija perkiseline sa dvostrukom vezom u uljnoj fazi uz stvaranje epoksida i oslobađanje polazne kiseline; (4) sporedne reakcije razlaganja epoksidne grupe u uljnoj fazi, kao i na međufaznoj površini; (5) transfer kiseline iz uljne u vodenu fazu. U slučaju da se kao katalizator koristi jonoizmenjivačka smola, korak stvaranja perkiseline se može posmatrati kao da se sastoji iz više stupnjeva: difuzija reaktanata u katalizator, adsorpcija, reakcija na površini katalizatora, desorpcija i difuzija produkata iz katalizatora.

Reakcije do kojih dolazi, u opštem slučaju, su sledeće:

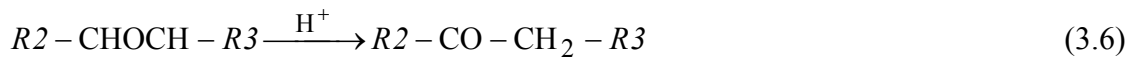
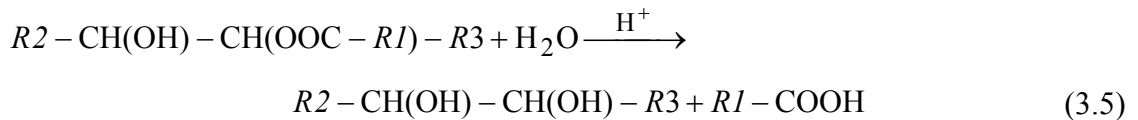
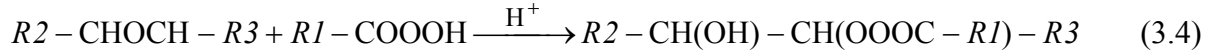
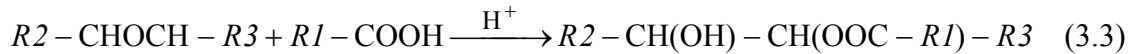
Stvaranje perkiseline



Epoksidovanje



Moguće sekundarne reakcije u uljnoj fazi i/ili na graničnoj površini



gde je

$R1 - \text{H}$ u slučaju mravlje, CH_3 u slučaju sirćetne kiseline, odgovarajuća alkil ili supstituisana alkil grupa i odgovarajuća aril ili supstituisana aril grupa u slučaju drugih kiselina

$R2$ i $R3$ – preostali delovi triglicerida

Takođe je moguće, sekundarnim reakcijama, dalje reagovanje stvorenih (nagrađenih) hidroksilnih grupa sa epoksi grupom, uz stvaranje internih ili oligomernih etara [2b.17], ali je verovatnoća za tako nešto mala, osim u slučaju ekstremno dugog izvođenja procesa epoksidovanja.

3.2. Pseudohomogeni kinetički modeli epoksidovanja

Za reakciju epoksidovanja, tj. konverziju dvostrukih veza perkiselinom po jednačini (3.2), je opšte prihvaćeno da je drugog reda, odnosno prvog reda u odnosu na oba reaktanta:

$$-\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_D C_P \quad (3.9)$$

gde je

C_D , C_P – koncentracija dvostrukih veza, odnosno perkiseline, respektivno, mol/L
 k_2 – konstanta brzine reakcije (3.2), L/mol·min
 t – vreme, min

Autori prvih kinetičkih modela za *in situ* epoksidovanje [2b.4] su, polazeći od činjenice da je brzina stvaranja persirćetne kiseline manja od brzine epoksidovanja, pretpostavili da je koncentracija persirćetne kiseline C_P u sistemu mala i konstantna, tako da su za reakciju konverzije dvostrukih veza usvojili da je pseudoprvog reda, dok su za reakcije razlaganja epoksidne grupe pretpostavili da se odvijaju zbirno po jednačinama (3.3) i (3.5):

$$\frac{dC_D}{dt} = -k_2^0 C_D \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2^0 C_D - k_{35} C_E C_A \quad (3.11)$$

$$\frac{d(C_{HA} + C_{VG})}{dt} = k_{35} C_E C_A \quad (3.12)$$

gde je

$$k_2^0 = k_2 C_P$$

C_E – koncentracija epoksi grupe, mol/L

C_A – koncentracija sirćetne kiseline, mol/L

C_{HA} – koncentracija hidroksiacetata nastalog po reakciji (3.3), mol/L

C_{VG} – koncentracija vicinalnog glikola nastalog po reakciji (3.5), mol/L

k_{35} – zbirna konstanta brzina reakcija (3.3) i (3.5), L/mol·min

Gan i saradnici su bez izvođenja dali sledeći izraz za *in situ* epoksidovanje [2b.10]:

$$\frac{dC_E}{dt} = k_1 (C_{H_2O_2,0} - C_E) C_{A,0} \quad (3.13)$$

gde indeks 0 označava polazne koncentracije.

Polazeći od izraza za brzinu reakcija (3.1) i (3.2):

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A C_{H_2O_2} - k_{-1} C_P C_{H_2O} - k_2 C_D C_P \quad (3.14)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_D C_P \quad (3.15)$$

gde su

k_1 i k_{-1} – konstanta brzine reakcije unapred i konstanta brzine reverzne reakcije stvaranja persirćetne kiseline (3.1), L/mol·min,

do izraza (3.13) se može doći uz pretpostavku da je koncentracija persirćetne kiseline mala i konstantana. Tada se reverzna reakcija persirćetne kiseline i vode može zanemariti, a koncentracija sirćetne kiseline, koja je takođe konstantna, se može smatrati približno jednaka početnoj koncentraciji ($C_A \approx C_{A,0}$):

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A C_{H_2O_2} - k_2 C_D C_P = 0 \quad (3.16)$$

Ako se zanemari reakcija otvaranja epoksi prstena, iz molskog bilansa sledi:

$$C_{H_2O_2,0} - C_{H_2O_2} = C_E \quad (3.17)$$

Iz izraza (3.16) i (3.17) sledi:

$$k_2 C_D C_P = k_1 C_{A,0} C_{H_2O_2} \quad (3.18)$$

$$C_{H_2O_2} = C_{H_2O_2,0} - C_E \quad (3.19)$$

Smenom izraza (3.19) u (3.18), a zatim tako dobijenog izraza u (3.15), dobija se konačno izraz za brzinu epoksidovanja (3.13). Iako su usvojena pretpostavka i korišćenje ukupnih koncentracija umesto koncentracija u pojedinim fazama neadekvatni za složeni višefazni sistem epoksidovanja *in situ*, ovaj se pristup u analizi kinetike epoksidovanja triglicerida i estara masnih kiselina koristio, potpuno ili delimično, do današnjih dana [2b.5, 2b.6, 2b.10, 2e.1, 2b.15-2b.18, 2b.21-2b.23, 2b.27, 2b.29, 2b.30].

Na primerima reakcija epoksidovanih metil estara palminog ulja [2b.10] i epoksidovanog sojinog ulja [3b.1] sa glacijalnom sirćetnom kiselinom, utvrđeno je da je razlaganje epoksi grupe tj. stvaranje hidroksiacetatnog nuzproizvoda, prema opštoj jednačini (3.3), prvog reda u odnosu na koncentraciju epoksi grupa i drugog reda u odnosu na sirćetnu kiselinu:

$$\frac{dC_{HA}}{dt} = -\frac{dC_E}{dt} = k_3 C_E C_A^2 \quad (3.20)$$

gde je

k_3 - konstanta brzine reakcije stvaranja hidroksiacetatnog nuzproizvoda (3.3),
L²/mol²·min

Međutim, pošto se epoksidovanje *in situ* odvija pri drugačijim uslovima od onih u pomenutim modelnim sistemima, za brzinu razlaganja epoksi prstena u kinetičkim modelima *in situ* epoksidovanja korišćen je i prvi red u odnosu na sirćetnu kiselinu [2b.4, 2b.15]. Campanella i Baltanás su u detaljnim studijama degradacije (otvaranja) epoksi prstena utvrdili da je ova reakcija i sa vodenim rastvorom sirćetne kiseline drugog reda u odnosu na sirćetnu kiselinu, kao i slučaju glacijalne kiseline [3b.2, 3b.5, 3b.6].

Hang i Yang su za svoj model kaskadnog kontinualnog *in situ* epoksidovanja ulja iz lutki svilene bube permravljom kiselinom koristili izraze (3.15) i (3.20) uz eliminaciju koncentracije permravlje kiseline pomoću jednačine (3.16) [2b.14].

3.3. Dvofazni kinetički modeli epoksidovanja

Prvi dvofazni kinetički model, za slučaj *in situ* epoksidovanja oleinske kiseline persirćetnom kiselinom u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, dali su Chou i Chang [2b.8]. Za reakcije stvaranja perkiseline i epoksidovanja i za prenos mase između faza su pretpostavili mehanizam sastavljen od sedam koraka, pri čemu nisu uzeli u obzir sporedne reakcije otvaranja epoksidnog prstena. Uz odgovarajuće pretpostavke u vezi stacionarnog stanja izveli su sledeći izraz za brzinu stvaranja epoksida:

$$\frac{dn_E}{dt} = p_1 n_A n_{H_2O_2} n_{H^+} n_D / X \quad (3.21)$$

gde su:

$$X = p_2 n_{H^+} n_{H_2O} + p_3 n_{H^+} n_{H_2O} + p_4 n_D + p_5 n_D n_{H_2O} + p_6 n_D n_{H_2O_2} + p_7 n_D n_{H_2O} n_{H^+} \quad (3.22)$$

n_I – broj molova komponente ili grupe I

H^+ - sumporna kiselina

p_1 - p_7 - parametri nastali kao kombinacija konstanti brzina pojedinih elementarnih koraka (unapred i reverznih)

Opšti izraz (3.21) se može dalje uprostiti različitim pretpostavkama: npr., ako je korak koji određuje ukupnu brzinu stvaranja epoksida povratna reakcija stvaranja perkiseline i ako su konstante brzine ove reakcije male, izraz (3.21) se može uprostiti u sledeći oblik:

$$\frac{dn_E}{dt} = k n_A n_{H_2O_2} n_{H^+} \quad (3.23)$$

gde je

k – kombinatorna konstanta brzine reakcije, $\text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

Ovo su autori potvrdili eksperimentalno, pošto su za početnu brzinu epoksidovanja, u uslovima bez ograničenja u prenosu mase, dobili sledeći izraz:

$$\left(\frac{dn_E}{dt} \right)_0 = k n_A^{0.97} n_{H_2O_2}^{1.05} n_{H^+}^{1.02} \quad (3.24)$$

gde se indeks 0 odnosi na početnu brzinu epoksidovanja.

Rangarajan i saradnici [2b.12] su ukazali na nekoliko nedostataka u radu Choua i Changa [2b.8]. Naime, vodonik peroksid je dodavan polako, nespecificiranom brzinom, što je usporilo reakcije; reakciona posuda nije imala odbojnice, što čini teškim za procenu koliko je mešanje bilo dobro i kolika je međufazna površina; koncentracije su bile izražene u odnosu na ukupnu zapreminu reakcione smeše. Zbog toga su ovi autori dodavali vodonik peroksid odjednom i primenili bolji sistem za mešanje radi potpune eliminacije uticaja prenosa mase i toplote, a u svom dvofaznom kinetičkom modelu *in situ* epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline koristili su lokalne koncentracije u svakoj fazi. Takođe su uzeli u obzir i razlaganje epoksida, ali samo reakcijom sa sirćetnom kiselinom, prema jednačini (3.20), pri čemu su prepostavili da sumporna kiselina ne utiče na ovu reakciju i da nema reakcija na graničnoj površini faza. Uz ove pretpostavke, izveli su sledeći model zasnovan na materijalnim bilansima komponenata u vodenoj (w) i uljnoj (o) fazi:

$$\frac{dC_{H_2O_2}^w V^w}{dt} = -k_1 C_A^w C_{H_2O_2}^w C_{H^+}^w V^w + k_{-1} C_P^w C_{H_2O}^w C_{H^+}^w V^w \quad (3.25)$$

$$\frac{dC_P^w V^w}{dt} = -\frac{dC_{H_2O_2}^w V^w}{dt} - k_{L,P} a (K_P C_P^w - C_P^o) V^o \quad (3.26)$$

$$\frac{dC_A^w V^w}{dt} = \frac{dC_{H_2O_2}^w V^w}{dt} + k_{L,A} a (C_A^o - K_A C_A^w) V^o \quad (3.27)$$

$$C_{H_2O}^w V^w = (C_{H_2O,0}^w + C_{H_2O_2,0}^w) V_0^w - C_{H_2O_2}^w V^w \quad (3.28)$$

$$\frac{dC_D^o V^o}{dt} = -k_2 C_D^o C_P^o V^o \quad (3.29)$$

$$\frac{dC_E^o V^o}{dt} = k_2 C_D^o C_P^o V^o - k_3 C_E^o (C_A^o)^2 V^o \quad (3.30)$$

$$\frac{dC_P^o V^o}{dt} = k_{L,P} a (K_P C_P^w - C_P^o) V^o - k_2 C_D^o C_P^o V^o \quad (3.31)$$

$$\frac{dC_A^o V^o}{dt} = -k_{L,A} a (C_A^o - K_A C_A^w) V^o + k_2 C_D^o C_P^o V^o - k_3 C_E^o (C_A^o)^2 V^o / Y_A \quad (3.32)$$

gde su

C_I^o, C_I^w – koncentracija komponente I u uljnoj, odnosno vodenoj fazi, respektivno, mol/L

V^o, V^w – zapremina uljne, odnosno vodene faze, respektivno, L
 K_A, K_P – koeficijent raspodele sirćetne, odnosno persirćetne kiseline, respektivno
 $k_{L,A}, k_{L,P}$ – koeficijent prenosa mase sirćetne, odnosno persirćetne kiseline,
 respektivno, m/min
 a – međufazna površina, m²/m³
 Y_A – empirijski koeficijent

Stvarnu konstantu brzine reakcije epoksidovanja (k_2) i koeficijent raspodele sirćetne kiseline između faza (K_A) su odredili u odvojenim eksperimentima, koeficijent raspodele persirćetne kiseline (K_P) su pretpostavili, a ostale kinetičke parametre (k_1, k_{-1} i k_3) su odredili iz podataka *in situ* epoksidovanja. Pri tome su uslovi izvođenja tj. broj obrtaja mešalice bili takvi da proces nije bio ograničen prenosom mase, što je utvrđeno na osnovu početne brzine epoksidovanja pri različitom broju obrtaja. To je u modelu simulirano izborom pogodne velike vrednosti za članove vezane za prenos mase ($k_{L,A}a$ i $k_{L,P}a$). Sistem diferencijalnih jednačina modela je rešavan Eulerovom numeričkom metodom.

Preveliku potrošnju sirćetne kiseline za razlaganje epoksidne grupe po rešenju modela, autori su protumačili time što nisu uzeli u obzir reakcije razlaganja epoksida na graničnoj površini (sa H₂O i H₂O₂). Ovaj nedostatak je korigovan empirijskim koeficijentom Y_A ($Y_A = 1.65$).

Iako se početne brzine epoksidovanja nisu menjale pri povećanju brzine mešanja preko nekog iznosa, ipak u kasnijoj fazi procesa može doći do razlika u brzini epoksidovanja i prinosu epoksida. Razlog za ovo je što se pri različitom intezitetu mešanja menjaju i veličine kapi tj. međufazna površina, pa je potrebno, kako su autori i istakli, korelisati intezitet mešanja sa međufaznom površinom i povezati sa brzinama reakcija.

Izloženi model uspešno predviđa i uticaj inertnih rastvarača, kao što su benzen i toulen, koji se često koriste pri epoksidovanju. Ovi rastvarači ostaju u uljnoj fazi, ne utiču na stvaranje perkiseline, ali usporavaju reakcije u uljnoj fazi, posebno razlaganje epoksida, zbog razblaženja.

Model sličan prethodnom su dali Campanella i saradnici za *in situ* epoksidovanje metil estara sojinog ulja permravljom kiselinom [2b.28], pri čemu su, pored sporedne reakcije epoksi grupe i mravlje kiseline (3.3), uzeli u obzir i sporednu reakciju epoksi grupe i permravlje kiseline (3.4). Autori su pretpostavili da zapremine faza ostaju približno iste u toku reakcije i da su gradijenti koncentracija u obe faze zanemarljivi, tako da su koncentracije mravlje i permravlje kiseline u fazama povezane konstantom fazne ravnoteže tečno-tečno. Na osnovu ovih pretpostavki izveli su sledeći model:

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{w}}}{dt} = -k_1 C_{\text{A}}^{\text{w}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{w}} + k_{-1} C_{\text{P}}^{\text{w}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{w}} \quad (3.33)$$

$$\frac{dC_{\text{A}}^{\text{o}}}{dt} = \left[\frac{1 - \varphi(1 - K_{\text{A}})}{K_{\text{A}}} \right]^{-1} \left[\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{w}}}{dt} (1 - \varphi) - k_3 C_{\text{E}}^{\text{o}} (C_{\text{A}}^{\text{o}})^2 \varphi \right] \quad (3.34)$$

$$\frac{dC_{\text{P}}^{\text{o}}}{dt} = \left[\frac{1 - \varphi(1 - K_{\text{P}})}{K_{\text{P}}} \right]^{-1} \left[\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{w}}}{dt} (\varphi - 1) - k_4 C_{\text{E}}^{\text{o}} (C_{\text{P}}^{\text{o}})^2 \varphi \right] \quad (3.35)$$

$$\frac{dC_{\text{D}}^{\text{o}}}{dt} = -k_2 C_{\text{D}}^{\text{o}} C_{\text{P}}^{\text{o}} \quad (3.36)$$

$$\frac{dC_{\text{E}}^{\text{o}}}{dt} = k_2 C_{\text{D}}^{\text{o}} C_{\text{P}}^{\text{o}} - k_3 C_{\text{E}}^{\text{o}} (C_{\text{A}}^{\text{o}})^2 - k_4 C_{\text{E}}^{\text{o}} (C_{\text{P}}^{\text{o}})^2 \quad (3.37)$$

gde je

k_4 – konstanta brzine reakcije otvaranja epoksi prstena persirćetnom kiselinom (3.4),
 $\text{L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{min}$
 φ – udeo uljne faze

Autori su korišćenjem udela uljne faze (φ) u ukupnoj zapremini reakcione smeše smanjili broj diferencijalnih jednačina u odnosu na prethodni model (3.25)-(3.32). Koeficijenti raspodele ($K_{\text{C,A}}$ i $K_{\text{C,P}}$) su izračunati pomoću UNIFAC modela, konstante brzine za povratnu reakcije stvaranja permravlje kiseline (k_1 i k_{-1}) su uzete iz literature, konstante brzine za reakcije otvaranja epoksi prstena (k_3 i k_4) su određene u posebnim eksperimentima, a konstanta brzine epoksidovanja (k_2) na 40°C je određena fitovanjem eksperimentalnih podataka (koncentracija) *in situ* epoksidovanja pomoću izloženog modela i Nelder-Mead algoritma (Simplex metoda optimizacije). Za rešavanje sistema diferencijalnih jednačina Campanella i saradnici su takođe koristili Eulerovu metodu.

Najsloženiji dvofazni model su dali Wiebe i saradnici za kontinualno epoksidovanje sojinog ulja prethodno formiranom persirćetnom kiselinom (komercijalni rastvor *Proxitane 1507*[®] pored persirćetne sadrži i sirćetnu kiselinu, vodonik peroksid i kiseli stabilizator) u reaktoru sa idealnim mešanjem [2b.13]:

$$\frac{dC_A^w}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{A,0}^w - C_A^w \right) - \left(k_1 C_A^w C_{H_2O_2}^w - k_{-1} C_P^w C_{H_2O}^w \right) + k_P C_P^w - \frac{1}{1-\varphi} k_L a \left(\frac{C_A^w}{K_A} - C_A^o \right) \quad (3.38)$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}^w}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{H_2O_2,0}^w - C_{H_2O_2}^w \right) - \left(k_1 C_A^w C_{H_2O_2}^w + k_{-1} C_P^w C_{H_2O}^w \right) - k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}^w \quad (3.39)$$

$$\frac{dC_P^w}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{P,0}^w - C_P^w \right) + \left(k_1 C_A^w C_{H_2O_2}^w - k_{-1} C_P^w C_{H_2O}^w \right) - k_P C_P^w - \frac{1}{1-\varphi} k_L a \left(\frac{C_P^w}{K_P} - C_P^o \right) \quad (3.40)$$

$$\frac{dC_{H_2O}^w}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{H_2O,0}^w - C_{H_2O}^w \right) - \left(k_1 C_A^w C_{H_2O_2}^w + k_{-1} C_P^w C_{H_2O}^w \right) + k_{H_2O_2} C_{H_2O_2}^w \quad (3.41)$$

$$\frac{dC_A^o}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{A,0}^o - C_A^o \right) + k_2 C_D^o C_P^o - k_3 C_E^o \left(C_A^o \right)^2 + \frac{1}{\varphi} k_L a \left(\frac{C_A^o}{K_A} - C_A^o \right) \quad (3.42)$$

$$\frac{dC_P^o}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{P,0}^o - C_P^o \right) - k_2 C_D^o C_P^o - k_D C_D^o C_P^o + \frac{1}{\varphi} k_L a \left(\frac{C_P^o}{K_P} - C_P^o \right) \quad (3.43)$$

$$\frac{dC_D^o}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{D,0}^o - C_D^o \right) - k_2 C_D^o C_P^o - k_D C_D^o C_P^o \quad (3.44)$$

$$\frac{dC_E^o}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(C_{E,0}^o - C_E^o \right) + k_2 C_D^o C_P^o - k_3 C_E^o \left(C_A^o \right)^2 \quad (3.45)$$

gde je

τ – vreme zadržavanja u reaktoru, min

Pored jednačina (3.38)-(3.45), model obuhvata i jednačine toplotnog bilansa reakcione smeše i rashladnog sredstva, koje ovde nisu date. Osim reakcija stvaranja persirćetne kiseline (3.1), epoksidovanja (3.2) i otvaranja epoksi prstena (3.3), autori su uzeli u obzir reakcije razlaganja vodonik peroksida ($k_{H_2O_2}$) i persirćetne kiseline (k_P), obe prvog reda, kao i reakciju dvostruke veze i persirćetne kiseline (k_D), paralelnu reakciji epoksidovanja, koja daje neki nedefinisani sporedni proizvod. Detalji određivanja parametara modela i njihove vrednosti nisu date, ali su dati rezultati simulacije, odnosno upoređene su računске vrednosti promene koncentracije dvostruke veze i epoksi grupe u toku izvođenja procesa sa

eksperimentalnim vrednostima. Takođe su dati i rezultati optimizacije prinosa dobijenog epoksida u procesu sa jednim i dva reaktora.

Prvi rigorozniji model *in situ* epoksidovanja, u prisustvu jonoizmenjivačke smole (Amberlite IR-120) kao katalizatora, dat je u radovima Sinadinović-Fišer [2b.9] i Sinadinović-Fišer i ostalih [2b.15]. Primenjen je Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watsonov (LHHW) pristup za modelovanje reakcije stvaranja persirćetne kiseline u procesu epoksidovanja sojinog ulja. Prema ovom pristupu se heterogeno katalizovana reakcija, uz zanemarivanje difuzije reaktanata i produkata, odvija u tri stupnja:

1. adsorpcija bar jednog reaktanta na površini katalizatora i vezivanje za aktivni centar,
2. površinska reakcija između adsorbovanih molekula reaktanata ili adsorbovanog i neadsorbovanog reaktanta i
3. desorpcija produkta sa aktivnog centra katalizatora.

Postavljanjem jednačina za brzinu odvijanja pojedinih stupnjeva heterokatalizovane reakcije i njihovim kombinovanjem, dobija se jednačina za ukupnu brzinu reakcije stvaranja perkiseline. U cilju pojednostavljenja ove jednačine, uobičajeno je da se pretpostavi da samo jedan od navedenih stupnjeva kontroliše, odnosno ograničava brzinu reakcije, dok se ostala dva stupnja odvijaju pri približno ravnotežnim uslovima.

Od 24 ispitivana, najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima je pokazao model zasnovan na sledećem mehanizmu:



gde je

s – aktivni centar katalizatora

$k_{1,\text{sr}}$ – konstanta brzine reakcije na aktivnoj površini katalizatora

koji u stvari predstavlja Rideal-Eley mehanizam. Ovaj mehanizam podrazumeva da se na centrima katalizatora adsorbuju samo sirćetna i persirćetna kiselina i da je reakcija stvaranja persirćetne kiseline na centrima katalizatora nepovratna. Pored reakcije stvaranja perkiseline, model obuhvata reakciju epoksidovanja, prema jednačini (3.2), i reakcije razlaganja epoksida, prema jednačinama (3.3) i (3.7), i dat je sledećim izrazima:

$$\frac{d[H]}{dt} = -\frac{m_r C_s k_{1, sr} K_{S, A} [A][H]}{1 + K_{S, A} [A] + K_{S, P} [P]} \quad (3.49)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} + k_2 [D][P] - k_3 [E][A] \quad (3.50)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[H]}{dt} - k_2 [D][P] \quad (3.51)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -k_2 [D][P] \quad (3.52)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_2 [D][P] - k_3 [E][A] - k_7 [E][W] \quad (3.53)$$

$$\frac{d[W]}{dt} = -\frac{d[H]}{dt} - k_7 [E][W] \quad (3.54)$$

$$\frac{d([HA] + [VG])}{dt} = k_3 [E][A] + k_7 [E][W] \quad (3.55)$$

gde je

m_r – količina katalizatora, g/100g ulja

C_s – koncentracija aktivnih centara, mol/g katalizatora

$[A]$, $[P]$, $[H]$, $[W]$, $[D]$, $[E]$, $[HA]$, $[VG]$ – koncentracija (molalitet) sirćetne kiseline, persirćetne kiseline, vodonik peroksida, dvostrukih veza, epoksi grupa, hidrosi acetata i vicinalnih glikola, respektivno, mol/100g ulja

$K_{S, A}$, $K_{P, A}$ – konstante sorpcije sirćetne, odnosno persirćetne kiseline, respektivno, (mol/100 g ulja)⁻¹

Svi kinetički parametri modela ($C_s \cdot k_{1, sr}$, k_2 , k_3 , k_7 , $K_{S, A}$ i $K_{S, P}$) na 75⁰C su određeni simultano, na osnovu promene koncentracije duplih veza i epoksi grupa sa vremenom. Za fitovanje eksperimentalnih podataka korišćena je metoda Marquardta [5.35], a za integraljenje sistema diferencijalnih jednačina modela metoda Runge-Kutta IV reda. Glavni nedostatak ovog modela, odnosno primenjenog pristupa, je korišćenje ukupnih koncentracija umesto lokalnih koncentracija u vodenoj i uljnoj fazi tj. posmatranje sistema kao da je homogen u odnosu na tečnu fazu. Drugi nedostatak je posmatranje reakcije stvaranja perkiseline (3.47) kao da je nepovratna. Ukoliko se ova reakcija posmatra kao povratna, potrebna je odgovarajuća izmena izraza za brzinu (3.49) i određivanje vrednosti konstante hemijske ravnoteže (K_1). Njeno simultano određivanje sa ostalim kinetičkim parametrima joj daje nerealno veliku vrednost [2b.15], kao da je reakcija nepovratna; ona se takvom i čini, što je posledica stalnog trošenja persirćetne kiseline za epoksidovanje, čime se pomera ravnoteža u desno tj. u pravcu stvaranja perkiseline. Iz ovog razloga, potrebno je odvojeno računsko ili eksperimentalno određivanje konstante hemijske ravnoteže. No i pored

nedostataka, ovaj model je bolji od pseudohomogenog datog izrazima (3.10)-(3.12) [2b.20], a Goud i saradnici su ga uspešno koristili za modelovanje epoksidovanja raznih lokalno raspoloživih ulja [2b.24-2b.26].

3.3.1. Kinetički modeli formiranje persirćetne kiseline

Persirćetna kiselina se, osim za epoksidovanje, koristi i za beljenje i dezinfekciju kao pogodna alternativa primeni hlora i hlornih jedinjenja. Nekoliko grupa autora je dalo kinetičke modele reakcije formiranja persirćetne kiseline iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u homogenom i heterogenom katalitičkom sistemu.

Zhao i saradnici su dali sledeći izraz za brzinu stvaranja persirćetne kiseline u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora [3a.7]:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_{1,obs} C_A C_{H_2O_2} - k_{-1,obs} C_P C_{H_2O} \quad (3.56)$$

gde su

$$k_{1,obs} = 6.83 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{57846.15}{RT}\right) \cdot C_{H^+} \quad (3.57)$$

$$k_{-1,obs} = 6.73 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{60407.78}{RT}\right) \cdot C_{H^+} \quad (3.58)$$

R – univerzalna gasna konstanta, 8.3143 J/mol·K

T – temperatura, K

Detaljan model stvaranja persirćetne kiseline u prisustvu jonoizmenjivačke smole dali su Musante i saradnici [3a.2]. Oni su uzeli u obzir selektivnu sorpciju i bubrenje smole, što dovodi do toga da su koncentracije, odnosno aktivnosti komponenata, različite u vodenoj i polimernoj fazi, pa su ukupan sistem posmatrali kao dvofazni, sastavljen od vodene faze sa NK-1 komponenata u ravnoteži sa veoma viskoznom tečnom polimernom fazom koja sadrži NK komponenata (NK.-ta komponenta je nabubrela polimer). Za određivanje aktivnosti komponenata u vodenoj fazi koristili su UNIFAC LLE metodu grupnih doprinosa [5.9], a za aktivnosti u polimernoj fazi prošireni Flory-Huggins model [5.22]:

$$\ln a_i^r = 1 + \ln z_i - \sum_{j=1}^{NK} \frac{v_i}{v_j} z_j + \sum_{j=1}^{NK} \chi_{ij} z_j - \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{v_i}{v_k} z_j z_k \chi_{kj} + \eta v_i \left(\frac{5}{3} z_{NK}^{1/3} - \frac{7}{6} z_{NK} \right) \quad (3.59)$$

gde je

a_i^r - aktivnost i -te komponente u polimernoj fazi (r)

z_j - zapreminski udeo j -te komponente

χ_{ij} - parametar molekularne interakcije između i -te i j -te komponente

η - parametar elastičnosti tj. broj molova aktivnih lanaca u jedinici zapremine, mol/L

v_i - molska zapremina i -te komponente, L/mol

Brzinu reakcije stvaranja persirćetne kiseline su izrazili preko promene stepena napredovanja reakcije (β) u odnosu na količinu suve smole (m_r), da bi izbegli uzimanje u obzir promene zapremine polimerne faze usled bubrenja:

$$\frac{d\beta}{dt} = m_r k_1 a_A^r a_{H_2O_2}^r \left(1 - \frac{a_P^r a_{H_2O}^r}{K_1 a_A^r a_{H_2O_2}^r} \right) \quad (3.60)$$

gde je

K_1 – konstanta hemijske ravnoteže stvaranja persirćetne kiseline po reakciji (3.1)

Ovaj izraz, zajedno sa jednačinama masenog bilansa:

$$n_i^r + n_i^w = n_{i,0} + v_i \beta \quad i=1,2,\dots,NK-1 \quad (3.61)$$

gde je

n_i^r, n_i^w - broj molova i -te komponente u polimernoj, odnosno vodenoj fazi, respektivno

$n_{i,0}$ - početni broj molova i -te komponente

v_i - stehiometrijski koeficijent i -te komponente,

i jednačinama ravnoteže multikomponentne sorpcije:

$$a_i^w = a_i^r \quad i=1,2,\dots,NK-1 \quad (3.62)$$

čini matematički model Musantea i saradnika.

Parametre interakcije (χ_{ij}) i parametar elastičnosti (η) u jednačini (3.59) ovi autori su odredili odvojeno od ostalih, fitovanjem podataka sorpcione ravnoteže binarnih nereagujućih parova (voda-sirćetna kiselina i voda-vodonik peroksid) metodom Marquardta. Za persirćetnu kiselinu je pretpostavljeno da se ponaša kao sirćetna. Preostali parametri interakcije (binarni par sirćetna kiselina-vodonik peroksid) i konstanta hemijske ravnoteže su simultano određeni fitovanjem eksperimentalnih podataka sastava reakcione smeše u ravnoteži (dostiže se za oko 4 h) uz pomoć izraza (3.59) i (3.61)-(3.63). Konstanta hemijske ravnoteže (K_1) je određena eksperimentalno, pošto standardna Gibbsova energija formiranja persirćetne kiseline, prema navodima autora [3a.2], nije poznata sa dovoljnom tačnošću, iz sledećeg uslova hemijske ravnoteže:

$$K_1 = \left(\frac{a_{\text{P}}^{\text{r}} a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{r}}}{a_{\text{A}}^{\text{r}} a_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{r}}} \right)_{\text{eq}} \quad (3.63)$$

Ovako "eksperimentalno" određene vrednosti konstante hemijske ravnoteže na 323, 333 i 343K iznose 1.911, 2.18 i 2.778, respektivno. Konstanta brzine reakcije (k_1) u izrazu (3.60) je određena fitovanjem eksperimentalnih podataka za promenu koncentracija tokom epoksidovanja koristeći izloženi model. Pri ovim eksperimentima je bio eliminisan uticaj brzine prenosa mase intenzivnim mešanjem. U radu nije objašnjeno kako je UNIFAC model grupnih doprinosa primenjen na vodonik peroksid i persirćetnu kiselinu, obzirom da se grupe za ova jedinjenja ne nalaze u tabeli parametara interakcije grupa [5.9].

Leveneur i saradnici su, polazeći od reakcionog mehanizma predstavljenog sa sedam stupnjeva, uz odgovarajuće pretpostavke i uprošćenja, izveli izraz za brzinu stvaranja perpropionske kiseline u prisustvu sumporne kiseline, koji se može primeniti i na persirćetnu kiselinu [3a.9]:

$$\frac{dC_{\text{P}}}{dt} = \frac{p_1 C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \left[C_{\text{A}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{C_{\text{P}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{\delta C_{\text{H}_2\text{SO}_{4,0}} + K_1} \right] \quad (3.64)$$

gde su

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_{4,0}}}{2} + \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{SO}_{4,0}}^2}{4} + 2K_{\text{d,HSO}_4^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_{4,0}} C_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{d,A}} C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{A}} \right)^{0.5} \quad (3.65)$$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_{4,0}}$ – početna koncentracija sumporne kiseline, mol/L

$K_{\text{d,HSO}_4^-}$ – konstanta disocijacije bisulfatnog jona

$K_{\text{d,A}}$ – konstanta disocijacije sirćetne kiseline

δ – empirijski parametar koji opisuje neidealnost rastvora

p_1 – parametar nastao kao kombinacija konstanti stupnjeva mehanizma, L/mol·s

Isti autori su izveli i veoma složen kinetički model za reakciju formiranja perkiseline (persirćetne i perpropionske) iz odgovarajućih organskih kiselina u prisustvu jonoizmenjivačke smole [3a.10]. Oni su pretpostavili da se formiranje perkiseline odigrava i kao heterogeno, ali i homogeno katalizovana reakcija zbog vodoničnih jona nastalih disocijacijom polazne kiseline. Disocijaciju perkiseline, kao mnogo slabije od odgovarajuće polazne kiseline, su zanemarili. Na osnovu sedmostupnjevskog mehanizma, pretpostavke o

stupnju koji određuje ukupnu brzinu reakcije i odgovarajućih uprošćenja, izveli su sledeći izraz:

$$\frac{dC_P}{dt} = (R_P)_{\text{hom}} + (R_P)_{\text{het}} = \left(\frac{dC_P}{dt}\right)_{\text{hom}} + \left(\frac{dC_P}{dt}\right)_{\text{het}} \quad (3.66)$$

gde su

$$(R_P)_{\text{hom}} = \left(\frac{dC_P}{dt}\right)_{\text{hom}} = \frac{p_1 (K_{d,A} C_A C_{H_2O})^{0.5}}{C_{H_2O}} \left(C_A C_{H_2O_2} - \frac{C_P C_{H_2O}}{p_2} \right) \quad (3.67)$$

$$(R_P)_{\text{het}} = \left(\frac{dC_P}{dt}\right)_{\text{het}} = \frac{p_3 C_s}{1 + K_{S,A} C_A + K_{S,P} + K_{S,H_2O}} \left(C_A C_{H_2O_2} - \frac{C_P C_{H_2O}}{p_4} \right) \quad (3.68)$$

$p_1 - p_4$ - parametri nastali kombinacijom konstanti stupnjeva reakcionog mehanizma
 C_s – ukupna koncentracija aktivnih centara (sulfo grupa), mol/L

Leveueur i saradnici su uzeli u obzir i uticaj difuzije unutar čestica katalizatora na brzinu reakcije stvaranja perokseline. Za šaržni reaktor sa sfernim česticama katalizatora različitog poluprečnika (r_j) izveli su sledeći model:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = (R_i)_{\text{hom}} + \frac{4\pi \bar{r}^2}{V_L} \sum_{j=1}^{NC} u_j N_{ij} \left(\frac{r_j}{\bar{r}} \right)^2 \quad (3.69)$$

gde su

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{NC}{\sum_{j=1}^{NC} u_j r_j^2}} \quad (3.70)$$

$$u_j = \frac{n_{c,j}}{\sum_{k=1}^{NC} n_{c,k}} \quad (3.71)$$

$n_{c,j}$ - broj čestica katalizatora sa poluprečnikom r_j

NC – ukupan broj različitih poluprečnika čestica katalizatora

V_L – zapremina reakcione smeše, m³

N_{ij} – fluks i -te komponente u česticama katalizatora sa poluprečnikom r_j , mol/m²·s

Fluksevi komponentata se računaju pomoću Fickovog zakona:

$$N_{ij} = -\frac{\varepsilon_c D_i}{\tau_c r_j} \left(\frac{\partial C_{c,i}}{\partial X} \right)_{X=1} \quad (3.72)$$

gde je

ε_c – poroznost čestice katalizatora

τ_c – krivudavost pora

D_i – koeficijent molekularne difuzije, m²/s

$C_{c,i}$ – koncentracija i -te komponente u pori katalizatora, mol/L

X – bezdimenziona koordinata r/r_j

Koncentracije komponenata u porama katalizatora se dobijaju rešavanjem reakciono-difuzionog modela porozne čestice katalizatora:

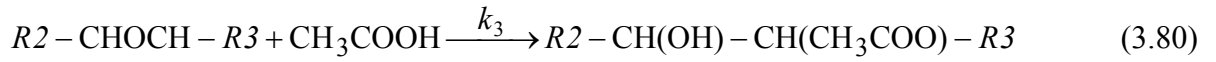
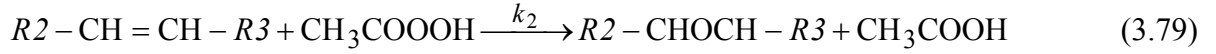
$$\frac{\partial C_{c,i}}{\partial t} = \frac{(R_i)_{\text{het}}}{1 - \varepsilon_c} + (R_i)_{\text{hom}} + \frac{D_i}{\tau_c r_j^2} \left(\frac{\partial^2 C_{c,i}}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial C_{c,i}}{\partial X} \right) \quad (3.73)$$

uz granične uslove $C_i = (C_{c,i})_{X=1}$ i $\left(\frac{\partial C_{c,i}}{\partial X} \right)_{X=0} = 0$

Na osnovu istog kinetičkog modela datog jednačinama (3.66)-(3.68) postavljen je i model reaktora sa fiksnim slojem katalizatora (jonoizmenjivačke smole) [3a.13].

3.4. Trofazni kinetički model epoksidovanja

Glavni cilj ove disertacije je bio postavljanje i primena trofaznog modela reakcionog sistema za epoksidovanje ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. Primenjen je Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watsonov (LHHW) pristup za modelovanje povratne reakcije stvaranja persirćetne kiseline na katalizatoru i korišćene su lokalne koncentracije komponenata u vodenoj i uljnoj fazi. Kao polazni, usvojen je mehanizam po kome se adsorbuju sve komponente reakcije, a reakcija adsorbovane sirćetne kiseline i adsorbovanog vodonik peroksida je usvojena kao korak koji određuje ukupnu brzinu. Od mogućih sporednih reakcija otvaranja epoksi prstena, na osnovu rezultata Campanelle i saradnika [3b.2-3b.7], usvojena je samo reakcija sa sirćetnom kiselinom. Naime, ovi autori su utvrdili da je, na uobičajenim uslovima izvođenja epoksidovanja perkiselinama, reakcija epoksi grupe sa kiselinom preovlađujuća u odnosu na reakcije sa vodom, vodonik peroksidom i perkiselinom. Postojanje sporedne reakcija premeštanja kiseonika iz epoksi grupe u keto grupu (3.6) je utvrđena samo u slučaju epoksidovanja *terc*-butil peroksidom u prisustvu katalizatora na bazi titanijuma [2f.3]. Na osnovu usvojenih pretpostavki, reakcioni mehanizam formiranja perkiseline, epoksidovanja i sporednih reakcija se može prikazati sledećim jednačinama:



Odgovarajući matematički model dat je sledećim sistemom diferencijalnih jednačina:

$$\left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{W}}}{dt} \right)_1 = - \frac{k_{1,\text{sr}} (m_{\text{r}} C_{\text{s}})^2 K_{\text{S,A}} K_{\text{S,H}} (C_{\text{A}}^{\text{W}} C_{\text{H}}^{\text{W}} - C_{\text{P}}^{\text{W}} C_{\text{W}}^{\text{W}} / K_1) V^{\text{W}}}{\left(1 + K_{\text{S,A}} C_{\text{A}}^{\text{W}} + K_{\text{S,P}} C_{\text{P}}^{\text{W}} + K_{\text{S,H}} C_{\text{H}}^{\text{W}} + K_{\text{S,W}} C_{\text{W}}^{\text{W}} \right)^2} \quad (3.81)$$

$$\frac{dN_{\text{H}}^{\text{W}}}{dt} = \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{W}}}{dt} \right)_1 + F_{\text{H}} \quad (3.82)$$

$$\frac{dN_{\text{A}}^{\text{W}}}{dt} = \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{W}}}{dt} \right)_1 + k_{\text{L,A}} a (C_{\text{A}}^{\text{O}} - K_{\text{A}} C_{\text{A}}^{\text{W}}) V^{\text{O}} \quad (3.83)$$

$$\frac{dN_{\text{P}}^{\text{W}}}{dt} = - \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{W}}}{dt} \right)_1 - k_{\text{L,P}} a (K_{\text{P}} C_{\text{P}}^{\text{W}} - C_{\text{P}}^{\text{O}}) V^{\text{O}} \quad (3.84)$$

$$\frac{dN_{\text{W}}^{\text{W}}}{dt} = - \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{W}}}{dt} \right)_1 + F_{\text{W}} \quad (3.85)$$

$$\frac{dN_{\text{D}}^{\text{O}}}{dt} = -k_2 C_{\text{P}}^{\text{O}} C_{\text{D}}^{\text{O}} V^{\text{O}} \quad (3.86)$$

$$\frac{dN_{\text{E}}^{\text{O}}}{dt} = k_2 C_{\text{P}}^{\text{O}} C_{\text{D}}^{\text{O}} V^{\text{O}} - k_3 C_{\text{E}}^{\text{O}} (C_{\text{A}}^{\text{O}})^2 V^{\text{O}} \quad (3.87)$$

$$\frac{dN_{HA}^0}{dt} = k_3 C_E^0 (C_A^0)^2 V^0 \quad (3.88)$$

$$\frac{dN_A^0}{dt} = k_2 C_P^0 C_D^0 V^0 - k_{L,A} a (C_A^0 - K_A C_A^W) V^0 - k_3 C_E^0 (C_A^0)^2 V^0 \quad (3.89)$$

$$\frac{dN_P^0}{dt} = -k_2 C_P^0 C_D^0 V^0 + k_{L,P} a (K_P C_P^W - C_P^0) V^0 \quad (3.90)$$

gde je

N_I^0, N_I^W - broj molova komponente I u uljnoj, odnosno vodenoj fazi, respektivno

$K_{S,I}$ - konstanta sorpcije komponente I , L/mol

F_H, F_W - brzina ukapavanja vodonik peroksida, odnosno vode, respektivno, mol/min

Pored koncentracija komponenata u fazama, u predloženom modelu su uneta još dva poboljšanja i to: članovi koji opisuju brzinu dodavanja rastvora vodonik peroksida na početku reakcije (F_H i F_W) i reparametarizacija Arrheniusove zavisnosti kinetičkih i sorpcionih parametara od temperature. Naime, vodonik peroksid se obično ne dodaje odjednom na početku reakcije smeši sirćetne kiseline, katalizatora i ulja, nego se dodaje postepeno (ukapava) na nekoj nižoj temperaturi od temperature reakcije, a zatim se temperatura smeše podiže do one na kojoj će se izvoditi epoksidovanje. Vreme trajanja reakcije se računa od trenutka dostizanja temperature epoksidovanja, što unosi određenu grešku u određivanje kinetičkih parametara, jer se reakcije odigravaju i za vreme ukapavanja H_2O_2 i zagrevanja reakcione smeše. Primenjeno poboljšanje omogućuje da se početak ukapavanja tretira kao nulto vreme, odnosno početak epoksidovanja.

