



UNIVERZITET U NOVOM SADU



TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
HEMIJSKO INŽENJERSTVO

**ODREĐIVANJE OPTIMALNIH USLOVA
IZVOĐENJA PROCESA EPOKSIDOVANJA
BILJNIH ULJA PERSIRČETNOM KISELINOM**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
Prof. dr Snežana Sinadinović-Fišer

Kandidat:
Olga Govedarica, dipl. inž.

Novi Sad, 2017. godine

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD**

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	Olga M. Govedarica
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Snežana Sinadinović-Fišer, redovni profesor
Naslov rada: NR	Određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srp. / Eng.
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2017.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	8 celina / 174 stranice / 53 slike / 26 tabela / 176 referenci / 1 prilog
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo

Naučna disciplina: ND	Hemijsko inženjerstvo
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Optimizacija, modelovanje, kinetika, epoksidovanje, biljno ulje
UDK	66.011:531.3:[66.094.39+665.3 (043.3)]
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>Hemijskim transformacijama se iz biljnih ulja dobijaju vredni derivati, poput epoksidovanih biljnih ulja, koji se koriste u hemijskoj i polimernoj industriji. Kvalitet, pa time i primena epoksidovanih biljnih ulja, zavise od sadržaja epoksidnih grupa u derivatizovanom ulju, koji bi trebalo da je što veći. Kako epoksidne grupe nastaju oksidacijom dvostrukih veza u trigliceridima kao dominantnoj grupi jedinjenja u biljnim uljima, pogodna sirovina za epoksidovanje su visoko nezasićena ulja, kakvo je laneno.</p> <p>Proizvodnja epoksidovanih biljnih ulja zahteva izbor takvih procesnih uslova pri kojima bi se postigli što potpunija konverzija dvostrukih veza i što veća selektivnost procesa u odnosu na epoksidnu grupu. Zato je kao cilj ove doktorske disertacije postavljeno određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom <i>in situ</i> iz sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. Određivanje je izvedeno primenom metodologije odzivne površine, kao i korišćenjem u ovoj disertaciji predloženih kinetičkih modela ispitivanog reakcionog sistema, u oba slučaja sa maksimumom relativnog prinosa epoksida kao funkcijom cilja.</p> <p>Ispitivanje uticaja procesnih uslova, i to temperature, molskog odnosa reaktanata, količine katalizatora i brzine mešanja, na tok procesa epoksidovanja je bilo osnov za definisanje graničnih vrednosti procesnih uslova unutar kojih je tražen maksimum prinosa epoksida. Oblast dugih vremena reagovanja, koja nije od interesa za industriju, je izbegnuta adekvatnim izborom temperature.</p> <p>Pri optimalnim vrednostima procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja, određenim primenom metodologije odzivne površine, postignuto je dobro slaganje očekivane i eksperimentalno određene vrednosti maksimalnog relativnog prinosa epoksida, sa odstupanjem od 3,28%.</p> <p>Za potrebe određivanja optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja biljnih ulja korišćenjem kinetičkih modela, razvijena su tri pseudohomogena modela ispitivanog trofaznog multireakcionog sistema. Pored kinetike osnovnih reakcija formiranja persirćetne kiseline i</p>