Na osnovu literature, uobičajeni postupak određivanja zavisnosti kinetičkih parametara od temperature se sastoji iz dvostepenog fitovanja. Prvo se na osnovu eksperimentalno određenih promena koncentracija, uz pomoć modela fitovanjem odrede vrednosti kinetičkih parametara posebno za svaku temperaturu na kojoj je izvođeno epoksidovanje, a zatim se, na osnovu vrednosti kinetičkih parametara na različitim temperaturama, fitovanjem odrede predeksponencijalni faktori i energije aktivacije Arrheniusove zavisnosti, posebno za svaki kinetički parametar. Znači, posebno fitovanje za svaku temperaturu i zatim za svaki parametar. Ovakav pristup zahteva da je temperatura u toku epoksidovanja konstantna. U ovom radu je primenjeno simultano određivanje parametara Arrheniusove zavisnosti svih kinetičkih parametara na osnovu svih eksperimentalno određenih koncentracija komponenata tokom epoksidovanja. Za razliku od prethodnog, ovaj pristup uzima u obzir promenu

temperature tokom epoksidovanja, ako je ova promena sa vremenom poznata, a time i razliku u temperaturi reakcione smeše tokom dodavanja vodonik peroksida i epoksidovanja.

Zavisnost konstante hemijske ravnoteže reakcije stvaranja persirćetne kiseline (K_1) od temperature je određena računski. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline između uljne i vodene faze je posebno eksperimentalno određen na različitim temperaturama i pri različitim ukupnim količinama kiseline. Ispitana je i mogućnost modelovanja njegove zavisnosti od temperature i sastava. Koeficijent raspodele persirćetne kiseline je pretpostavljen. Parametri koji se odnose na prenos mase ($k_{L,A} \cdot a$ i $k_{L,P} \cdot a$) su određeni fitovanjem simultano sa kinetičkim parametrima.

4. KOEFICIJENT RASPODELE SIRČETNE KISELINE IZMEĐU ULJNE I VODENE FAZE

Matematički modeli reakcionog sistema za *in situ* epoksidovanje ulja koji uzimaju u obzir prisustvo dve tečne faze, odnosno koriste lokalne koncentracije reaktanata, sadrže u sebi kao parametre i koeficijente raspodele sirčetine (K_A) i persirčetine kiseline (K_P) između uljne i vodene faze. Ovi koeficijenti su definisani kao:

$$K_A = \frac{C_A^o}{C_A^w} \quad \text{i} \quad K_P = \frac{C_P^o}{C_P^w} \quad (4.1)$$

Koncentracije kiselina u fazama se mogu izračunati na sledeće načine:

$$C_k^f = \frac{n_k^f}{V^f} = \frac{m_k^f}{M_k V^f} = \frac{m_k^f}{M_k (m^f / \rho^f)} = \frac{m_k^f \rho^f}{M_k m^f} = \frac{g_k^f \rho^f}{M_k} = \frac{x_k^f \rho^f}{M^f} = \frac{x_k^f}{v^f} \quad (4.2)$$

gde je

C_k^f - koncentracija k -te kiseline u fazi f , mol/L

n_k^f - broj molova k -te kiseline u uzorku faze f

V^f - zapremina uzorka faze f , L

m^f , m_k^f - masa uzorka faze f , odnosno masa k -te kiseline u uzorku faze f , respektivno, g

M_k , M^f - molekulska masa k -te kiseline, odnosno faze f , respektivno, g/mol

ρ^f - gustina faze f , g/L

v^f - molska zapremina faze f , L/mol

g_k^f , x_k^f - maseni, odnosno molski udeo k -te kiseline u fazi f , respektivno

k - oznaka kiseline, pri čemu je k A za sirčetnu, odnosno P za persirčetnu kiselinu

f - oznaka faze, pri čemu je f o za uljnu, odnosno w za vodenu fazu

Zamenom petog člana izraza (4.2) u (4.1) dobija se izraz pogodan za eksperimentalno određivanje koeficijenta raspodele sirčetine kiseline u slučaju kad nije moguće uzeti tačno odmerenu zapreminu uzorka:

$$K_A = \frac{m_A^o \cdot m^w \cdot \rho^o}{m_A^w \cdot m^o \cdot \rho^w} \quad (4.3)$$

Predskazivanje vrednosti K_A zahteva primenu složene zavisnosti koeficijenta raspodele od temperature i sastava, ako se u obzir uzmu uobičajeni modeli za gustinu smeša i korelisanje ravnoteže tečno-tečno. Zamenom osmog člana jednakosti (4.2) u (4.1) dobija se izraz pogodan za predskazivanje koeficijenta raspodele:

$$K_A = \frac{x_A^o \cdot v^w}{x_A^w \cdot v^o} = K_{f,A} \frac{v^w}{v^o} \quad (4.4)$$

gde je:

$K_{f,A}$ – konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline

Molski udeli sirćetne kiseline (i ostalih komponenti) u uljnoj i vodenoj fazi mogu se izračunati iz uslova ravnoteže tečno-tečno, a zatim se pomoću njih mogu izračunati i molske zapremine uljne i vodene faze primenom odgovarajućeg modela. Uljna i vodena faza su u ravnoteži ako su im jednaki pritisci i temperature i ako je za svaku komponentu ispunjen uslov jednakosti hemijskog potencijala (μ_i):

$$\mu_i^o = \mu_i^w \quad (4.5)$$

Hemijski potencijal komponente u jednofaznoj smeši predstavlja parcijalnu molsku Gibbsovu funkciju (\bar{G}_i) i složena je funkcija temperature, pritiska i sastava faze:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{k \neq i}} \quad (4.6)$$

gde je

G – Gibbsova funkcija smeše, J
 n_i – broj molova i -te komponente

Za komponentu u realnoj smeši važi:

$$d\mu_i = RTd(\ln f_i) \quad (4.7)$$

gde f_i predstavlja fugacitet i -te komponente u smeši.

Ako se kao standardno stanje usvoji stanje čiste komponente na pritisku i temperaturi smeše, integraljenjem izraza (4.7) od standardnog stanja komponente do njenog stanja u tečnoj smeši, dobija se:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT(\ln f_i - \ln f_i^0) = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4.8)$$

Smenom izraza (4.8) u uslov (4.5), dobija se uslov ravnoteže tečno-tečno izražen preko fugaciteta komponenata:

$$f_i^0 = f_i^w \quad (4.9)$$

Jako neidealni (polarni) sistemi opisuju se pomoću aktivnosti komponenata. Aktivnost komponente u tečnoj smeši (a_i) predstavlja odnos fugaciteta komponente u smeši i njenog fugaciteta u standardnom stanju:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4.10)$$

Smenom definicije aktivnosti (4.10) u uslov (4.9) dobija se uslov ravnoteže tečno-tečno izražen preko aktivnosti komponenata:

$$a_i^0 = a_i^w \quad (4.11)$$

Odnos aktivnosti i molskog udela komponente u smeši je definisan kao koeficijent aktivnosti (γ_i):

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (4.12)$$

Smena aktivnosti iz izraza (4.12) u uslov ravnoteže (4.11) daje:

$$\gamma_i^0 x_i^0 = \gamma_i^w x_i^w \quad (4.13)$$

Iz uslova (4.13) se može uzračunati konstanta ravnoteže tečno-tečno kao:

$$K_{f,i} = \frac{x_i^0}{x_i^w} = \frac{\gamma_i^w}{\gamma_i^0} \quad (4.14)$$

Za izračunavanje konstante ravnoteže tečno-tečno iz izraza (4.14) potreban je model zavisnost koeficijenta aktivnosti od temperature, pritiska i sastava. Obično se polazi od nekog modela za dopunsku molsku Gibbsovu funkciju smeše (g^E), a izraz za koeficijent aktivnosti komponente se izvodi na osnovu sledeće veze:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.15)$$

gde je

n_i – broj molova i -te komponente

n_T – ukupni broj molova smeše

Najčešće primenjivani modeli za g^E , kao što su Wilsonov [5.1], NRTL [5.2] i UNIQUAC [5.4], zasnovani su na konceptu lokalnog sastava i ne uzimaju u obzir uticaj pritiska, pošto je uticaj pritiska na ravnotežu tečno-tečno zanemarljiv na nižim pritiscima. Lokalni sastav je sastav u neposrednoj blizini molekula i po ovom konceptu razlikuje se od ukupnog sastava, usled razlika u veličini molekula i međumolekulskim interakcijama koje postoje između različitih molekula.

Prema Wilsonovom, najprostijem od navedenih modela, dopunska molska Gibbsova funkcija je definisana kao:

$$g^E = -RT \sum_{i=1}^{NK} x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{NK} x_j \lambda_{ij} \right) \quad (4.16)$$

gde su

$$\lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(\frac{u_{ij}}{RT} \right) \quad (4.17)$$

u_{ij} – parametar interakcije između i -te i j -te komponente ($u_{ij} \neq u_{ji}$), J/mol

Primenom veze (4.15) na Wilsonov model (4.16) dobija se izraz za koeficijent komponente u smeši:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{NK} x_j \lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{NK} \frac{x_k \lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{NK} x_j \lambda_{kj}} \quad (4.18)$$

Navedeni modeli za g^E sadrže bar dva parametra interakcije po jednom paru komponentata koji se moraju odrediti iz eksperimentalnih podataka ravnoteže tečno-tečno ili para-tečno, što je prilični nedostatak. Pogodniju alternativu za predskazivanje koeficijenata aktivnosti predstavljaju modeli zasnovani na grupnim doprinosima, kao što su ASOG [5.5] i UNIFAC [5.6]. Po ovom pristupu se smeša komponentata posmatra kao smeša funkcionalnih grupa od kojih su sastavljene komponente. Na ovaj način je moguće veliki broj komponentata

od industrijskog značaja zameniti relativno malim brojem pogodno izabranih grupa. Navedeni modeli takođe sadrže binarne interakcione parametre (za interakciju grupa) koji se moraju odrediti iz velikog broja eksperimentalnih podataka za faznu ravnotežu (para-tečno ili tečno-tečno) po određenom redosledu. Primena neke metode grupnih doprinosa za predskazivanje koeficijenata aktivnosti je opravdana samo ako u literaturi postoje podaci za parametre interakcije svih grupa koje čine komponente posmatrane smeše.

Ako su poznate ukupne količine komponentata (m_i), sastavi uljne i vodene faze u ravnoteži se mogu odrediti rešavanjem sledećeg sistema jednačina:

- uslov ravnoteže

$$\gamma_i^o x_i^o = \gamma_i^w x_i^w \quad (4.13)$$

- model za koeficijente aktivnosti u fazi f

$$\gamma_i^f = \gamma(x_1^f, x_2^f, \dots, x_{NK}^f, T) \quad (4.19)$$

- maseni bilans za komponente

$$\frac{m_i}{M_i} = O x_i^o + W x_i^w \quad (4.20)$$

- ukupni materijalni bilans

$$\sum_{i=1}^{NK} \frac{m_i}{M_i} = O + W \quad (4.21)$$

- jednačine sumacije

$$\sum_{i=1}^{NK} x_i^o = 1 \quad \text{i} \quad \sum_{i=1}^{NK} x_i^w = 1 \quad (4.22)$$

gde je

O, W – broj molova uljne, odnosno vodene faze u ravnoteži, respektivno

Sistem jednačina je nelinearan i mora da se rešava iterativno. Uobičajeni način rešavanja se zasniva na zameni izraza (4.19) u (4.13), nakon čega sledi:

$$x_i^o = \frac{\gamma(x_1^w, x_2^w, \dots, x_{NK}^w, T)}{\gamma(x_1^o, x_2^o, \dots, x_{NK}^o, T)} x_i^w = K_{f,i} x_i^w \quad (4.23)$$

Smenom molskog udela i -te komponente u uljnoj fazi iz izraza (4.23) u maseni bilans za komponentu (4.20) dobija se:

$$\frac{m_i}{M_i} = O K_{f,i} x_i^w + W x_i^w \quad (4.24)$$

Molski udeo komponente u vodenoj fazi se izrazi iz jednačine (4.24) i zameni u jednačinu sumacije (4.22) što daje sledeći izraz:

$$\sum_{i=1}^{NK} x_i^w = \sum_{i=1}^{NK} \frac{m_i / M_i}{OK_{f,i} + W} = 1 \quad (4.25)$$

Ako se udeo uljne faze (φ) definiše kao:

$$\varphi = \frac{O}{O + W} \quad (4.26)$$

i zameni u izraz (4.25) zajedno sa ukupnim materijalnim bilansom (4.21) dobija se konačni izraz za rešavanje:

$$F(\varphi) = \sum_{i=1}^{NK} \frac{z_i}{1 + \varphi(K_{f,i} - 1)} - 1 = 0 \quad (4.27)$$

gde je z_i ukupni molski udeo i -te komponente

$$z_i = \frac{m_i / M_i}{\sum_{j=1}^{NK} m_j / M_j} \quad (4.28)$$

Postupak rešavanja predstavlja dvostruki iterativni ciklus: u spoljašnjem se menjaju konstante ravnoteže tečno-tečno metodom prostih iteracija, a u unutrašnjem se određuje udeo uljne faze iz izraza (4.27) metodom Newtona. Polazeći od pretpostavljenih vrednosti konstanti ravnoteže odredi se udeo uljne faze iz (4.27), a zatim sastav vodene faze iz izraza (4.24) i sastav uljne faze iz jednačine ravnoteže (4.23). Na osnovu ovih sastava izračunaju se koeficijenti aktivnosti komponenata u obe faze, a zatim i nove vrednosti konstanti ravnoteže tečno-tečno. Sa tako dobijenim konstantama ponovo se određuje udeo uljne faze i postupak se ponavlja sve dok se vrednost konstanti ne ustali, odnosno sve dok ne bude zadovoljen sledeći uslov konvergencije:

$$\left| \frac{K_{f,i}^{k+1} - K_{f,i}^k}{K_{f,i}^{k+1}} \right| < \varepsilon \quad i = 1, 2, \dots, NK \quad (4.29)$$

gde je

ε – željena tačnost (10^{-4})

k – redni broj iteracije

Za sistem sojino ulje-sirćetna kiselina-voda postupak proračuna se može uprostiti ako se pretpostavi da se sojino ulje i voda ne rastvaraju jedno u drugom. Polazeći od mase sojinog ulja i mase vode u sistemu, kao i ukupne mase sirćetne kiseline koja predstavlja zbir masa u uljnoj i vodenoj fazi:

$$m_A = m_A^o + m_A^w \quad (4.30)$$

molski udeli u fazama se mogu izraziti kao:

$$\begin{aligned} x_A^o &= \frac{m_A^o / M_A}{m_A^o / M_A + m_{SO} / M_{SO}} & x_{SO}^o &= \frac{m_{SO} / M_{SO}}{m_A^o / M_A + m_{SO} / M_{SO}} \\ x_A^w &= \frac{m_A^w / M_A}{m_A^w / M_A + m_{H_2O} / M_{H_2O}} & x_{H_2O}^w &= \frac{m_{H_2O} / M_{H_2O}}{m_A^w / M_A + m_{H_2O} / M_{H_2O}} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Na osnovu izraza (4.19), (4.30) i (4.31) uslov ravnoteže (4.13) se svodi na jednu jednačinu sa jednom nepoznatom (m_A^w ili m_A^o):

$$f(m_A^w) = x_A^o \gamma(x_A^o, x_{SO}^o, T) - x_A^w \gamma(x_A^w, x_{H_2O}^w, T) = 0 \quad (4.32)$$

koja se može rešiti nekom pogodnom numeričkom metodom npr. modifikovanom metodom Newtona.

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

If your result needs a statistician then you should design a better experiment.

Ernest Rutherford

5. EPOKSIDOVANJE SOJINOG ULJA *IN SITU* FORMIRANOM PERSIRĆETNOM KISELINOM

U cilju određivanja kinetičkih parametara matematičkog modela reakcionog sistema za epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz glacijalne sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole, izvedeno je devet šaržnih reakcija (sinteza) epoksidovanja (označene kao S1, S2,...S9). Pregledom literature je utvrđeno da se najčešće koristi 0.5 mola sirćetne kiseline po molu dvostruke veze ulja, a da je količina vodonik peroksida u opsegu 1.1-1.5 mola po molu dvostruke veze. Na osnovu navedenih vrednosti u ovoj disertaciji je korišćen približno konstantan molski odnos dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid=1:0.5:1.35, a menjani su sledeći reakcioni parametri: temperatura epoksidovanja, temperatura ukapavanja vodonik peroksida, količina katalizatora i brzina mešanja reakcione smeše. Osnovna količina katalizatora (korišćena u većini sinteza) je bila oko 4 % mas. od zbira mase sirćetne kiseline i rastvora vodonik peroksida. Praćene su promene sledećih veličina sa vremenom izvođenja epoksidovanja: koncentracija dvostrukih veza određivanjem jednog broja, koncentracija epoksi grupa određivanjem sadržaja epoksi kiseonika i u nekim sintezama i koncentracija vodonik peroksida i persirćetne kiseline.

5.1. Reaktanti

Sojino ulje

Kao sirovina za reakciju epoksidovanja korišćeno je rafinisano sojino ulje iz uljare "Dijamant" iz Zrenjanina, sa sledećim karakteristikama:

jodni broj po Hanušu	128.62
gustina na 20 ⁰ C, g/mL	0.9187

Koncentracija dvostrukih veza u sojinom ulju, izračunata na osnovu jednog broja, iznosi 0.5067 mol/100g ulja.

Organska kiselina

Kao prekursor za *in situ* dobijanje perkiseline upotrebljena je glacijalna sirćetna kiselina p.a., min 99.5%-na, gustine 1.05 g/mL, proizvođača "Zorka Pharma", a.d., Šabac.

Oksidans

Za peroksidaciju sirćetne kiseline korišćen je vodonik peroksid, p.a., 30%-ni, gustine 1.11 g/mL, proizvođača "Centrohem" iz Stare Pazove.

Katalizator

Kao kiseli katalizator za reakciju formiranja persirćetne kiseline iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida upotrebljavana je jako kisela katjonska jonoizmenjivačka smola sa sulfo grupom u svojoj aktivnoj H^+ formi, trgovačkog naziva Amberlite IR-120 proizvođača "Merck" iz Darmstadta.

5.2. Postupak *in situ* epoksidovanja sojinog ulja

U trogri balon od 1 L opremljen povratnim hladnjakom, kapalicom i termometrom, i postavljen u termostatirano vodeno kupatilo na magnetnoj mešalici, unesu se odmerene količine jonoizmenjivačka smole, sojinog ulja i glacijalne sirćetne kiseline. Sistem se uz mešanje zagreva dok se ne postigne željena temperatura ukapavanja, a zatim se, i dalje uz mešanje, u sistem ukapava 30 %-ni vodonik peroksid u trajanju od oko jednog sata. Zbog egzoternosti reakcije, temperatura reakcione smeše se posebno kontroliše, te po potrebi i snižava spoljašnjim hlađenjem. Po završetku ukapavanja vodonik peroksida, temperatura reakcionog sistema se podiže na temperaturu izvođenja reakcije i održava tokom 10 do 12 sati, kada se sinteza završava.

Uzorci reakcione smeše u količini od 8 mL uzimaju se klipnom pipetom tokom sinteze, bez zaustavljanja mešanja reakcione smeše, sledećom dinamikom: prvi uzorak se uzima odmah nakon ukapavanja vodonik peroksida, drugi po podizanju temperature na temperaturu reakcije (ako se temperatura reakcije razlikuje od temperature ukapavanja) i zatim orijentaciono na svakih 30, 60 ili 120 minuta. Kraći intervali uzimanja uzorka koriste se na početku reakcije kada su promene koncentracije dvostrukih veza i epoksi grupa najbrže, a duži u toku i pri kraju odigravanja reakcije, kada su ove promene sporije. Uzeti uzorak se prebaci u kivetu i centrifugiranjem se razdvoji na jonoizmenjivačku smolu koja se istaloži na dnu kivete, vodeni sloj i gornji uljni sloj. Vodenom sloju, odvojenom Pasterovom pipetom, odredi se sadržaj vodonik peroksida i persirćetne kiseline. Uljni sloj se, radi uklanjanja zaostale kiseline, ispira približno istom zapreminom tople destilovane vode do vrednosti pH 7, a zatim se podvrgava uparavanju pod vakumom (3-4 kPa) na temperaturi oko $60^{\circ}C$, radi uklanjanja zaostale vode. Tako pripremljenom uzorku uljne faze se određuju jodni broj i sadržaj epoksi kiseonika.

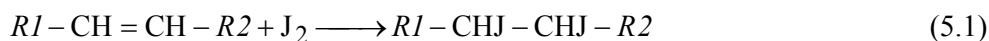
5.3. Korišćene metode karakterizacije proizvoda i određivanja sadržaja reaktanata

Tok reakcije epoksidovanja, tj. promena koncentracije dvostrukih veza i promena prinosa epoksi grupa, praćen je određivanjem jodnog broja (*JB*) i sadržaja epoksi kiseonika

(EO), u svim uzimanim uzorcima uljne faze. Za određivanje jednog broja korišćena je metoda po Hanušu [4.1], dok je sadržaj epoksi kiseonika određen metodom sa piridinhloridom [4.2]. U uzorcima vodene faze uzimanim u toku pet sinteza određen je sadržaj vodonik peroksida permanganometrijskom metodom [4.4], a sadržaj persirćetne kiseline u uzorcima vodene faze iz jedne sinteze određen je jodometrijskom metodom [4.5].

5.3.1. Jodni broj

Jodni broj je količina joda u gramima, ili nekog drugog halogena preračunata na jod, koja može da se adira na dvostruku vezu u 100 g ulja ili masti po reakciji:



Što je jodni broj veći, veći je i stepen nezasićenosti, odnosno broj dvostrukih veza u molekulu. Za ulja i masti se može odrediti samo srednji broj dvostrukih veza po molekulu na osnovu jednog broja i prosečne molekulske mase, obzirom da su ulja i masti smeše triglicerida. Za određivanje jednog broja postoji više standardnih metoda, a najpoznatije su metode po Hanušu i Wijsu.

Određivanje jednog broja (metoda po Hanušu [4.1])

Tačno se odmeri masa od 0.1 do 0.2 g uzorka ulja čiji je jodni broj veći od 100, odnosno 0.2 do 0.5 g uzorka čiji je jodni broj manji od 100 na pogodnom staklencetu. Staklence se prebaci u suv erlenmajer od 300 mL i uzorak rastvori u 10-15 mL hloroforma. Pipetom se doda 25 mL rastvora jodmonobromida (13 g joda i 8 g broma u 1 L glacijalne sirćetne kiseline), dobro promućka i u zatvorenom erlenmajeru ostavi da stoji 30 minuta na tamnom mestu. Zatim se doda 15 mL 10% rastvora KJ i titriše 0.1 N rastvorom Na₂S₂O₃ do svetlo žute boje. Potom se doda 1-2 mL rastvora svežeg skroba i titriše do nestanka plave boje. Sve vreme titrisanja, zidovi erlenmajera se ispiraju destilovanom vodom. Uporedo se radi slepa proba, na opisan način samo bez uzorka. Pri titraciji se odvija sledeća reakcija:



Jodni broj se računa prema jednačini:

$$JB = \frac{(V_S - V_t) \cdot A_J \cdot N \cdot f}{1000 \cdot m} \cdot 100 \quad (5.3)$$

gde je:

V_S – zapremina rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koja je utrošena za slepu probu, mL
 V_t – zapremina rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koja je utrošena za titrisanje uzorka, mL
 A_J – atomska masa joda
 N – koncentracija rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($N = 0.1$), gE/L
 f – faktor rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 m – masa uzorka, g

Na osnovu jednog broja polaznog (JB^0) i epoksidovanog sojinog ulja (JB) može se izračunati stepen konverzije dvostrukih veza (α) na sledeći način:

$$\alpha(\%) = \frac{JB^0 - JB}{JB^0} \cdot 100 \quad (5.4)$$

5.3.2. Sadržaj epoksi kiseonika

Sadržaj epoksi kiseonika (EO) je broj koji pokazuje koliko se grama epoksi kiseonika nalazi u 100 g epoksidovanog ulja, odnosno koliki je maseni procenat epoksi kiseonika u ulju. Ako se sadržaj epoksi kiseonika podeli sa atomskom masom kiseonika dobija se epoksi broj (EB) koji pokazuje koliko se gram-atoma kiseonika nalazi u 100 g epoksidovanog ulja. Istovremeno, to je i broj molova epoksidne grupe u 100 g ulja. Na osnovu ovog broja molova i prosečne molekulske mase ulja može se dobiti prosečni broj epoksi grupa u molekulu ulja. Za određivanje sadržaja epoksi kiseonika koristi se reakcija adicije nekog halogenovodonika na epoksidnu grupu, pri čemu nastaje halogenhidrin [4.2, 4.3]:



Određivanje sadržaja epoksi kiseonika (metoda sa piridinhloridom [4.2])

Izmeri se 0.5 – 1 g uzorka uljne faze u erlenmajeru sa brušenim grlom, zapremine 100 mL, i pipetom se doda 25 mL rastvora piridinhlorida. Na erlenmajer se stavi povratni kondenzator i zagreva na pešćanom kupatilu uz slabo ključanje ($110\text{--}120^\circ\text{C}$) u toku 20 min. Uzorak se zatim ohladi do sobne temperature i uz fenolftalein titriše 0.1N rastvorom NaOH do pojave ružičaste boje koja se zadržava bar 30 sekundi. Na isti način se izvodi slepa proba, samo bez uzorka. Epoksi broj i sadržaj epoksi kiseonika se računaju prema sledećim formulama:

$$EB = \frac{(V_S - V_t) \cdot N \cdot f}{1000 \cdot m} \cdot 100 \quad (5.6)$$

$$EO = EB \cdot A_O \quad (5.7)$$

gde je:

- V_S – zapremina rastvora NaOH koja je utrošena za slepu probu, mL
- V_t – zapremina rastvora NaOH koja je utrošena za titrisanje uzorka, mL
- N – koncentracija rastvora NaOH ($N = 0.1$), gE/L
- f – faktor rastvora NaOH
- m – masa uzorka, g
- A_O – atomska masa kiseonika

Na osnovu sadržaja epoksi kiseonika mogu se odrediti još dve veličine koje karakterišu prinos epoksida: relativni prinos epoksida i selektivnost. Relativni prinos epoksida (*RPE*) predstavlja odnos eksperimentalno određenog sadržaja epoksi kiseonika (*EO*) i teorijski maksimalnog sadržaja epoksi kiseonika ($EO_{t,max}$).

$$RPE(\%) = \frac{EO}{EO_{t,max}} \cdot 100 \quad (5.8)$$

Teorijski maksimalni sadržaj epoksi kiseonika računa se u odnosu na početni jodni broj sirovine, prema jednačini:

$$EO_{t,max} = \frac{JB^0 / (2 \cdot A_J)}{100 + A_O \cdot JB^0 / (2 \cdot A_J)} \cdot A_O \cdot 100 \quad (5.9)$$

Ukoliko se u prethodnu jednačinu, umesto jodnog broja sirovine, uvrsti razlika jednog broja (početni – tekući) koja je rezultat napredovanja reakcije, tada se kao rezultat dobija približno teorijski moguć prinos epoksi kiseonika (EO_t) za dati stepen napredovanja reakcije.

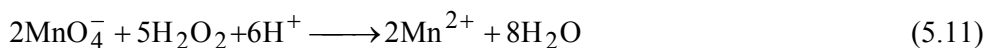
Selektivnost (*S*) je veličina koja definiše relativan prinos epoksida u odnosu na konverziju dvostrukih veza:

$$S = \frac{EO \cdot JB^0}{EO_{t,max} \cdot (JB^0 - JB)} \quad (5.10)$$

5.3.3. Određivanje sadržaja vodonik peroksida

Sadržaj vodonik peroksida u vodenom rastvoru se može odrediti sledećim volumetrijskim metodama [4.4]: jodometrijskom metodom, titracijom sa rastvorom cerijum (IV) sulfata i permanganometrijskom metodom. Prve dve metode nisu pogodne za određivanje sadržaja vodonik peroksida u prisustvu persirćetne kiseline, zato što oba jedinjenja reaguju na isti način. Stoga je sadržaj vodonik peroksida određivan

permanganometrijskom metodom koja se zasniva na redukciji Mn^{7+} jona u Mn^{2+} jon u prisustvu vodonik peroksida kao redukcionog sredstva:



Određivanje sadržaja vodonik peroksida (permanganometrijska metoda)

Oko 1g odmerenog uzorka vodene faze razblaži se vodom do 100 mL u normalnom sudu i dobro promućka. U 25 mL ovog rastvora prebačenog pipetom u erlenmajer, doda se 200 mL vode i 20 mL razblažene H_2SO_4 (1:5). Titriše se standardnim 0.1N rastvorom $KMnO_4$ do prve stalne, blede roze boje. Maseni udeo H_2O_2 u uzorku izračunava se, prema reakciji za permanganometrijsku titraciju (5.11), na sledeći način:

$$g_{H_2O_2} = \frac{V_t \cdot N \cdot f \cdot E_{H_2O_2} \cdot 4}{1000 \cdot m} \quad (5.12)$$

gde je:

$g_{H_2O_2}$ – maseni udeo H_2O_2 u uzorku

V_t – zapremina rastvora $KMnO_4$ utrošena za titraciju, mL

N – koncentracija rastvora $KMnO_4$, gE/L

f – faktor rastvora $KMnO_4$

$E_{H_2O_2}$ – masa gram ekvivalenta H_2O_2 ($E_{H_2O_2} = M_{H_2O_2} / 2$), g/gE

$M_{H_2O_2}$ – molekulska masa vodonik peroksida

m – masa uzorka, g

5.3.4. Određivanje sadržaja persirćetne kiseline u prisustvu vodonik peroksida

Persirćetna kiselina i vodonik peroksid su jaka oksidaciona sredstva pa se metode koje koriste ovu njihovu osobinu (npr. jodometrijska titracija) ne mogu koristiti za selektivno određivanje njihovog sadržaja u reakcionoj smeši, ako su obe ove supstance prisutne u njoj. Ovo se može prevazići postupkom koji su postavili D'Ans i Frey 1912. godine. Postupak se zasniva na činjenici da se vodonik peroksid može ponašati i kao redukciono sredstvo, i odvija se u dva stupnja. U prvom se vodonik peroksid titriše kalijum permanganatom (kao što je gore opisano), čime se ukloni iz rastvora. U drugom stupnju se doda jodid u višku i oslobođeni jod, nastao oksidativnim dejstvom samo perkiseline, titriše se rastvorom $Na_2S_2O_3$ u prisustvu skroba kao indikatora:





Postoji i druga varijanta kombinacije jodometrijske i permanganometrijske titracije po kojoj se ukupni sadržaj peroksi kiseonika u vodonik peroksidu i persirćetnoj kiselini odredi jodometrijski, a sadržaj peroksi kiseonika u vodonik peroksidu permanganometrijski. Iz razlike ova dva određivanja dobija se sadržaj persirćetne kiseline.

Određivanje sadržaja persirćetne kiseline (jodometrijska metoda)

Nakon određivanja sadržaja vodonik peroksida, u isti uzorak vodene faze se doda 15 mL 10%–tnog rastvora KJ i oslobođeni J_2 se titriše standardnim 0.1 N rastvorom natrijum tiosulfata u prisustvu skroba kao indikatora do obezbojenja tamno plave boje. Maseni udeo perkiseline u rastvoru izračunava se, prema reakcijama (5.13) i (5.14), na sledeći način:

$$g_P = \frac{N \cdot V_t \cdot f \cdot E_P \cdot 4}{1000 \cdot m} \quad (5.15)$$

gde je:

- g_P – maseni udeo persirćetne kiseline u uzorku
- V_t – zapremina rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošena za titraciju, mL
- N – koncentracija rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, gE/L
- f – faktor rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- E_P – masa gram ekvivalenta persirćetne kiseline ($E_P = M_P/2$), g/gE
- M_P – molekulska masa persirćetne kiseline, g/mol
- m – masa uzorka, g

5.3.5. Eksperimentalno određene vrednosti pri *in situ* epoksidovanju sojinog ulja

Vrednosti primenjenih reakcionih parametrara za izvedene reakcije (sinteze) epoksidovanja sojinog ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom su date u tabeli 5.1.

Svacom uzorku uljne faze određeni su jodni broj i sadržaj epoksi kiseonika, dok je uzorcima iz sinteza S5, S6, S7, S8 i S9 određen sadržaj vodonik peroksida u vodenoj fazi. U sintezi S9 određen je i sadržaj persirćetne kiseline u vodenoj fazi. Dobijeni eksperimentalni rezultati dati su u tabeli 5.2. Vreme t označava vreme uzimanja pojedinog uzorka mereno od početka sinteze tj. od početka ukapavanja vodonik peroksida.

Tabela 5.1. Vrednosti reakcionih parametara u reakcijama *in situ* epoksidovanja sojinog ulja

Oznaka sinteze	Masa reaktanata, g			Masa katalizatora, g	Broj obrtaja, min ⁻¹	Temperatura, °C	
	ulje	sirotetna kiselina	vodonik peroksid ^a	Amberlite		ukapavanja	reakcije
S1	150.00	22.82	116.83	5.88	1000	50	75
S2	150.00	22.82	116.83	5.88	1000	50	50
S3	150.00	22.82	116.83	5.88	1000	50	65
S4	150.00	22.82	116.83	5.88	1000	50	80
S5	145.44	21.66	115.90	5.88	1100	65	65
S6	150.23	22.81	109.46	5.88	1000	65	65
S7	145.50	21.91	117.02	5.88	900	65	65
S8	148.32	21.84	112.56	2.94	1100	50	80
S9	149.82	21.57	114.53	11.77	1100	50	50

^a ukupna količina 30% (mas.) rastvora

Tabela 5.2. Jodni broj i sadržaj epoksi kiseonika u uzorcima uljne faze i sadržaj H₂O₂ i CH₃COOOH (P) u uzorcima vodene faze uzimanim tokom *in situ* epoksidovanju sojinog ulja pri reakcionim uslovima datim u tabeli 5.1.

Oznaka sinteze		OZNAKA UZORKA												
		U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10	U11	U12	U13
S1	<i>t</i> , min	60	75	110	140	170	200	230	290	350	470	590	635	
	<i>JB</i>	111.8	104.85	91.04	76.23	62.81	53.34	39.34	29.6	18.61	8.95	5.09	1.73	
	<i>EO</i>	0.71	1.2	2.03	2.91	3.45	3.96	4.7	5.18	5.95	6.03	7.3	6.22	
S2	<i>t</i> , min	60	90	120	150	180	210	270	330	450	570	630		
	<i>JB</i>	112.9	106.8	103.3	98.52	91.62	86.85	80.7	74.38	60.66	50.41	44.2		
	<i>EO</i>	0.79	1.1	1.33	1.586	1.64	2.2	2.65	3	3.74	4.309	4.65		
S3	<i>t</i> , min	60	75	105	135	165	195	225	290	345	465	585	645	
	<i>JB</i>	114.5	113.52	101.97	89.91	79.1	68.32	58.38	46.94	37.33	21.41	10.91	7.45	
	<i>EO</i>	0.66	0.801	1.46	2.12	2.64	3.1	3.57	4.35	4.58	5.66	6.12	6.25	
S4	<i>t</i> , min	65	80	110	140	170	205	230	290	350	470	590	650	705
	<i>JB</i>	115	107.39	87.9	70.5	59.2	45.74	35.24	16.21	8.7	4.45	3.81	1.51	0.58
	<i>EO</i>	0.74	1.15	2.243	3.19	3.89	4.52	4.99	5.79	5.91	6.08	6.34	5.5	4.72
S5	<i>t</i> , min	55	85	120	145	175	205	265	325	445	570	625		
	<i>JB</i>	97.99	87.3	74.14	65.415	58.46	49.425	38.46	27.95	13.97	4.74	1.99		
	<i>EO</i>	1.68	2.26	3.023	3.48	3.89	4.34	5.044	5.575	6.17	6.45	6.58		
	H ₂ O ₂ , mas. %	23.82	22.03	21.02	19.24	18.43	17.85	15.54	13.84	12.19	10.84	10.50		

Nastavak tabele 5.2.

Oznaka Sinteze		OZNAKA UZORKA										
		U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10	U11
S6	<i>t</i> , min	65	95	125	155	185	215	275	335	455	480	630
	<i>JB</i>	93.56	83.2	74.9	64.5	57.39	49.67	38.52	29.95	15.92	7.22	2.98
	<i>EO</i>	1.93	2.511	2.89	3.571	3.97	4.4	4.93	5.547	6.213	6.45	6.45
	H ₂ O ₂ , mas. %	23.77	22.07	21.01	19.26	18.30	17.75	15.85	13.41	11.98	10.48	9.68
S7	<i>t</i> , min	40	70	100	130	160	190	250	320	430	555	615
	<i>JB</i>	106.67	89.74	76.94	67.54	56.87	47.56	34.03	22.78	8.79	3.27	2.71
	<i>EO</i>	1.2	2.08	2.864	3.43	3.742	4.364	4.929	5.46	5.79	6.22	6.4
	H ₂ O ₂ , mas. %	25.51	23.34	21.96	20.45	19.01	17.49	15.72	13.91	11.91	10.63	9.75
S8	<i>t</i> , min	60	105	135	165	195	225	285	345	465	590	645
	<i>JB</i>	121.17	100.43	90.03	75.93	63.9	54.91	37.45	24.19	7.901	2.87	0.04
	<i>EO</i>	0.239	1.502	2.15	2.92	3.62	4.14	5.17	5.81	6.27	6.37	6.18
	H ₂ O ₂ , mas. %	25.23	22.97	21.12	19.56	17.99	16.82	14.35	11.83	9.2	8.07	7.1
S9	<i>t</i> , min	60	90	120	150	180	210	270	330	450	570	630
	<i>JB</i>	108.92	101.53	93.39	84.39	76.04	69.58	56.43	49.89	36.64	26.69	22.63
	<i>EO</i>	1.073	1.42	1.95	2.45	2.82	3.28	3.66	4.17	4.73	5.3	5.51
	H ₂ O ₂ , mas. %	23.15	22.84	22.69	21.91	20.45	19.68	18.2	17.03	15.3	13.78	13.32
	P, mas. %	0.466	0.276	0.378	0.371	0.331	0.267	0.352	0.419	0.364	0.594	0.469

6. ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA RASPODELE SIRČETNE KISELINE IZMEĐU ULJNE I VODENE FAZE

Izvedeni izraz za koeficijent raspodele sirčetne kiseline između uljne i vodene faze (4.4):

$$K_A = \frac{x_A^o \cdot v^w}{x_A^w \cdot v^o} = K_{f,A} \frac{v^w}{v^o} \quad (4.4)$$

omogućava da se određivanje ili predskazivanje koeficijenta raspodele svede na dva problema: eksperimentalno određivanje, uz eventualno korelisanje, eksperimentalnih podataka, ili predskazivanje (bez eksperimentalnog određivanja) konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirčetne kiseline; i eksperimentalno određivanje, uz eventualno korelisanje, eksperimentalnih podataka ili predskazivanje molske zapremine faza. Ove varijante daju ukupno devet mogućih kombinacija dolaska do vrednosti koeficijenta raspodele sirčetne kiseline, od samo eksperimentalnih do u potpunosti predskazanih.

Prvo eksperimentalno određivanje koeficijenta raspodele sirčetne kiseline između sojinog ulja i vode, vezano za model epoksidovanja, dali su Rangarajan i saradnici [2b.12]. Oni su za tri različita odnosa sojinog ulja, vode i sirčetne kiseline i dve temperature (40 i 60⁰C) odredili 6 vrednosti koeficijenta raspodele. Postupak se sastojao od mešanja izmerenih količina komponenata na zadatoj temperaturi u trajanju od 3 h, zatim razdvajanja faza pri istoj temperaturi, uzimanja 10 mL uzorka vodene faze i titracije uzorka rastvorom NaOH uz fenolftalein radi određivanja sadržaja sirčetne kiseline. Primenjeni odnosi komponenata, sam postupak i dobijeni rezultati su problematični. Odnos sirčetne kiseline i ulja je u jednom slučaju 10 puta veći od onog koji se koristi pri epoksidovanju. Mešanje radi uspostavljanja ravnoteže predugo traje (što je najmanji problem). Postupak izračunavanja koncentracije sirčetne kiseline u uljnoj fazi nije naveden. Kako je titrisana samo vodena faza, to je sadržaj sirčetne kiseline u uljnoj fazi verovatno određen iz razlike ukupne količine kiseline i količine određene u vodenoj fazi, što ne ostavlja mogućnost provere tačnosti određenih sadržaja sirčetne kiseline u vodenoj fazi. Nije ispitano ni da li se koeficijent raspodele sirčetne kiseline eventualno menja sa promenom sastava uljne faze, odnosno napredovanjem epoksidovanja. Rezultati daju više nego trostruko smanjenje koeficijenta raspodele sirčetne kiseline sa porastom temperature od samo 20⁰C, što je prilično neobično.

Radi provere ovih podataka i razrešenja nedoumica, izvršeno je preliminarno određivanje koeficijenta raspodele sirčetne kiseline između sojinog ulja (SO) i vode na tri temperature, sa molskim odnosom komponenata koji je korišćen za epoksidovanje

(dvostruka veza: sirćetna kiselina:vodonik peroksid=1:0.5:1.35), pri čemu je umesto rastvora vodonik peroksida korišćena samo voda u pripadajućoj količini (70% mas. od korišćene količine rastvora vodonik peroksida). Postupak uravnotežavanja odmerenih količina komponenata je trajao 1 h, uz mešanje na željenoj temperaturi. Nakon toga je, bez prekida mešanja, uzet uzorak klipnom pipetom i raslojen centrifugiranjem. Pasterovom pipetom su uzeti uzorci obe faze, odmereni i titrisani rastvorom NaOH uz fenolftalein. Titriranje obe faze omogućava da se proveriti tačnost postupka nakon preračuna titrisanjem određene količine sirćetne kiseline u uzorku vodene faze na ukupnu količinu vode, i u uzorku uljne faze na ukupnu količinu ulja. Sabrane, tako preračunate, količine sirćetne kiseline treba da daju polaznu (odmerenu) količinu sirćetne kiseline.

Isti postupak određivanja koeficijenta raspodele sirćetne kiseline je izveden i sa komercijalnim epoksidovanim sojnim uljem (ESO) umesto sojinog ulja. Ovde je određivan i sadržaj epoksi kiseonika uzoraka uljne faze da bi se proverilo da li dolazi do reakcije epoksi grupa sa sirćetnom kiselinom tokom uravnotežavanja faza. Radi određivanja sadržaja epoksi kiseonika uzorci uljne faze sa ESO su pripremani na istovetan način kao i kod epoksidovanja (poglavlje 5.2.). U oba slučaja uravnotežavanja ulja (SO, odnosno ESO), gustine faza su izračunate pod pretpostavkom da se radi o idealnim smešama (nema promene zapremine pri mešanju). Takođe je pretpostavljeno da se odnos gustina uljne i vodene faze (ρ^o/ρ^w) u izrazu (4.3) ne menja sa temperaturom. Rezultati preliminarnog određivanja koeficijenta raspodele sirćetne kiseline između SO i vode i između ESO i vode su dati u tabeli 6.1., zajedno sa sadržajima epoksi kiseonika uzoraka uljne faze sa ESO nakon uravnotežavanja faza na određenoj temperaturi.

Tabela 6.1. Koeficijenti raspodele sirćetne kiseline u sistemu SO-sirćetna kiselina-voda, odnosno ESO-sirćetna kiselina-voda, i sadržaj epoksi kiseonika u ESO

Sistem	Koeficijent raspodele sirćetne kiseline na $^{\circ}\text{C}$			<i>EO</i> posle uravnotežavanja na $^{\circ}\text{C}$		
	50	65	80	50	65	80
SO-sirćetna kiselina-voda	0.0481	0.0453	0.0379	–	–	–
ESO- sirćetna kiselina-voda	0.1782	0.1423	–	5.44	5.40	5.23

Prilikom uspostavljanja ravnoteže između ESO i vode dolazi do izvesne reakcije između epoksi grupa i sirćetne kiseline i to u većem stepenu što je viša temperatura, na što ukazuje opadanje *EO* sa porastom temperature. No obim reakcije je takav da se može zanemariti. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline između ESO i vode na 80°C nije mogao biti određen jer se faze nisu mogle razdvojiti centrifugiranjem. U oba sistema koeficijent raspodele opada

sa porastom temperature, ali u manjoj meri nego što su odredili Rangarajan i saradnici [2b.12]. Iz tabele 6.1. se vidi da je uticaj promene sastava uljne faze na koeficijent raspodele veći od uticaja temperature.

Preliminarni rezultati određivanja koeficijenta raspodele sirćetne kiseline ukazali su na potrebu njegovog detaljnijeg eksperimentalnog određivanja i ispitivanja mogućnosti korelisanja dobijenih podataka sa sastavom i temperaturom. Određivanje koeficijenta raspodele je, osnovu izraza (4.4), svedeno na eksperimentalno određivanje konstante ravnoteže tečno-tečno i proračun molskih zapremina pomoću COSTALD modela [5.29]. Kao polazni molski odnos komponenata korišćen je onaj koji je primenjen za epoksidovanje, ali bez vodonik peroksida, što nakon preračuna daje odnos dvostruka veza:sirćetna kiselina:voda = 1:0.5:5.95. Pored ovoga, korišćeni su i odnosi sa više sirćetne kiseline i to: 1:0.75:5.95 i 1:1:5.95. Određivanja su izvršena na 5 različitih temperatura: 20, 35, 50, 65 i 80⁰C.

Treba napomenuti da se koeficijent raspodele persirćetne kiseline ne može odrediti na napred opisani način pošto ona reaguje sa dvostrukim vezama ulja, i što komercijalna persirćetna kiselina sadrži vodonik peroksid i sirćetnu kiselinu.

6.1 Materijali

Sojino ulje

Za određivanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline između sojinog ulja i vode korišćeno je rafinisano sojino ulje iz uljare "Dijamant" iz Zrenjanina, sa sledećim karakteristikama:

jodni broj po Hanušu	126.0
gustina na 20 ⁰ C, g/mL	0.9195

Koncentracija dvostrukih veza u sojinom ulju, izračunata na osnovu jodnog broja, iznosi 0.4965 mol/100g ulja.

Epoksidovano sojino ulje

Za određivanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline između epoksidovanog ulja i vode korišćeno je epoksidovano sojino ulje, dobijeno iz firme "Tarkett" iz Bačke Palanke, sledećih karakteristika:

jodni broj po Hanušu	5.77
sadržaj epoksi kiseonika	6.81
gustina na 20 ⁰ C, g/mL	0.9923
kiselinski broj	0.26
hidroksilni broj	8.68

Sirćetna kiselina

Korišćena je glacijalna sirćetna kiselina čistoće min 99.5%-na, gustine na 20⁰C od 1.05 g/mL, proizvođača "Polskie odčynnini chemiczne" S.A.

Pomoćne hemikalije

Neke od pomoćnih hemikalija, koje su korišćene za određivanje jednog broja, sadržaja epoksi kiseonika, kiselinskog i hidroksilnog broja, i sadržaja sirćetne kiseline, vodonik peroksida i persirćetne kiseline, bile su: kalijum jodid "Centrohem" Stara Pazova, hloroform p.a. "Lach Ner" Češka, 0.1N rastvor natrijum tiosulfata "Reahem" Novi Sad, jod "Centrohem" Stara Pazova, brom "Centrohem" Stara Pazova, piridin p.a. "Lach Ner" Češka, hlorovodonična kiselina "Polskie odčynnini chemiczne" S.A., anhidrid ftalne kiseline p.a. "SUPERLAB" Beograd i rastvori NaOH "Zorka Pharma" a.d. Šabac.

6.2. Karakterizacija komponenata i određivanje količine sirćetne kiseline u uljnoj i vodenoj fazi

Sojinom ulju i epoksidovanom sojinom ulju određen je jodni broj po postupku opisanom u poglavlju 5.3.1., a epoksidovanom sojinom ulje je određen još i sadržaj epoksi kiseonika (poglavlje 5.3.2.), kiselinski i hidroksilni broj. Količina sirćetne kiseline u uzorcima uljne i vodene faze određena je titracijom rastvorom NaOH.

6.2.1. Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj epoksidovanog sojinog ulja je određen titracijom odmerenog uzorka ulja 0.1 N rastvorom NaOH uz fenolftalein, primenom sledeće formule:

$$I_a = \frac{N \cdot f \cdot V_t \cdot 56.1}{m} \quad (6.1)$$

gde je

I_a – kiselinski broj, mg KOH/ g ulja

N – koncentracija rastvora NaOH ($N = 0.1$), gE/L

f – faktor rastvora NaOH

V_t – zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju, mL

m – masa uzorka ulja, g

6.2.2. Određivanje hidroksilnog broja

Hidroksilni broj epoksidovanog sojinog ulja je određen na osnovu reakcije hidroksilne grupe sa anhidridom ftalne kiseline. U balon opremljen povratnim hladnjakom i postavljen u uljano kupatilo na magnetnoj mešalici, sipa se 10 g epoksidovanog ulja i 25 mL rastvora anhidrida ftalne kiseline u piridinu (41.07 g anhidrida i piridina do 250 mL). Smeša se meša

1 sat na 115⁰C, ohladi i prebaci u erlenmajer. Balon se ispere sa 10 mL čistog piridina i tri puta sa po 30 mL destilovane vode. Piridin i voda od ispiranja se takođe sipaju u erlenmajer. Sadržaj erlenmajera se mućka 10 minuta, a zatim se titriše 0.5 N rastvorom NaOH uz fenolftalein. Postupak se ponavlja sa slepom probom (isti postupak, ali bez ulja). Hidroksilni broj se računa pomoću sledeće formule:

$$Ih = \frac{N \cdot f \cdot (V_S - V_t) \cdot 56.1}{m} + Ia \quad (6.2)$$

gde je

Ih – hidroksilni broj, mg KOH/g ulja
 N – koncentracija rastvora NaOH ($N = 0.5$), gE/L
 f – faktor rastvora NaOH
 V_t – zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju uzorka, mL
 V_S – zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju slepe probe, mL
 m – masa uzorka ulja, g

6.2.3. Određivanje količine sirćetne kiseline u uljnoj i vodenoj fazi

Masa sirćetne kiseline u uzorcima uljne i vodene faze određena je titracijom odmerenog uzorka 0.1 N rastvorom NaOH uz fenolftalein, primenom sledeće formule:

$$m_A^f = \frac{N \cdot V_t^f \cdot f \cdot E_A}{1000} \quad (6.3)$$

gde je

V_t^f – zapremina rastvora NaOH utrošena za titraciju uzorka faze f , mL
 N – koncentracija rastvora NaOH ($N = 0.1$), gE/L
 f – faktor rastvora NaOH
 E_A – gram ekvivalenat sirćetne kiseline ($E_A = M_A$), g/gE
 M_A – molekulska masa sirćetne kiseline

6.3. Postupak određivanja konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline

U trogri balon od 500 mL koji je opremljen povratnim hladnjakom i termometrom i postavljen u termostatirano vodeno kupatilo na magnetnoj mešalici, sipaju se odmerene količine sojinog ili epoksidovanog sojinog ulja, glacijalne sirćetne kiseline i vode. Smeša se meša na željenoj temperaturi sat vremena, nakon čega se klipnom pipetom uzima uzorak, bez prekidanja mešanja. Uljna i vodena faza uzorka se razdvoje centrifugiranjem, a zatim se iz obe faze uzme određena količina uzorka Pasterovom pipetom (oko 0.5 mL vodene i 1-2 mL

uljne faze). Uzorci se izmere i titrišu 0.1 N rastvorom NaOH, uz dodatku fenolftaleina, do pojave svetlo ružičaste boje radi određivanja mase sirćetne kiseline u njima.

6.3.1. Konstanta fazne ravnoteže u sistemu sojino ulje – sirćetna kiselina – voda

Na osnovu izraza (4.4) i izmerenih masa uzoraka faza i određenih masa sirćetne kiseline u njima računa se konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda na sledeći način:

$$K_{f,A} = \frac{x_A^o}{x_A^w} = \frac{\frac{m_A^o / M_A}{m_A^o / M_A + (m^o - m_A^o) / M_{SO}}}{\frac{m_A^w / M_A}{m_A^w / M_A + (m^w - m_A^w) / M_{H_2O}}} \quad (6.4)$$

gde je

M_{SO} - prosečna molekulska masa sojinog ulja

Molekulska masa sojinog ulja se kreće u uskom rasponu, bez obzira na masno-kiselinski sastav, pošto su preovlađujuće masne kiseline u sojinom ulju (oko 90%) kiseline sa 18 C atoma. Zato se molekulska masa može prilično dobro proceniti na osnovu poznatog prosečnog sastava sojinog ulja (npr. tabela 1.2) i eksperimentalnu vrednost jodnog broja, tako što se prosečni sastav koriguje u cilju usklađivanja računskog jodnog broja definisanog prosečnim masno-kiselinskim sastavom ulja i eksperimentalnog jodnog broja, a zatim se na osnovu tako korigovanog sastava izračuna molekulska masa. U ovom radu je molekulska masa sojinog ulja izračunata na osnovu približnog masno-kiselinskog sastava određenog gasnom hromatografijom (molski udeli): 0.0923 palmitinske, 0.0804 stearinske, 0.2525 oleinske, 0.5268 linolne i 0.0480 linoleinske kiseline [2c.11]. Vrednost od 875 dobijena je primenom sledeće formule:

$$M_{SO} = 3 \sum_{k=1}^5 y_k M_k + M_G - 3M_{H_2O} \quad (6.5)$$

gde je

y_k - molski udeo k -te kiseline u grupi masnih kiselina koje ulaze u sastav sojinog ulja

M_G – molekulska masa glicerina

M_k - molekulska masa k -te kiseline

k - oznaka kiseline (1 - palmitinska, 2 - stearinska, 3 - oleinska, 4 - linolna,

5 – linoleinska)

Na osnovu molekulske mase i masno-kiselinskog sastava može se izračunati jodni broj primenom sledećih izraza:

$$C_D = \frac{3(y_3 + 2y_4 + 3y_5)}{M_{SO}} \cdot 100 \quad (6.6)$$

$$JB = 2A_J C_D \quad (6.7)$$

Izračunata vrednost je 126.2 što se odlično slaže sa jodnim brojem određenim titracijom (126.0). Treba napomenuti da izraz (6.6) važi samo za slučaj kada su izvor nezasićenosti u ulju oleinska, linolna i linoleinska kiselina. Ako postoje i druge nezasićene masne kiseline u trigliceridima ulja, u izraz (6.6) treba dodati njihove molske udele iz masno-kiselinskog sastava pomnožene sa brojem dvostrukih veza u molekulu.

Sastavi smeša sojinog ulja, sirćetne kiseline i vode (M1, M2 i M3) korišćenih za određivanje konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline dati su u tabeli 6.2. Rezultati titracije uzoraka faza, kao srednje vrednosti iz tri merenja, zajedno sa izračunatim konstantama ravnoteže prikazani su u tabeli 6.3. Na osnovu eksperimentalnih vrednosti uočava se da konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda uglavnom raste sa povećanjem temperature, a opada sa povećanjem količine sirćetne kiseline u sistemu, ali da ovi trendovi nisu izraženi.

6.3.2. Konstanta fazne ravnoteže u sistemu epoksidovano sojino ulje–sirćetna kiselina–voda

Za izračunavanje konstante fazne ravnoteže sirćetne kiseline u sistemu ESO - sirćetna kiselina – voda, pored određivanja sadržaja sirćetne kiseline u uzorcima uljne i vodene faze titracijom, određivan je i sadržaj vode u uljnoj fazi Karl-Fischerovom titracijom pomoću kulometrijskog Aquameter KFM 1000 S instrumenta firme BAUR iz Austrije. Sadržaj vode se dobije kao maseni udeo vode u uzorku. Masa sirćetne kiseline u uzorku vodene faze se računa pomoću jednačine (6.3), dok se masa sirćetne kiseline u uljnoj fazi računa pomoću sledećeg izraza:

$$m_A^o = \frac{N \cdot f \cdot (V_t^o - m^o \cdot k_{ESO}) \cdot E_A}{1000 - N \cdot f \cdot E_A \cdot k_{ESO}} \quad (6.8)$$

gde je

N – koncentracija rastvora NaOH ($N = 0.1$), gE/L

f – faktor rastvora NaOH

k_{ESO} - korekcija za titraciju zbog prisustva kiselina u komercijalnom epoksidovanom

sojinom ulju u iznosu od 0.047 mL 0.1 N NaOH po gramu ESO

Tabela 6.2. Sastavi smeša korišćenih za određivanje konstante fazne ravnoteže sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje – sirćetna kiselina - voda

	Smeša		
	M1	M2	M3
Molski odnos*	1 : 0.5 : 5.95	1 : 0.75 : 5.95	1 : 1 : 5.95
Masa sojinog ulja, g	150.00	150.39	150.00
Masa sirćetne kiseline, g	22.04	33.33	44.00
Masa vode, g	80.94	80.25	80.00

* molski odnos dvostruka veza : sirćetna kiselina : voda

Tabela 6.3. Mase uzoraka vodene i uljne faze, zapremine 0.1N rastvora NaOH utrošenog za titraciju uzoraka i konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

Temperatura, °C	Oznaka smeše	Masa uzorka faze, g		Zapremina 0.1N NaOH za titraciju faza, mL		$K_{f,A}$
		vodena	uljna	vodena	uljna	
20	M1	0.50688	1.50862	17.47	2.33	1.651
	M2	0.50924	1.51871	23.88	3.50	1.611
	M3	0.52975	0.84307	30.47	2.30	1.426
35	M1	0.52301	1.51286	17.30	2.37	1.754
	M2	0.52305	1.34642	24.40	3.53	1.805
	M3	0.51542	1.00674	29.20	2.83	1.491
50	M1	0.51379	1.52354	16.87	2.33	1.732
	M2	0.52607	1.59065	24.88	3.77	1.704
	M3	0.50998	1.01716	29.23	2.97	1.514
65	M1	0.53251	1.52458	16.77	2.40	1.865
	M2	0.54582	1.50565	25.97	3.93	1.754
	M3	0.49745	1.00767	28.85	2.78	1.423
80	M1	1.21742	1.48759	41.47	2.70	1.929
	M2	0.50694	1.52285	23.50	3.53	1.642
	M3	0.53413	1.00067	30.38	3.23	1.657

Molski udeo sirćetne kiseline u vodenoj fazi koji figuriše kao imenilac u izrazu (6.4) se izračunava kao:

$$x_A^w = \frac{m_A^w / M_A}{m_A^w / M_A + (m^w - m_A^w) / M_{H_2O}} \quad (6.9)$$

Za izračunavanje molskog udela sirćetne kiseline u uljnoj (ESO) fazi potrebno je uzeti u obzir i sadržaj vode u uljnoj fazi što, u slučaju da je on definisan preko masenog udela, daje:

$$x_A^0 = \frac{m_A^0 / M_A}{m_A^0 / M_A + [m^0(1 - g_{H_2O}^0) - m_A^0] / M_{ESO} + m^0 g_{H_2O}^0 / M_{H_2O}} \quad (6.10)$$

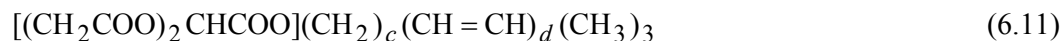
gde je

$g_{H_2O}^0$ - maseni udeo vode u uljnoj fazi

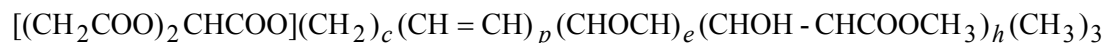
M_{ESO} - prosečna molekulska masa epoksidovanog sojinog ulja

Molekulska masa epoksidovanog sojinog ulja se može proceniti ako je poznat masno-kiselinski sastav, jodni broj i sadržaj epoksi kiseonika epoksidovanog sojinog ulja, kao i vrsta sporednog proizvoda nastalog eventualnim otvaranjem epoksi prstena. Kako je u ovoj disertaciji korišćeno komercijalno epoksidovano ulje, masno-kiselinski sastav nije bio poznat. Jodni broj je ukazivao da nisu sve dvostruke veze izreagovale, a hidroksilni broj da je došlo do izvesnog otvaranja epoksi grupa. U cilju izračunavanja molekulske mase pretpostavljeno je da je do otvaranja epoksi prstena došlo reakcijom sa sirćetnom kiselinom uz stvaranje hidroksiacetata (najverovatnija reakcija otvaranja prstena), a do približnog masno-kiselinskog sastava se došlo odgovarajućom modifikacijom prosečnog sastava sojinog ulja. Odgovarajuća modifikacija znači da računске vrednosti jodnog broja, sadržaja epoksi kiseonika i hidroksilnog broja epoksidovanog sojinog ulja moraju biti jednake eksperimentalno određenim. Ako se u obzir uzmu samo pet glavnih masnih kiselina sojinog ulja, kao i kod određivanja molekulske mase sojinog ulja, problem se svodi na pet nepoznatih (molski udeli masnih kiselina) i četiri jednačine (izrazi za jodni broj, sadržaj epoksi kiseonika i hidroksilni broj i jednačina sumacije molskih udela masnih kiselina), što znači da sistem ima jedan stepen slobode. Modifikovani sastav treba da bude što bliži prosečnom, odnosno molski udeli pojedinih masnih kiselina moraju biti unutar opsega udela koji su utvrđeni na osnovu višegodišnjih merenja sastava različitih uzoraka sojinog ulja.

Sojino ulje (a i druga ulja i masti koja ne sadrže trigliceride masnih kiselina sa neuobičajenim funkcionalnim grupama tj. koja sadrže samo zasićene i nezasićene masne kiseline) se može prikazati kao pseudokomponenta sa sledećom zbirnom formulom:



Nakon epoksidovanja, uz pretpostavku stvaranja hidroksiacetata kao sporednog proizvoda, zbirna formula epoksidovanog sojinog ulja će biti:



(6.12)

gde indeksi c , d , p , e i h predstavljaju broj odgovarajućih grupa u molekulu pseudokomponente. Bilans dvostrukih veza u polaznom sojinom i epoksidovanom sojinom ulju daje:

$$N_{D,SO} = N_{D,ESO} + N_{E,ESO} + N_{HA,ESO} \quad (6.13)$$

gde je

$N_{D,SO}$ - broj molova dvostruke veze u molu sojinog ulja (d)

$N_{D,ESO}$ - broj molova dvostruke veze u molu epoksidovanog sojinog ulja (p)

$N_{E,ESO}$ - broj molova epoksidne grupe u molu epoksidovanog sojinog ulja (e)

$N_{HA,ESO}$ - broj molova hidroksiacetatne grupe u molu epoksidovanog sojinog ulja (h)

Broj molova dvostruke veze u molu ulja se može izraziti preko jednog broja:

$$N_{D,SO} = \frac{[D]_{SO} M_{SO}}{100} = \frac{JB_{SO} M_{SO}}{2A_J 100} \quad (6.14)$$

$$N_{D,ESO} = \frac{[D]_{ESO} M_{ESO}}{100} = \frac{JB_{ESO} M_{ESO}}{200A_J} \quad (6.15)$$

gde je

$[D]_{SO}$, $[D]_{ESO}$ – koncentracija dvostrukih veza u sojinom, odnosno epoksidovanom sojinom ulju, respektivno, mol/100 g ulja

Broj molova epoksidne grupe u molu epoksidovanog ulja se može izraziti preko sadržaja epoksi kiseonika (EO):

$$N_{E,ESO} = \frac{EO \cdot M_{ESO}}{100A_O} \quad (6.16)$$

Broj molova hidroksiacetatne grupe u molu epoksidovanog ulja se može izraziti na osnovu hidroksilnog (Ih , mg KOH/g ESO) i kiselinskog (Ia , mg KOH/g ESO) broja:

$$N_{HA,ESO} = \frac{Ih - Ia}{56.1} 10^{-3} M_{ESO} = n_{HA,ESO} M_{ESO} \quad (6.17)$$

gde je $n_{HA,ESO}$ broj molova hidroksiacetatne grupe po gramu epoksidovanog ulja.

Molekulska masa epoksidovanog sojinog ulja se može izraziti preko povećanja molekulske mase sojinog ulja usled epoksidovanja na sledeći način:

$$M_{ESO} = M_{SO} + N_{E,ESO} A_O + N_{HA,ESO} (A_O + M_A) \quad (6.18)$$

Zamenom jednačina (6.16) i (6.17) u (6.18) sledi izraz:

$$M_{\text{ESO}} = M_{\text{SO}} + \frac{EO \cdot M_{\text{ESO}}}{100A_{\text{O}}} A_{\text{O}} + n_{\text{HA,ESO}} M_{\text{ESO}} (A_{\text{O}} + M_{\text{A}}) \quad (6.19)$$

iz kojeg se može izraziti molekulska masa epoksidovanog sojinog ulja:

$$M_{\text{ESO}} = \frac{M_{\text{SO}}}{1 - \frac{EO}{100} - n_{\text{HA,ESO}} (A_{\text{O}} + M_{\text{A}})} \quad (6.20)$$

Molekulska masa sojinog ulja se može izraziti preko masno-kiselinskog sastava kao:

$$M_{\text{SO}} = 3 \sum_{k=1}^{NA} y_k M_k + M_{\text{G}} - 3M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.21)$$

gde je NA broj različitih masnih kiselina u sojinom ulju (5 ako se uzmu samo glavne kiseline). Zamenom izraza za molekulsku masu sojinog ulja (6.21) u izraz (6.20) dobija se konačno formula za izračunavanje molekulske mase epoksidovanog ulja, ako su poznati sadržaj epoksi kiseonika i hidrosilni broj epoksidovanog ulja i masno-kiselinski sastav polaznog ulja (koji u našem slučaju nije poznat):

$$M_{\text{ESO}} = \frac{3 \sum_{k=1}^{NA} y_k M_k + M_{\text{G}} - 3M_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - \frac{EO}{100} - n_{\text{HA,ESO}} (A_{\text{O}} + M_{\text{A}})} \quad (6.22)$$

Broj molova dvostruke veze u molu sojinog ulja se može iskazati i pomoću masno-kiselinskog sastava:

$$N_{\text{D,SO}} = 3 \sum_{k=1}^{NA} y_k N_k \quad (6.23)$$

gde je

N_k – broj molova dvostruke veze u molu k -te masne kiseline

Zamenom izraza (6.23) zajedno sa izrazima (6.15)-(6.17) u bilans dvostruke veze (6.13) dobija se:

$$3 \sum_{k=1}^{NA} y_k N_k = \frac{JB_{ESO} M_{ESO}}{200A_J} + \frac{EO \cdot M_{ESO}}{100A_O} + n_{HA,ESO} M_{ESO} \quad (6.24)$$

Iz izraza (6.24) se takođe može izraziti molekulska masa epoksidovanog ulja:

$$M_{ESO} = \frac{3 \sum_{k=1}^{NA} y_k N_k}{\frac{JB_{ESO}}{200A_J} + \frac{EO}{100A_O} + n_{HA,ESO}} \quad (6.25)$$

Izjednačavanjem izraza za molekulsku masu epoksidovanog ulja (6.22) i (6.25) se dobija:

$$\frac{3 \sum_{k=1}^{NA} y_k M_k + M_G - 3M_{H_2O}}{1 - \frac{EO}{100} - n_{HA,ESO} (A_O + M_A)} = \frac{3 \sum_{k=1}^{NA} y_k N_k}{\frac{JB_{ESO}}{200A_J} + \frac{EO}{100A_O} + n_{HA,ESO}} \quad (6.26)$$

Sada je potrebno odrediti takav masno-kiselinski sastav ulja da jednačina (6.26) bude zadovoljena. Ako se sa k_1 i k_2 označe imenioci u prethodnom izrazu, koji sadrže samo poznate vrednosti, nakon preuređenja se dobija sledeći izraz:

$$\sum_{k=1}^{NA} y_k \left(M_k - \frac{k_1}{k_2} N_k \right) = M_{H_2O} - M_G / 3 \quad (6.27)$$

Polazeći od nekog prosečnog sastava sojinog ulja (koji ne zadovoljava ovu jednačinu) moguće je povećati molski udeo i -te kiseline za neki iznos x i istovremeno smanjiti udeo j -te kiseline za isti taj iznos (suma molskih udela mora biti 1), tako da se eventualno zadovolji jednačina (6.27):

$$\sum_{k=1}^{NA} y_k \left(M_k - \frac{k_1}{k_2} N_k \right) + x \left(M_i - \frac{k_1}{k_2} N_i \right) - x \left(M_j - \frac{k_1}{k_2} N_j \right) = M_{H_2O} - M_G / 3 \quad (6.28)$$

odavde je nepozata promena molskog udela x :

$$x = \frac{M_{H_2O} - \frac{M_G}{3} - \sum_{k=1}^{NA} y_k \left(M_k - \frac{k1}{k2} N_k \right)}{M_i - M_j + \frac{k1}{k2} (N_j - N_i)} \quad (6.29)$$

Moguće je menjati i udele više kiselina odjednom; npr. povećati udeo jedne kiseline za x i smanjiti udele tri druge kiseline za $x/3$ uz odgovarajuću promenu izraza (6.29), itd. Opisanim postupkom podešavanja dobijen je sledeći masno-kiselinski sastav ulja (molski udeli): 0.1234 palmitinske, 0.05 stearinske, 0.25 oleinske, 0.5166 linolne i 0.06 linoleinske kiseline. Na osnovu ovog sastava su izračunate ostale veličine:

$$M_{ESO} = 947.6$$

$$JB_{SO} = 127.7$$

$$M_{SO} = 872.3$$

$$N_{D,SO} = d = 4.39$$

$$N_{D,ESO} = p = 0.215$$

$$N_{E,ESO} = e = 4.034$$

$$N_{HA,ESO} = h = 0.142$$

Broj CH_2 grupa u molekulu ulja c se može izračunati na osnovu broja CH_2 grupa u masnim kiselinama na sledeći način:

$$c = 3 \sum_{k=1}^{NA} y_k c_k \quad (6.30)$$

gde je

c_k – broj CH_2 grupa u k -toj masnoj kiselini

i za modifikovani sastav sojinog ulja iznosi $c = 38.48$.

Sastavi smeša epoksidovanog sojinog ulja, sirćetne kiseline i vode korišćenih za određivanje konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline dati su u tabeli 6.4. Mase i rezultati titracije uzoraka faza, kao srednje vrednosti iz tri merenja, zajedno sa masenim udelima vode u uljnoj fazi i izračunatim konstantama ravnoteže prikazani su u tabeli 6.5.

Tabela 6.4. Sastavi smeša korišćenih za određivanje konstante fazne ravnoteže sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje - sirćetna kiselina - voda

Masa komponente, g	Smeša		
	E1	E2	E3
Epoksidovano sojino ulje	150.23	150.06	150.52
Sirćetna kiselina	21.97	32.88	44.03
Voda	80.02	80.10	80.40

Tabela 6.5. Mase uzoraka vodene i uljne faze (ESO), zapremine 0.1N rastvora NaOH utrošenog za titraciju i konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje- sirćetna kiselina -voda

Temperatura, °C	Oznaka smeše	Masa uzorka faze, g		Maseni udeo vode u uljnoj fazi	Zapremina 0.1N NaOH za titraciju faze, mL		$K_{f,A}$
		vodena	uljna		vodena	uljna	
35	E1	0.4958	1.9193	0.0358	14.97	9.80	2.335
	E2	0.4931	1.8622	0.0288	20.50	13.20	2.364
	E3	0.4962	1.8663	0.0218	25.80	17.90	2.540
50	E1	0.4935	1.9113	0.0304	15.03	9.80	2.535
	E2	0.5070	1.9448	0.0252	21.33	14.30	2.551
	E3	0.4942	1.8951	0.0199	25.53	18.03	2.633
65	E1	0.4932	1.9252	0.0252	14.70	9.50	2.761
	E2	0.4946	1.9351	0.0216	21.00	13.10	2.524
	E3	0.4996	1.9283	0.0181	25.53	18.20	2.743
80	E1	0.4942	1.9521	0.0197	14.00	10.50	3.504
	E2	0.4962	1.9562	0.0179	20.37	13.30	2.838
	E3	0.4956	1.9244	0.0162	24.10	18.87	3.108

Voda se ne rastvara u sojinom ulju, ali se rastvara u epoksidovanom sojinom ulju u značajnoj meri. Karl-Fisherovom titracijom je utvrđeno da je ravnotežni maseni udeo vode na sobnoj temperaturi 0.0575. Iz tabele 6.5. se uočava da maseni udeo vode u uljnoj fazi opada i sa porastom količine sirćetne kiseline u sistemu i sa porastom temperature.

Konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje - sirćetna kiselina - voda u ispitivanim uslovima raste sa porastom temperature, dok promena konstante usled promene količine sirćetne kiseline u sistemu nije izrazita, a smer promene zavisi od temperature. Poređenjem tabela 6.3 i 6.5 uočava se da se konstanta ravnoteže najviše menja zbog promene sastava uljne faze i u svim slučajevima je veća u sistemu sa epoksidovanim sojnim uljem nego u sistemu sa sojinim uljem. Ovo zahteva da se u matematičkom modelu uzme u obzir uticaj promene sastava uljne faze tokom epoksidovanja na koeficijent raspodele sirćetne kiseline, što je u disertaciji i urađeno.

REZULTATI PRORAČUNA I DISKUSIJA

All models are wrong, but some of them are usefull.

George E. Box

7. IZRAČUNAVANJE KONSTANTE HEMIJSKE RAVNOTEŽE REAKCIJE STVARANJA PERSIRČETNE KISELINE

Konstanta hemijske ravnoteže zavisi samo od temperature i tu zavisnost je lako izvesti za reakcije u gasnoj fazi, na osnovu zakona Kirchhoffa i van 't Hoffa, ako su poznate entalpija i slobodna Gibbsova energija formiranja učesnika reakcije (reaktanti i proizvodi) i temperaturna zavisnost njihovog toplotnog kapaciteta pri konstantnom pritisku u idealnom gasnom stanju. Ove veličine su određene i dostupne za veliki broj supstanci. Zavisnost konstante hemijske ravnoteže od temperature za reakcije u tečnoj fazi je takođe lako izvesti, na osnovu istih zakona, ako su poznate napred navedene veličine u tečnom stanju i temperaturna zavisnost toplotnog kapaciteta u tečnom stanju. Međutim, ovo poslednje je mnogo ređi slučaj. Tako za komponente reakcije stvaranja persirčetne kiseline iz sirčetne kiseline i vodonik peroksida nisu bile poznate potrebne veličine za tečnu fazu. Zato su one izračunate iz poznatih veličina za gasnu fazu, kao što sledi. Za izračunavanje promene entalpije i slobodne Gibbsove energije formiranja pri prelazu iz idealnog gasnog stanja u tečno stanje korišćena je Soave jednačina stanja [5.3], uz Rackettovu jednačinu za molsku zapreminu zasićene tečnosti [5.28] i jednačinu Taita za molsku zapreminu komprimovane tečnosti [5.29]. Primenom jednačine Rowlinsona [5.30] određena je temperaturna zavisnost toplotnog kapaciteta pri konstantnom pritisku komponenata u tečnoj fazi, na osnovu poznavanja temperaturne zavisnosti toplotnog kapaciteta pri konstantnom pritisku u idealnom gasnom stanju. Primenom ovog postupka, koji je detaljno opisan u literaturi [3a.6], izveden je sledeći izraz za zavisnost konstante hemijske ravnoteže reakcije stvaranja persirčetne kiseline u tečnoj fazi [3a.5]:

$$K_1 = \exp\left(12.2342 \ln T - 0.0229913T + 9.70452 \cdot 10^{-6} T^2 + \frac{3045.76}{T} - 72.8758\right) \quad (7.1)$$

Na osnovu izraza (7.1) izračunate vrednosti za pomenutu konstantu hemijske ravnoteže na 323, 333 i 343K su 2.258, 2.091 i 1.952, respektivno. Do vremena objavljivanja izraza (7.1), bile su poznate (u dostupnoj literaturi) samo "eksperimentalne" vrednosti koje su odredili Musante i saradnici [3a.2]. Za iste temperature oni su dobili sledeće vrednosti: 1.911, 2.18 i 2.778. Iako su vrednosti slične, trend promene sa temperaturom je suprotan, što znači da je ili izraz (7.1) pogrešan, ili su pogrešne vrednosti koje su odredili Musante i saradnici.

Trend porasta konstante hemijske ravnoteže sa povišenjem temperature, koji su dobili Musante i saradnici, bi značio da je reakcija stvaranja perkiseline endotermna, što se ne

uklapa u predstavu o oksidaciji organskih supstanci. Takav trend bi činio izlišnom predostrožnost kod dodavanja vodonik peroksida ukapavanjem u reakcionu smešu, koju su razni autori koristili pri *in situ* epoksidovanju. Postupak za određivanje konstante hemijske ravnoteže koji su primenili Musante i saradnici (opisan u poglavlju 3.3.1.) predstavlja fitovanje eksperimentalnih podataka za ravnotežnu koncentraciju persirćetne kiseline u cilju određivanja parametara interakcije u Flory-Hugginsovom modelu za koeficijent aktivnosti u polimernoj fazi (kada je korišćena jonoizmenjivačka smola kao katalizator). Kao rezultat proračuna se dobijaju i aktivnosti komponenata reakcije u ravnoteži, na osnovu kojih se može izračunati konstanta hemijske ravnoteže. Pomenuti postupak uključuje i primenu UNIFAC LLE modela grupnih doprinosa [5.9] za izračunavanje aktivnosti komponenata u vodenoj fazi. Za ovaj model u literaturi ne postoje podaci za grupne doprinose koji su potrebni da bi se opisali vodonik peroksid i persirćetna kiselina; Musante i saradnici nisu objasnili kako su to učinili. Na osnovu raspoloživih grupnih doprinosa, vodonik peroksid bi se mogao predstaviti sa dve OH grupe, a persirćetna kiselina sa CH₃COO i OH grupom. To sigurno izaziva grešku u proračunima, pošto su interakcioni parametri OH grupe sa ostalim grupama iz UNIFAC LLE tabele određeni na osnovu podataka za alkohole, a ne za perokside.

S druge strane, eventualna neadekvatnost izraza (7.1) bi mogla da potiče od nesigurnih podataka za persirćetnu kiselinu (napred navedenih i kritičnih veličina) i primenjenih modela za izračunavanje veličina stanja, pri čemu je ovaj drugi razlog malo verovatan jer su proračuni izvedeni za nisku temperaturu (25⁰C) i pritisak (atmosferski ili niži). Radi provere ispravnosti izraza (7.1) izvršeno je izračunavanje ravnotežnog sastava na 295.7 K i poređenje sa literaturnim eksperimentalnim ravnotežnim sastavima pri formiranju persirćetne kiseline u prisustvu sumporne kiseline [3a.1]. Da bi se mogle porediti i ravnotežne koncentracije izračunate na osnovu konstante hemijske ravnoteže iz podataka Musantea i saradnika, izvršeno je fitovanje njihovih vrednosti sledećim izrazom:

$$K_1 = \exp(7.02289 - 2065.575/T) \quad (7.2)$$

Vrednosti konstante hemijske ravnoteže izračunate pomoću izraza (7.2) na 323, 333 i 343 K su 1.874, 2.270 i 2.720, respektivno. Za temperaturu od 295.7 K izraz (7.2) daje 1.038 za vrednost konstante hemijske ravnoteže, dok izraz (7.1) daje 2.912. Proračun ravnotežnog sastava izvršen je na osnovu definicije konstante hemijske ravnoteže:

$$K_1 = \frac{a_P \cdot a_{H_2O}}{a_A \cdot a_{H_2O_2}} = \frac{x_P \cdot x_{H_2O}}{x_A \cdot x_{H_2O_2}} \cdot \frac{\gamma_P \cdot \gamma_{H_2O}}{\gamma_A \cdot \gamma_{H_2O_2}} = K_{x,1} K_{\gamma,1} = \frac{C_P \cdot C_{H_2O}}{C_A \cdot C_{H_2O_2}} K_{\gamma,1} = K_{C,1} K_{\gamma,1} \quad (7.3)$$

pri čemu je za slučaj idealnog rastvora $K_{\gamma,1}=1$, a neidealnog $K_{\gamma,1} \neq 1$. Za idealni rastvor izraz (7.3) se svodi na kvadratnu jednačinu sa ravnotežnim stepenom reagovanja kao nepoznatom. Za slučaj neidealnog rastvora, koeficijenti aktivnosti su računati primenom UNIFAC LLE modela, uz napred navedenu primenu neadekvatnih grupnih doprinosa za vodonik peroksid i persirćetnu kiselinu, dok je za određivanje ravnotežnog stepena reagovanja iz izraza (7.3) korišćena modifikovana metoda Newtona. Poređenje eksperimentalnih i izračunatih ravnotežnih sadržaja persirćetne kiseline dato je u tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti ravnotežnog sadržaja persirćetne kiseline na 295.7 K

	Eksperimentalna vrednost [3a.1]	Računska vrednost prema izrazu			
		(7.1)		(7.2)	
		$K_{\gamma,1}=1$	$K_{\gamma,1} \neq 1$	$K_{\gamma,1}=1$	$K_{\gamma,1} \neq 1$
Konstanta hemijske ravnoteže na 295.7 K		2.912	2.912	1.038	1.038
Sadržaj persirćetne kiseline (reakcija sa 30% H ₂ O ₂), mas %	8.6	10.67	9.49	5.48	5.43
Sadržaj persirćetne kiseline (reakcija sa 90% H ₂ O ₂), mas %	46.0	45.25	44.30	34.90	36.56
Prosečna relativna greška, %		12.85	7.02	30.20	28.6
Koren srednjeg kvadratnog odstupanja		1.56	1.34	8.15	7.04

Za oba izraza, (7.1) i (7.2), se dobije malo bolje slaganje računskih sa eksperimentalnim vrednostima sadržaja persirćetne kiseline kada se koriste koeficijenti aktivnosti tj. za slučaj neidealnog rastvora. Izraz (7.1) daje značajno bolje rezultate od izraza (7.2), i za slučaj idealnog, i za slučaj neidealnog rastvora.

Nedoumicu oko trenda promene konstante hemijske ravnoteže sa temperaturom su razrešili radovi Dul'neve i Moskvina [3a.4] i Zhaoa i saradnika [3a.7, 3a.8]. Ovi autori su eksperimentalno odredili konstantu hemijske ravnoteže izraženu preko koncentracija ($K_{C,1}$ ili $K_{x,1}$). Veza između ove konstante i prave konstante hemijske ravnoteže (K_1) data je izrazom (7.3). Veličine u izrazu (7.3) se odnose na stanje ravnoteže, pri čemu je $K_1 \approx K_{C,1}$ samo ako je $K_{\gamma,1} \approx 1$. Zhao i saradnici su izveli izraz za $K_{C,1}$ na osnovu izraza za prividne konstante brzine reakcije ($k_{1,obs}$ i $k_{-1,obs}$) formiranja persirćetne kiseline u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora [3a.8]:

$$K_{C,1} = \frac{k_{1,obs}}{k_{-1,obs}} = \frac{6.83 \cdot 10^8 C_{H^+} \cdot \exp\left(-\frac{57846.15}{RT}\right)}{6.73 \cdot 10^8 C_{H^+} \cdot \exp\left(-\frac{60407.78}{RT}\right)} = 1.015 \exp\left(\frac{2561.63}{RT}\right) \quad (7.4)$$

U tabeli 7.2. su sumirane konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline na nekoliko temperatura koje su dobili svi navedeni autori.

Tabela 7.2. Vrednosti konstanti hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline određene od strane raznih autora

Vrsta konstante	Temperatura, K					Izraz	Referenca
	293	313	323	333	343		
K_1	-	-	1.911	2.180	2.778	-	[3a.2]
$K_{C,1}$	2.10	1.46	-	1.07	-	-	[3a.4]
$K_{C,1}$	2.905	2.716	2.635	2.560	2.492	(7.4)	[3a.8]
K_1	2.998	2.458	2.258	2.092	1.952	(7.1)	Ovaj rad

Zhao i saradnici [3a.8] su uporedili eksperimentalno izmerene ravnotežne koncentracije persirćetne kiseline na 293 i 313K sa ravnotežnim koncentracijama izračunatim na osnovu vrednosti konstanti hemijske ravnoteže, dobijenim pomoću izraza (7.4) i (7.1), i ekstrapolacijom vrednosti koje su dobili Musante i saradnici. Primenom svog izraza (7.4) dobili su srednju grešku od 8.34%, primenom izraza (7.1) izvedenog u disertaciji ona je iznosila 9.89%, dok su primenom ekstrapoliranih vrednosti konstante hemijske ravnoteže Musantea i saradnika dobili srednju grešku od 39.8%. Pri tome su pretpostavili da je $K_{\gamma,1}=1$. Na osnovu svega izloženog, vidi se da je izraz (7.1), predložen u disertaciji, adekvatan i da se može koristiti za izračunavanje konstante hemijske ravnoteže reakcije stvaranja perkiseline u okviru matematičkog modela reakcionog sistema za *in situ* epoksidovanje sojinog ulja.

8. IZRAČUNAVANJE KOEFICIJENTA RASPODELE SIRĆETNE KISELINE IZMEĐU ULJNE I VODENE FAZE

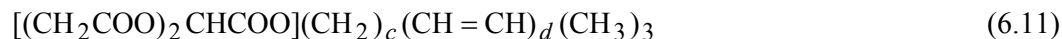
Koeficijent raspodele sirćetne kiseline između uljne i vodene faze se može izračunati na osnovu napred izvednog izraza (4.4):

$$K_A = \frac{x_A^o \cdot v^w}{x_A^w \cdot v^o} = K_{f,A} \frac{v^w}{v^o} \quad (4.4)$$

Molski udeli sirćetne kiseline (i ostalih komponenti) u uljnoj i vodenoj fazi se mogu izračunati iz uslova ravnoteže tečno-tečno. Na osnovu ovih molskih udela mogu se izračunati molske zapremine uljne i vodene faze pomoću odgovarajućeg modela.

8.1. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

U cilju izračunavanja koeficijenta raspodele sirćetne kiseline u posmatranom sistemu potrebno je da se sojino ulje, koje je po sastavu smeša velikog broja različitih triglicerida, modeluje, odnosno reprezentuje pomoću pseudokomponenti. Kao što je navedeno u poglavlju 6.3.2. sojino ulje je posmatrano kao samo jedan pseudotriglicerid sledeće molekulske formule:



Na osnovu masno-kiselinskog sastava korišćenog sojinog ulja određenog gasnom hromatografijom (poglavlje 6.3.1.), izračunato je da je broj metilenskih grupa pseudotriglicerida $c=38.8$ i da je broj dvostrukih veza $d=4.35$.

8.1.1. Konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

U cilju provere mogućnosti predskazivanja vrednosti konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline, prvo je primenjen UNIFAC LLE model grupnih doprinosa [5.9] za izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponenata. Jednačine i grupe UNIFAC LLE modela su istovetne sa jednačinama i grupama originalnog UNIFAC modela [5.6, 5.7], ali su parametri interakcija grupa određeni iz podataka za ravnotežu tečno-tečno, dok su kod originalnog UNIFAC modela određeni iz podataka za ravnotežu para-tečno. Vrste grupa

definisanih u UNIFAC modelu, kao i njihov broj, pomoću kojih su predstavljene komponente u posmatranom sistemu, date su u tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Vrsta i broj grupa po UNIFAC, odnosno UNIFAC LLE modelu u sistemu SO-sirćetna kiselina-voda

Komponenta	Broj grupa						
	CH ₃	CH ₂	CH	CH=CH	CH ₂ COO	COOH	H ₂ O
SO	3	37.8	1	4.35	3	-	-
CH ₃ COOH	1	-	-	-	-	1	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	1

Na osnovu pretpostavke o nemešljivosti vode i sojinog ulja, izračunat je ravnotežni sastav pomoću jednačina (4.19) i (4.30)-(4.32) po uprošćenom postupku opisanom u poglavlju 4, a zatim i konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline iz izraza (4.14). Pošto su odstupanja između izračunatih i eksperimentalno određenih konstanti ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline bila neprihvatljivo velika (prosečna relativna greška 145.9%), odlučeno je da se primeni i parametri interakcije originalnog UNIFAC modela. Pored toga, korišćeni su i revidirani parametri interakcije grupa UNIFAC LLE modela za parove CH=CH/CH₂COO, CH=CH/COOH i CH₂COO/COOH, koje su odredili Batista i saradnici na osnovu eksperimentalnih podataka za ravnotežu tečno-tečno u sistemu triolein-masne kiseline-etanol [5.14]. U ovom slučaju su dobijeni daleko lošiji rezultati (prosečna relativna greška 910%).

Od nastanka UNIFAC modela 1975. godine [5.6], u tabelu grupa UNIFAC modela su, na bazi novih eksperimentalnih podataka za ravnotežu para-tečno, dodavane nove grupe, određivane vrednosti nedostajućih parametara interakcije i revidirane vrednosti postojećih. Neke od ovih vrednosti su i objavljene [5.7, 5.8, 5.10-5.13, 5.15], dok su ostale rezervisane za članice konzorcijuma koji podržava dalji razvoj UNIFAC modela, odnosno određivanje novih vrednosti parametara interakcije. U tabeli iz 1975. godine [5.6] je nedostajalo više parametara za opisivanje posmatranog sistema, pa je za prvi proračun korišćena tabela iz 1977. god. [5.7]. U ovoj tabeli su nedostajali parametri za par CH=CH/CH₂COO, koji su uzeti iz UNIFAC LLE tabele [5.9]. Ova kombinacija je dala prosečnu relativnu grešku od 16.3% za konstantu ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline. Za sledeći proračun su korišćeni parametri iz tabele prve revizije [5.8]. Vrednosti većine parametara za posmatrani sistem su promenjene, ali su i dalje nedostajale vrednosti za par CH=CH/CH₂COO, koje su ponovo uzete iz UNIFAC LLE tabele. Ova kombinacija je dala prosečnu relativnu grešku od 12.4%. U tabelu druge revizije [5.10] su najzad dodati parametri za par CH=CH/CH₂COO (ostali parametri interakcije grupa u posmatranom sistemu nisu menjani). Sa parametrima iz ove

tabele dobijena je prosečna relativna greška od 29.1%. U tabeli treće revizije [5.11] promenjene su vrednosti parametara za više grupa posmatranog sistema; ova revizija predstavlja ujedno i poslednju objavljenu verziju u kojoj su menjane vrednosti parametara interakcije grupa u posmatranom sistemu. Sa vrednostima parametara iz tabele treće revizije dobijena je prosečna relativna greška od 48.5%. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da je originalni UNIFAC model nepouzdan za predskazivanje konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u posmatranom sistemu, jer se najbolji rezultati dobijaju za proizvoljnu kombinaciju vrednosti parametara iz najstarijih verzija tabela, dok novije vrednosti parametara daju sve lošije rezultate. Zbog toga, u disertaciji su primenjeni i modifikovani UNIFAC modeli i to: Lyngby [5.16] i Dortmund [5.17-5.21] modifikacija. Ove modifikacije se razlikuju od originalnog UNIFAC modela po izrazu za izračunavanje kombinatornog dela koeficijenta aktivnosti i po tome što su parametri interakcije grupa zavisni od temperature. Ova zavisnost treba da omogući preciznije predskazivanje promene koeficijenta aktivnosti sa temperaturom, a određena je na osnovu eksperimentalnih podataka za ravnotežu para-tečno, tečno-tečno i čvrsto-tečno, za koeficijente aktivnosti pri beskonačnom razblaženju, dopunsku entalpiju i dopunski toplotni kapacitet. Za Dortmund modifikaciju UNIFAC modela korišćeni su parametri iz tabele 2. revizije [5.18].

Pored modifikacija UNIFAC modela, primenjen je i UNIQUAC model [5.4] za izračunavanje koeficijenta aktivnosti, odnosno konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline. Kako se UNIQUAC model ne zasniva na grupnim doprinosima, njegova primena zahteva određivanje binarnih parametara interakcije između komponenata na osnovu eksperimentalnih podataka za faznu ravnotežu. Ovi parametri su određeni fitovanjem eksperimentalnih podataka, odnosno minimizacijom sume kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda:

$$F = \sum_{i=1}^{NE} \left(K_{f,A,i}^{\text{rac}} - K_{f,A,i}^{\text{eksp}} \right)^2 = \min \quad (8.1)$$

gde je

NE – ukupan broj eksperimentalnih tačaka

Na osnovu pretpostavljene nemešljivosti sojinog ulja i vode potrebno je odrediti samo četiri parametra; dva za par sirćetna kiselina-voda i dva za par sojino ulje-sirćetna kiselina. Određivanje parametara fitovanjem je izvršeno metodom Marquardta [5.35], a vrednosti su prikazane u tabeli 8.2. Rezultati proračuna konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline

u posmatranom sistemu dobijeni primenom svih navedenih modela za koeficijent aktivnosti su dati u tabeli 8.3. Za originalni UNIFAC model je dat samo najbolji rezultat dobijen kombinacijom parametara interakcije grupa iz tabele prve revizije i parametara za par CH=CH/CH₂COO iz UNIFAC LLE tabele.

Tabela 8.2. Parametri interakcije u_{ik} UNIQUAC modela određeni fitovanjem eksperimentalnih podataka za konstantu ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline

	Parametri interakcije u_{ik} UNIQUAC modela, J/mol		
	Sojino ulje	Sirćetna kiselina	Voda
Sojino ulje	0	-729.2045	-
Sirćetna kiselina	9496.072	0	-2014.802
Voda	-	2473.047	0

Tabela 8.3. Poređenje eksperimentalnih vrednosti konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda sa vrednostima dobijenim primenom UNIFAC i UNIQUAC modela

Temp. °C	Oznaka smeše *	Konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline					
		Eksperimen. vrednost	Računska vrednost				
			UNIFAC LLE	UNIFAC originalni	UNIFAC Dortmund	UNIFAC Lyngby	UNIQUAC
20	M1	1.651	4.293	1.336	2.401	1.930	1.699
	M2	1.611	3.652	1.174	2.105	1.697	1.577
	M3	1.426	3.172	1.064	1.899	1.538	1.487
35	M1	1.754	4.557	1.527	2.137	1.987	1.759
	M2	1.805	3.832	1.340	1.873	1.733	1.617
	M3	1.491	3.358	1.212	1.692	1.562	1.515
50	M1	1.732	4.801	1.721	1.947	2.023	1.811
	M2	1.704	4.032	1.507	1.707	1.754	1.653
	M3	1.514	3.528	1.360	1.542	1.576	1.540
65	M1	1.865	5.025	1.915	1.799	2.036	1.858
	M2	1.754	4.214	1.673	1.579	1.759	1.685
	M3	1.423	3.683	1.507	1.428	1.578	1.563
80	M1	1.929	5.231	2.109	1.675	2.025	1.900
	M2	1.642	4.380	1.837	1.473	1.746	1.714
	M3	1.657	3.823	1.652	1.335	1.567	1.584
Prosečna relativna greška, %			145.9	12.40	14.64	7.55	3.69
Maksimal. relativna greška, %			177.2	27.09	45.40	16.90	10.40
Prosečna apsolutna devijacija			2.439	0.2027	0.2404	0.1253	0.0605

* Sastavi smeša su dati u tabeli 6.2.

Najbolje slaganje računskih i eksperimentalnih vrednosti konstante fazne ravnoteže dala je primena UNIQUAC modela, što je i očekivano obzirom na podešljive parametre. Od UNIFAC modela najbolje slaganje je dala Lyngby modifikacija. Na osnovu rezultata se

može zaključiti da se, bez obzira na asimetričnost sistema (različita polarnost i veličina molekula komponenata) i primenjena uprošćenja, konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u posmatranom sistemu može uspešno korelisati i malo manje uspešno predskazati pomoću modela za koeficijent aktivnosti.

8.1.2. Izračunavanje molske zapremine faza u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

Da bi se izračunao koeficijent raspodele sirćetne kiseline u posmatranom sistemu potrebno je poznavati, prema izrazu (4.4), i molske zapremine ili gustine uljne i vodene faze. Za izračunavanje molske zapremine tečnosti izabrana je COSTALD metoda [5.29], zasnovana na principu korespondentnih stanja, zbog svoje tačnosti. Za primenu ove metode potrebno je poznavati kritičnu temperaturu, kritični pritisak, faktor acentričnosti i karakterističnu zapreminu svake komponente. Karakteristična zapremina se određuje fitovanjem eksperimentalnih podataka za molsku zapreminu, ali se može odrediti i iz jedne poznate gustine ili aproksimirati pomoću kritične molske zapremine. Kako potrebne veličine nisu bile poznate za sojino ulje, pokušano je da se odrede raznim aditivnim metodama grupnih doprinosa [5.30], na osnovu strukture pseudokomponente (6.11) kojom je predstavljeno sojino ulje. Ovim postupkom su dobijene razne nerealne vrednosti, pa su potrebne vrednosti određene fitovanjem literaturnih podataka za gustine binarnih smeša sojinog ulja sa metanolom, etanolom, 1-propanolom, 2-propanolom i 1-butanolom na 10, 15, 20 i 25⁰C, i atmosferskom pritisku [5.32]. Ukupno je fitovano 317 tačaka, a za pseudokritičnu temperaturu, faktor acentričnosti i karakterističnu zapreminu sojinog ulja dobijene su sledeće vrednosti: 635.0 K, 1.652 i 4.475 m³/kmol, respektivno. Kako pseudokritični pritisak sojinog ulja praktično ne utiče na gustinu na primenjenim uslovima, njegova vrednost nije mogla biti određena fitovanjem, nego je vrednost od 499.8 kPa izračunata primenom Ambrose metode grupnih doprinosa [5.30]. Za fitovanje je korišćena metoda Marquardta [5.35], a COSTALD metoda je dala dobro slaganje računskih sa eksperimentalnim vrednostima gustine sa prosečnom relativnom greškom od 0.66%.

8.1.3. Izračunavanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

Na osnovu sastava uljne i vodene faze u ravnoteži, određenih primenom UNIQUAC modela za koeficijente aktivnosti, izračunate su molske zapremine uljne i vodene faze pomoću COSTALD metode, a zatim i koeficijenti raspodele sirćetne kiseline prema izrazu (4.4). Izračunate vrednosti koeficijenta raspodele su prikazane u tabeli 8.4. zajedno sa

gustinama uljne i vodene faze izračunatim pomoću COSTALD metode. U cilju provere mogućnosti aproksimacije koeficijenta raspodele, izračunate su gustine uljne i vodene faze na 20⁰C na osnovu pretpostavke o idealnom rastvoru (aditivnost zapremine) prema jednačini:

$$\rho^f = \frac{m^f}{V^f} = \frac{m^f}{\frac{m_A^f}{\rho_A} + \frac{m^f - m_A^f}{\rho_X}} \quad (8.2)$$

gde je

ρ_X - gustina sojinog ulja u slučaju uljne faze, odnosno gustina vode u slučaju vodene faze, g/mL

a zatim i koeficijent raspodele na osnovu izraza (4.3):

$$K_A = \frac{m_A^o \cdot m^w \cdot \rho^o}{m_A^w \cdot m^o \cdot \rho^w} \quad (4.3)$$

Pri izračunavanju koeficijenta raspodele pretpostavljeno je da se, iako gustine faza opadaju sa porastom temperature, njihov odnos u izrazu (4.3) može smatrati konstantnim pri promeni temperature. Ovako izračunate aproksimativne vrednosti gustine faza i koeficijenta raspodele su takođe date u tabeli 8.4. Kao osnova za poređenje su date vrednosti gustine faza i koeficijenta raspodele izračunate za eksperimentalno određene ravnotežne sastave primenom COSTALD metode za gustinu. Poređenjem gustina vodene faze na 20⁰C izračunatih pomoću COSTALD metode i na osnovu pretpostavke o idealnom rastvoru, pri čemu su u oba slučaja korišćeni eksperimentalno određeni ravnotežni sastavi faza, uočava se da COSTALD metoda daje veće gustine, odnosno da predviđa kontrakciju zapremine pri mešanju vode i sirćetne kiseline (negativna dopunska molska zapremina), što je činjenica koja je eksperimentalno potvrđena [5.31]. Za uljnu fazu COSTALD metoda daje obrnuto ponašanje, odnosno povećanje zapremine pri mešanju sojinog ulja i sirćetne kiseline (pozitivna dopunska molska zapremina). Ova odstupanja od idealnog rastvora deluju u istom pravcu, tako da je aproksimativna vrednost koeficijenta raspodele uvek veća od vrednosti izračunate na osnovu COSTALD metode, uz prosečno relativno odstupanje od 5.06%.

Radi provere primenjenog pristupa za izračunavanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline pomoću posebnih modela za koeficijente aktivnosti i gustinu, izvršeno je poređenje eksperimentalnih vrednosti objavljenih u literaturi [2b.12] sa vrednostima dobijenim kada su

Tabela 8.4. Gustine uljne i vodene faze i koeficijent raspodele sirćetne kiseline izračunati za eksperimentalne i računске (po UNIQUAC modelu) ravnotežne sastave faza, na osnovu COSTALD metode za gustinu i na osnovu pretpostavke o idealnom rastvoru, u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

Temp. °C	Oznaka smeše *	Eksperimentalni sastavi faza uz COSTALD metodu za gustinu			Eksperimentalni sastavi faza uz pretpostavku idealnog rastvora			UNIQUAC računski sastavi faza uz COSTALD metodu za gustinu		
		Gustina faze, g/mL		Koeficijent raspodele	Gustina faze na 20 ⁰ C , g/mL		Koeficijent raspodele	Gustina faze, g/ml		Koeficijent raspodele
		uljna	vodena		uljna	vodena		uljna	vodena	
20	M1	0.9142	1.0279	0.03986	0.9206	1.0082	0.04092	0.9142	1.0272	0.04089
	M2	0.9114	1.0381	0.04315	0.9211	1.0119	0.04473	0.9117	1.0378	0.04194
	M3	0.9103	1.0463	0.04126	0.9214	1.0151	0.04305	0.9101	1.0456	0.04303
35	M1	0.8943	1.0117	0.04186	0.9206	1.0078	0.04326	0.8942	1.0122	0.04217
	M2	0.8908	1.0225	0.04897	0.9213	1.0118	0.05117	0.8917	1.0223	0.04288
	M3	0.8904	1.0300	0.04289	0.9214	1.0149	0.04505	0.8903	1.0299	0.04370
50	M1	0.8746	0.9963	0.04089	0.9205	1.0077	0.04255	0.8741	0.9969	0.04325
	M2	0.8714	1.0073	0.04568	0.9212	1.0120	0.04806	0.8718	1.0067	0.04366
	M3	0.8705	1.0145	0.04371	0.9215	1.0151	0.04625	0.8705	1.0139	0.04426
65	M1	0.8545	0.9799	0.04359	0.9206	1.0073	0.04568	0.8540	0.9814	0.04416
	M2	0.8513	0.9917	0.04710	0.9213	1.0121	0.04994	0.8519	0.9908	0.04432
	M3	0.8510	0.9988	0.04053	0.9214	1.0153	0.04317	0.8506	0.9977	0.04473
80	M1	0.8336	0.9661	0.04598	0.9207	1.0081	0.04867	0.8339	0.9656	0.04494
	M2	0.8321	0.9746	0.04269	0.9211	1.0118	0.04552	0.8318	0.9746	0.04489
	M3	0.8302	0.9815	0.04800	0.9217	1.0149	0.05154	0.8306	0.9812	0.04513
Prosečno relativno odstupanje, %							5.06			4.47

* Sastavi smeša su dati u tabeli 6.2.

primenjeni UNIFAC i UNIQUAC modeli za koeficijente aktivnosti i COSTALD metoda za gustinu. Sastavi smeša (L1-L6) za koje su eksperimentalne vrednosti koeficijenata sirćetne kiseline date u literaturi [2b.12] su prikazani u tabeli 8.5. zajedno sa sastavom smeše (S) koja je dodatno definisana i korišćena za proveru literaturnih vrednosti.

Tabela 8.5. Sastavi smeša korišćeni za određivanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline datog u literaturi [2b.12] i smeše korišćene u ovom radu za proveru

Oznaka smeše	Masa, g			Molski odnos*
	sojino ulje	siřćetna kiselina	voda	
L1	100.0	49.7439	50.1	1:1.6098:5.4046
L2	50.0	24.7	26.5	1:1.5987:5.7175
L3	100.1	9.8755	28.5	1:0.3193:3.0714
L4	101.4	9.9067	28.2	1:0.3162:3.0001
L5	24.0	40.0969	40.0	1:5.4067:17.980
L6	24.0	40.0553	40.3	1:5.4011:18.114
S	100.0	50.0	50.0	1:1.6747:5.5824

* molski odnos dvostruka veza:siřćetna kiselina:voda

U literaturi [2b.12] nije dat masno-kiselinski sastav korišćenog sojinog ulja ĉiji je jodni broj bio 130.6. Zbog toga je masno-kiselinski sastav sojinog ulja određen u ovoj disertaciji korigovan tako da se na osnovu njega moēe izraĉunati jodni broj dat u literaturi. Pri tome je dobijen broj molova dvostruke veze $d = 4.50$ i broj metilenskih grupa $c = 37.44$ po molu sojinog ulja predstavljenog pomoću jedne pseudokomponente po formuli (6.11). Za molekulsku masu sojinog ulja je izraĉunata vrednost od 874.67.

Eksperimentalne vrednosti koeficijenata raspodele sirćetne kiseline objavljene u literaturi [2b.12], kao i vrednosti izraĉunate u ovoj disertaciji primenom UNIFAC i UNIQUAC modela za koeficijent aktivnosti i COSTALD metode za gustinu, date su u tabeli 8.6. Sve primenjene metode daju veliko odstupanje od literaturnih podataka, jer predskazuju malu promenu koeficijenta raspodele sa temperaturom, dok eksperimentalni podaci pokazuju veliko smanjenje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline sa porastom temperature. Smeše L1-L6 iz literature su znaĉajno razliĉite po sastavu od smeša korišćenih u ovoj disertaciji, što ne utiĉe na modele za koeficijent aktivnosti koji predskazuju (na bazi grupnih doprinosa) ravnotežni sastav, ali moēe da utiĉe na UNIQUAC model sa podešljivim parametrima. Zbog toga su podaci iz literature [2b.12] fitovani pomoću UNIQUAC modela i COSTALD metode za gustinu, pri ĉemu je dobijena proseĉna relativna greška od 38.85%. To znaĉi da se literaturni podaci ne mogu uspešno fitovati, odnosno da su verovatno pogrešni. Za dodatnu proveru, korišćena je kontrolna smeša (S) ĉiji sastav približno odgovara sastavu smeša L1 i

L2, koje daju najveću promenu koeficijenta raspodele sirćetne kiseline sa temperaturom. Koeficijenti raspodele za kontrolnu smešu se malo menjanju sa porastom temperature, za razliku od literaturnih podataka, a UNIFAC modifikacije i UNIQUAC model dobro predskazuju koeficijente raspodele sirćetne kiseline u kontrolnoj smeši, tako da se definitivno može zaključiti da su podaci iz literature [2b.12] pogrešni, što je i objavljeno [5.24]. To su dodatno potvrdili Campanella i saradnici [5.25], koji su takođe određivali koeficijent raspodele sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda i dobili rezultate koji su bliži rezultatima dobijenim u ovom radu nego rezultatima Rangarajana i saradnika [2b.12].

Tabela 8.6. Eksperimentalne vrednosti objavljene u literaturi [2b.12] i u ovom radu izračunate vrednosti koeficijenta raspodele sirćetne kiseline za sastave smeša datih u literaturi i za kontrolnu smešu

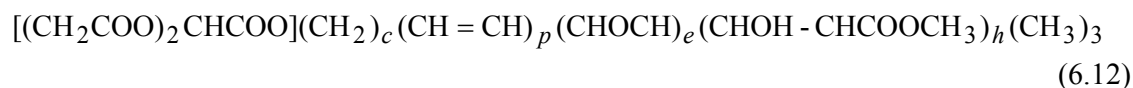
Temp. °C	Oznaka smeše	Koeficijent raspodele sirćetne kiseline						
		Eksper. vrednost [2b.12]	Računska vrednost					
			UNIFAC parametri				UNIQUAC parametri	
			LLE	original	Dortmund	Lyngby	Tabela 8.2	Novi*
40	L1	0.0980	0.1255	0.0334	0.0469	0.0444	0.0468	0.0697
60	L2	0.0280	0.1363	0.0395	0.0404	0.0444	0.0465	0.0449
40	L3	0.0671	0.1298	0.0367	0.0501	0.0482	0.0427	0.0676
60	L4	0.0360	0.1395	0.0430	0.0434	0.0484	0.0439	0.0245
40	L5	0.0750	0.1262	0.0333	0.0469	0.0444	0.0472	0.0699
60	L6	0.0230	0.1376	0.0394	0.0403	0.0443	0.0471	0.0471
Prosečna relativna greška, %			227.0	49.72	42.48	51.53	53.09	38.85
Prosečna apsolutna devijacija			0.0779	0.0286	0.0222	0.0255	0.0257	0.0144
40	S	0.0455**	0.1264	0.0337	0.0465	0.0440	0.0469	0.0698
60	S	0.0476**	0.1377	0.0397	0.0402	0.0439	0.0469	0.0464
Prosečna relativna greška, %			183.6	21.25	8.88	5.48	2.18	27.91

* Parametri određeni fitovanjem podataka iz literature [2b.12]

** Koeficijent raspodele sirćetne kiseline izračunat na osnovu ravnotežnih sastava određenih po proceduri korišćenoj u ovom radu i gustina izračunatih COSTALD metodom

8.2. Konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

U cilju izračunavanja konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda, epoksidovano sojino ulje je posmatrano kao jedna pseudokomponenta molekulske formule date jednačinom:



pri čemu su vrednosti za brojeve grupa *c*, *p*, *e* i *h* dati u poglavlju 6.3.2. Parametri interakcije epoksidne grupe sa ostalim grupama nisu objavljeni u dostupnoj literaturi ni za jednu modifikaciju UNIFAC modela grupnih doprinosa, tako da se ovaj model ne može primeniti za predskazivanje konstante ravnoteže sirćetne kiseline u posmatranom sistemu. Ipak, u ovoj disertaciji je pokušana primena UNIFAC modela tako što je epoksidna grupa aproksimirana najbližnjom grupom u UNIFAC tabeli, i to etarskom grupom cikličnih etara (FCH₂O). Vrste grupa definisanih u UNIFAC modelu, kao i njihov broj, pomoću kojih su predstavljene komponente u posmatranom sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda, date su u tabeli 8.7.

Tabela 8.7. Vrste i broj grupa UNIFAC modela u komponentama sistema epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda

Grupa	Komponenta		
	Epoksidovano sojino ulje	Sirćetna kiselina	Voda
CH ₃	3	1	-
CH ₂	37.48	-	-
CH	5.318	-	-
CH=CH	0.215	-	-
CH ₂ COO	3	-	-
COOH	-	1	-
H ₂ O	-	-	1
CH ₃ COO	0.142	-	-
OH	0.142	-	-
FCH ₂ O	4.034	-	-

Ni jedna od korišćenih verzija UNIFAC modela ne daje rešenje, ako se primeni postupak određivanja ravnotežnog sastava faza rešavanjem jednačina (4.23), (4.24) i (4.27), opisan u poglavlju 4., zasnovan na parcijalnoj mešljivosti vode i epoksidovanog sojinog ulja. Ako se izvrši aproksimacija posmatranog sistema i pretpostavi nemešljivost epoksidovanog sojinog ulja i vode (uprkos eksperimentalno utvrđenoj rastvorljivosti vode u ESO), sve verzije UNIFAC modela daju rešenje pri primeni uprošćenog postupka određivanja ravnotežnog sastava faza zasnovanog na rešavanju jednačine (4.32). Pri tome, sa prosečnom relativnom greškom od 14.7%, najbolje slaganje računskih sa eksperimentalnim vrednostima konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline daje Lyngby modifikacija UNIFAC modela. Ostale verzije daju grešku od najmanje 50%. Interesantno je da, ako se pretpostavi rastvorljivost vode u ulju i nerastvorljivost ulja u vodi, i izvrši odgovarajuća modifikacija proračuna ravnotežnog sastava faza, sve verzije UNIFAC modela daju bolja slaganja računskih sa eksperimentalnim vrednostima, osim Lyngby modifikacije koja, sa greškom od

15.3%, i dalje daje najbolje rezultate.

Pošto su rezultati predskazivanja konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u posmatranom sistemu pomoću UNIFAC modela bili nezadovoljavajući, izvršeno je fitovanje eksperimentalnih vrednosti ove konstante pomoću UNIQUAC modela za koeficijent aktivnosti, odnosno određeni su parametri interakcije UNIQUAC modela minimizacijom sume kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti konstante fazne ravnoteže, date izrazom (8.1). Pored UNIQUAC modela, za fitovanje su korišćeni i Wilsonov [5.1] i NRTL [5.2] model za koeficijent aktivnosti. Model Wilsona ne predviđa razdvajanje tečne faze tj. postojanje dve tečne faze u ravnoteži, pa se ne može primeniti za rigorozni proračun ravnotežnog sastava. Međutim, ako se pretpostavi da se epoksidovano sojino ulje i voda ne rastvaraju jedno u drugom, moguće je primeniti Wilsonov model nezavisno za svaku fazu i izvršiti uprošćeni proračun ravnotežnog sastava rešavanjem jednačine (4.32). Fitovanje eksperimentalnih vrednosti konstanti ravnoteže tečno-tečno, uz ovu pretpostavku i uz primenu uprošćenog proračuna ravnotežnog sastava, izvršeno je, pored primene Wilsonovog, i primenom NRTL i UNIQUAC modela, a rezultati su prikazani u tabeli 8.8. Sva tri modela zahtevaju određivanje četiri binarna parametra interakcije i daju

Tabela 8.8. Poređenje eksperimentalnih vrednosti konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda sa vrednostima dobijenim primenom UNIFAC Lyngby, Wilson, NRTL i UNIQUAC modela, uz aproksimaciju o nemešljivosti epoksidovanog sojinog ulja i vode

Temp. °C	Oznaka smeše *	Konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline				
		Eksperi- mentalna vrednost	Računska vrednost			
			UNIFAC Lyngby	Wilson	NRTL 4 parametra	UNIQUAC 4 parametra
35	E1	2.335	3.111	2.329	2.422	2.147
	E2	2.364	2.696	2.355	2.424	2.351
	E3	2.540	2.400	2.384	2.425	2.503
50	E1	2.535	3.017	2.594	2.616	2.538
	E2	2.551	2.604	2.584	2.612	2.574
	E3	2.633	2.315	2.579	2.608	2.623
65	E1	2.761	2.918	2.862	2.809	2.938
	E2	2.524	2.513	2.813	2.800	2.792
	E3	2.743	2.233	2.773	2.790	2.739
80	E1	3.504	2.808	3.130	3.000	3.343
	E2	2.838	2.417	3.040	2.984	3.003
	E3	3.108	2.149	2.964	2.969	2.849
Prosečna relativna greška, %			14.68	4.26	4.64	3.95
Maksim. relativna greska, %			33.20	11.46	14.38	10.61
Prosečna apsolutna devijacija			0.4045	0.1216	0.1325	0.1091

* Sastavi smeša su dati u tabeli 6.4.

slična odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti konstante ravnoteže, koja su značajno manja od odstupanja dobijena primenom UNIFAC Lyngby modifikacije, pri čemu se najbolji rezultati postižu primenom UNIQUAC modela. U tabeli 8.8. su dati rezultati NRTL modela koji su dobijeni primenom vrednosti od 0.2 za parametar neslučajnosti (α). Od preporučenih vrednosti (0.2, 0.3, 0.4, 0.47) [5.2], ova vrednost parametra neslučajnosti daje najbolje rezultate.

Ako se uzme u obzir rastvorljivost vode u epoksidovanom sojinom ulju i primeni rigorozni proračun ravnotežnog sastava faza zasnovan na rešavanju jednačina (4.23), (4.24) i (4.27), fitovanje eksperimentalnih vrednosti konstante ravnoteže sirćetne kiseline pomoću NRTL i UNIQUAC modela daje rezultate koji su prikazani u tabeli 8.9. Iako je u ovom slučaju potrebno odrediti šest binarnih parametara interakcije komponenata sistema epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda, rezultati fitovanja su neznatno bolji u odnosu na prethodni aproksimativni proračun koji je zahtevao određivanje četiri parametra. Vrednosti parametra komponenata određenih za korišćene modele fitovanjem za slučajeve aproksimativnog i rigoroznog proračuna ravnotežnog sastava su date u tabeli 8.10.

Na osnovu rezultata datih u tabelama 8.8. i 8.9. može se zaključiti da se eksperimentalne vrednosti konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda mogu uspešno reprezentovati pomoću UNIQUAC i NRTL modela za koeficijent aktivnosti, pa čak i pomoću Wilsonovog modela uz aproksimativni proračun ravnotežnog sastava faza.

Poređenjem vrednosti konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda, datih u tabeli 8.3., sa vrednostima ove konstante u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda, datih u tabeli 8.8., za iste temperature i slične udele komponenata, može se uočiti da se konstanta fazne ravnoteže više menja sa promenom sastava ulja nego sa promenom temperature ili količine sirćetne kiseline u sistemu. Kako se epoksidovanje izvodi na konstantnoj temperaturi, a količina sirćetne kiseline u reakcionom sistemu je približno konstantna, promena vrednosti konstante fazne ravnoteže, a time i koeficijenta raspodele sirćetne kiseline, je uslovljena promenom sastava uljne faze usled epoksidovanja. Ova promena vrednosti koeficijenta raspodele se mora uzeti u obzir prilikom određivanja kinetičkih parametara.

Tabela 8.9. Poređenje eksperimentalnih vrednosti konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda sa vrednostima dobijenim primenom UNIFAC, NRTL i UNIQUAC modela

Temp. °C	Oznaka smeše*	Konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline			
		Eksperi- mentalna vrednost	Računska vrednost		
			UNIFAC Lyngby	NRTL 6 parametra	UNIQUAC 6 parametra
35	E1	2.335	2.960	2.332	2.213
	E2	2.364	2.576	2.345	2.384
	E3	2.540	2.301	2.501	2.515
50	E1	2.535	2.857	2.611	2.524
	E2	2.551	2.477	2.607	2.583
	E3	2.633	2.210	2.609	2.613
65	E1	2.761	2.752	2.860	2.930
	E2	2.524	2.382	2.829	2.788
	E3	2.743	2.123	2.799	2.716
80	E1	3.504	2.641	3.085	3.377
	E2	2.838	2.285	3.025	3.002
	E3	3.108	2.038	2.971	2.823
Prosečna relativna greška, %			15.32	4.11	3.81
Maksim. relativna greska, %			34.43	12.10	10.47
Prosečna apsolutna devijacija			0.4292	0.1186	0.1056

* Sastavi smeša su dati u tabeli 6.4

Tabela 8.10. Parametri interakcije komponenata Wilsonovog, NRTL i UNIQUAC modela

Komponenta	Parametri interakcije $u_{i,k}$ (J/mol)		
	Epoksidovano sojino ulje	Sirćetna kiselina	Voda
Wilsonov model*			
Epoksidovano sojino ulje	0	-3880.344	-
Sirćetna kiselina	8159.775	0	-577.4998
Voda	-	38089.07	0
NRTL model (4 parametra)*			
Epoksidovano sojino ulje	0	-120.7995	-
Sirćetna kiselina	-40.45866	0	30411.46
Voda	-	-730.8901	0
NRTL model (6 parametara)			
Epoksidovano sojino ulje	0	-5324.808	3270.332
Sirćetna kiselina	3491.268	0	29034.11
Voda	45294.23	-1489.164	0
UNIQUAC model (4 parametra)*			
Epoksidovano sojino ulje	0	-2933.139	-
Sirćetna kiselina	23646.07	0	-4120.511
Voda	-	10373.52	0
UNIQUAC model (6 parametara)			
Epoksidovano sojino ulje	0	-3028.355	2430.381
Sirćetna kiselina	7112.888	0	-4306.747
Voda	9145.887	16279.46	0

* Vrednosti dobijene uz pretpostavku o nemešljivosti epoksidovanog sojinog ulja i vode

9. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA REAKCIONOG SISTEMA ZA IN SITU EPOKSIDOVANJE SOJINOG ULJA PERSIRČETNOM KISELINOM

Parametri matematičkih modela reakcionog sistema za epoksidovanje sojinog ulja persirčetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora su određeni minimizacijom sume kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti koncentracija dvostrukih veza i epoksi grupa. Funkcija cilja tj. suma kvadrata odstupanja (F) za pseudo dvofazni model, po kojem se dve tečne faze aproksimiraju jednom, je formulisana na sledeći način:

$$F = \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NU_i} \left[\left([D]_{i,j}^{\text{rac}} - [D]_{i,j}^{\text{eks}} \right)^2 + \left([E]_{i,j}^{\text{rac}} - [E]_{i,j}^{\text{eks}} \right)^2 \right] \quad (9.1)$$

dok je za trofazni model korišćen sledeći izraz:

$$F = \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NU_i} \left[\left(N_{D,i,j}^{\text{o, rac}} - N_{D,i,j}^{\text{o, eks}} \right)^2 + \left(N_{E,i,j}^{\text{o, rac}} - N_{E,i,j}^{\text{o, eks}} \right)^2 \right] \quad (9.2)$$

gde je:

- i – redni broj sinteze
- NS – ukupni broj sinteza
- j – redni broj uzorka
- NU_i – broj uzoraka uzetih tokom i -te sinteze

Za trofazni model je polazni broj molova komponenti preračunat na 100g ulja, tako da je moguće direktno poređenje funkcija cilja (9.1) i (9.2) iako se u trofaznom modelu koriste posebne koncentracije komponentata u vodenoj i uljnoj fazi.

Za minimizaciju funkcije cilja je korišćena metoda Marquardta [5.35], a za integraljenje sistema diferencijalnih jednačina modela je primenjena Runge-Kutta metoda IV reda.

Parametri pseudo dvofaznog modela su određeni u cilju poređenja slaganja računskih i eksperimentalnih vrednosti koncentracija dobijenih pomoću ovog modela sa slaganjima dobijenim pomoću trofaznog modela tj. da bi se videlo da li predloženi trofazni model predstavlja napredak u opisivanju posmatranog reakcionog sistema. Oba modela uzimaju u obzir iste reakcije i postepeno dodavanje rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu. Arrheniusova jednačina je usvojena za opisivanje zavisnosti konstanti brzina reakcije i konstanti sorpcije komponentata od temperature. Pošto između parametara Arrheniusove

jednačine postoji visok stepen korelacije, što bitno otežava fitovanje, izvršena je uobičajena reparametarizacija pomoću srednje temperature eksperimenata (\bar{T}) po sledećem izrazu:

$$k_i = \exp \left[k_{i,p} - \frac{k_{i,a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right] \quad (9.3)$$

gde je

$k_{i,p}$ – parametar koji se odnosi na predeksponencijalni faktor

$k_{i,a}$ – parametar koji se odnosi na energiju aktivacije, J/mol

Kao srednja temperatura eksperimenata usvojena je vrednost od 338 K.

Promena temperature sa vremenom u toku zagrevanja, od temperature ukapavanja (T_u) do temperature izvođenja sinteze (T_s) (ako su bile različite), aproksimirana je linearnom zavisnošću na sledeći način:

$$T = T_u + \frac{T_s - T_u}{t_2 - t_1} (t - t_1) \quad (9.4)$$

gde su:

t_1, t_2 – vreme uzimanja prvog (nakon završetka ukapavanja vodonik peroksida) odnosno drugog uzorka (nakon završetka zagrevanja), min

Varijante modela su šifrirane kombinacijom slova i brojeva radi bolje preglednosti. Prvi karakter šifre je cifra koja predstavlja broj faza u modelu. Drugi karakter je malo slovo, koje označava stupanj u LHHW ili Rideal-Eley mehanizmu koji ograničava brzinu, i to: a adsorpcija, d desorpcija, p povratna površinska reakcija i n nepovratna površinska reakcija (stvaranje perkiseline). Velika slova koja slede označavaju komponente koje se adsorbuju na aktivnim centrima katalizatora i to: A sirćetnu kiselinu, H vodonik peroksid, P persirćetnu kiselinu i W vodu. Pri tome veliko slovo označava da konstanta sorpcije komponente zavisi od temperature. Ako je oznaka komponente data malim slovom, konstanta sorpcije te komponente ne zavisi od temperature. Ako se varijanta modela ne zasniva ni na jednom od navedena dva mehanizma tj. ne uzima u obzir katalizator kao posebnu čvrstu fazu, drugi karakter je crtica za podvlačenje ($_$). Poslednji karakter šifre je cifra koja označava red reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu (1 ili 2). Ukoliko je poslednji karakter r (gde r uzima vrednost 1 ili 2) oznaka varijante modela se odnosi zbirno na oba reda reakcije.

9.1. Pseudo dvofazni model

Matematički model za *in situ* epoksidovanje sojinog ulja koji dve tečne faze aproksimira jednom, odnosno koristi molalitate komponenata u odnosu na ulje, opisan je sledećim sistemom diferencijalnih jednačina prvog reda:

$$\frac{d[H]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + F_H \quad (9.5)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + k_2[D][P] - k_3[E][A]^r \quad (9.6)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = - \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 - k_2[D][P] \quad (9.7)$$

$$\frac{d[W]}{dt} = - \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + F_W \quad (9.8)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -k_2[D][P] \quad (9.9)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_2[D][P] - k_3[E][A]^r \quad (9.10)$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = k_3[E][A]^r \quad (9.11)$$

gde je:

r – red reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu

Ukapavanje vodonik peroksida i vode aproksimirano je kontinualnim dodavanjem na sledeći način:

$$F_H = \begin{cases} \frac{m_H \omega_H}{M_H t_H} & t \leq t_H \\ 0 & t > t_H \end{cases} \quad (9.12)$$

$$F_W = \begin{cases} \frac{m_H (1 - \omega_H)}{M_H t_H} & t \leq t_H \\ 0 & t > t_H \end{cases} \quad (9.13)$$

gde je:

m_H – masa rastvora vodonik peroksida, g

ω_H – maseni udeo vodonik peroksida u rastvoru vodonik peroksida

t_H – vreme ukapavanja rastvora vodonik peroksida, min

Rivalske varijante pseudo dvofaznog modela se međusobno razlikuju samo po izrazu za brzinu reakcije stvaranja persirćetne kiseline, odnosno nestajanja vodonik peroksida, i redu reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu (r). U ovom radu nisu ispitane sve moguće kombinacije adsorpcije komponenata tj. slučajevi kada se ne adsorbuju sve komponente reakcije, nego samo slučajevi koji uključuju adsorpciju sirćetne i persirćetne kiseline. Ovo stoga što je u literaturi [2b.8, 3a.4] prihvaćen mehanizam stvaranja persirćetne kiseline u kome je prvi korak protonovanje sirćetne kiseline koja zatim reaguje sa vodonik peroksidom, nakon čega se izdvaja voda pri čemu ostaje protonovana persirćetna kiselina i na kraju se izdvajanjem protona dobija persirćetna kiselina. Protoni uglavnom potiču od sulfo grupa katalizatora pa se, po analogiji sa jonskom izmenom, protonovanje može posmatrati kao adsorpcija na aktivnom centru, a izdvajanje protona kao desorpcija sa aktivnog centra katalizatora. Kako pri ovim stupnjevima prihvaćenog mehanizma vodonik peroksid i voda nisu protonovani, može se usvojiti da se oni ne adsorbuju na aktivnim centrima tj. da se radi o Rideal-Eley mehanizmu. Zavisnosti kinetičkih i sorpcionih parametara od temperature su određene za sledeće varijante pseudo dvofaznog modela:

- **Model 1_r**

Najjednostavnija varijanta pseudo dvofaznog modela, odnosno pseudo jednofazni model ili pseudo homogeni model, dobija se ako se pretpostavi da se katalizator ponaša kao da je rastvoren u tečnoj fazi. Na osnovu ove pretpostavke, izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida glasi:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = -m_r C_s k_1 \left([A][H] - \frac{[P][W]}{K_1} \right) \quad (9.14)$$

Iako jednostavan, ovaj model je složeniji od svih dosad objavljenih pseudo jednofaznih modela za *in situ* epoksidovanje ulja.

- **Model 2aAHPW_r**

Po ovom modelu, koji uzima u obzir katalizator kao posebnu čvrstu fazu, sve komponente u reakciji stvaranja persirćetne kiseline se adsorbuju, a adsorpcija sirćetne kiseline je stupanj koji određuje brzinu. Na osnovu LHHW mehanizma, može se izvesti sledeći izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_A \left([A] - \frac{[P][W]}{K_1[H]} \right)}{1 + \frac{K_{S,A}[P][W]}{K_1[H]} + K_{S,H}[H] + K_{S,P}[P] + K_{S,W}[W]} \quad (9.15)$$

gde je:

k_A – konstanta brzine adsorpcije sirćetne kiseline, $\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

- **Model 2aAPr**

Model 2aAPr je izveden na osnovu pretpostavke da se samo sirćetna i persirćetna kiselina adsorbuju na katalizatoru i da je adsorpcija sirćetne kiseline stupanj koji određuje brzinu. Na osnovu Rideal-Eley mehanizma, izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida glasi:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_A \left([A] - \frac{[P][W]}{K_1[H]} \right)}{1 + \frac{K_{S,A}[P][W]}{K_1[H]} + K_{S,P}[P]} \quad (9.16)$$

- **Model 2dAHPWr**

Ovaj model je izveden na osnovu pretpostavke da se sve komponente u reakciji stvaranja persirćetne kiseline adsorbuju na površini katalizatora i da je desorpcija persirćetne kiseline stupanj koji određuje brzinu. Na osnovu LHHW mehanizma, izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida je:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_p \left(\frac{K_1[A][H]}{[W]} - [P] \right)}{1 + K_{S,A}[A] + K_{S,H}[H] + K_1 K_{S,P} \frac{[A][H]}{[W]} + K_{S,W}[W]} \quad (9.17)$$

gde je:

k_p – konstanta brzine adsorpcije persirćetne kiseline, $\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

- **Model 2dAPr**

Po ovom modelu adsorbuju se samo sirćetna i persirćetna kiselina, a desorpcija persirćetne kiseline je stupanj koji određuje brzinu. Na osnovu Rideal-Eley mehanizma, izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida glasi:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_p \left(\frac{K_1[A][H]}{[W]} - [P] \right)}{1 + K_{S,A}[A] + K_1 K_{S,P} \frac{[A][H]}{[W]}} \quad (9.18)$$

- **Model 2pAHPWr**

Ovaj model polazi od pretpostavke da se sve komponente reakcije stvaranja persirćetne kiseline adsorbuju na katalizatoru i da je povratna reakcija na površini katalizatora stupanj koji određuje brzinu. Na osnovu LHHW mehanizma sledi sledeći izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r^2 C_s^2 k_{1,sr} K_{S,A} K_{S,H} \left([A][H] - \frac{[P][W]}{K_1} \right)}{\left(1 + K_{S,A}[A] + K_{S,H}[H] + K_{S,P}[P] + K_{S,W}[W] \right)^2} \quad (9.19)$$

- **Model 2pAPr**

Na osnovu Rideal-Eley mehanizma, pretpostavke da je povratna reakcija na površini katalizatora stupanj koji određuje brzinu i da se adsorbuju samo sirćetna i persirćetne kiselina, izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida po modelu 2pAPr glasi:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_{1,sr} K_{S,A} \left([A][H] - \frac{[P][W]}{K_1} \right)}{1 + K_{S,A}[A] + K_{S,P}[P]} \quad (9.20)$$

- **Model 2nAPr**

Po ovom modelu adsorbuju se samo sirćetna i persirćetna kiselina, a korak koji određuje brzinu je nepovratna površinska reakcija. Na osnovu Rideal-Eley mehanizma, izraz za nestajanje vodonik peroksida je:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_{1,sr} K_{S,A} [A][H]}{1 + K_{S,A}[A] + K_{S,P}[P]} \quad (9.21)$$

Ovaj model, koji je pored reakcije otvaranja epoksi prstena sa sirćetnom kiselinom uzeo u obzir i reakciju otvaranja sa vodom, se pokazao kao najbolji za opisivanje *in situ* epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C [2b.15].

9.2. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja pseudo dvofaznim modelom

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja sojinog ulja pomoću varijanti pseudo dvofaznog modela su dati u tabeli 9.1. Pre nego što se uporede sume kvadrata odstupanja računskih vrednosti koncentracija dobijenih pomoću različitih modela od eksperimentalnih vrednosti, potrebno je izvršiti prethodnu diskriminaciju. Kada se iz eksperimentalnih podataka fitovanjem određuju pojedinačne vrednosti kinetičkih parametara tj. vrednosti konstanti brzine reakcija i konstanti sorpcije za neku temperaturu moguće je da se dobiju negativne vrednosti, pa se takvi modeli odbacuju kao neadekvatni. Moguće je da modeli daju i negativne koncentracije nekih komponenata, što je takođe razlog za odbaciva-

Tabela 9.1. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka koncentracija pri epoksidovanju sojinog ulja pseudo dvofaznim modelima

Model	NP*	F	SD	AAD _[D]	AAD _[E]	Promena kinetičkih parametara sa porastom temperature	
						opada	raste
1_1	6	0.12251	0.02451	0.01999	0.01937	k_2, k_3	
1_2	6	0.11802	0.02405	0.01953	0.01879	k_2, k_3	
2aAHPW1	14	0.05550	0.01649	0.01199	0.01389		$k_A, K_{S,A}, K_{S,H}, K_{S,W}$
2aAHPW2	14	0.05176	0.01593	0.01176	0.01279		$k_A, K_{S,A}, K_{S,H}, K_{S,W}$
2aAP1	10	0.05794	0.01685	0.01257	0.01383		$k_A, K_{S,A}$
2aAP2	10	0.05497	0.01642	0.01176	0.01338		$k_A, K_{S,A}$
2dAHPW1	14	0.07009	0.01854	0.01335	0.01593		$k_P, K_{S,H}, K_{S,P}, K_{S,W}$
2dAHPW2	14	0.06692	0.01811	0.01306	0.01548		k_P, K_H, K_P, K_W
2dAP1	10	0.07662	0.01938	0.01457	0.01643		$k_P, K_{S,A}, K_{S,P}$
2dAP2	10	0.07301	0.01892	0.01417	0.01596		$k_P, K_{S,A}, K_{S,P}$
2pAHPW1	14	0.06804	0.01826	0.01308	0.01572	$k_{1,SR}, C_S, k_2$	$K_{S,A}, K_{S,P}, K_{S,H}$
2pAHPW2	14	0.06251	0.01751	0.01244	0.01532	$k_{1,SR}, C_S$	$K_{S,A}, K_{S,P}, K_{S,H}, K_{S,W}$
2pAP1	10	0.07407	0.01905	0.01536	0.01492	k_2	$K_{S,A}, K_{S,P}$
2pAP2	10	0.07022	0.01855	0.01535	0.01451	$k_{1,SR}, C_S$	$K_{S,A}, K_{S,P}$
2nAP1	10	0.07510	0.01919	0.01580	0.01539		$K_{S,A}, K_{S,P}$
2nAP2	10	0.07075	0.01862	0.01549	0.01454		$K_{S,A}, K_{S,P}$

* Ukupni broj podešljivih parametara modela

nje. Kako kinetički parametri ne mogu biti negativni zbog primenjene reparametrizacije i kako nijedan od ispitivanih modela nije dao negativne koncentracije, primenjen je sledeći uslov za diskriminaciju modela. Naime, konstante brzine reakcija treba da rastu sa porastom temperature, tako da su modeli u kojima neka konstanta brzine reakcije opada sa porastom temperature odbačeni kao neadekvatni. Konstante sorpcije bi trebalo da opadaju sa temperaturom, ali se to ovde ne može usvojiti kao kriterijum za diskriminaciju modela jer se ne radi o klasičnoj adsorpciji na katalizatoru. Primena poslednjeg kriterijuma bi kao rezultat

imala da nijedan model nije adekvatan, kao što se vidi iz tabele 9.1. Od svih ispitivanih modela u kojima je reakcija na katalizatoru stupanj koji određuje ukupnu brzinu samo je model 2nAP1 adekvatan, ali od svih adekvatnih modela za ovaj se dobija druga najveća sumu kvadrata odstupanja. Pseudo jednofazni model je neadekvatan, a skoro svi ispitivani modeli zasnovani na adsorpciji sirćetne kiseline ili desorpciji persirćetne kiseline, kao stupnju koji određuje brzinu, su adekvatni, pri čemu je najmanju sumu kvadrata odstupanja dao model 2aAHPW2. Iz tabele 9.1. se može uočiti i da se za sve ispitivane modele zasnovane na adsorpciji sirćetne kiseline, kao stupnju koji određuje brzinu, dobijaju manje sumu kvadrata odstupanja od svih modela zasnovanih na desorpciji persirćetne kiseline kao ključnom stupnju. Zavisnosti kinetičkih parametara od temperature najboljeg modela 2aAHPW2, dobijene fitovanjem, su:

$$k_A C_s = \exp \left[0.2881197 - \frac{169635}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338} \right) \right] \quad (9.22)$$

$$k_2 = \exp \left[1.196652 - \frac{12913.75}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338} \right) \right] \quad (9.23)$$

$$k_3 = \exp \left[-4.053931 - \frac{18025.59}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338} \right) \right] \quad (9.24)$$

$$K_{S,A} = \exp \left[12.04909 - \frac{113656.6}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338} \right) \right] \quad (9.25)$$

$$K_{S,H} = \exp \left[4.925699 - \frac{100371.9}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338} \right) \right] \quad (9.26)$$

$$K_{S,P} = \exp \left[6.5151 + \frac{289185.4}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338} \right) \right] \quad (9.27)$$

$$K_{S,W} = \exp \left[3.113321 - \frac{99423.43}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338} \right) \right] \quad (9.28)$$

Vrednosti funkcije cilja (F) u tabeli 9.1. su dobijene minimizacijom izraza (9.1), a vrednosti standardnog odstupanja (SD) i prosečnih apsolutnih devijacija (AAD), koje su date u tabeli 9.1 kao mera slaganja računskih i eksperimentalnih podataka, su računane na sledeći način:

$$SD = \sqrt{\frac{F}{NS}} \quad (9.29)$$

$$\sqrt{2 \sum_{i=1}^{NS} NU_i}$$

$$AAD_{[D]} = \frac{1}{NS} \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NU_i} |[D]_{i,j}^{rac} - [D]_{i,j}^{eks}| \quad (9.30)$$

$$AAD_{[E]} = \frac{1}{NS} \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NU_i} |[E]_{i,j}^{rac} - [E]_{i,j}^{eks}| \quad (9.31)$$

9.3. Trofazni model

Matematički model za *in situ* epoksidovanje sojinog ulja, koji uzima u obzir koncentracije komponenata u dve tečne faze (vodenoj i uljnoj), je već ranije opisan sistemom diferencijalnih jednačina prvog reda (3.82)-(3.90):

$$\frac{dN_H^W}{dt} = \left(\frac{dN_H^W}{dt} \right)_1 + F_H \quad (3.82)$$

$$\frac{dN_A^W}{dt} = \left(\frac{dN_H^W}{dt} \right)_1 + k_{L,A} a (C_A^o - K_A C_A^W) V^o \quad (3.83)$$

$$\frac{dN_P^W}{dt} = - \left(\frac{dN_H^W}{dt} \right)_1 - k_{L,P} a (K_P C_P^W - C_P^o) V^o \quad (3.84)$$

$$\frac{dN_W^W}{dt} = - \left(\frac{dN_H^W}{dt} \right)_1 + F_W \quad (3.85)$$

$$\frac{dN_D^0}{dt} = -k_2 C_P^0 C_D^0 V^0 \quad (3.86)$$

$$\frac{dN_E^0}{dt} = k_2 C_P^0 C_D^0 V^0 - k_3 C_E^0 (C_A^0)^r V^0 \quad (3.87)$$

$$\frac{dN_{HA}^0}{dt} = k_3 C_E^0 (C_A^0)^r V^0 \quad (3.88)$$

$$\frac{dN_A^0}{dt} = k_2 C_P^0 C_D^0 V^0 - k_{L,A} a (C_A^0 - K_A C_A^w) V^0 - k_3 C_E^0 (C_A^0)^r V^0 \quad (3.89)$$

$$\frac{dN_P^0}{dt} = -k_2 C_P^0 C_D^0 V^0 + k_{L,P} a (K_P C_P^w - C_P^0) V^0 \quad (3.90)$$

Ispitivane varijante trofaznog modela se međusobno razlikuju samo po izrazu za brzinu reakcije stvaranja persirćetne kiseline odnosno nestajanja vodonik peroksida i redu reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu (r). Za diskriminaciju rivalskih varijanti modela korišćeni su isti kriterijumi kao i kod pseudo dvofaznih modela. U ovoj disertaciji su ispitane sledeće varijante trofaznog modela:

- **Model 2_r**

Iako uzima u obzir posebne koncentracije u vodenoj i uljnoj fazi, ovo je pseudo dvofazni model jer polazi od pretpostavke da se katalizator ponaša kao da je rastvoren u vodenoj fazi. Međutim, svrstan je u grupu trofaznih modela kao specijalni slučaj, jer je opisan sistemom jednačina (3.82)-(3.90). Izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida po ovom modelu glasi:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt} \right)_1 = -m_r C_s k_1 \left(C_A^w C_H^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1} \right) V^w \quad (9.32)$$

- **Model 3aAHPWr**

Po ovom modelu se sve komponente u reakciji stvaranja persirćetne kiseline adsorbuju, a adsorpcija sirćetne kiseline je stupanj koji određuje brzinu. Na osnovu LHHW mehanizma može se izvesti sledeći izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_A \left(C_A^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1 C_H^w} \right) V^w}{1 + \frac{K_{S,A} C_P^w C_W^w}{K_1 C_H^w} + K_{S,H} C_H^w + K_{S,P} C_P^w + K_{S,W} C_W^w} \quad (9.33)$$

Parametri za ovaj model nisu mogli biti određeni jer su konstante sorpcije pojedinih komponenti težile nuli.

- **Model 3aAPr**

Po ovom modelu se samo sirćetna i persirćetna kiselina adsorbuju na površini katalizatora, a adsorpcija sirćetne kiseline je stupanj koji određuje ukupnu brzinu. Na osnovu Rideal-Eley mehanizma sledi sledeći izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_A \left(C_A^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1 C_H^w} \right) V^w}{1 + \frac{K_{S,A} C_P^w C_W^w}{K_1 C_H^w} + K_{S,P} C_P^w} \quad (9.34)$$

Parametri ovog modela takođe nisu mogli biti određeni, pošto je konstanta sorpcije persirćetne kiseline težila nuli.

- **Model 3aAr**

Uz pretpostavku da se samo sirćetna i persirćetna kiselina adsorbuju, pri čemu konstanta sorpcije persirćetne kiseline teži nuli, i da je adsorpcija sirćetne kiseline stupanj koji određuje brzinu, na osnovu izraza (9.34) sledi:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_A \left(C_A^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1 C_H^w} \right) V^w}{1 + \frac{K_{S,A} C_P^w C_W^w}{K_1 C_H^w}} \quad (9.35)$$

- **Model 3dAHPWr**

Ako se pretpostavi da se sve komponente u reakciji stvaranja persirćetne kiseline adsorbuju na površini katalizatora i da je desorpcija persirćetne kiseline stupanj koji određuje brzinu, na osnovu LHHW mehanizma sledi sledeći izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_p \left(\frac{K_1 C_A^w C_H^w}{C_W^w} - C_P^w \right) V^w}{1 + K_{S,A} C_A^w + K_{S,H} C_H^w + K_1 K_{S,P} \frac{C_A^w C_H^w}{C_W^w} + K_{S,W} C_W^w} \quad (9.36)$$

Parametri ovog modela nisu određeni jer su pojedine konstante sorpcije težile nuli.

- **Model 3dAPr**

Izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida po Rideal-Eley mehanizmu, koji se dobija ako se pretpostavi da se samo sirćetna i persirćetna kiselina adsorbuju i da je desorpcija persirćetne kiseline stupanj koji određuje brzinu, glasi:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_p \left(\frac{K_1 C_A^w C_H^w}{C_W^w} - C_P^w \right) V^w}{1 + K_{S,A} C_A^w + K_1 K_{S,P} \frac{C_A^w C_H^w}{C_W^w}} \quad (9.37)$$

Konstanta sorpcije sirćetne kiseline pri fitovanju podataka teži nuli, tako da ni za ovaj model parametri nisu određeni.

- **Model 3dPr**

Izbacivanjem konstante sorpcije sirćetne kiseline iz izraza (9.37) se dobija sledeći izraz koji opisuje model 3dPr :

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_p \left(\frac{K_1 C_A^w C_H^w}{C_W^w} - C_P^w \right) V^w}{1 + K_1 K_{S,P} \frac{C_A^w C_H^w}{C_W^w}} \quad (9.38)$$

Za ovaj model su parametri mogli biti određeni samo za $r = 2$, pri čemu je model bio neadekvatan jer su konstante brzine reakcija opadale sa porastom temperature.

- **Model 3dr**

Izbacivanjem i konstante sorpcije persirćetne kiseline iz izraza (9.38) dobija se najprostiji model (empirijska modifikacija) zasnovan na desorpciji persirćetne kiseline kao stupnju koji određuje brzinu:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = -m_r C_s k_p \left(\frac{K_1 C_A^w C_H^w}{C_W^w} - C_P^w \right) V^w \quad (9.39)$$

- **Model 3pAHPWr**

Na osnovu pretpostavke da se sve komponente u reakciji stvaranja persirćetne kiseline adsorbuju i da je povratna reakcija na površini katalizatora stupanj koji određuje brzinu, po LHHW mehanizmu, izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida je:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r^2 C_s^2 k_{1,sr} K_{S,A} K_{S,H} \left(C_A^w C_H^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1} \right) V^w}{\left(1 + K_{S,A} C_A^w + K_{S,P} C_P^w + K_{S,H} C_H^w + K_{S,W} C_W^w \right)^2} \quad (9.40)$$

Pri fitovanju eksperimentalnih podataka ovim modelom konstanta sorpcije persirćetne kiseline teži nuli.

- **Model 3pAHWr**

Izbacivanjem konstante sorpcije persirćetne kiseline iz izraza (9.40) se dobija:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r^2 C_s^2 k_{1,sr} K_{S,A} K_{S,H} \left(C_A^w C_H^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1} \right) V^w}{\left(1 + K_{S,A} C_A^w + K_{S,H} C_H^w + K_{S,W} C_W^w \right)^2} \quad (9.41)$$

- **Model 3pahwr**

Ovaj model se dobija ako se pri fitovanju eksperimentalnih podataka sa izrazom (9.41) usvoji da se konstante sorpcije sirćetne kiseline, vodonik peroksida i vode ne menjaju sa temperaturom.

- **Model 3pAPr**

Na osnovu Rideal-Eley mehanizma, pretpostavke da je povratna reakcija na površini katalizatora stupanj koji određuje brzinu i da se adsorbuju samo sirćetna i persirćetna kiselina, izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida po modelu 3pAPr glasi:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_{1,sr} K_{S,A} \left(C_A^w C_H^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1} \right) V^w}{1 + K_{S,A} C_A^w + K_{S,P} C_P^w} \quad (9.42)$$

Parametri ovog modela nisu određeni jer su konstante sorpcije sirćetne i persirćetne kiseline težile konstantnim vrednostima. Kada je ovo uzeto u obzir tj. kada je fitovanje podataka izvršeno uz pretpostavku da konstante sorpcije sirćetne i persirćetne kiseline ne zavise od temperature (model 3pap^r), dobijena je negativna vrednost za konstantu sorpcije persirćetne kiseline.

- **Model 3pAr**

Ako se iz izraza (9.42) izbacila konstanta sorpcije persirćetne kiseline dobija se model čiji parametri su mogli biti određeni. Izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida je sledeći:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_{1, sr} K_{S,A} \left(C_A^w C_H^w - \frac{C_P^w C_W^w}{K_1} \right) V^w}{1 + K_{S,A} C_A^w} \quad (9.43)$$

- **Model 3nAPr**

Na osnovu Rideal-Eley mehanizma, pretpostavke da je nepovratna reakcija na površini katalizatora stupanj koji određuje brzinu i da se adsorbuju samo sirćetna i persirćetna kiselina, dobija se sledeći izraz za brzinu nestajanja vodonik peroksida:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{-m_r C_s k_{1, sr} K_{S,A} C_A^w C_H^w V^w}{1 + K_{S,A} C_A^w + K_{S,P} C_P^w} \quad (9.44)$$

9.4. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja trofaznim modelom

Pored konstanti brzina reakcija i konstanti sorpcije komponenata, u trofaznim modelima se pojavljuju još neki parametri koji su određeni kao što sledi. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline između uljne i vodene faze (K_A) je određivan dvostrukom linearnom interpolacijom na osnovu podataka iz tabele 9.2. na sledeći način:

$$K_{A,SO} = K_{A,SO,j} + \frac{K_{A,SO,j+1} - K_{A,SO,j}}{T_{j+1} - T_j} (T - T_j) \quad (9.45)$$

$$K_{A,ESO} = K_{A,ESO,j} + \frac{K_{A,ESO,j+1} - K_{A,ESO,j}}{T_{j+1} - T_j} (T - T_j) \quad (9.46)$$

$$K_A = \frac{K_{A,SO} N_D^0 + K_{A,ESO} N_E^0}{N_D^0 + N_E^0} \quad (9.47)$$

gde su:

$K_{A,SO}$, $K_{A,SO,j}$ i $K_{A,SO,j+1}$ – koeficijent raspodele sirćetne kiseline između sojinog ulja i vode na temperaturi T , T_j i T_{j+1} , respektivno

$K_{A,ESO}$, $K_{A,ESO,j}$ i $K_{A,ESO,j+1}$ – koeficijent raspodele sirćetne kiseline između epoksidovanog sojinog ulja i vode na temperaturi T , T_j i T_{j+1} , respektivno

j – redni broj u tabeli 9.2.

Vrednosti u tabeli 9.2. su izračunate primenom izraza (4.3) uz pretpostavku o idealnom rastvoru tj. aditivnosti zapremina komponenata. Za koeficijent raspodele sirćetne kiseline između sojinog ulja i vode su korišćeni podaci za sastav smeše M1 iz table 6.2. i rezultati određivanja sastava faza u ravnoteži iz table 6.3., dok su za koeficijent raspodele sirćetne kiseline između epoksidovanog sojinog ulja i vode korišćeni podaci za sastav smeše E1 iz table 6.4. i rezultati određivanja sastava faza u ravnoteži iz table 6.5.

Tabela 9.2. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline između uljne i vodene faze

Redni broj	Temp., °C	Koeficijent raspodele sirćetne kiseline	
		SO i voda	ESO i voda
1	50	0.04255	0.1647
2	65	0.04568	0.1620
3	80	0.04867	0.1860

Za izračunavanje koeficijenta raspodele persirćetne kiseline između uljne i vodene faze (K_P) je pretpostavljeno da je odnos koeficijenta raspodele persirćetne kiseline i koeficijenta raspodele sirćetne kiseline (K_P/K_A) konstantan pri svim uslovima izvođenja sinteza, a zatim je taj odnos određivan kao parametar fitovanjem eksperimentalnih podataka simultano sa određivanjem kinetičkih i sorpcionih parametara. Rangarajan i saradnici [2b.12] su za ovaj odnos usvojili vrednost 2.5. Određivanje K_P/K_A odnosa fitovanjem eksperimentalnih podataka korišćenih u ovom radu neznatno smanjuje sumu kvadrata odstupanja računskih i eksperimentalnih vrednosti koncentracija dvostruke veze i epoksi grupa u odnosu na slučaj kad se koristi fiksna vrednost od 2.5.

Koeficijenti prenosa mase sirćetne i persirćetne kiseline ($k_{L,A}$ i $k_{L,P}$) nisu određivani posebno, nego su kao parametri određivani njihovi proizvodi sa međufaznom površinom $k_{L,A} \cdot a$ i $k_{L,P} \cdot a$ fitovanjem eksperimentalnih podataka simultano sa kinetičkim i sorpcionim parametrima.

Tabela 9.3. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka koncentracija pri epoksidovanju sojinog ulja trofaznim modelima

Model	NP*	F	SD	AAD _D	AAD _E	Promena kinetičkih parametara sa porastom temperature	
						opada	raste
2_1	9	0.04947	0.01557	0.01209	0.01175		
2_2	9	0.05067	0.01576	0.01209	0.01169	k_3	
3aA1	11	0.04883	0.01547	0.01213	0.01165	k_3	$k_A, K_{S,A}$
3aA2	11	0.05158	0.01590	0.01252	0.01145	k_3	$k_A, K_{S,A}$
3dP2	11	0.04230	0.01440	0.01053	0.01070	k_3	$k_P, K_{S,P}$
3d1	9	0.04150	0.01426	0.01038	0.01096		k_P
3d2	9	0.04189	0.01433	0.01054	0.01049	k_3	k_P
3pAHW1	15	0.04178	0.01431	0.01011	0.01150		K_A
3pAHW2	15	0.04083	0.01415	0.01006	0.01055		
3pahw1	12	0.04184	0.01432	0.01003	0.01152		
3pahw2	12	0.04111	0.01420	0.01009	0.01055		
3pA1	11	0.04986	0.01563	0.01221	0.01178		K_A
3pA2	11	0.05117	0.01584	0.01224	0.01181	k_3	K_A
3nAP1	13	0.09245	0.02129	0.01695	0.01433		
3nAP2	13	0.10759	0.02297	0.01785	0.01672		

* Ukupni broj podešljivih parametara modela

Funkcija cilja (F) u tabeli 9.3. je određena minimizacijom izraza (9.2), standardno odstupanje (SD) je izračunato pomoću izraza (9.29), dok su srednje apsolutne devijacije (AAD) računane na sledeći način:

$$AAD_D = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NS} NU_i} \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NU_i} \left| N_{D,i,j}^{o, rac} - N_{D,i,j}^{o, eks} \right| \quad (9.48)$$

$$AAD_E = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NS} NU_i} \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NU_i} \left| N_{E,i,j}^{o, rac} - N_{E,i,j}^{o, eks} \right| \quad (9.49)$$

Zavisnosti kinetičkih parametara od temperature i vrednosti ostalih parametara modela 3pAHW2, koji je dao najmanju funkciju cilja, dobijene fitovanjem su:

$$k_{1,sr}C_s^2 = \exp\left[3.773438 - \frac{56602.98}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338}\right)\right] \quad (9.50)$$

$$k_2 = \exp\left[-1.979505 - \frac{52998.06}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338}\right)\right] \quad (9.51)$$

$$k_3 = \exp\left[-5.881228 - \frac{1823.52}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338}\right)\right] \quad (9.52)$$

$$K_{S,A} = \exp\left[-1.666519 + \frac{48938.08}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338}\right)\right] \quad (9.53)$$

$$K_{S,H} = \exp\left[0.8637971 + \frac{97733.15}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338}\right)\right] \quad (9.54)$$

$$K_{S,W} = \exp\left[1.536406 + \frac{115481.5}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{338}\right)\right] \quad (9.55)$$

$$k_{L,A}a = 0.01889233 \quad \text{min}^{-1} \quad (9.56)$$

$$k_{L,P}a = 0.3647386 \quad \text{min}^{-1} \quad (9.57)$$

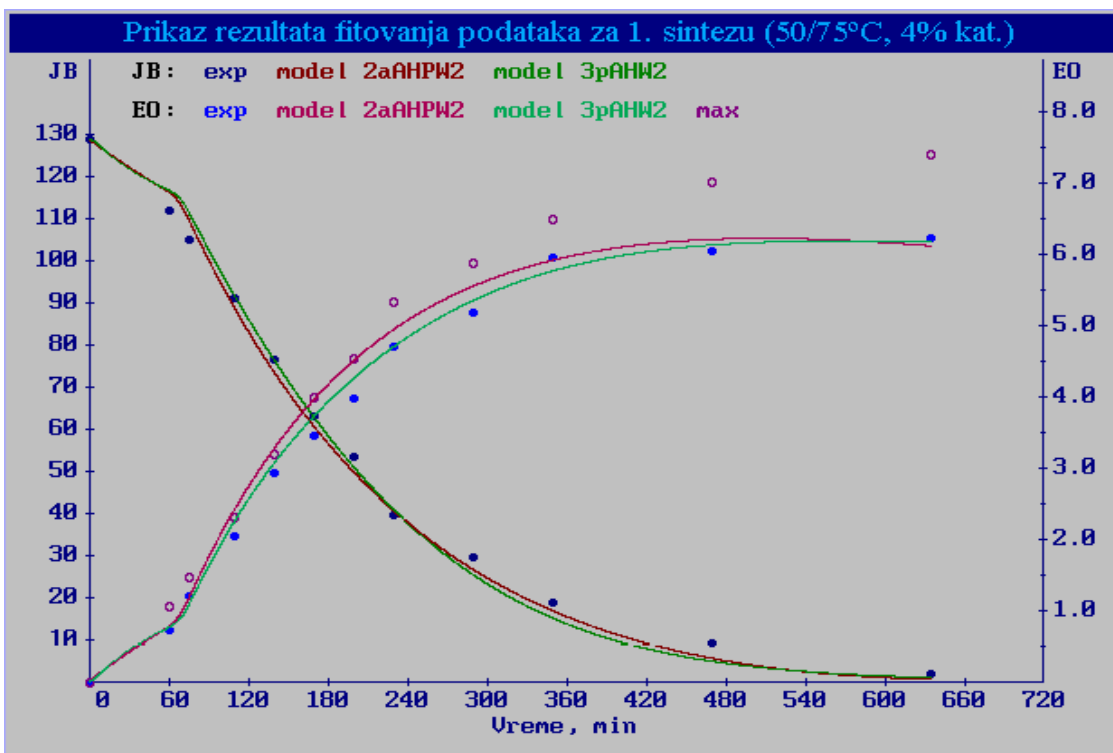
$$K_P / K_A = 2.132918 \quad (9.58)$$

Kao što je već naznačeno kod opisa pojedinih trofaznih modela, bilo je problema kod fitovanja i parametri većeg broja modela nisu mogli biti određeni jer su konstante sorpcije pojedinih komponenti težile nuli ili konstantnoj vrednosti (nezavisnoj od temperature). Zbog toga su modeli uprošćavani izbacivanjem tih konstanti sorpcije ili su one određivane kao fiksne vrednosti nezavisne od temperature. Pored toga, problem lokalnih minimuma pri fitovanju je bio izraženiji nego u slučaju fitovanja eksperimentalnih podataka pomoću

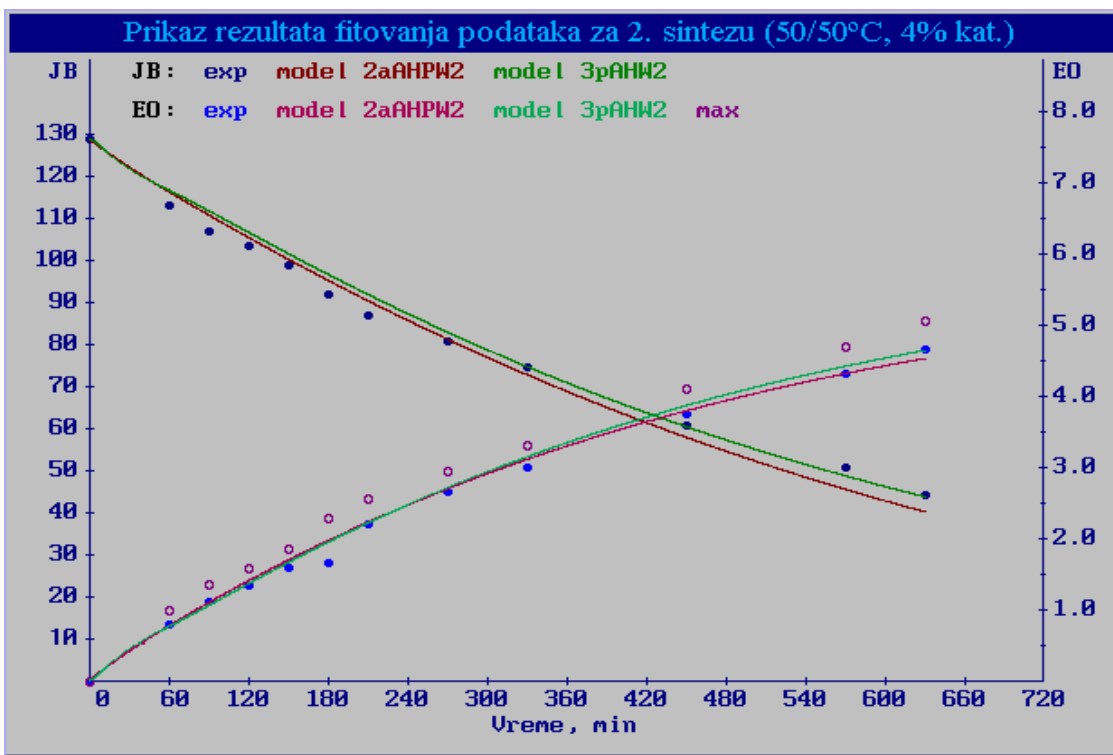
pseudo dvofaznih modela. Ovo je zahtevalo veći broj ponavljanja minimizacije sa različitim polaznim procenama određivanih parametara.

Grafičko poređenje eksperimentalnih vrednosti koncentracije dvostruke veze izražene preko jednog broja i koncentracije epoksi grupa izražene pomoću sadržaja epoksi kiseonika, određivanih u toku izvođenja epoksidovanja, sa odgovarajućim računskim vrednostima dobijenim simulacijom pomoću najboljeg pseudo dvofaznog modela i najboljeg trofaznog modela, dato je na graficima 9.1.-9.9. za sve sinteze.

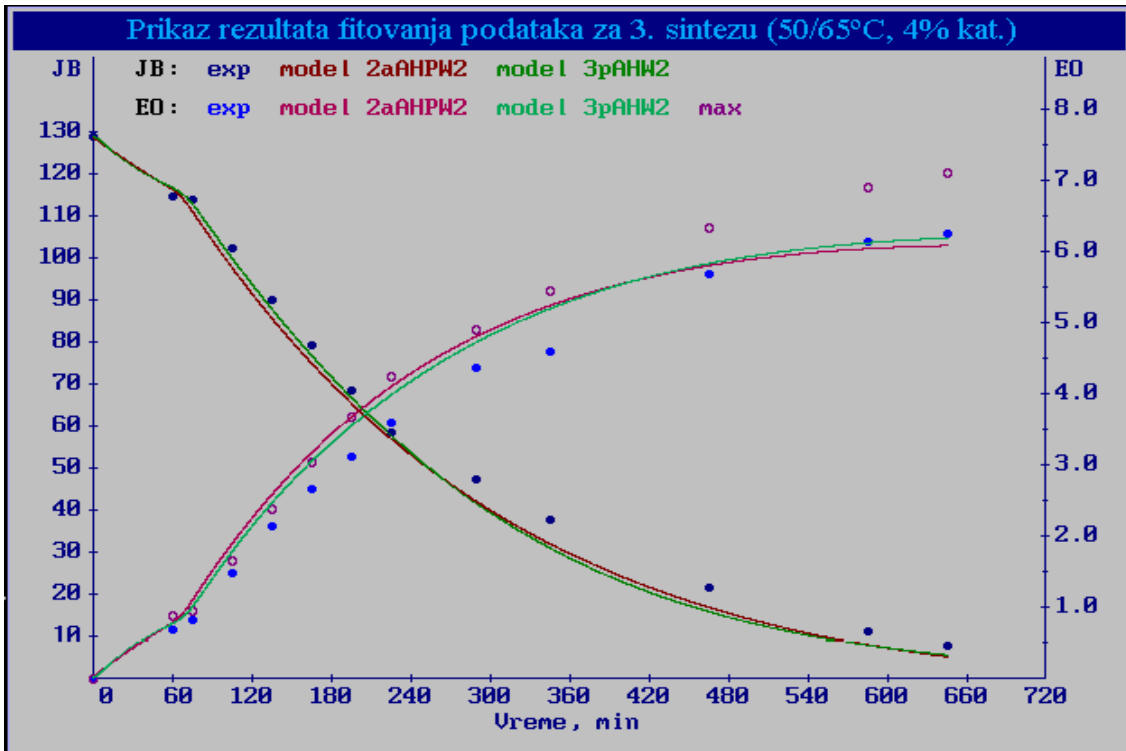
Pre poređenja pseudo dvofaznih i trofaznih modela na osnovu rezultata iz tabela 9.1. i 9.3., treba naglasiti da pseudo dvofazni modeli ne mogu adekvatno da reprezentuju eksperimentalne podatke sa promenljivim odnosima reaktanata i količinom rastvarača ako se epoksidovanje izvodi u prisustvu rastvarača. Ovo stoga što se u ovim modelima koncentracije izražavaju u nekoj vrsti molaliteta (mol/100 g ulja). Izražavanje koncentracija u obliku molariteta (mol/L) ne bi imalo smisla, jer se uljna i vodena faza posmatraju kao jedna pseudo faza pa bi npr. dodavanje rastvarača ili promena količine nekog reaktanta izazvalo promenu koncentracija svih komponentata, iako se menjaju koncentracije samo nekih komponentata u jednoj od faza. Postepeno dodavanje rastvora vodonik peroksida na početku izvođenja sinteze, iako uzeto u obzir, ne može se sasvim adekvatno modelovati sa pseudo dvofaznim modelima zbog promene koncentracije sirćetne kiseline. Sa trofaznim modelima nema navedenih ograničenja, jer adekvatno uzimaju u obzir promenljiv odnos reaktanata i količinu rastvarača, pa se čak mogu modelovati i promene u toku jedne sinteze (dodavanje komponentata i rastvarača). Za epoksidovanje sojinog ulja u ovoj disertaciji nije korišćen rastvarač za uljnu fazu i sve sinteze su izvršene pri fiksnom odnosu reaktanata tako da je omogućeno poređenje pseudo dvofaznih i trofaznih modela pri povoljnim uslovima za dvofazne modele. Na osnovu rezultata iz tabele 9.1. i tabele 9.3. može se izračunati da je suma kvadrata odstupanja najboljeg pseudo dvofaznog modela 2aAHPW2 za 26.8% veća od sume kvadrata odstupanja postignute najboljim trofaznim modelom 3pAHW2. I ostali pseudo dvofazni modeli uglavnom daju veće sume kvadrata odstupanja od odgovarajućih trofaznih modela (zasnovanih na istom mehanizmu i istom stupnju koji određuje brzinu). Za očekivati je da su ovi rezultati posledica primene posebnih koncentracija u vodenoj i uljnoj fazi kod trofaznih modela, ali nisu. Bolje rezultate trofaznih modela omogućuju podešljivi parametri vezani za prenos mase tj. proizvodi koeficijenta prenosa mase i međufazne površine ($k_{L,A} \cdot a$ i $k_{L,P} \cdot a$). Rangarajan i saradnici [2b.12] su epoksidovanje izveli u reaktoru sa idealnim mešanjem opremljenim sa dobrom mešalicom i odbojnicima i pri tome utvrdili da



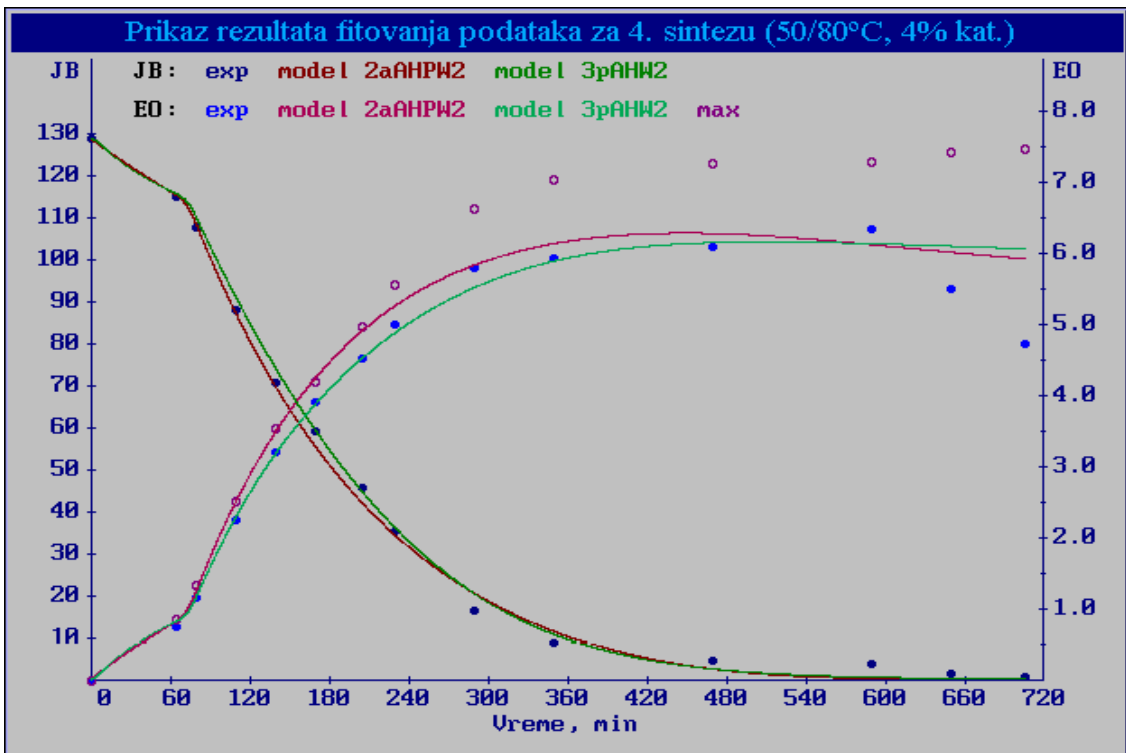
Grafik 9.1. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 1. sintezu



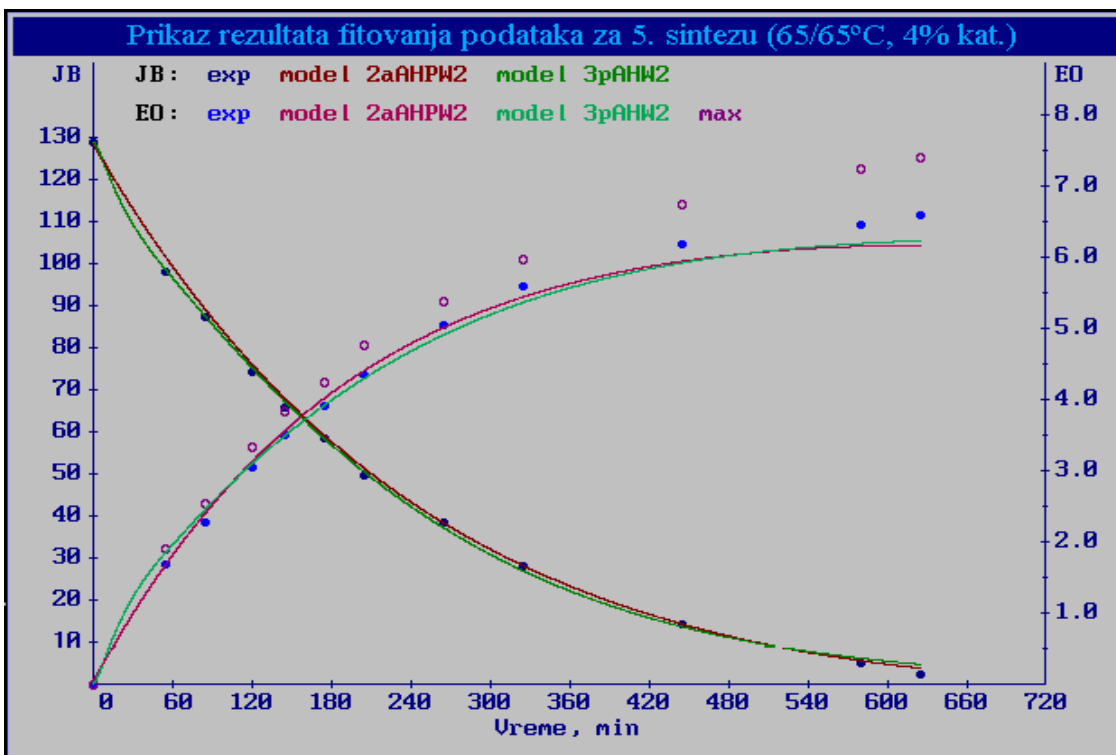
Grafik 9.2. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 2. sintezu



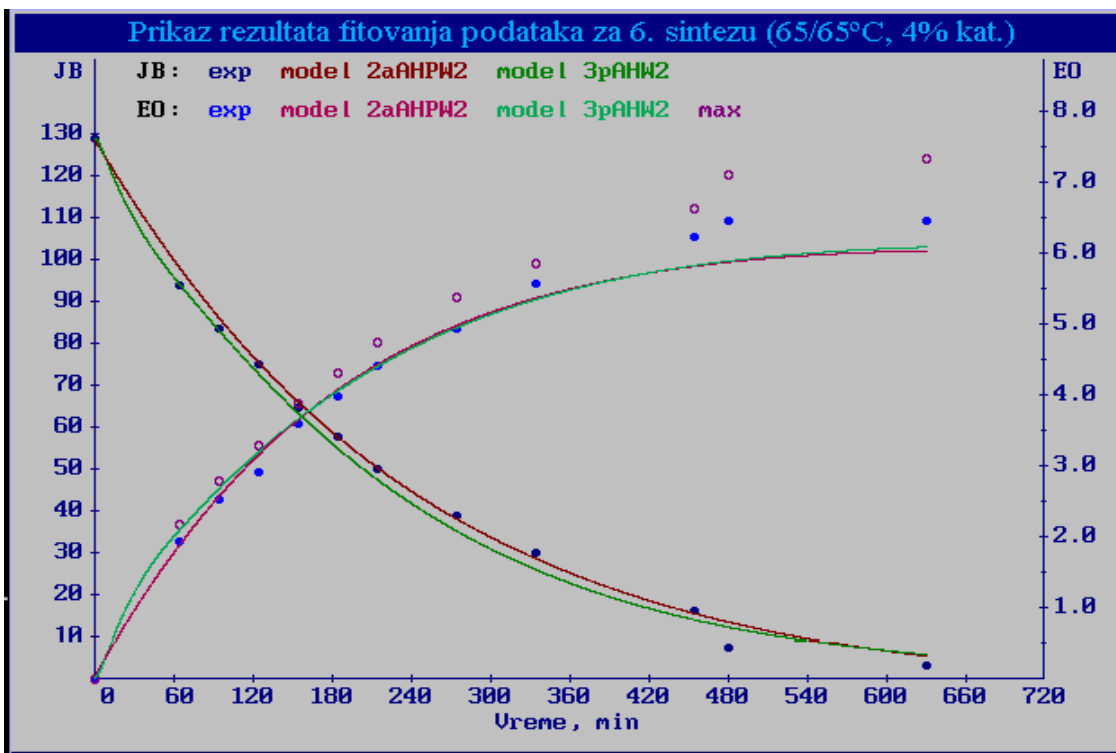
Grafik 9.3. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 3. sintezu



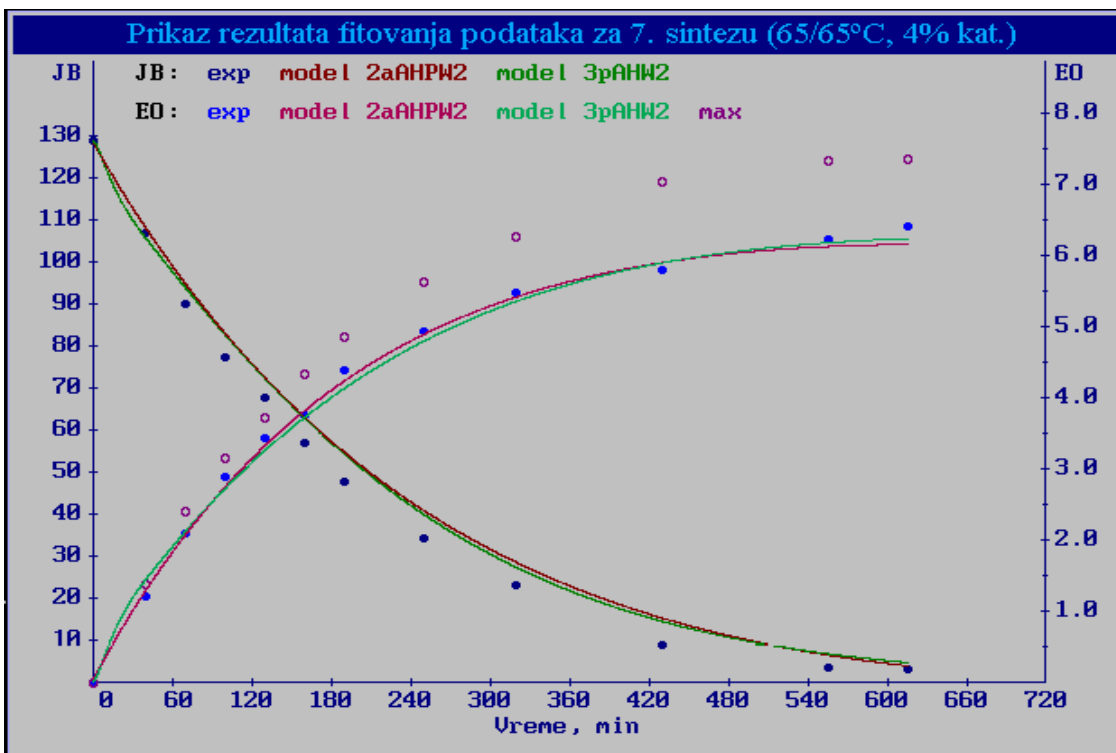
Grafik 9.4. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 4. sintezu



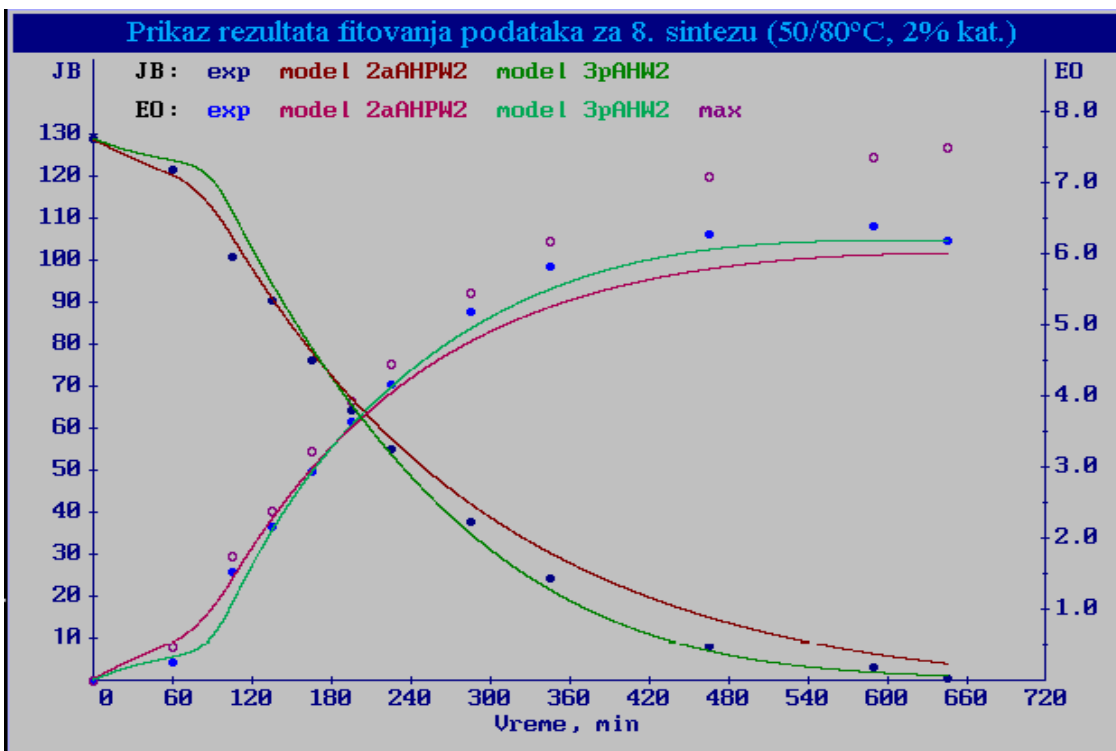
Grafik 9.5. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 5. sintezu



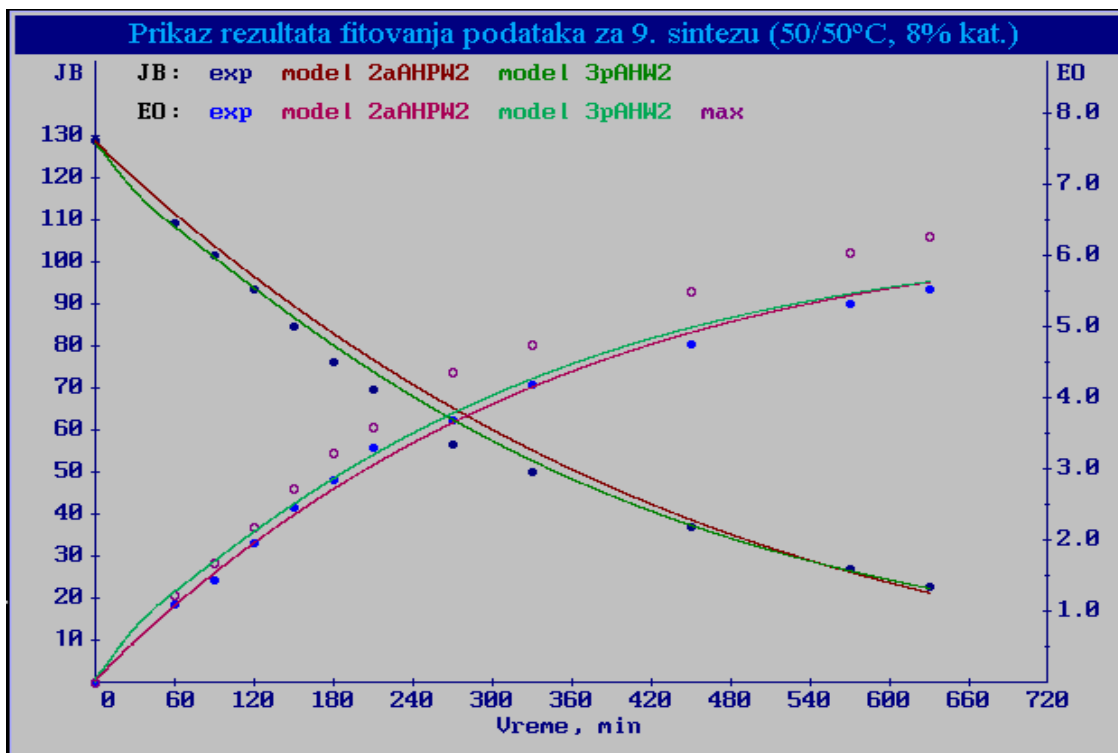
Grafik 9.6. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 6. sintezu



Grafik 9.7. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 7. sintezu



Grafik 9.8. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 8. sintezu



Grafik 9.9. Poređenje rezultata pseudo dvofaznog i trofaznog modela za 9. sintezu

broj okretaja mešalice (400-800) ne utiče na inicijalnu brzinu epoksidovanja, pa su zaključili da prenos mase ne ograničava brzinu procesa i za ove proizvode usvojili prigodne velike vrednosti od 20 min^{-1} i za sirćetnu i za persirćetnu kiselinu. Za uslove izvođenja epoksidovanja primenjene u ovoj disertaciji i dobijene rezultate, ni deset puta manje vrednosti ne daju dobro slaganje računskih i eksperimentalnih vrednosti koncentracija tj. kada se dobijaju iste ili veće funkcije cilja trofaznih modela od funkcija cilja odgovarajućih pseudo dvofaznih modela. Tek određivanje vrednosti proizvoda koeficijenta prenosa mase i međufazne površine fitovanjem daje bolje rezultate trofaznih modela, pri čemu se za sirćetnu kiselinu dobija vrednost koja je preko hiljadu puta manja od odgovarajuće vrednosti iz literature [2b.12]. Na osnovu izloženog se može zaključiti da je u daljem razvoju trofaznih modela potrebno pokloniti posebnu pažnju koeficijentima prenosa mase sirćetne i persirćetne kiseline i međufaznoj površini. Ove veličine zavise od većeg broja karakteristika reakcionog sistema, i u literaturi postoji više korelacija određenih za različite sisteme i uslove. Prema kriterijumu sličnosti uslova za koje je određena korelacija za koeficijent prenosa mase i uslova epoksidovanja, može se na primer koristiti sledeći izraz [5.33]:

$$\frac{k_c d_k}{D_c} = 1.237 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\mu_c}{\rho_c D_c} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{d_i N_m \rho_c}{\mu_c} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{d_i N_m^2}{g} \right)^{\frac{5}{12}} \left(\frac{d_i}{d_k} \right)^2 \left(\frac{d_k}{d} \right)^{0.5} \left(\frac{\rho_d d_k g}{\sigma} \right)^{1.25} \varphi^{-0.5} \quad (9.59)$$

gde su:

- k_c – koeficijent prenosa mase za kontinualnu fazu, m/s
- d_k – prečnik kapi, m
- d_i – prečnik impelera, m
- d – prečnik posude, m
- D_c – molekularna difuzivnost rastvorka u kontinualnoj fazi, m²/s
- ρ_c – gustina kontinualne faze, kg/m³
- ρ_d – gustina dispergovane faze, kg/m³
- μ_c – viskoznost kontinualne faze, N·s/m²
- N_m – broj obrtaja mešalice, s⁻¹
- g – gravitaciono ubrzanje, m/s²
- σ – međufazni napon, N/m
- φ – zapreminski udeo dispergovane faze

Prečnik kapi se može proceniti npr. sledećim empirijskim izrazom [5.34]:

$$d_k = k' We^{-0.6} \quad (9.60)$$

gde je:

k' - empirijska konstanta

i pri čemu je Weberov broj (We) definisan na sledeći način:

$$We = \frac{\rho_c N^2 d_i^3}{\sigma} \quad (9.61)$$

Na osnovu izraza (9.59)-(9.61) moguće je, poznavajući zavisnosti karakteristika faza reakcione smeše (gustina, viskoznost, difuzivnost, međufazni napon) od temperature i sastava, dobiti zavisnost koeficijenta prenosa mase od uslova izvođenja sinteze sa samo jednim podešljivim parametrom. Ovaj parametar bi obuhvatio sve karakteristike sistema koje se ne menjaju tokom izvođenja sinteza i empirijske konstante.

Drugi red reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu daje manju sumu kvadrata odstupanja u odnosu na prvi red, za sve ispitivane varijante dvofaznog modela. Za većinu varijanti trofaznog modela prvi red daje manju sumu kvadrata odstupanja.

Na osnovu rezultata datih u tabeli 9.3. može se uočiti da varijante trofaznog modela zasnovane na različitim pretpostavkama o stupnju koji određuje ukupnu brzinu daju slične rezultate. To vodi ka zaključku da pristup zasnovan na LHHW i RE postulatima za opis

reakcije na površini katalizatora nije dovoljno detaljan, odnosno da nisu uzete u obzir sve karakteristike sistema pri modelovanju. U prvom redu se to odnosi na činjenicu da se reakcija uglavnom odigrava u porama jonoizmenjivačke smole i da ona bubri, odnosno absorbuje značajnu količinu vodene faze (u odnosu na svoju težinu), pri čemu sulfo grupe u porama različito privlače pojedine komponente u skladu sa njihovom polarnošću. Koncentracije komponentata unutar pora mogu se, usled reakcije i različite absorpcije komponenti, značajno razlikovati od koncentracije u masi vodene faze, što za posledicu ima pogrešne vrednosti kinetičkih parametara, a moguće i sam mehanizam reakcije. U poglavlju 3.3.1. su razmotrena dva pristupa rešavanju ovog problema pri reakciji stvaranja perkarbonskih kiselina [3a.2, 3a.10], ali ni jedan nije obećavajući za dalji razvoj trofaznih modela. Musante i saradnici [3a.2] su nabubrelu jonoizmenjivačku smolu posmatrali kao veoma viskoznu tečnu polimernu fazu u ravnoteži sa vodenom fazom. Pri tome nisu koristili neki mehanizam za heterogeno katalizovanu reakciju, nego su reakciju posmatrali kao homogenu sa izrazom za brzinu u kojem su koncentracije komponenti zamenjene aktivnostima. Pored problema sa izračunavanjem aktivnosti komponentata kod ovog pristupa, tu je i problem dužine trajanja proračuna, pošto je za svaki korak integracije sistema diferencijalnih jednačina modela potrebno iterativno izračunavanje sastava faza u ravnoteži. Još jedan nedostatak ovog pristupa je što je dao i obrnutu zavisnost konstante hemijske ravnoteže za reakciju stvaranja perisrćetne kiseline od temperature u odnosu na teorijsku zavisnost izvedenu u ovoj disertaciji i eksperimentalno određenu zavisnost koju su utvrdili drugi autori. Leveneur i saradnici [3a.10] su postavili složen izraz za brzinu koji obuhvata i homogenu i heterogeno katalizovanu reakciju stvaranja perkiseline u porama jonoizmenjivačke smole. Kao glavni razlog za različite koncentracije komponentata u porama i masi vodene faze usvojili su difuziju unutar čestica katalizatora. Na osnovu ove pretpostavke izveli su model reakcionog sistema, koji pored sistema običnih diferencijalnih jednačina, sadrži i sistem parcijalnih diferencijalnih jednačina. Proširenje ovog modela u cilju primene za opisivanje reakcionog sistema za epoksidovanje biljnih ulja dalo bi četvorofazni model, pri čemu bi određivanje kinetičkih parametara ovakvog modela bio veoma dugotrajan proces. Pored toga, pitanje je da li interna difuzija stvarno utiče na brzinu reakcije. Informacije u literaturi o uticaju interne difuzije na brzinu reakcija sa jonoizmenjivačkom smolom kao katalizatorom su kontradiktorne.

Tesser i saradnici su nedavno razvili novi pristup modelovanju bubrenja jonoizmenjivačke smole, koji su primenili za razvoj kinetičkog modela esterifikacije masnih kiselina metanolom u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole kao katalizatora [3a.11, 3a.12]. Na

osnovu pretpostavljenih fenomena pri bubrenju i po analogiji sa Langmuirovim stepenom pokrivenosti površine, autori su izveli izraz za absorpciju u kojem je pogonska sila stepen ispunjenosti raspoložive zapremine za absorpciju. Tako se za komponentu i proces absorpcije iz spoljašnje faze u raspoloživu unutrašnju zapreminu (V) može predstaviti na sledeći način:

$$i + V \leftrightarrow i \cdot V \quad (9.62)$$

U stanju ravnoteže brzine absorpcije i desorpcije su jednake:

$$k_{a,i} C_i^b V = k_{d,i} V_i \quad (9.63)$$

pa dalje sledi:

$$K_{a,i} = \frac{k_{a,i}}{k_{d,i}} = \frac{V_i}{C_i^b V} = \frac{\phi_i V^a}{C_i^b \phi_f V^a} = \frac{\phi_i}{C_i^b \phi_f} \quad (9.64)$$

gde su:

$k_{a,i}$, $k_{d,i}$ - konstante brzine absorpcije odnosno desorpcije i -te komponente

$K_{a,i}$ - konstanta absorpcije i -te komponente, L/mol

C_i^b - koncentracija i -te komponente u masi faze, mol/L

V_i - unutrašnja zapremina koju zauzima i -ta komponenta, L

V^a - ukupna unutrašnja zapremina raspoloživa za absorpciju, L

ϕ_i - udeo unutrašnje zapremine koju zauzima i -ta komponenta

ϕ_f - udeo unutrašnje zapremine u kojoj je moguća absorpcija

Udeo unutrašnje zapremine koju zauzima i -ta komponenta se može izraziti kao:

$$\phi_i = \frac{V_i}{V^a} = \frac{m_i^a}{\rho_i V^a} = \frac{C_i^a M_i V^a}{1000 \rho_i V^a} = \frac{C_i^a M_i}{1000 \rho_i} \quad (9.65)$$

gde je:

m_i^a - masa absorbovane i -te komponente, g

ρ_i - gustina i -te komponente, g/L

M_i - molekulska masa i -te komponente

C_i^a - koncentracija i -te komponente u absorbovanoj zapremini, mol/L

Ako se koncentracija i -te komponente u absorbovanoj zapremini izrazi iz jednačine (9.65) i pri tome udeo unutrašnje zapremine koju zauzima i -ta komponenta izrazi pomoću jednačine (9.64) dobija se:

$$C_i^a = \frac{1000\rho_i\phi_i}{M_i} = \frac{1000\rho_i K_{a,i} C_i^b \phi_f}{M_i} \quad (9.66)$$

U stanju ravnoteže i potpune ispunjenosti unutrašnje zapremine je:

$$\sum_{j=1}^{NK} \phi_j = \sum_{j=1}^{NK} K_{a,j} C_j^b \phi_f = 1 \quad (9.67)$$

Zamenom ϕ_f iz izraza (9.67) u (9.66) dobija se veza između koncentracija i -te komponente u absorbovanoj zapremini i u masi faze:

$$C_i^a = \frac{1000\rho_i K_{a,i} C_i^b}{M_i \sum_{j=1}^{NK} K_{a,j} C_j^b} \quad (9.68)$$

Da bi se ove koncentracije izračunale potrebno je izraziti broj molova i -te komponente u vodenoj fazi (N_i^w) (u slučaju dobijanja persirćetne kiseline) pomoću materijalnog bilansa:

$$N_i^w = N_i^a + N_i^b \quad (9.69)$$

gde su:

N_i^a, N_i^b - broj molova i -te komponente u absorbovanoj zapremini i masi vodene faze

Ako se brojevi molova izraze preko odgovarajućih koncentracija i zamene u izraz (9.69) dobija se:

$$N_i^w = C_i^a V_r^a m_r + C_i^b V^b \quad (9.70)$$

gde je:

V_r^a - zapremina koju može da absorbuje gram jonoizmenjivačke smole, L/g

V^b - zapremina mase faze, L

Zamenom koncentracije u masi faze izražene iz jednačine (9.70) u jednačinu (9.68) konačno se dobija:

$$C_i^a = \frac{1000 \rho_i K_{a,i} (N_i^w - C_i^a V_r^a m_r)}{M_i \sum_{j=1}^{NK} K_{a,j} (N_j^w - C_j^a V_r^a m_r)} \quad (9.71)$$

Za dobijanje persirćetne kiseline iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida izraz (9.71) predstavlja sistem od 4 nelinearne jednačine sa 4 nepoznate (koncentracije), koji treba rešiti u svakom koraku numeričke integracije sistema diferencijalnih jednačina modela, što veoma usporava fitovanje eksperimentalnih podataka. Prema navodima autora [3a.11], sistem jednačina (9.70), uz jedančine (9.68), je rešavan kao nelinearan za slučaj esterifikacije masnih kiselina metanolom. Međutim, kad se sistem napiše u obliku (9.71), uočava se da ga je moguće uprostiti u jednu nelinearnu jednačinu sa jednom nepoznatom, što bi značajno ubrzalo rešavanje, a time i fitovanje podataka.

Za postavljanje izraza za brzinu stvaranja persirćetne kiseline potrebno je pretpostaviti i neki mehanizam zasnovan na jonskoj izmeni. Ako se pretpostavi da se na početku samo voda nalazi u smoli i da su sulfo grupe potpuno disosovane (protoni se nalaze u obliku protonovane vode $W \cdot H^+$), može se postaviti npr. sledeći mehanizam:



Ako se usvoji da je reakcija (9.74) stupanj koji određuje brzinu, a da su jonske izmene (9.72), (9.73) i (9.75) u stanju ravnoteže, može se, analogno izvođenju prema LHHW postulatima, izvesti sledeći izraz za brzinu reakcije:

$$\frac{dC_H^a}{dt} = \frac{-k_1 C_{H^+}^a K_{e,A} \left(\frac{C_A^a C_H^a}{C_W^a} - \frac{C_P^a}{K_1} \right)}{1 + K_{e,A} \frac{C_A^a}{C_W^a} + K_{e,H} \frac{C_H^a}{C_W^a} + K_{e,P} \frac{C_P^a}{C_W^a}} \quad (9.76)$$

gde su:

$K_{e,A}$, $K_{e,H}$, $K_{e,P}$ - konstante jonske izmene sirćetne kiseline, vodonik peroksida i persirćetne kiseline za izraze (9.72), (9.73) i (9.75)

Ako se pretpostavi da je zapremina absorbovane faze konstantna, iz izraza (9.76) sledi da se promena broja molova vodonik peroksida u vodenoj fazi usled reakcije može izraziti kao:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = \frac{dN_H^a}{dt} = \frac{-k_1 m_r C_s K_{e,A} \left(\frac{C_A^a C_H^a}{C_W^a} - \frac{C_P^a}{K_1} \right)}{1 + K_{e,A} \frac{C_A^a}{C_W^a} + K_{e,H} \frac{C_H^a}{C_W^a} + K_{e,P} \frac{C_P^a}{C_W^a}} \quad (9.77)$$

Izraz (9.77) zajedno sa sistemom diferencijalnih jednačina (3.82)-(3.90), pri čemu u ovom sistemu sada umesto koncentracija C_A^w i C_P^w figurišu C_A^b i C_P^b , i sistemom jednačina (9.71) činio bi model reakcionog sistema epoksidovanja sojinog ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. Na osnovu eksperimentalnih podataka za promenu koncentracija dvostruke veze i epoksi grupe pri epoksidovanju sojinog ulja pokušano je određivanje parametara i ovog modela, ali bez uspeha. Proračuni pri fitovanju su veoma dugo trajali (u odnosu na ostale modele), pošto je sistem jednačina (9.68) i (9.70) rešavan kao nelinearan sistem od četiri jednačine sa četiri nepoznate, umesto da se pomoću izraza (9.71) svede na jednu jednačinu sa jednom nepoznatom. Pored toga, tu je bio i problem sa početnim vrednostima većeg broja parametara, kao i problem sa početnim koncentracijama, jer na početku nema vodene faze i bubrenja katalizatora. Sa tačke gledišta modelovanja povoljnije je odmah dodati svu količinu rastvora vodonik peroksida, makar na nižoj temperaturi, pa zatim grejati reakcionu smešu do temperature izvođenja epoksidovanja, nego postepeno dodavati vodonik peroksid.

Opšti slučaj modela zasnovanog na pristupu Tessera i saradnika [3a.11, 3a.12] uključivao bi i jonsku izmenu sa sulfo grupom jonoizmenjivačke smole, pa bi odgovarajući mehanizmi bili složeniji od mehanizma datog jednačinama (9.72)-(9.75) koji rezultuje pseudo homogenim (u odnosu na smolu) izrazom za brzinu nestajanja vodonik peroksida (9.77). Do potrebe za složenijim mehanizmom se može doći na osnovu proračuna odnosa broja molova vode i broja molova sulfo grupe. Na osnovu približne koncentracije sulfo grupe od $4.5 \cdot 10^{-3}$ gE po gramu smole [3a.2] i približne absorbovane zapremine tečnosti od 0.7 mL po gramu smole [3a.11], može se izračunati da na jednu sulfo grupu dolazi oko 9 molekula

vode. Na osnovu pretpostavke da je svaki jon okružen sa 4-6 molekula u primarnoj solvacionoj ljusci [3a.11], moglo bi se zaključiti da u absorbovanoj zapremini ima dovoljno vode za potpunu disocijaciju sulfo grupa. Međutim, kako su u reakcionoj smeši prisutni i vodonik peroksid, sirćetna i persirćetna kiselina, koji svi imaju veću molekulsku masu od vode i zauzimaju veću zapreminu, broj molekula u absorbovanoj zapremini nije dovoljan za potpunu disocijaciju sulfo grupa. Iz tog razloga potrebno je da mehanizam reakcije formiranja persirćetne kiseline u porama jonoizmenjivačke smole obuhvati i jonsku izmenu sa sulfo grupom.

I pored početnog neuspeha, izloženi pristup izgleda kao najperspektivniji pravac modelovanja *in situ* reakcije stvaranja persirćetne kiseline u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, u okviru daljeg razvoja matematičkog modela reakcionog sistema za epoksidovanje sojinog ulja.

9.5. Poređenje računskih i eksperimentalnih vrednosti koncentracije vodonik peroksida i persirćetne kiseline u vodenoj fazi

Eksperimentalno određivanje masenog udela vodonik peroksida je urađeno u svim uzorcima vodene faze za pet sinteza (S5-S9 tabela 5.2.) u cilju poređenja sa računskim vrednostima dobijenim pomoću modela. Maseni udeli persirćetne kiseline su eksperimentalno određeni samo za uzorke jedne sinteze (S9). Na osnovu koncentracija u vodenoj fazi, maseni udeli vodonik peroksida (g_H^w) i persirćetne kiseline (g_P^w) u toj fazi se mogu izračunati na sledeći način:

$$g_H^w = \frac{C_H^w M_H}{C_H^w M_H + C_W^w M_W + C_A^w M_A + C_P^w M_P} \quad (9.78)$$

$$g_P^w = \frac{C_P^w M_P}{C_H^w M_H + C_W^w M_W + C_A^w M_A + C_P^w M_P} \quad (9.79)$$

Kod trofaznog modela se koncentracije u vodenoj fazi dobijaju direktno kao rezultat proračuna, odnosno integracije jednačina modela, dok se za dvofazni model moraju posebno izračunati. Koncentracije komponenata u vodenoj fazi za slučaj pseudo dvofaznog modela su izračunate na osnovu sledećih aproksimacija (većina je korišćena i za proračune kod trofaznog modela):

- Nema promene zapremine pri mešanju tj. zapremine faza se mogu izračunati kao zbir zapremina komponenata;

- Količine sirćetne i persirćetne kiseline u jednoj od faza se mogu izračunati pomoću koeficijenta raspodele i poznatih količina u drugoj fazi, pri čemu je koeficijent raspodele sirćetne kiseline određen dvostrukom linearnom interpolacijom izrazima (9.45)-(9.47) eksperimentalnih vrednosti datih u tabeli 9.2., a za koeficijent raspodele persirćetne kiseline je usvojeno da je uvek 2.5 puta veći od koeficijenta raspodele sirćetne kiseline;
- Gustina ulja u uljnoj fazi se može dobiti linearnom interpolacijom između gustine sojinog ulja i gustine komercijalnog epoksidovanog sojinog ulja za date koncentracije dvostrukih veza i epoksi grupa;
- Promena gustine tečnih faza sa temperaturom se može zanemariti.

Na osnovu ovih aproksimacija zapremina vodene faze u odnosu na 100 g ulja se može izraziti kao:

$$V^w = V_W^w + V_H^w + V_A^w + V_P^w \quad (9.80)$$

Ako se zapremine pojedinih komponenti u vodenoj fazi izraze iz definicije za gustinu i zamene u izraz (9.80) dobija se:

$$V^w = \frac{[W]M_W}{\rho_W} + \frac{[H]M_H}{\rho_H} + \frac{C_A^w V^w M_A}{\rho_A} + \frac{C_P^w V^w M_P}{\rho_P} \quad (9.81)$$

gde su:

$\rho_H, \rho_W, \rho_A, \rho_P$ - gustina vodonik peroksida, vode, sirćetne i persirćetne kiseline, g/L

Materijalni bilansi sirćetne i persirćetne kiseline su dati sledećim jednačinama:

$$[A] = C_A^w V^w + C_A^o V^o \quad (9.82)$$

$$[P] = C_P^w V^w + C_P^o V^o \quad (9.83)$$

Ako se koncentracije u uljnoj fazi izraze preko jed. (4.1) za definiciju koeficijenta raspodele i zamene u izraze (9.82) i (9.83) sledi:

$$[A] = C_A^w V^w + K_{C,A} C_A^w V^o \quad (9.84)$$

$$[P] = C_P^w V^w + K_{C,P} C_P^o V^o \quad (9.85)$$

Na osnovu izraza (9.84) i (9.85) mogu se izraziti koncentracije sirćetne i persirćetne kiseline u vodenoj fazi i zameniti u jed. (9.81), pri čemu se dobija:

$$V^w = \frac{[W]M_W}{\rho_W} + \frac{[H]M_H}{\rho_H} + \frac{[A]V^w M_A}{\rho_A (K_{C,A} V^o + V^w)} + \frac{[P]V^w M_P}{\rho_P (K_{C,P} V^o + V^w)} \quad (9.86)$$

Zapremina uljne faze u odnosu na polaznu količinu od 100 g ulja je data sledećim izrazom:

$$V^o = \frac{C_A^o V^o M_A}{\rho_A} + \frac{C_P^o V^o M_P}{\rho_P} + \frac{100[D] + (100 + 76.054[D]_0)[HA] + (100 + 16[D]_0)[E]}{\rho_o^o [D]_0} \quad (9.87)$$

gde je:

$[D]_0$ – početna koncentracija dvostruke veze, mol/100 g ulja

ρ_o^o - gustina ulja u uljnoj fazi, g/L

Gustina ulja u uljnoj fazi je računata na osnovu linearne interpolacije između gustina sojinog i komercijalnog epoksidovanog sojinog ulja:

$$\rho_o^o = \rho_{SO} + \frac{EO}{EO_{ESO}} (\rho_{ESO} - \rho_{SO}) \quad (9.88)$$

Ako se koncentracije u vodenoj fazi izraze preko jed. (4.1) za definiciju koeficijenta raspodele i zamene u izraze (9.82) i (9.83) sledi:

$$[A] = \frac{C_A^o V^w}{K_{C,A}} + C_A^o V^o \quad (9.89)$$

$$[P] = \frac{C_P^o V^w}{K_{C,P}} + C_P^o V^o \quad (9.90)$$

Zamenom koncentracija sirćetne i persirćetne kiseline u uljnoj fazi, izraženih pomoću jednačina (9.89) i (9.90), u izraz za zapreminu uljne faze (9.87) dobija se:

$$V^o = \frac{[A]V^o M_A}{\rho_A \left(V^o + \frac{V^w}{K_{C,A}} \right)} + \frac{[P]V^o M_P}{\rho_P \left(V^o + \frac{V^w}{K_{C,P}} \right)} + \frac{100[D] + (100 + 76.054[D]_0)[HA] + (100 + 16[D]_0)[E]}{\rho_o^o [D]_0} \quad (9.91)$$

Jednačine (9.86) i (9.91) predstavljaju sistem od dve nelinearne jednačine sa dve nepoznate (V^w i V^o) koji se može rešiti primenom odgovarajućih numeričkih metoda kao što je Newtonova metoda simultanog rešavanja sistema nelinearnih jednačina, ali je zbog jednostavnosti u ovom slučaju primenjeno sekvencijalno određivanje vrednosti promenljivih u dvostrukom iterativnom ciklusu – u spoljnom ciklusu se određuje npr. V^o , a u unutrašnjem V^w za tekuću vrednost V^o . Pri tome je u oba ciklusa primenjena modifikovana Newtonova metoda za rešavanje nelinearne jednačine po kojoj se vrednost prvog izvoda funkcije aproksimira pomoću odnosa razlike vrednosti funkcije i razlike vrednosti nezavisno promenljive u dve uzastopne iteracije.

Poređenje eksperimentalno određenih masenih udela vodonik peroksida u vodenoj fazi i masenih udela vodonik peroksida u vodenoj fazi izračunatih pomoću najbolje varijante pseudo dvofaznog i najbolje varijante trofaznog modela je dato u tabeli 9.4., dok je poređenje masenih udela persirćetne kiseline u vodenoj fazi dato u tabeli 9.5. Za veliku većinu uzoraka oba modela daju manje masene udele vodonik peroksida od eksperimentalno određenih, pri čemu pseudo dvofazni model pokazuje bolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima od trofaznog modela. Slaganje računskih i eksperimentalnih masenih udela vodonik peroksida bi se naravno moglo poboljšati uključivanjem njihovih razlika u funkciju cilja, ali bi to smanjilo slaganje računskih i eksperimentalnih koncentracija dvostruke veze i epoksi grupe.

Pseudo dvofazni model daje i značajno bolje slaganje računskih i eksperimentalnih vrednosti masenih udela persirćetne kiseline u vodenoj fazi od trofaznog modela. Pri tome su računski udeli persirćetne kiseline dobijeni pseudo dvofaznim modelom uvek manji, a računski udeli dobijeni trofaznim modelom uvek veći od eksperimentalnih. I među varijantama trofaznog modela postoji značajna razlika. Tako na primer model 3d1, koji je po funkciji cilja samo malo lošiji od najboljeg trofaznog modela 3pAHW2, daje računске udele persirćetne kiseline koji su 2-3 puta manji u odnosu na udele dobijene najboljim trofaznim modelom. Slaganje računskih i eksperimentalnih udela persirćetne kiseline nije od nekog značaja za konačni cilj proračuna, pa ga ne treba uzimati u obzir pogotovo što se na osnovu dobijenih haotičnih eksperimentalnih vrednosti može zaključiti da je primenjena metoda određivanja nepouzdana. Međutim, i ovo neslaganje ukazuje da se pri simultanom

određivanju parametara modela između kojih postoji korelacija dobijaju njihove prividne vrednosti, a time i odstupanje, na osnovu njih, izračunatih od eksperimentalnih vrednosti količine komponenata koje ne figurišu u funkciji cilja.

Tabela 9.4. Poređenje eksperimentalno određenih vrednosti sadržaja vodonik peroksida u vodenoj fazi sa vrednostima izračunatim primenom najboljeg pseudo dvofaznog modela 2aAHPW2 i najboljeg trofaznog modela 3pAHPW2

Oznaka sinteze		Oznaka uzorka										
		U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10	U11
S5	t, min	55	85	120	145	175	205	265	325	445	580	625
		Sadržaj vodonik peroksida, mas%										
	eksperim. vrednosti	23.82	22.03	21.02	19.24	18.43	17.85	15.54	13.84	12.19	10.84	10.50
	po modelu 2aAHPW2	22.12	20.55	18.91	17.85	16.70	15.66	13.91	12.51	10.54	9.26	8.99
	po modelu 3pAHPW2	21.37	20.01	18.48	17.45	16.28	15.21	13.35	11.88	9.91	8.78	8.56
S6	t, min	65	95	125	155	185	215	275	335	455	480	630
		Sadržaj vodonik peroksida, mas%										
	eksperim. vrednosti	23.77	22.07	21.01	19.26	18.30	17.75	15.85	13.41	11.98	10.48	9.68
	po modelu 2aAHPW2	20.94	19.31	17.83	16.51	15.32	14.25	12.45	11.01	8.95	8.64	7.30
	po modelu 3pAHPW2	20.12	18.59	17.16	15.82	14.59	13.48	11.60	10.14	8.21	7.93	6.86
S7	t, min	40	70	100	130	160	190	250	320	430	555	615
		Sadržaj vodonik peroksida, mas%										
	eksperim. vrednosti	25.51	23.34	21.96	20.45	19.01	17.49	15.72	13.91	11.91	10.63	9.75
	po modelu 2aAHPW2	22.94	21.31	19.83	18.49	17.29	16.20	14.37	12.69	10.83	9.57	9.19
	po modelu 3pAHPW2	22.00	20.71	19.41	18.13	16.92	15.80	13.84	12.05	10.17	9.03	8.72
S8	t, min	60	105	135	165	195	225	285	345	465	590	645
		Sadržaj vodonik peroksida, mas%										
	eksperim. vrednosti	25.23	22.97	21.12	19.56	17.99	16.82	14.35	11.83	9.2	8.07	7.1
	po modelu 2aAHPW2	24.27	22.42	20.52	18.83	17.33	16.01	13.82	12.12	9.81	8.44	8.07
	po modelu 3pAHPW2	24.48	22.11	20.65	18.90	17.14	15.49	12.67	10.57	8.16	7.28	7.15
S9	t, min	60	90	120	150	180	210	270	330	450	570	630
		Sadržaj vodonik peroksida, mas%										
	eksperim. vrednosti	23.15	22.84	22.69	21.91	20.45	19.68	18.20	17.03	15.30	13.78	13.32
	po modelu 2aAHPW2	23.25	22.27	21.32	20.41	19.54	18.72	17.18	15.79	13.45	11.63	10.89
	po modelu 3pAHPW2	21.99	21.03	20.13	19.25	18.39	17.57	16.04	14.69	12.52	10.95	10.34

Tabela 9.5. Poređenje eksperimentalno određenih vrednosti sadržaja persirćetne kiseline u vodenoj fazi sa vrednostima izračunatim primenom najboljeg pseudo dvofaznog modela 2aAHPW2 i najboljeg trofaznog modela 3pAHPW2

Oznaka sinteze		Oznaka uzorka										
		U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10	U11
S9	t, min	60	90	120	150	180	210	270	330	450	570	630
		Sadržaj persirćetne kiseline, mas%										
	eksperim. vrednosti	0.466	0.276	0.378	0.371	0.331	0.267	0.352	0.419	0.364	0.594	0.469
	po modelu 2aAHPW2	0.075	0.078	0.080	0.083	0.085	0.088	0.093	0.098	0.110	0.123	0.131
	po modelu 3pAHPW2	3.247	3.184	2.970	2.771	2.592	2.432	2.162	1.944	1.629	1.422	1.345

10. REZIME I ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Ograničenost rezervi fosilnih goriva uzrokovala je povećano interesovanje za postojeće i potencijalne proizvode oleohemije i očekivanja da će u dogledno vreme oni zameniti neke proizvode petrohemije, zbog obnovljivosti, netoksičnosti i biorazgradljivosti biljnih i životinjskih ulja i masti. Glavni sastojci ovih ulja i masti su trigliceridi koji predstavljaju estre glicerina i zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina se nalaze unutar lanca, pa su usled toga nedovoljno reaktivne za reakcije polimerizacije u cilju dobijanja polimernih materijala, ali su dovoljno reaktivne da izazovu degradaciju proizvoda na bazi triglicerida pri primeni. Zbog toga se istražuju mogućnosti zamene dvostrukih veza drugim funkcionalnim grupama, koje će omogućiti ili lakše dobijanje polimernih materijala ili stabilnost proizvoda na bazi triglicerida u eksploataciji. Epoksidovanje predstavlja jednu od takvih mogućnosti. Reakcija epoksidovanja ulja se izvodi pri blagim uslovima (atmosferski pritisak, malo povišena temperatura), a dobijeni epoksidi, pored toga što imaju direktnu industrijsku primenu, predstavljaju reaktivne intermedijere za sintezu raznih proizvoda. Vrednost i primenljivost ovih epoksida raste sa porastom sadržaja epoksidnih grupa, pa se zato epoksiduju samo ulja, jer sadrže više nezasićenih masnih kiselina, odnosno dvostrukih veza, od masti.

Epoksidovanje ulja u industrijskom obimu se izvodi pomoću organskih perkiselina i to persirćetnom ili permravljom kiselinom. Perkiselina može biti prethodno sintetisana ili formirana *in situ* tj. paralelno sa reakcijom epoksidovanja, pri čemu je ovaj drugi postupak pogodniji iz bezbedonosnih razloga. Epoksidovanje ulja se odvija spontano na blago povišenoj temperaturi, dok je za reakciju formiranja periseline iz odgovarajuće organske kiseline i rastvora vodonik peroksida potrebno prisustvo kiselog katalizatora, kao što je neka jaka mineralna kiselina ili kiselina jonoizmenjivačka smola. Zbog manjeg udela sporednih reakcija otvaranja epoksi prstena, lakšeg prečišćavanja proizvoda i ekoloških razloga pogodnije je koristiti jonoizmenjivačku smolu. Usled niže cene i manje agresivnosti, sirćetna kiselina je pogodnija od mravlje kiseline za dobijanje perkiseline.

Reakcioni sistem za epoksidovanje biljnog ulja persirćetnom kiselinom, formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, predstavlja složeni trofazni sistem sa više reakcija. Za određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja ulja u industrijskom obimu potrebno je raspolagati pouzdanim matematičkim modelom reakcionog sistema za epoksidovanje. Kako u literaturi nije bio dat model koji bi adekvatno uzeo u obzir prisustvo tri faze, odnosno koncentracije

reaktanata u njima, u ovoj disertaciji je postavljen model koji uzima u obzir koncentracije u vodenoj i uljnoj fazi, kao i odigravanje reakcije sinteze persirćetne kiseline na površini jonoizmenjivačke smole. Za aproksimativno modelovanje ove reakcije primenjeni su Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) i Rideal-Eley (RE) postulati.

Pored reakcije epoksidovanja u uljnoj fazi, model uzima u obzir i sporednu reakciju otvaranja epoksi prstena. Na osnovu podataka iz literature, kao najverovatnija, izabrana je reakcija epoksida sa sirćetnom kiselinom uz nastanak hidroksi acetata. Postavljeni trofazni model, u stvari, predstavlja kombinaciju dva modela opisanih u literaturi i to: rigoroznog modela dvofaznog reakcionog sistema za *in situ* epoksidovanje sa mineralnom kiselinom kao katalizatorom, koji uzima u obzir posebne koncentracije komponenata u uljnoj i vodenoj fazi, i aproksimativnog pseudo dvofaznog modela za *in situ* epoksidovanje sa kiselom jonoizmenjivačkom smolom kao katalizatorom. U ovom drugom modelu koriste se LHHW i RE postulati za opisivanje kinetike reakcije stvaranja perkiseline, ali se, umesto sa posebnim koncentracijama komponenata u uljnoj i vodenoj fazi, operiše sa ukupnim koncentracijama komponenata, odnosno molalitetima u odnosu na ulje.

U ovoj disertaciji postavljeni model predstavlja sistem običnih diferencijalnih i linearnih algebarskih jednačina čije numeričko rešavanje daje promenu koncentracija komponenata reakcionog sistema sa vremenom izvođenja epoksidovanja. Model sadrži više parametara koji se mogu razvrstati na kinetičke, termodinamičke i parametre koji se odnose na prenos mase. Vrednosti parametara modela nisu konstantne nego zavise od uslova izvođenja epoksidovanja. Svi parametri zavise od temperature, a neki i od sastava i intenziteta mešanja. Zavisnosti parametara od uslova izvođenja epoksidovanja je potrebno eksperimentalno odrediti, najbolje posebno kreiranih eksperimentima za svaki parametar. U opštem slučaju, pojedinačno određivanje zavisnosti parametra od uslova izvođenja neke reakcije iz posebnih eksperimenata za svaki parametar ili simultano određivanje zavisnosti grupe parametara iz eksperimenata iste vrste zavisi od posmatranog sistema i raspoloživih mogućnosti. Radi smanjenja obima eksperimentalnog rada pogodno je parametre, tamo gde je to moguće, predskazati ili proceniti.

Kinetički parametri postavljenog modela su konstante brzine hemijskih reakcija i to sledećih: sirćetne kiseline i vodonik peroksida, dvostruke veze i persirćetne kiseline i epoksi grupe i sirćetne kiseline. U slučajevima izbora adsorpcije ili desorpcije kao stupnja koji određuje brzinu reakcije sirćetne kiseline i vodonik peroksida, pri primeni LHHW i RE postulata, umesto konstante brzine površinske reakcije sirćetne kiseline i vodonik peroksida na jonoizmenjivačkoj smoli, figuriše konstanta brzine adsorpcije nekog reaktanta ili produkta

ove reakcije. Zavisnost konstanti brzine hemijskih reakcija i konstanti brzine adsorpcije od temperature je opisana reparametrizovanom Arrheniusovom jednačinom radi smanjenja korelacije između parametara jednačine.

Parametri vezani za prenos mase su međufazna površina i koeficijenti prenosa mase sirćetne i persirćetne kiseline. Koeficijent prenosa mase zavisi kako od brzine mešanja i karakteristika mešalice tako i od karakteristika sistema kao što su gustina, viskoznost, difuzivnost i međufazni napon. Kako nije bilo mogućnosti da se ove veličine izračunaju u funkciji sastava i temperature reakcione smeše, usvojeno je da se proizvod koeficijenta prenosa mase sirćetne kiseline i međufazne površine posmatra kao konstantan parametar modela pošto ove dve veličine figurišu u modelu samo u obliku proizvoda. Takođe je i proizvod koeficijenta prenosa mase persirćetne kiseline i međufazne površine posmatran kao konstantan parametar. Ova dva parametra su određena fitovanjem eksperimentalnih podataka epoksidovanja sojinog ulja zajedno sa kinetičkim i sorpcionim parametrima.

Termodinamički parametri postavljenog modela su konstante sorpcije učesnika reakcije stvaranja perkiseline na jonoizmenjivačkoj smoli, konstanta hemijske ravnoteže ove reakcije i koeficijenti raspodele sirćetne i persirćetne kiseline između uljne i vodene faze. Zavisnost konstanti sorpcije od temperature je takođe opisana reparametrizovanom Arrheniusovom jednačinom. Za konstantu hemijske ravnoteže reakcije stvaranja persirćetne kiseline izvedena je semiteorijska zavisnost od temperature. Pomoću ove zavisnosti dobijaju se vrednosti konstante ravnoteže, koje imaju isti red veličine kao i eksperimentalne vrednosti objavljene u literaturi. Izvedena zavisnost takođe ima trend promene sa temperaturom kao i većina objavljenih podataka. Egzaktnije poređenje nije moguće bez vrednosti parametara adekvatnog modela za koeficijente aktivnosti, kako bi se na osnovu eksperimentalno izmerenih koncentracija izračunale aktivnosti učesnika reakcije a zatim i konstanta hemijske ravnoteže. Eksperimentalne vrednosti konstanti hemijske ravnoteže iz literature su dobijene uz pretpostavku da su aktivnosti jednake molskim udelima, odnosno da su koeficijenti aktivnosti učesnika reakcije jednaki jedinici.

Koeficijent raspodele sirćetne kiseline između uljne i vodene faze zavisi od sastava faza i temperature. Da bi se ova zavisnost opisala nekim semiteorijskim modelom potrebno je izraziti koeficijent raspodele u funkciji konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline i gustine faza. Konstanta ravnoteže tečno-tečno se može izračunati, na osnovu uslova jednakosti aktivnosti komponente u fazama, pomoću izraza za koeficijent aktivnosti izvedenog iz nekog od modela za dopunsku Gibbsovu funkciju rastvora. Mogućnost predskazivanja i korelisanja u funkciji temperature i sastava faza ispitana je pomoću rezultata

posebnih eksperimenata određivanja konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-sirćetna kiselina-voda i sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda. Na osnovu rezultata se može zaključiti da se vrednost ove konstante više menja sa promenom sastava uljne faze tj. prelaskom sojinog ulja u epoksidovano sojino ulje, nego sa promenom temperature u ispitivanom opsegu 20-80⁰C. Predskazivanje vrednosti konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline je izvedeno pomoću UNIFAC modela za dopunsku Gibbsovu funkciju rastvora zasnovanog na metodi grupnih doprinosa. Za sistem sojino ulje-sirćetna kiselina-voda je primenjeno više modifikacija i verzija tj. setova vrednosti parametara interakcije grupa UNIFAC modela. Prosečna relativna greška za konstantu ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline ovih modifikacija i verzija se kretala u veoma širokom rasponu od 7.5 % za Lyngby modifikaciju do 145.9 % za UNIFAC LLE set parametara. Za epoksidnu grupu nema objavljenih vrednosti parametara interakcije UNIFAC modela pa su, u slučaju sistema epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda, one aproksimirane vrednostima parametara etarske grupe cikličnih etara. I za ovaj sistem najbolje slaganje je dala Lyngby modifikacija sa prosečnom greškom od 15.3 %. Pri izračunavanju konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u reakcionom sistemu za epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom u obzir treba uzeti i prisustvo vodonik peroksida i persirćetne kiseline. Kako ni za vodonik peroksid i peroksidnu grupu kao i za epoksidnu grupu nema objavljenih potrebnih parametara interakcije, i obzirom na nepouzdanost i relativno veliku grešku, može se zaključiti da UNIFAC model nije pogodan za izračunavanje konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u posmatranom reakcionom sistemu. ASOG model grupnih doprinosa nije razmatran jer je manje razrađen i primenjivan od UNIFAC modela, a nedostaju i parametri interakcije za iste grupe kao i kod UNIFAC modela. Zavisnost konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline od temperature i sastava u posmatranim sistemima je uspešno korelisana pomoću Wilsonovog, NRTL i UNIQUAC modela za dopunsku Gibbsovu funkciju rastvora, odnosno koeficijent aktivnosti, pri čemu je najbolje slaganje sa eksperimentalnim vrednostima dao UNIQUAC model sa prosečnom relativnom greškom manjom od 4 % za oba sistema. Ovo je naročito značajno jer su sojino ulje i epoksidovano sojino ulje predstavljeni samo sa po jednom pseudokomponentom. I pored dobrih rezultata, UNIQUAC model nije korišćen za proračun konstante ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline prilikom integracije jednačina matematičkog modela reakcionog sistema za epoksidovanje sojinog ulja u sklopu određivanja parametara modela, nego je primenjena dvostruka linearna interpolacija eksperimentalnih podataka u odnosu na temperaturu i udeo epoksidovanog sojinog ulja u

uljnoj fazi. Osnovni razlog za ovo uprošćenje je iterativna priroda proračuna pomoću UNIQUAC modela. Iterativni proračun konstante ravnoteže u svakom koraku numeričke integracije matematičkog modela reakcionog sistema bi veoma produžio određivanje kinetičkih i sorpcionih parametara modela, što ne bi bilo racionalno obzirom da su vrednosti konstante ravnoteže samo aproksimativne, jer nije uzet u obzir uticaj prisustva vodonik peroksida i persirćetne kiseline u reakcionom sistemu. Za proračun nedostaju i UNIQUAC parametri interakcije sojinog ulja i epoksidovanog sojinog ulja, a i predstavljanje promene sastava uljne faze tokom epoksidovanja pomoću promenljivih udela sojinog ulja i epoksidovanog sojinog ulja predstavlja samo aproksimaciju, jer se molekuli triglicerida ne epoksiduju ođednom. Pored toga, aproksimacije korišćene kod izračunavanja gustine faza takođe ne opravdavaju iterativni proračun konstante ravnoteže tečno-tečno. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline između uljne i vodene faze, koji figuriše kao parametar u modelu reakcionog sistema, se može izraziti kao proizvod konstante ravnoteže tečno-tečno, odnosa gustina uljne i vodene faze i odnosa molekulskih masa vodene i uljne faze. Kako nije bilo mogućnosti za određivanje zavisnosti gustine uljne faze od sastava i temperature, u cilju izračunavanja koeficijenata raspodele sirćetne i persirćetne kiseline, pretpostavljeno je da se uljna i vodena faza ponašaju idealno u odnosu na gustinu, i da odnos gustina uljne i vodene faze ne zavisi od temperature.

Konstanta ravnoteže tečno-tečno persirćetne kiseline predstavlja poseban problem pošto se ne može direktno eksperimentalno odrediti. Komercijalna persirćetna kiselina dolazi u smeši sa sirćetnom kiselinom, vodonik peroksidom i vodom, a pored toga i reaguje sa trigliceridima koji sadrže dvostruke veze. Konstanta ravnoteže bi se mogla odrediti ako bi se dvostruke veze funkcionalizovale npr. epoksidovanjem ili ako bi se, kao uljna faza, koristili trigliceridi zasićenih masnih kiselina. U ovom drugom slučaju bi se morali koristiti trigliceridi zasićenih masnih kiselina sa manjim brojem ugljenikovih atoma zbog visoke tačke topljenja triglicerida zasićenih masnih kiselina sa većim brojem ugljenikovih atoma. Da bi se ovako dobijeni rezultati primenili, u oba slučaja bi bilo potrebno izraziti konstantu ravnoteže tečno-tečno persirćetne kiseline u funkciji analogne konstante sirćetne kiseline, i pretpostaviti da se taj odnos zadržava i u posmatranom reakcionom sistemu za epoksidovanje sojinog ulja. Iz navedenog razloga je odnos konstanti ravnoteže tečno-tečno persirćetne i sirćetne kiseline tretiran kao konstanta, čija je vrednost određena fitovanjem eksperimentalnih podataka epoksidovanja sojinog ulja, simultano sa vrednostima ostalih parametara modela reakcionog sistema.

U cilju provjere adekvatnosti postavljenog modela i utvrđivanja stupnja koji određuje brzinu reakcije nastajanja persirćetne kiseline, odnosno određivanja optimalnih vrednosti parametara modela, izvedeno je 9 sinteza tj. procesa epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ*. Pri tome je korišćen stalni molski odnos dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid=1:0.5:1.35, a menjani su temperatura epoksidovanja, temperatura ukapavanja vodonik peroksida, količina katalizatora i brzina mešanja reakcione smeše. U toku epoksidovanja su uzimani uzorci reakcione smeše koji su centrifugiranjem razdvojeni na katalizator, vodenu i uljnu fazu, a zatim su, nakon prečišćavanja, određeni sadržaji dvostruke veze i epoksi kiseonika u uljnoj fazi. Stalni molski odnos reaktanata je korišćen da bi se trofazni model reakcionog sistema postavljen u ovom radu mogao porediti sa postojećim pseudo dvofaznim modelom bez diskriminacije. Naime, u pseudo dvofaznom modelu se operiše sa ukupnim koncentracijama reaktanata odnosno molalitetima u odnosu na ulje, pa se ne uzima u obzir da se povećanjem koncentracije jednog reaktanta, npr. vodonik peroksida, koncentracija drugog tj. sirćetne kiseline smanjuje. To zahteva određivanje posebnog seta parametara modela za svaki odnos reaktanata. Takođe su potrebni posebni setovi parametara pseudo dvofaznog modela za različite količine rastvarača, ako se koristi rastvarač uljne faze za izvođenje epoksidovanja. U pseudo dvofaznom modelu se ne uzima u obzir uticaj brzine mešanja, dok se u trofaznom modelu njen uticaj iskazuje kroz vrednosti koeficijenata prenosa mase između uljne i vodene faze i međufazne površine. Sinteze su izvedene sa konstantnom brzinom mešanja u opsegu 900÷1100 o/min, odnosno u oblasti u kojoj brzina mešanja ne utiče na početnu brzinu epoksidovanja. Pošto vrednost koeficijenta prenosa mase zavisi i od karakteristika sistema, čije promene u toku epoksidovanja nisu mogle biti adekvatno uzete u obzir, i radi poređenja sa pseudo dvofaznim modelom bez diskriminacije, uticaj brzine mešanja nije uzet u obzir ni u trofaznom modelu.

Radi utvrđivanja stupnja koji određuje brzinu stvaranja persirćetne kiseline ispitano je osam varijanti pseudo dvofaznih i četrnaest varijanti trofaznog modela postavljenih na osnovu LHHW i RE postulata, pri čemu nisu uzete u obzir sve moguće varijante zbog, u literaturi prihvaćenog, mehanizma reakcije stvaranja persirćetne kiseline. Parametri svih varijanti modela su određivani za prvi i drugi red reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu. Kao kriterijum diskriminacije između različitih varijanti modela, odnosno razlog za odbacivanje, bila je negativna koncentracija neke komponente ili opadanje konstante brzine neke hemijske reakcije sa temperaturom. Parametri svih modela reakcionog sistema za epoksidovanje su određeni fitovanjem eksperimentalnih podataka tj. minimizacijom sume kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti

koncentracija dvostruke veze i epoksi grupe metodom Marquardta. Za integraciju sistema diferencijalnih jednačina modela primenjena je Runge-Kutta metoda IV reda. Određivanje parametara u modelima za koeficijente aktivnosti komponenata takođe je izvršeno metodom Marquardta. Sva izračunavanja su izvedena pomoću programa napisanih u BASIC programskom jeziku i CLIPPER programskom okruženju za upravljanje relacionim bazama podataka. Kod pseudo dvofaznih modela određivani su parametri reparametrizovane Arrhenijusove zavisnosti konstanti brzine reakcija i konstanti sorpcije od temperature, dok su kod trofaznih modela, pored ovih, određivani i sledeći parametri: odnos koeficijenta raspodele persirćetne i sirćetne kiseline, proizvod koeficijenta prenosa mase sirćetne kiseline i međufazne površine i proizvod koeficijenta prenosa mase persirćetne kiseline i međufazne površine. Kod pseudo dvofaznog modela kao najbolja varijanta tj. varijanta sa najmanjom sumom kvadrata odstupanja, pokazala se ona zasnovana na sledećim pretpostavkama: sve komponente reakcije stvaranja persirćetne kiseline se adsorbuju na katalizatoru, stupanj koji određuje ukupnu brzinu je adsorpcija sirćetne kiseline i drugi red reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu. Najbolja varijanta trofaznog modela je zasnovana na sledećim pretpostavkama: na katalizatoru se adsorbuju sirćetna kiselina, voda i vodonik peroksid, povratna reakcija na površini katalizatora je stupanj koji određuje ukupnu brzinu i drugi red reakcije otvaranja epoksi prstena u odnosu na sirćetnu kiselinu. I pored više aproksimacija korišćenih kod trofaznog modela i uslova izvođenja epoksidovanja sojinog ulja, koji su odgovarali dvofaznom modelu, trofazni model se pokazao boljim, pošto je suma kvadrata odstupanja najboljeg pseudo dvofaznog modela za 26.8% veća od sume kvadrata odstupanja najboljeg trofaznog modela. I ostali pseudo dvofazni modeli uglavnom daju veću sumu kvadrata odstupanja od odgovarajućih trofaznih modela zasnovanih na istim pretpostavkama o adsorpciji komponenata i stupnju koji određuje ukupnu brzinu reakcija stvaranja persirćetne kiseline. Na osnovu rezultata se može zaključiti da je cilj ovog rada postignut tj. da je uspešno razvijen trofazni matematički model reakcionog sistema za epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* reakcijom sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. Trofazni model se može, za razliku od pseudo dvofaznog, dalje poboljšavati eliminacijom ili ublažavanjem korišćenih aproksimacija. Neki od pristupa kojim se može poboljšati model su diskutovani u daljem tekstu.

Prilikom određivanja parametara trofaznog modela bilo je problema sa konstantama sorpcije komponenata jer su neke od njih težile nuli ili konstantnoj vrednosti. Empirijska modifikacija varijante trofaznog modela 3d1, zasnovana na desorpciji sirćetne kiseline kao

stupnju koji određuje ukupnu brzinu ali bez sorpcionog člana (sve konstante sorpcije jednake nuli), dala je sumu kvadrata odstupanja blisku sumi kvadrata odstupanja najbolje varijante trofaznog modela zasnovane na površinskoj reakciji kao stupnju koji određuje ukupnu brzinu. Ako se uzme u obzir i broj parametara, model 3d1 je efikasniji od najboljeg trofaznog modela 3pAHW2. Ovo je verovatno posledica toga da je modelovanje reakcije stvaranja persirćetne kiseline pomoću LHHW i RE postulata samo gruba aproksimacija onoga što se dešava u porama jonoizmenjivačke smole. Takođe može da ukazuje i na to da su koncentracije komponenata u porama smole različite od koncentracija u masi vodene faze. Manja suma kvadrata odstupanja trofaznih modela u odnosu na pseudo dvofazne nije postignuta zahvaljujući tome što trofazni modeli operišu sa koncentracijama u uljnoj i vodenoj fazi, nego zahvaljujući proizvodima koeficijenata prenosa mase sirćetne i persirćetne kiseline i međufazne površine koji su tretirani kao podešeljivi parametri. Vrednosti koeficijenta prenosa mase dobijene za sirćetnu kiselinu su i preko hiljadu puta manje od vrednosti koju su drugi autori [2b.12] usvojili i uspešno koristili u modelovanju epoksidovanja sojinog ulja, ali u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora za *in situ* reakciju stvaranja persirćetne kiseline. Ako se primene vrednosti za sirćetnu i persirćetnu kiselinu iz literature trofazni model nije bolji od dvofaznog. Zbog navedenog, u daljem razvoju trofaznog modela posebnu pažnju treba posvetiti predskazivanju vrednosti koeficijenta prenosa mase, za šta je potrebno poznavati zavisnost karakteristika faza reakcionog sistema od sastava i temperature. Moguće je da ovo odstupanje ukazuje na to da koncentracije u izrazu za brzinu stvaranja persirćetne kiseline treba da budu različite od koncentracija u izrazima za prenos mase, odnosno što ponovo upućuje na to da su koncentracije komponenata u porama jonoizmenjivačke smole različite od koncentracija u masi vodene faze.

U ovom radu su diskutovana tri, u literaturi, korišćena pristupa za izračunavanje koncentracija u porama kisele jonoizmenjivačke smole, pri čemu su dva primenjena kod reakcije stvaranja perkiseline, ali ne u sklopu *in situ* epoksidovanja ulja, a treći je primenjen za modelovanje reakcije esterifikacije sa metanolom. Po prvom pristupu se nabubrela smola posmatra kao polimerna gel faza u ravnoteži sa vodenom fazom, pa se koncentracije komponenata u fazama računaju iz uslova jednakosti aktivnosti. Po drugom pristupu, koji je u suprotnosti sa prethodnim, otpor difuziji kroz pore se posmatra kao uzrok različitih koncentracija komponenata u porama smole i masi vodene faze. Treći pristup se zasniva na primeni LH postulata, kojima se inače opisuje adsorpcija na površini, na absorpciju u zapremini pora. Na ovaj način se opisuje različit intezitet sile privlačenja između sulfo grupe

jonoizmenjivačke smole i pojedinih komponenata reakcije. Ovaj pristup izgleda najperspektivniji za dalji razvoj trofaznog modela epoksidovanja postavljenog u ovom radu .

Voda se praktično ne rastvara u sojinom ulju, ali se rastvara u epoksidovanom sojinom ulju, kao što se pokazalo pri određivanju konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sa epoksidovanim sojinim uljem. Isto važi i za vodonik peroksid [5.27]. Rastvorljivost vode i vodonik peroksida u epoksidovanom sojinom ulje zahteva proširenje trofaznog modela uzimanjem u obzir i koncentracija vode i vodonik peroksida u uljnoj fazi, što sa druge strane zahteva detaljnu studiju ravnoteže tečno-tečno u sistemu sojino ulje-epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda-vodonik peroksid u cilju određivanja koeficijenata raspodele sirćetne kiseline, vode i vodonik peroksida.

Trofazni model bi trebalo proširiti i reakcijom razlaganja vodonik peroksida. U toku izrade ovog rada to je i pokušano sa najboljim trofaznim modelom, ali bez uspeha u smislu daljeg smanjivanja sume kvadrata odstupanja. Moguće da je ovaj neuspeh posledica primenjenih aproksimacija.

Model koji je razvijen u ovom radu za epoksidovanje sojinog ulja se može primeniti i za epoksidovanje drugih ulja, ali je potrebno odrediti parametre za svako ulje. Polazeći od činjenice da najveći deo nezasićenosti u većini biljnih ulja potiče od oleinske, linolne i linoleinske kiseline, model bi se mogao učiniti univerzalnijim tako što bi se odredili kinetički parametri epoksidovanja za svaku od ovih kiselina. Pošto epoksidovanje čistih kiselina radi određivanja parametara nije ekonomično, pogodnije je epoksidovati ulja kod kojih je jedna od ovih kiselina dominantna. Tako na primer, za oleinsku epoksidovati maslinovo, za linolnu sojino, a za linoleinsku kiselinu laneno ulje. Pri tome treba uzeti u obzir da se svaka sledeća dvostruka veza u lancu masne kiseline epoksiduje različitom brzinom u odnosu na prethodnu. Simultanim fitovanjem rezultata epoksidovanja ovih ulja, uz poznati masno kiselinski sastav, mogu se odrediti kinetički parametri navedenih masnih kiselina, a zatim primeniti za predskazivanje brzine epoksidovanja proizvoljnog ulja čija nezasićenost potiče od ovih kiselina.

Za poboljšanje rezultata modela potrebno je načiniti i neke izmene i dopune u eksperimentalnoj proceduri. Sa tačke gledišta modelovanja pogodnije je vodonik peroksid dodati odjednom na nižoj temperaturi, pa zatim zagrevati do željene temperature epoksidovanja, nego ga postepeno dodavati. U cilju određivanja koncentracije sporednih proizvoda treba određivati sadržaj hidroksilne grupe u ulju tokom izvođenja epoksidovanja. Ove koncentracije treba, zajedno sa eksperimentalno određenim koncentracijama vodonik peroksida , uključiti u funkciju cilja pored koncentracija dvostrukih veza i epoksi grupa.

Za kraj treba napomenuti da je, zbog složenosti razmatranog reakcionog sistema za epoksidovanje, sasvim moguće da umesto optimalnih vrednosti postoje optimalni profili reakcionih parametara kao što su temperatura, brzina mešanja i dodavanje komponenata. Trofazni model uslovno omogućuje kako određivanje ovih profila uz odgovarajuću metodu optimizacije, tako i uključivanje eksperimentalnih podataka dobijenih primenom ovih profila u određivanje parametara modela, što dalje omogućuje precizno sekvencijalno određivanje optimalnih uslova izvođenja epoksidovanja. Potrebni uslovi su eliminacija aproksimacija i raspolaganje preciznim ekonomskim parametrima.

OZNAKE

- A_E – atomska masa elementa E
 AAD – prosečna apsolutna devijacija
 a – međufazna površina, m^2/m^3
 a_i – aktivnost i -te komponente
 $C_{C,i}$ – koncentracija i -te komponente u pori katalizatora, mol/L
 C_I – koncentracija komponente ili grupe I , mol/L
 C_s – koncentracija aktivnih centara, mol/g katalizatora
 c_k – broj CH_2 grupa u k -toj masnoj kiselini
 D_c – molekularna difuzivnost rastvorka u kontinualnoj fazi, m^2/s
 D_i – koeficijent molekularne difuzije i -te komponente, m^2/s
 d – prečnik posude, m
 d_i – prečnik impelera, m
 d_k – prečnik kapi, m
 E_I – masa gram ekvivalenta komponente I , g/gE
 EO – sadržaj epoksi kiseonika, g kiseonika/100 g ulja
 F_I – brzina ukapavanja komponente I , mol/min
 f – faktor rastvora za titrisanje
 f_i – fugacitet i -te komponente u smeši.
 G – Gibbsova funkcija, J
 g – gravitaciono ubrzanje, m/s^2
 g^E – dopunska molska Gibbsovu funkcija smeše, J/mol
 g_I – maseni udeo komponente I
 Ia – kiselinski broj, mg KOH/ g ulja
 Ih – hidroksilni broj, mg KOH/g ulja
 $[I]$ – koncentracija (molalitet) komponente ili grupe I , pri čemu je A sirćetna kiselina, D dvostruka veza, E epoksi grupa, H vodonik peroksid, HA hidroksi acetat, P persirćetna kiselina, VG vicinalni glikol i W voda, mol/100g ulja
 JB – jodni broj, g joda/100g ulja
 K_1 – konstanta hemijske ravnoteže stvaranja persirćetne kiseline po reakciji (3.1)
 $K_{a,i}$ – konstanta absorpcije i -te komponente, L/mol
 $K_{C,1}$ – konstanta hemijske ravnoteže stvaranja persirćetne kiseline u idealnom rastvoru
 K_I – koeficijent raspodele komponente I
 $K_{d,J}$ – konstanta disocijacije kiseline ili jona J
 $K_{e,I}$ – konstanta jonske izmene komponente I
 $K_{f,I}$ – konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno komponente I
 $K_{S,I}$ – konstante sorpcije komponente I , $(mol/100\text{ g ulja})^{-1}$ ili L/mol
 k_1 i k_{-1} – konstanta brzine reakcije unapred i konstanta brzine reverzne reakcije stvaranja persirćetne kiseline (3.1), L/mol·min,
 $k_{1,sr}$ – konstanta brzine reakcije (3.1) na aktivnoj površini katalizatora, $mol^{-1}\cdot min^{-1}$
 k_2 – konstanta brzine reakcije (3.2), L/mol·min
 k_3 – konstanta brzine reakcije stvaranja hidroksiacetatnog nuzproizvoda (3.3), L/mol·min ili $L^2/mol^2\cdot min$ u zavisnosti od reda reakcije u odnosu na sirćetnu kiselinu
 k_{35} – zbirna konstanta brzina reakcija (3.3) i (3.5), L/mol·min
 k_4 – konstanta brzine reakcije otvaranja epoksi prstena persirćetnom kiselinom (3.4), $L^2/mol^2\cdot min$
 $k_{a,i}$ – konstante brzine absorpcije i -te komponente
 k_c – koeficijent prenosa mase za kontinualnu fazu, m/s
 $k_{d,i}$ – konstante desorpcije i -te komponente
 k_I – konstanta brzine adsorpcije komponente I

$k_{i,p}$ – parametar koji se odnosi na predeksponencijalni faktor Arrheniusove jednačine za konstantu brzine i -te reakcije
 $k_{i,a}$ – parametar koji se odnosi na energiju aktivacije Arrheniusove jednačine za konstantu brzine i -te reakcije, J/mol
 $k_{L,I}$ – koeficijent prenosa mase komponente I , m/min
 M – molekulska masa
 M_I – molekulska masa komponente I
 M_i – molekulska masa i -te komponente
 M_k – molekulska masa k -te masne kiseline
 m – masa, g
 m_I – masa komponente I , g
 m_T – količina katalizatora, g/100g ulja
 N – normalitet rastvora za titrisanje, gE/L
 $N_{G,U}$ – broj molova grupe G u molu ulja U , gde je U SO ili ESO
 N_I – broj molova komponente ili grupe I
 N_{ij} – fluks i -te komponente u česticima katalizatora sa poluprečnikom r_j , mol/m²·s
 N_k – broj molova dvostruke veze u molu k -te masne kiseline
 N_m – broj obrtaja mešalice, s⁻¹
 NA – ukupan broj različitih masnih kiselina u trigliceridima sojinog ulja
 NC – ukupan broj različitih poluprečnika čestica katalizatora
 NE – ukupan broj eksperimentalnih tačaka
 NK – ukupan broj komponentata
 NS – ukupni broj sinteza
 NU_i – broj uzoraka uzetih tokom i -te sinteze
 n_I – broj molova komponente ili grupe I
 $n_{C,j}$ – broj čestica katalizatora sa poluprečnikom r_j
 n_T – ukupni broj molova smeše
 O – broj molova uljne faze
 p_k – k -ti parametar modela
 R – univerzalna gasna konstanta, 8.3143 J/mol·K
 SD – standardna devijacija
 s – aktivni centar katalizatora
 T – temperatura, K
 T_s – temperatura izvođenja epoksidovanja, odnosno sinteze, K
 T_u – temperatura ukapavanja rastvora vodonik peroksida, K
 t – vreme, min
 t_H – vreme ukapavanja rastvora vodonik peroksida, min
 u_{ij} – parametar interakcije između i -te i j -te komponente, J/mol
 V_t – utrošena zapremina rastvora za titrisanje, mL
 V – zapremina, L
 V_i – unutrašnja zapremina koju zauzima i -ta komponenta, L
 V_L – zapremina reakcione smeše, m³
 V_S – utrošena zapremina rastvora za titrisanje slepe probe, mL
 v_i – molska zapremina i -te komponente, L/mol
 W – broj molova vodene faze
 ω_H – maseni udeo vodonik peroksida u rastvoru vodonik peroksida
 X – bezdimenziona koordinata r/r_j u jednačini (3.72) i (3.73)
 x_I – molski udeo komponente I
 x_i – molski udeo i -te komponente
 Y_A – empirijski koeficijent
 y_k – molski udeo k -te kiseline u grupi masnih kiselina koje ulaze u sastav sojinog ulja

z_i – zapreminski udeo i -te komponente

Grčka slova

α – stepen konverzije

β – stepen napredovanja reakcije, mol

δ – empirijski parametar koji opisuje neidealnost rastvora

γ_i – koeficijent aktivnosti i -te komponente

ε – tačnost iterativnog proračuna

ε_c – poroznost čestice katalizatora

η – parametar elastičnosti tj. broj molova aktivnih lanaca u jedinici zapremine, mol/L

Φ_i – udeo unutrašnje zapremine koju zauzima i -ta komponenta

Φ_f – udeo unutrašnje zapremine u kojoj je moguća absorpcija

μ_c – viskoznost kontinualne faze, N·s/m²

μ_i – hemijski potencijal i -te komponente, J/mol

ν_i – stehiometrijski koeficijent i -te komponente

ρ – gustina faze, g/L

ρ_c – gustina kontinualne faze, kg/m³

ρ_d – gustina dispergovane faze, kg/m³

ρ_I – gustina komponente I , g/L

ρ_i – gustina i -te komponente, g/L

σ – međufazni napon, N/m

τ – vreme zadržavanja u reaktoru, min

τ_c – krivudavost pora jonoizmenjivačke smole

φ – udeo uljne ili dispergovane faze

χ_{ij} – parametar molekularne interakcije između i -te i j -te komponente

Indeksi

0 – početna vrednost

A – sirćetna kiselina

D – dvostruka veza

E – epoksi grupa

ESO – epoksidovano sojino ulje

eq – stanje ravnoteže

G – glicerol

H – vodonik peroksid

HA – hidroksi acetat

o – ulje

P – persirćetna kiselina

SO – sojino ulje

VG – vicinalni glikol

W – voda

Eksponenti

0 – standardno stanje

a – absorpcija u unutrašnjosti pora jonoizmenjivačke smole

b – masa faze

eks – eksperimentalna vrednost

k – redni broj iteracije

o – uljna faza

r – katalizator tj. jonoizmenjivačka smola

rac – računaska vrednost

w – vodena faza

LITERATURA

1. OLEOHEMIJA

1a. Pregledni radovi

- 1a.1. Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M., "Transesterification of Vegetable Oils: a Review", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(1) (1998) 199-210.
- 1a.2. Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Lühs, W., Machmüller, G., Metzger, J.O., Rüschen. Klaas, M., Schäfer, H.J., Schneider, M.P., "New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry", *Angewandte Chemie (International Edition)*, 39 (2000) 2206-2224.
- 1a.3. Hill, K., "Fats and oils as oleochemical raw materials", *Pure and Applied Chemistry*, 72(7) (2000) 1255-1264.
- 1a.4. Gunstone, F.D., "Chemical reactions of fatty acids with special reference to the carboxyl group", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103 (2001) 307-314.
- 1a.5. Wagner, H., Luther, R., Mang, T., "Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification", *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 429-442.
- 1a.6. Biermann, U., Metzger, J.O., "Catalytic C,C-bond forming additions to unsaturated fatty compounds", *Topics in Catalysis*, 27(1-4) (2004) 119-130.
- 1a.7. Hayes, D.G., "Enzyme-Catalyzed Modification of Oilseed Materials to Produce Eco-Friendly Products", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(12) (2004) 1077-1103.
- 1a.8. Güner, F.S., Yağci, Y., Erciyes, A.T., "Polymers from triglyceride oils", *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 633-670.
- 1a.9. Sharma, V., Kundu, P.P., "Addition polymers from natural oils – A review", *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 983-1008.
- 1a.10. Metzger, J.O., Bornscheuer, U., "Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71 (2006) 13-22.
- 1a.11. Mbaraka, I.K., Shanks, B.H., "Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(2) (2006) 79-91.
- 1a.12. Ogunniyi, D.S., "Castor oil: A vital industrial raw material", *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1086-1091.
- 1a.13. Meier, M.A.R., Metzger, J.O., Schubert, U.S., "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science", *Chemical Society Reviews*, 36 (2007) 1788-1802.
- 1a.14. Hill, K., "Industrial development and application of biobased oleochemicals", *Pure and Applied Chemistry*, 79(11) (2007) 1999-2011.
- 1a.15. Suyenty, E., Sentosa, H., Agustine, M., Anwar, S., Lie, A., Sutanto, E., "Catalyst in Basic Oleochemicals", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2(2-3) (2007) 22-31.
- 1a.16. Sharma, V., Kundu, P.P., "Condensation polymers from natural oils", *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 1199-1215.
- 1a.17. Biermann, U., Metzger, J.O., "Synthesis of alkyl-branched fatty acids", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2008) 805-811.
- 1a.18. Köckritz, A., Martin, A., "Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2008) 812-824.

- 1a.19. Biswas, A., Sharma, B.K., Willett, J.L., Erhan, S.Z., Cheng, H.N., "Soybean oil as a renewable feedstock for nitrogen-containing derivatives", *Energy&Environment Science*, 1 (2008) 639-644.
- 1a.20. Petrović, Z., "Polyurethanes from Vegetable Oils", *Polymer Reviews*, 48 (2008) 109-155.
- 1a.21. Behr, A., Westfechtel, A., Gomez, J.P., "Catalytic Processes for the Technical Use of Natural Fats and Oils", *Chemical Engineering and Technology*, 31(5) (2008) 700-714.
- 1a.22. Galià, M., de Espinosa, L.M., Ronda, J.C., Lligadas, G., Cádiz, V., "Vegetable oil-based thermosetting polymers", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111 (2009) 1-10.
- 1a.23. Metzger, J.O., "Fats and oils as renewable feedstock for chemistry", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111 (2009) 865-876.
- 1a.24. Parawira, W., "Biotechnological production of biodiesel fuel using biocatalysed transesterification: A review", *Critical Reviews in Biotechnology*, 29(2) (2009) 82-93.
- 1a.25. Ghaly, A.E., Dave, D., Brooks, M.S., Budge, S., "Production of Biodiesel by Enzymatic Transesterification: Review", *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 6(2) (2010) 54-76.
- 1a.26. Abdullah, B.M., Salimon, J., "Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages", *Journal of Applied Sciences*, 10(15) (2010) 1545-1553.
- 1a.27. Raquez, J.M., Deléglise, M., Lacrampe, M.F., Krawczak, P., "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review", *Progress in Polymer Science*, 35 (2010) 487-509.
- 1a.28. Behr, A., Gomes, J.P., "The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (2010) 31-50.
- 1a.29. Lligadas, G., Ronda, J.C., Galià, M., Cádiz, V., "Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art", *Biomacromolecules*, 11 (2010) 2825-2835.
- 1a.30. Mutlu, H., Meier, M.A.R., "Castor oil as a renewable resource for the chemical industry", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (2010) 10-30.
- 1a.31. Montero de Espinosa, L., Meier, M.A.R., "Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!", *European Polymer Journal*, 47 (2011) 837-852.

1b. Polimeri i monomeri osim poliola

- 1b.1. Crivello, J.V., Narayan, R., "Epoxidized Triglycerides as Renewable Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization", *Chemistry of Materials*, 4 (1992) 692-699.
- 1b.2. Boquillon, N., Fringant, C., "Polymer networks derived from curing of epoxidized linseed oil-influence of different catalysts and anhydride hardeners", *Polymer*, 41 (2000) 8603-8613.
- 1b.3. Khot, S.N., Lascala, J.J., Can, E., Morye, S.S., Williams, G.I., Palmese, G.R., Kusefoglou, S.H., Wool, R.P., "Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 700-721.
- 1b.4. Uyama, H., Kuwabara, M., Tsujimoto, T., Nakano, M., Usuki, A., Kobayashi, S., "Green Nanocomposites from Renewable Resources: Plant Oil-Clay Hybrid Materials", *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 2492-2494.
- 1b.5. Lu, J., Wool, R.P., "Development of New Green SMC Resins and Nanocomposites from Plant Oils", *Proceedings of the 4th Annual SPE Automotive Composites Conference*, Troy, MI, September 14-15, 2004.

- 1b.6. Aigbodion, A.I., Okieimen, F.E., Ikhuoria, E.U., Bakere, I.O., Obazee, E.O., "Rubber Seed Oil Modified with Maleic Anhydride and Fumaric Acid and Their Alkyd Resins as Binders in Water-Reducible Coatings", *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 3256-3259.
- 1b.7. Tamami, B., Sohn, S., Wilkes, G.L., "Incorporation of Carbon Dioxide into Soybean Oil and Subsequent Preparation and Studies of Nonisocyanate Polyurethane Networks", *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004) 883-891.
- 1b.8. Kenar, J.A., Knothe, G., Dunn, R.O., Ryan, T.W., Matheaus, A., "Physical Properties of Oleochemical Carbonates", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(3) (2005) 201-205.
- 1b.9. Doll, K.M., Erhan, S.Z., "The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time", *Green Chemistry*, 7 (2005) 849-854.
- 1b.10. Doll, K.M., Erhan, S.Z., "Synthesis of Carbonated Fatty methyl Esters Using Supercritical Carbon Dioxide at a reduced reaction time", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005) 9608-9614.
- 1b.11. Park, S.J., Jin, F.L., Lee, J.R., Shin, J.S., "Cationic polymerization and physicochemical properties of a biobased epoxy resin initiated by thermally latent catalysts", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 41 (2005) 231-237.
- 1b.12. Holser, R.A., "Carbonation of Epoxy Methyl Soyate at Atmospheric Pressure", *Journal of Oleo Science*, 56(12) (2007) 629-632.
- 1b.13. Li, Z., Zhao, Y., Yan, S., Wang, X., Kang, M., Wang, J., Xiang, H., "Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil", *Catalysis Letters*, 123 (2008) 246-251.
- 1b.14. Mann, N., Mendon, S.K., Rawlins, J.W., Thames, S.F., "Synthesis of Carbonated Vernonia Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85 (2008) 791-796.
- 1b.15. Liu, Z., Doll, K.M., Holser, R.A., "Boron trifluoride catalyzed ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil in liquid carbon dioxide", *Green Chemistry*, 11 (2009) 1774-1780.
- 1b.16. Yadav, S., Zafar, F., Hasnat, A., Ahmad, S., "Poly (urethane fatty amide) resin from linseed oil-A renewable resource", *Progress in Organic Coatings*, 64 (2009) 27-32.
- 1b.17. Lu, Y., Larock, R.C., "Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications", *ChemSusChem*, 2 (2009) 136-147.
- 1b.18. Czub, P., "A Comparison of the Syntheses of High Molar Mass Epoxy Resins on the Basis of two Groups of Modified Vegetable Oils", *Macromolecular Symposia*, 277 (2009) 162-170.
- 1b.19. Czub, P., "Synthesis of high-molecular-weight epoxy resins from modified natural oils and Bisphenol A or Bisphenol A-based epoxy resins", *Polymer for Advanced Technologies*, 20 (2009) 194-208.
- 1b.20. Liu, Z., Erhan, S.Z., "Ring-Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87 (2010) 437-444.
- 1b.21. Adekunle, K., Akesson, D., Skrifvars, M., "Synthesis of Reactive Soybean Oils for Use as Biobased Thermoset Resins in Structural Natural Fiber Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (2010) 3137-3145.
- 1b.22. Vilela C., Rua, R., Silvestre A.J.D., "Polymers and copolymers from fatty acid-based monomers", *Industrial Crops and Products*, 32 (2010) 91-104.

1c. Hidroksilni derivati

- 1c.1. Swern, D., Billen, G.N., Findley, T.W., Scanlan, J.T., "Hydroxylation of Monounsaturated Fatty Materials with Hydrogen Peroxide", *Journal of the American Chemical Society*, 67 (1945) 1786-1789.
- 1c.2. Biermann, U., Metzger, J.O., "Lewis Acid Catalyzed Additions to Unsaturated Fatty Compounds II: Alkylaluminium Halide Catalyzed Ene Reaction of Unsaturated Fatty Compounds and Formaldehyde", *Fat Science Technology*, 8 (1991) 282-284.
- 1c.3. Knothe, G., Weisleder, D., Bagby, M.O., Peterson, R.E., "Hydroxy Fatty Acids Through Hydroxylation of Oleic Acid with Selenium Dioxide/*tert.*-Butylhydroperoxide", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(4) (1993) 401-404.
- 1c.4. Dahlke, B., Hellbardt, S., Paetow, M., Zech, W.H., "Polyhydroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (1995) 349-353.
- 1c.5. Weber, N., Vosmann, K., Fehling, E., Mukherjee, K.D., Bergenthal, D., "Analysis of Hydroxylated Fatty Acids from Plant Oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (1995) 361-368.
- 1c.6. Guo, A., Cho, Y., Petrović, Z.S., "Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38 (2000) 3900-3910.
- 1c.7. Petrović, Z.S., Guo, A., Zhang, W., "Structure and Properties of Polyurethanes Based on Halogenated and Nonhalogenated Soy-Polyols", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38 (2000) 4062-4069.
- 1c.8. Javni, I., Petrović, Z.S., Guo, A., Fuller, R., "Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils", *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (2000) 1723-1734.
- 1c.9. La Scala, J., Wool, R.P., "The Effect of Fatty Acid Composition on the Acrylation Kinetics of Epoxidized Triacylglycerols", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(1) (2002) 59-63.
- 1c.10. Rios, L.A., "Heterogeneously Catalyzed Reactions with Vegetable Oils: Epoxidation and Nucleophilic Epoxide Ring-Opening with Alcohols", Ph.D. thesis, Institute of Chemical Technology and Heterogeneous Catalysis, University of Technology RWTH-Aachen (Germany), 2003.
- 1c.11. Monteavaro, L.L., da Silav, E.O., Costa, A.P.O., Samios, D., Gerbase, A.E., Petzhold, C.L., "Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82 (2005) 365-371.
- 1c.12. Yerrakondreddygari, K.K., "Polyols Made from Vegetable Oil and Their Applications", Master thesis, Faculty of the Graduate School, University of Missouri-Columbia, 2005.
- 1c.13. Tran, P., Gravier, D., Narayan, R., "Ozone-Mediated Polyol Synthesis from Soybean Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82 (9) (2005) 653-659.
- 1c.14. Okieimen, F.E., Pavithran, C., Bakare, I.O., "Epoxidation and hydroxylation of rubber seed oil: one-pot multi-step reactions", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107 (2005) 330-336.
- 1c.15. Biswas, A., Adhvaryu, A., Gordon, S.H., Erhan, S.E., Willett, J.L., "Synthesis of Diethylamine-Functionalized Soybean Oil", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005) 9485-9490.
- 1c.16. Sharma, B.K., Adhvaryu, A., Erhan, S.Z., "Synthesis of Hydroxy Thio-ether Derivatives of Vegetable Oil", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (2006) 9866-9872.

- 1c.17. Sharmin, E., Ashraf, S.M., Ahmad, S., "Epoxidation, hydroxylation, acrylation and urethanation of *Linum usitatissimum* seed oil and its derivatives", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109 (2007) 134-146.
- 1c.18. Sharmin, E., Ashraf, S.M., Ahmad, S., "Synthesis, characterization, antibacterial and corrosion protective properties of epoxies, epoxy-polyols and epoxy-polyurethane coatings from linseed and *Pongamia glabra* seed oils", *International Journal of Biological Macromolecules*, 40 (2007) 407-422.
- 1c.19. Narine, S.S., Yue, J., Kong, X., "Production of Polyols from Canola Oil and their Chemical Identification and Physical Properties", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(2) (2007) 173-179.
- 1c.20. Kiatsimkul, P., Suppes, G.J., Hsieh, F., Lozada, Z., "Preparation of high hydroxyl equivalent weight polyols from vegetable oils", *Industrial Crops and Products*, 27 (2008) 257-264.
- 1c.21. Biswas, A., Sharma, B.K., Willett, J.L., Advaryu, A., Erhan, S.Z., Cheng, H.N., "Azide Derivatives of Soybean Oil and Fatty Esters", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) 5611-5616.
- 1c.22. Roy, S.G., "Novel Approaches for Synthesis of Polyols from Soy Oils", Master thesis, Faculty of Forestry, University of Toronto, 2009.
- 1c.23. Dai, H., Yang, L., Lin, B., Wang, C., Shi, G., "Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethandiol and 1,2-Propanediol", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86 (2009) 261-267.
- 1c.24. Lozada, Z., Suppes, G.J., Tu, Y.C., Hsieh, F.H., "Soy-Based Polyols from Oxirane Ring Opening by Alcoholysis Reaction", *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (2009) 2552-2560.
- 1c.25. Fogassy, G., Ke, P., Figueras, F., Cassagnau, P., Rouzeau, S., Courault, V., Gelbard, G., Pinel, C., "Catalyzed opening of epoxides: Application to bioplasticizers synthesis", *Applied Catalysis A: General*, 393 (2011) 1-8.

1d. Maziva

- 1d.1. Wu, X., Zhang, X., Yang, S., Chen, H., Wang, D., "The Study of Epoxidized Rapeseed Oil Used as a Potential Biodegradable Lubricant", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(5) (2000) 561-563.
- 1d.2. Advaryu, A., Erhan, S.Z., "Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants", *Industrial Crops and Products*, 15 (2002) 247-254.
- 1d.3. Advaryu, A., Liu, Z., Erhan, S.Z., "Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties", *Industrial Crops and Products*, 21 (2005) 113-119.
- 1d.4. Sharma, B.K., Advaryu, A., Liu, Z., Erhan, S.Z., "Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83 (2) (2006) 129-136.
- 1d.5. Hwang, H.S., Erhan, S.Z., "Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols", *Industrial Crops and Products*, 23 (2006) 311-317.
- 1d.6. Fox, N.J., Stachowiak, G.W., "Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation", *Tribology International*, 40 (2007) 1035-1046.
- 1d.7. Lee, K.W., Hailan, C., Yinhu, J., Kim, Y.W., Chung, K.W., "Modification of soybean oil for intermediates by epoxidation, alcoholysis and amidation", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(3) (2008) 474-482.
- 1d.8. Doll, K.M., Sharma, B.K., Erhan, S.Z., "Friction Reducing Properties and Stability of Epoxidized Oleochemicals", *Clean*, 36(8) (2008) 700-705.

- 1d.9. Schuster, H., Louis, A.R., Weckes, P.P., Hoelderich, W.F., "Heterogeneous catalysts for the production of new lubricants with unique properties", *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 266-270.
- 1d.10. Sharma, B.K., Liu, Z., Adhvaryu, A., Erhan, S.Z., "One-pot Synthesis of Chemically Modified Vegetable Oils", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) 3049-3056.
- 1d.11. Erhan, S.Z., Sharma, B.K., Liu, Z., Adhvaryu, A., "Lubricant Base Stock Potential of Chemically Modified Vegetable Oils", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) 8919-8925.
- 1d.12. Salimon, J., Salih, N., "Preparation and Characteristic of 9,10-Epoxyoleic Acid α -Hydroxy Ester Derivatives as Biolubricant Base Oil", *Journal of Scientific Research*, 31 (2009) 265-272.
- 1d.13. Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., Baltanás, M.A., "Lubricants from chemically modified vegetable oils", *Bioresource Technology*, 101 (2010) 245-254.

1e. Hidroformilovanje

- 1e.1. Frankel, E.N., Pryde, E.H., "Catalytic Hydroformylation and Hydrocarboxylation of Unsaturated Fatty Compounds", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 54 (1977) 873-881.
- 1e.2. Pryde, E.H., "Hydroformylation of Unsaturated Fatty Acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(2) (1984) 419-425.
- 1e.3. Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., Petrović, Z.S., "Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil", *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (2002) 49-52.
- 1e.4. Kandanarachchi, P., Guo, A., Petrović, Z., "The hydroformulation of vegetable oils and model compounds by ligand modified rhodium catalysis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 184 (2002) 65-71.
- 1e.5. Kandanarachchi, P., Guo, A., Demydov, D., Petrović, Z., "Kinetics of the Hydroformulation of Soybean Oil Ligand-Modified Homogeneous Rhodium Catalysis", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(12) (2002) 1221-1225.
- 1e.6. Mendes A.N.F., Gregório, J.R., da Rosa, G.D., "Studies on the Experimental Variables Effects on Rhodium Catalyzed Hydroformylation of Unsaturated Fatty Esters and Comparison of $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ and $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ as Starting Catalytic Precursors", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(6A) (2005) 1124-1129.
- 1e.7. Petrović, Z.S., Guo, A., Javni, I., Cvetković, I., Hong, D.P., "Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil", *Polymer International*, 57 (2008) 275-281.
- 1e.8. Petrović, Z.S., Cvetković, I., Hong, D.P., Wan, X., Zhang, W., Abraham, T.W., Malsam, J., "Vegetable oil-based triols from hydroformylated fatty acids and polyurethane elastomers", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (2010) 97-102.

1f. Metateza

- 1f.1. Mol, J.C., Buffon, R., "Metathesis in Oleochemistry", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(1) (1998) 1-11.
- 1f.2. Mol, J.C., "Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils", *Topics in Catalysis*, 27(1-4) (2004) 97-104.

- 1f.3. Ngo, H.L., Jones, K., Foglia, T.A., "Metathesis of Unsaturated Fatty Acids: Synthesis of Long-Chain Unsaturated- α,ω -Dicarboxylic Acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(7) (2006) 629-634.
- 1f.4. Ngo, H.L., Foglia, T.A., "Synthesis of Long Chain Unsaturated- α,ω -Dicarboxylic Acids from Renewable Materials via Olefin Metathesis", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84 (2007) 777-784.
- 1f.5. Scott, S.L., "Catalytic transformation of seed oil derivatives *via* olefin metathesis", *HELIA*, 30 (46) (2007) 133-142.
- 1f.6. Rybak, A., Meier, A.R., "Cross-metathesis of fatty acid derivatives with methyl acrylate: renewable raw materials for the chemical industry", *Green Chemistry*, 9 (2007) 1356-1361.
- 1f.7. Meier, M.A., "Cross-metathesis with fatty acid derivatives: Scope, challenges and perspectives", *Lipid Technology*, 20(4) (2008) 84-87.
- 1f.8. Rybak, A., Fokou, P.A., Meier, M.A.R., "Metathesis as a versatile tool in oleochemistry", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2008) 797-804.

1g. Ostali derivati

- 1g.1. Wisniak, J., Alfandary, P., "Sperm Whale Oil Replacements from Halogenation of Jojoba Oil", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 18(4) (1979) 358-364.
- 1g.2. Cermak, S.C., Isbell, T.A., "Synthesis of Estolides from Oleic and Saturated Fatty Acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(6) (2001) 557-565.
- 1g.3. Suppes, G.J., Dasari, M.A., "Synthesis and Evaluation of Alkyl Nitrates from Triglycerides as Cetane Improvers", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 5042-5053.
- 1g.4. Demirbas, A., "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods", *Progress in Energy and Combustion Science*, 31 (2005) 466-487.
- 1g.5. Carter, D.T., Stansfield, N., Mantle, R.J., France, C.M., Smith, P.A., "An investigation of epoxidized linseed oil as an alternative to PVC in flooring applications", *Industrial Crops and Products*, 28 (2008) 309-319.
- 1g.6. Dierker M., Schäfer, H.J., "Surfactants from oleic, erucic and petroselinic acid: Synthesis and properties", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (2010) 122-136.

2. EPOKSIDOVANJE

2a. Epoksidovanje kiseonikom u prisustvu aldehida

- 2a.1. Kuo, M.C., Chou, T.C., "Kinetics and Mechanism of the Catalyzed Epoxidation of Oleic Acid with Oxygen in the Presence of Benzaldehyde", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 277-284.
- 2a.2. Rastogi, A., Vega, A., Georgakis, C., Stenger, H.G., "Optimization of catalyzed epoxidation of unsaturated fatty acids using tendency models", *Chemical Engineering Science*, 45 (1990) 2067-2074.
- 2a.3. Rastogi, A., Georgakis, C., Stenger, H.G., "The identification of kinetic expressions and the evolutionary optimization of specialty chemical batch reactors using tendency models", *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 2487-2492.

- 2a.4. Fotopoulos, J., Fotopoulos, J., Georgakis, C., Stenger, H.G., "Effect of process-model mismatch on the optimization of the catalytic epoxidation of oleic acid using tendency models", *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 1899-1908.
- 2a.5. Chou, T.C., Lee, S.V., "Epoxidation of Oleic Acid in the Presence of Benzaldehyde", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 1485-1490.
- 2a.6. Köckritz, A., Blumenstein, M., Martin, A., "Epoxidation of methyl oleate with molecular oxygen in the presence of aldehydes", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2008) 581-586.

2b. Epoksidovanje perkiselinama dobijenim iz vodonik peroksida i odgovarajuće kiseline

- 2b.1. Findley, T.W., Swern, D., Scanlan, J.T., "Epoxidation of Unsaturated fatty Materials with Peracetic Acid in Glacial Acetic Acid Solution", *Journal of the American Chemical Society*, 67 (1945) 412-414.
- 2b.2. Swern, D., "Organic Peracids", *Chem. Rev.*, 45(1) (1949) 1-68.
- 2b.3. Wisniak, J., Cancino, A., Vega, J.C., "Epoxidation of Anchovy Oils", *I&EC Product Research and Development*, 3(4) (1964) 306-311.
- 2b.4. Wisniak, J., Navarrete E., "Epoxidation of Fish Oil", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 9(1) (1970) 33-41.
- 2b.5. Abraham, M. E., Benenati, R. F., "Kinetics and Mechanism of the Epoxidation of Unsaturated Fatty Acids", *AIChE Journal*, 18 (1972) 807-811.
- 2b.6. Zaher, F. A., El-Shami, S. M., El-Mallah M. H., "Studies on the Kinetics of In Situ-Epoxidation of Vegetable Oils", *Seifen-Öle-Fette-Wachse*-111. Jg. – Nr. 19 (1985) 605-608 .
- 2b.7. Carlson, K.D., Chang, S.P., "Chemical Epoxidation of a Natural Unsaturated Epoxy Seed Oil from *Vernonia galamensis* and a Look at Epoxy Oil Markets", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62 (1985) 934-939.
- 2b.8. Chou, T., Chang, J., "Acetic Acid as an Oxygen Carrier Between Two Phases for Epoxidation of Oleic Acid", *Chemical Engineering Communications*, 41 (1986) 253-266.
- 2b.9. Sinadinović, S., "Reakcije epoksidovanja prirodnih nezasićenih masnih kiselina i njihovih estara", doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1989.
- 2b.10. Gan, L. H., Goh, S.H., Ooi, K. S., "Kinetic Studies of Epoxidation and Oxirane Cleavage of Palm Olein Methyl Esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (1992) 347-351.
- 2b.11. Carlson, K.D., Kleiman, R., Bagby, M.O., "Epoxidation of *Lesquerella* and *Limnanthes* (Meadowfoam) Oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (1994) 175-182.
- 2b.12. Rangarajan, B., Havey, A., Grulke, E. A., Culnan, P. D., "Kinetic Parameters of a Two-Phase Model for *in situ* Epoxidation of Soybean Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (1995) 1161-1169.
- 2b.13. Wiebe, M., Kümel, J., Prüß, J., Warnecke, H.J., "Kontinuierliche Epoxidation von Sojaöl: Prozeßanalyse und Verfahrensentwicklung", *Fett/Lipid*, 100(9) (1998) 404-411.
- 2b.14. Hang, X., Yang, H., "Model for a Cascade Continuous Epoxidation Process", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76 (1999) 89-92.
- 2b.15. Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., Petrović, Z. S., "Kinetics of *in situ* Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (2001) 725-731.

- 2b.16. Okieimen, F. E., Bakare, O. I., Okieimen, C. O., "Studies on the epoxidation of rubber seed oil", *Industrial Crops and Products*, 15 (2002) 139-144.
- 2b.17. Petrović, Z. S., Zlatanić, A., Lava, C. C., Sinadinović-Fišer, S., "Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids – kinetics and side reactions", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104 (2002) 239-299.
- 2b.18. LaScala, J., Wool, R.P., "Effect of FA Composition on Epoxidation Kinetics of TAG", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79 (2002) 373-378.
- 2b.19. Ružin, S., "Ispitivanje uticaj procesnih parametara na kinetiku in situ epoksidovanja sojinog ulja", diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2003.
- 2b.20. Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., "Kinetic models of reaction systems for the *in situ* epoxidation of unsaturated fatty acid esters and triglycerides", *Hemijaska Industrija*, 58(12) (2004) 569-576 .
- 2b.21. Goud, V.V., Pradhan, N.C., Patwardhan, A.V., "Epoxidation of Karanja (*Pongamia glabra*) Oil by H₂O₂", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83 (2006) 635-640.
- 2b.22. Goud, V.V., Patwardhan, A.V., Pradhan, N.C., "Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide", *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1365-1371.
- 2b.23. Goud, V.V., Patwardhan, A.V., Pradhan, N.C., "Strongly acidic cation exchange resin of sulphonated polystyrene type used as catalyst for epoxidation of castor oil with peracetic and performic acid", *Solid State Science and Technology*, 14 (2006) 62-68.
- 2b.24. Goud, V.V., Patwardhan, A.V., Dinda, S., Pradhan, N.C., "Kinetic on the epoxidation of jatropa oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin", *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 4065-4076 .
- 2b.25. Goud, V.V., Patwardhan, A.V., Pradhan, N.C., "Kinetics of in situ Epoxidation of Natural Unsaturated Triglycerides Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 3078-3085.
- 2b.26. Goud, V.V., Patwardhan, A.V., Dinda, S., Pradhan, N.C., "Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) catalyzed by acidic ion exchange resin", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109 (2007) 575-584.
- 2b.27. Ikhuoria, E.U., Obuleke, R.O., Okieimen, F.E., "Studies on the Kinetics of Epoxidation of the Methyl Esters of Parkia Biglobosa Seed Oil", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44 (2007) 235-238.
- 2b.28. Campanella, A., Fontanini, C., Baltanás, M.A., "High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ", *Chemical Engineering Journal*, 144(13) (2008) 466-475.
- 2b.29. Cai, C., Dai, H., Chen, R., Su, C., Xu, X., Zhang, S., Yang, L., "Studies on the kinetics of *in situ* epoxidation of vegetable oils", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2008) 341-346.
- 2b.30. Dinda, S., Patwardhan, A.V., Goud, V.V., Pradhan, N.C., "Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids", *Bioresource Technology*, 99 (2008) 3137-3744.
- 2b.31. Mungroo, R., Pradhan, N.C., Goud, V.V., Dalai, A.K., "Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85 (2008) 887-896.
- 2b.32. Yang, L., Dai, H., Yi, A., Lin, B., Li, G., "Structure and properties of partially epoxidized soybean oil", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93 (2008) 875-879.
- 2b.33. Gamage, P.K., O'Brien, M., Karunanayake, L., "Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid-optimised to industrial scale", *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 37(4) (2009) 229-240.

- 2b.34 Milchert, E., Smagowicz, A., "The Influence of Reaction Parameters on the Epoxidation of Rapeseed Oil with Peracetic Acid", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86 (2009) 1227-1233.
- 2b.35 Milchert, E., Smagowicz, A., Lewandowski, G., "Optimization of the Epoxidation of Rapeseed Oil with Peracetic Acid", *Organic Process Research & Development*, 14 (2010) 1094-1101.
- 2b.36 Milchert, E., Smagowicz, A., Lewandowski, G., "Optimization of the reaction parameters of epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85 (2010) 1099-1107.
- 2b.37 Derawi, D., Salimon, J., "Optimization on Epoxidation of Palm Olein by Using Performic Acid", *E-Journal of Chemistry*, 7(4) (2010) 1440-1448.
- 2b.38 Awolola, V.G., Ogunniyi, D.S., Oluwaniyi, O.O., "Refining, Modification and Characterization of Tobacco Seed (*Nicotiana glauca*) Oil for its Improved Potentials for Industrial Use", *Nigerian Journal of Pure&Applied Science*, 23 (2010) 2168-2174.
- 2b.39 Rios, L.A., Echeverri, D.A., Franco, A., "Epoxidation of jatropha oil using heterogeneous catalysts suitable for the Prileschajew reaction: Acidic resins and immobilized lipase", *Applied Catalysis A: General*, 394 (2011) 132-137.
- 2b.40 Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., Borota, O., "Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed *in situ* in the presence of an ion exchange resin", *Chemical Engineering and Processing*, 62 (2012) 106-113.

2c. Epoksidovanje permasnim kiselinama dobijenim pomoću enzima

- 2c.1. Kramer, G.F.H., Bouwer, S.Th., van Gemert, R.W., Derksen, J.T.P., Cuperus, F.P., "Enzymatic peroxycarboxylic acid formation in a hollow-fibre membrane reactor: kinetics and mass transfer", *Catalysis Today*, 22 (1994) 537-547.
- 2c.2. Rüschen Klaas, M., Warwel, S., "Chemoenzymatic Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Esters and Plant Oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (1996) 1453-1457.
- 2c.3. Rüschen Klaas, M., Warwel, S., "Complete and partial epoxidation of oils by lipase-catalyzed perhydrolysis", *Industrial Crops and Products*, 9 (1999) 125-132.
- 2c.4. Hilker, I., Bothe, D., Prüss, J., Warnecke, H.-J., "Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated plant oils", *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 427-432.
- 2c.5. Yadav, G.D., Manjula Devi, K., "A Kinetic Model for the Enzyme-Catalyzed Self-Epoxidation of Oleic Acid", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (2001) 347-351.
- 2c.6. Piazza, G.J., Nuñez, A., Foglia, T.A., "Optimizing Reaction Parameters for the Enzymatic Synthesis of Epoxidized Oleic Acid with Oat Seed Peroxygenase", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (2001) 589-592.
- 2c.7. Piazza, G.J., Nuñez, A., Foglia, T.A., "Epoxidation of fatty acids, fatty methyl esters, and alkenes by immobilized oat seed peroxygenase", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 21 (2003) 143-151.
- 2c.8. Orellana-Coca, C., Törnvall, U., Adlercreutz, D., Mattiasson, B., Hatti-Kaul, R., "Chemo-enzymatic epoxidation of oleic acid and methyl oleate in solvent-free medium", *Biocatalysis and Biotransformation*, 23 (2005) 431-437.
- 2c.9. Orellana-Coca, C., Camacho, S., Adlercreutz, D., Mattiasson, B., Hatti-Kaul, R., "Chemo-enzymatic epoxidation of linoleic acid: Parameters influencing the reaction", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107 (2005) 864-870.
- 2c.10. Muselinović, S., "Hemoenzimatsko epoksidovanje sojinog ulja", diplomski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2005.

- 2c.11. Vlček, T., Petrović, Z.S., "Optimization of the Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83 (2006) 247-252.
- 2c.12. Téllez, G.L., Viguera-Santiago, E., Hernández-López, S., "Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages", *Superficies y Vacío*, 22 (2009) 5-10.
- 2c.13. Lu, H., Sun, S., Bi, Y., Yang, G., Ma, R., Yang, H., "Enzymatic epoxidation of soybean oil methyl esters in the presence of free fatty acids", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (2010) 1101-1105.

2d. Epoksidovanje dioksiranima

- 2d.1. Sonnet, P.E., Lankin, M.E., McNeill, G.P., "Reactions of Dioxiranes with Selected Oleochemicals", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72 (1995) 199-204.
- 2d.2. Sonnet, P.E., Foglia, T.A., "Epoxidation of Natural Triglycerides with Ethylmethyldioxirane", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (1996) 461-464.
- 2d.3. Foglia, T.A., Sonnet, P.E., Nunez, A., Dudley, R.L., "Selective Oxidations of Methyl Ricinoleate: Diastereoselective Epoxidation with Titanium^{IV} Catalysts", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75 (1998) 601-607.
- 2d.4. Marcel, S.F., Jie, L.K., Pasha, M.K., "Epoxidation Reactions of Unsaturated Fatty Esters with Potassium Peroxomonosulfate", *Lipids*, 33 (1998) 633-637.
- 2d.5. Grabovskiy, S.A., Kabal'nova, N.N., Chatgililoglu, C., Ferreri, C., "Epoxidation of Polyunsaturated Fatty Acid Double Bonds by Dioxirane Reagent: Regioselectivity and Lipid Supramolecular Organization", *Helvetica Chimica Acta*, 89 (2006) 2243-2252.

2e. Epoksidovanje u prisustvu organometalnih katalizatora

- 2e.1. Yadav, G. D., Satoskar, D. V., "Kinetics of Epoxidation of Alkyl Esters of Undecylenic Acid: Comparison of Traditional Routes vs. Ishii-Venturello Chemistry", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74 (1997) 397-407.
- 2e.2. Refvik, M.D., Larock, R.C., "The Chemistry of Metathesized Soybean Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76 (1999) 99-102.
- 2e.3. Gerbase, A.E., Gregório, J.R., Martinelli, M., Brasil, M.C., Mendes, A.N.F., "Epoxidation of Soybean Oil by the Methyltioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ Catalytic Biphasic System", *JAOSC*, 79 (2002) 179-181.
- 2e.4. Bouh, A.O., Espenson, J.H., "Epoxidation reactions with urea-hydrogen peroxide catalyzed by methyltioxorhenium(VII) on niobia", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 200 (2003) 43-47
- 2e.5. Sobczak, J.M., Ziółkowski, J.J., "Molybdenum complex-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides", *Applied Catalysis A: General*, 248 (2003) 261-268.
- 2e.6. Du, G., Tekin, A., Hammond, E.G., Woo, K., "Catalytic Epoxidation of Methyl Linoleate", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81 (2004) 477-480.
- 2e.7. Poli, E., Clacens, J.M., Barrault, J., Pouilloux Y., "Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst", *Catalysis Today*, 140 (2009) 19-22.
- 2e.8. Poli, E., Clacens, J.M., Pouilloux Y., "Synthesis of peroxophosphotungstate immobilized onto polymeric support as heterogeneous catalyst for the epoxidation of unsaturated fatty esters", *Catalysis Today*, 164(1) (2010) 429-435.
- 2e.9. Jiang, P., Chen, M., Dong, Y., Lu, Y., Ye, X., Zhang, W., "Novel Two-Phase Catalysis with Organometallic Compounds for Epoxidation of Vegetable Oils by

Hydrogen Peroxide", Journal of the American Oil Chemists' Society, 87 (2010) 83-91.

- 2e.10. Farias, M., Martinelli, M., Botega, D.P., "Epoxidation of soybean oil using a homogenous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex", Applied Catalysis A: General, 384 (2010) 213-219.

2f. Epoksidovanje u prisustvu čvrstih katalizatora

- 2f.1. Guidotti, M., Ravasio, N., Psaro, R., Gianotti, E., Marchese, L., Coluccia, S., "Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas", Green Chemistry, 5 (2003) 421-424.
- 2f.2. Campanella, A., Baltanás, M.A., Capel-Sánchez, M.C., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., "Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst", Green Chemistry, 6 (2004) 330-334.
- 2f.3. Rios, L.A., Weckes P., Schuster, H., Hoelderich, W.F., "Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils", Journal of Catalysis, 232 (2005) 19-26.
- 2f.4. Guidotti, M., Ravasio, N., Psaro, R., Gianotti, E., Coluccia, S., Marchese, L., "Epoxidation of unsaturated FAMES obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalyst: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 250 (2006) 218-225.
- 2f.5. Sepulveda, J., Teixeira, S., Schuchardt, U., "Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide", Applied Catalysis A: General, 318 (2007) 213-217.
- 2f.6. Guidotti, M., Psaro, R., Ravasio, N., Sgobba, M., Gianotti, E., Grinberg, S., "Titanium-Silica Catalyst for the Production of Fully Epoxidised Fatty Acid Methyl Esters", Catalysis Letters, 122 (2008) 53-56.
- 2f.7. Suarez, P.A., Pereira, M.S.C., Doll, K.M., Sharma, B.K., Erhan, S.Z., "Epoxidation of Methyl Oleate Using Heterogeneous Catalyst", Industrial and Engineering Chemistry Research, 48 (2009) 3268-3270.

3. POSEBNI KINETIČKI MODELI

3a. Kinetički modeli reakcije formiranja perkiselina

- 3a.1. Greenspan, F.P., "The Convenient Preparation of Peracids", Journal of the American Chemical Society, 68 (1946) 907.
- 3a.2. Musante, R. L., Grau, R. J., Baltanás, M. A., "Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: the formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation", Applied Catalysis A: General 197 (2000) 165-173 .
- 3a.3. Yu, W., Hidajat, K., Ray, A.K., "Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15", Applied Catalysis A: General, 260 (2004) 191-205.
- 3a.4. Dul'neva, L.V., Moskvina, A.V., "Kinetics of Formation of Peroxyacetic Acid", Russian Journal of General Chemistry, 75 (2005) 1125-1130.
- 3a.5. Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., "Prediction of the Chemical Equilibrium Constant for Peracetic Acid Formation by Hydrogen Peroxide", Journal of the American Oil Chemists' Society, 82 (2005) 301-303.
- 3a.6. Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., "Simulacija reaktora sa fiksnim slojem katalizatora u petrohemijskoj industriji", Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2006.

- 3a.7. Zhao, X., Zhang, T., Zhou, Y., Liu, D., "Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 271 (2007) 246-252.
- 3a.8. Zhao, X., Zhang, T., Zhou, Y., Liu, D., "Preparation of Peracetic Acid from Acetic Acid and Hydrogen Peroxide: Experimental and Modeling", *The Chinese Journal of Process Engineering*, 18(1) (2008) 35-41.
- 3a.9. Leveneur, S., Salmi, T., Murzin, D.Y., Estel, L., Wärna, J., Musakka, N., "Kinetic Study and Modeling of Peroxypropionic Acid Synthesis from Propionic Acid and Hydrogen Peroxide Using Homogeneous Catalysts", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 656-664.
- 3a.10. Leveneur, S., Wärna, J., Salmi, T., Murzin, D.Y., Estel, L., "Interaction of intrinsic kinetics and internal mass transfer in porous ion-exchange catalysis: Green synthesis of peroxy-carboxylic acids", *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 4101-4114.
- 3a.11. Tesser, R., Casale, L., Verde, D., Di Serio, M., Santacesaria, E., "Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins", *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 539-550.
- 3a.12. Tesser, R., Di Serio, M., Casale, L., Carotenuto, G., Santacesaria, E., "Absorption of Water/Methanol Binary System on Ion-Exchange Resins", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88 (2010) 1044-1053.
- 3a.13. Leveneur, S., Wärna, J., Eränen, K., Salmi, T., "Green process technology for peroxy-carboxylic acids: Estimation of kinetic and dispersion parameters aided by RTD measurements: Green synthesis of peroxy-carboxylic acids", *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 1038-1050.

3b. Kinetički modeli reakcije otvaranja epoksi prstena u toku procesa epoksidovanja

- 3b.1. Zaher, F. A., El-Mallah, M. H., El-Hefnawy, M. M., "Kinetics of Oxirane Cleavage In Epoxidized Soybean Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66 (1989) 698-700.
- 3b.2. Campanella, A., Baltanás, M.A., "Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with solvated acetic acid using cation-exchange resins", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106 (2004) 524-530.
- 3b.3. Campanella, A., Baltanás, M.A., "Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin", *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 208-214.
- 3b.4. Campanella, A., Baltanás, M.A., "Degradation of the Oxirane Ring of Epoxidized Vegetable Oils in Liquid-liquid Systems: I. Hydrolysis and Attack by H₂O₂", *Latin American Applied Research*, 35 (2005) 205-210.
- 3b.5. Campanella, A., Baltanás, M.A., "Degradation of the Oxirane Ring of Epoxidized Vegetable Oils in Liquid-liquid Systems: II. Reactivity with Solvated Acetic and Peracetic Acids", *Latin American Applied Research*, 35 (2005) 211-216.
- 3b.6. Campanella, A., Baltanás, M.A., "Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems", *Chemical Engineering Journal*, 118 (2006) 141-152.
- 3b.7. Campanella, A., Baltanás, M.A., "Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid-solid heterogeneous reaction systems", *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2007) 210-221.

4. METODE ANALIZE

- 4.1. Priest, G.W., von Mikusch, J.D., "Composition and analysis of dehydrated castor oil", *Ind. Eng. Chem.*, 32(1) (1940) 1314-1319.
- 4.2. Bradley, T.F., U.S. Patent 2,500,600 (1950)
- 4.3. Durbetaki, A.J., "Direct titration of oxirane oxygen with hydrogen bromide in acetic acid", *Analytical Chemistry*, 28(12) (1956) 2000-2001.
- 4.4. Vogel, A.I., "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", fourth edition, Longman Group Limited, London, 1978.
- 4.5. Vogel, A.I., "Textbook of Practical Organic Chemistry", fourth edition, Longman Group Limited, London, 1978.

5. RAVNOTEŽA TEČNO-TEČNO, KARAKTERISTIKE FLUIDA, NUMERIČKE METODE

- 5.1. Wilson, G.M., "Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Free Energy of Mixing", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86 (1964) 127-130.
- 5.2. Renon, H., Prausnitz, J.M., "Local Compositions in the Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", *AIChE Journal*, 14 (1968) 135-144.
- 5.3. Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- 5.4. Abrams, D., Prausnitz, J., "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems", *AIChE Journal*, 21 (1975) 116-127.
- 5.5. Kojima, K., Tochigi, K., "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Elsevier, Englewood Cliffs, New Jersey, 1979.
- 5.6. Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", *AIChE J.*, 21 (1975) 1086-1099.
- 5.7. Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelsen, M.L., Rasmussen, P., Prausnitz, J.M., "Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(4) (1977) 450-462.
- 5.8. Skjold-Jørgensen, S., Kolbe, B., Gmehling, J., Rasmussen, P., "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18(4) (1979) 714-722.
- 5.9. Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20 (1981) 331-339.
- 5.10. Rasmussen, P., Fredenslund, A., "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 2", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21 (1982) 118-127.
- 5.11. Macedo, E.A., Weidlich, U., Gmehling, J., Rasmussen, P., "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 3", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22 (1983) 676-678.
- 5.12. Tiegs, D., Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, A., "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4. Revision and Extension", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 159-161.
- 5.13. Hansen, H.K., Schiller, M., Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P., "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 2352-2355.

- 5.14. Batista, E., Monnerat, S., Stragevitch, L., Pina, C.G., Gonçalves, C.B., Meirelles, A.J.A., "Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44 (1999) 1365-1369.
- 5.15. Wittig, R., Lohmann, J., Gmehling, J., "Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 183-188.
- 5.16. Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, A., "A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 2274-2286.
- 5.17. Weidlich, U., Gmehling, J., "A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ ", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26 (1987) 1372-1381.
- 5.18. Gmehling, J., Li, J., Schiller, M., "A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (1993) 178-193.
- 5.19. Gmehling, J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., Joh, R., "A Modified UNIFAC (Dortmund) model. 3. Revision and Extension", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 4876-4882.
- 5.20. Gmehling, J., Wittig, R., Lohmann, J., Joh, R., "A Modified UNIFAC (Dortmund) model. 4. Revision and Extension", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 1678-1688.
- 5.21. Jakob, A., Grensemann, H., Lohmann, J., Gmehling, J., "Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (2006) 7924-7933.
- 5.22. Mazzotti, M., Kruglov, A., Neri, B., Gelosa, D., Morbidelli, A., "Continuous Chromatographic Reactor: SMBR", *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 1827-1836.
- 5.23. Espinosa, S., Fornari, T., Bottini, S. B., Brignole, E. A., "Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model", *Journal of Supercritical Fluids* 23 (2002) 91-102.
- 5.24. Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., "Prediction of the Partition Coefficient for Acetic Acid in a Two-Phase System Soybean Oil - Water", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84 (2007) 669-674.
- 5.25. Campanella, A., Mandagaran, B., Campanella, E., "Partitioning of Carboxylic Acid Between Oil and Water Phases. Experimental, Correlation and Prediction", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86 (2009) 513-519.
- 5.26. Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., Lamshoeft, M., "Liquid-Liquid Equilibrium Constant for Acetic Acid in an Epoxidized Soybean Oil – Acetic Acid – Water System", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87 (2010) 591-600.
- 5.27. Čokić, D., "Konstanta ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu sojino ulje-epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda", *Završni rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad*, 2011.
- 5.28. Rackett, H.G., "Equation of State for Saturated Liquids", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15 (1970) 514-517.
- 5.29. Hankinson, R. W., Thomson, G.H., "Calculate liquid densities accurately", *Hydrocarbon Processing*, 9 (1979) 277-283.
- 5.30. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw Hill, New York, 1987.
- 5.31. Sun, T., Ly, D., Teja, A.S., "Densities of Acetic Acid + Water Mixtures at High Temperatures and Concentrations", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 1327-1331.

- 5.32. Gonzales, C., Resa, J.M., Inglesias, M., Goenaga, J.M., "Measurements of density and refractive index of soybean oil + short aliphatic alcohols", *International Journal of Thermophysics*, 27 (2006) 1463-1481.
- 5.33. Skelland, A.H.P., Moeti, L.T., "Mechanism of Continuous-Phase Mass Transfer in Agitated Liquid-Liquid Systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29 (1990) 2258-2267.
- 5.34. Okufi, S., De Ortiz, E.S.P., Sawistowski, H., "Scale-up of liquid-liquid dispersions in stirred tanks", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68 (1990) 400-406.
- 5.35. Marquardt, D.W., "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters", *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics.*, 11 (1963) 431-441.