	<p>reakcije epoksidovanja dvostrukih veza triglicerida biljnog ulja, kao i kinetike sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom, u predloženim modelima je uzeta u obzir i raspodela sirćetne i persirćetne kiseline između uljne i vodene faze sistema. Opisan je i uticaj masno-kiselinskog sastava ulja, odnosno broja dvostrukih veza u masno-kiselinskim lancima triglicerida, na kinetiku reakcija. Za koeficijent raspodele sirćetne kiseline između tečnih faza reakcionog sistema predložena je empirijska korelacija koja je dala dobro slaganje izračunatih vrednosti sa eksperimentalnim podacima. Kinetički parametri modela su određeni fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama količina dvostruke veze i epoksidne grupe sa vremenom izvođenja procesa epoksidovanja. Na osnovu statističkih pokazatelja uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka, potvrđena je prepostavka da je pseudohomogeni model publikovan u literaturi unapređen uzimanjem u obzir pomenutih fenomena raspodele komponenata reakcione smeše i masno-kiselinskog sastava sirovine pri modelovanju reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom.</p> <p>Korišćenjem predloženih pseudohomogenih modela reakcionog sistema za određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja <i>in situ</i> formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole, dobijeno je odstupanje od 5,51% očekivane od eksperimentalno određene vrednosti relativnog prinosa epoksida.</p> <p>Bolje slaganje predviđene sa eksperimentalno određenom vrednošću relativnog prinosa epoksida u kontrolnom eksperimentu je dobijeno primenom metodologije odzivne površine u poređenju sa korišćenjem kinetičkih modela pri određivanju optimalnih vrednosti procesnih uslova. To je i očekivano, s obzirom da regresiona jednačina korišćena u okviru metodologije odzivne površine bolje fituje relativni prinos epoksida. Standardna devijacija relativnog prinosa epoksida za regresionu jednačinu je 8,9 puta niža od one izračunate za kinetički model koji najbolje predviđa optimalne procesne uslove epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom.</p>
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	22. Septembar 2016. godine
Datum odbrane: DO	

<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, predsednik</p> <p>dr Snežana Sinadinović-Fišer, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, član</p> <p>dr Vlada Veljković, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Leskovac, Univerzitet u Nišu, član</p>
---	--

University of Novi Sad
Faculty
Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Olga M. Govedarica
Mentor: MN	Dr. Snežana Sinadinović-Fišer, full professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
Title: TI	Determination of the Optimal Process Conditions for the Epoxidation of Vegetable Oils with Peracetic Acid
Language of text: LT	Serbian (Roman alphabet)
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2017
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	8 Chapters / 174 Pages / 53 Figures / 26 Tables / 176 References / 1 Appendix
Scientific field SF	Technological Engineering
Scientific discipline SD	Chemical Engineering
Subject, Key words SKW	Optimization, modeling, kinetics, epoxidation, vegetable oil
UC	66.011:531.3:[66.094.39+665.3 (043.3)]
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad,
Note: N	None
Abstract: AB	<p>Vegetable oils can be transformed into added value products by various chemical modifications, such as epoxidation. The epoxidized vegetable oils have a wide range of applications in the chemical and polymer industry. The quality, and consequently the application, of epoxidized vegetable oil is influenced by the epoxy group content. Since the epoxy groups are formed by the oxidation of double bonds in triglycerides, the main constituent of vegetable oils, highly unsaturated vegetable oils, such as linseed oil, are desirable raw materials.</p> <p>The manufacturing of epoxidized vegetable oils requires the optimization of the process conditions in order to achieve complete conversion of double bonds and high selectivity of the process in respect to the epoxy groups. Therefore, the aim of this doctoral thesis is to determine the optimal process conditions for the epoxidation of linseed oil with peracetic acid, formed <i>in situ</i> from acetic acid and 30% hydrogen peroxide in the presence of an ion exchange resin as the catalyst. The optimal process conditions were determined by response surface methodology, as well as by using developed pseudo-homogeneous kinetic models that describe the investigated reaction system. For both optimization methods, the relative epoxy yield was selected as an objective function to be maximized.</p> <p>The effects of process conditions, such as temperature, molar ratio of reactants, catalyst amount and stirring speed, on the kinetics of the epoxidation were studied in order to define constraints for the optimization. To avoid long reaction times, which are not of interest in manufacturing, an adequate temperature range was selected.</p>

Under the optimized process conditions for the epoxidation of linseed oil, which were determined by response surface methodology, good agreement between the calculated and experimentally determined relative epoxy yields was achieved within 3.28%.

Three models describing the three-phase multi-reaction system of vegetable oil epoxidation with peracetic acid were developed and further used for the optimization. The models are pseudo-homogeneous with respect to the catalyst. Besides the kinetics of the main reactions of peracetic acid and epoxy group formation, the models take into account the side reaction of the epoxy group opening with acetic acid. The partitioning of the acetic acid and peracetic acid between the oil and aqueous phases is considered. In two proposed models, the effect of fatty acid composition on the kinetics of the process is also described by considering the number of double bonds in the fatty acid chains. The developed empirical correlation for the partition coefficient for acetic acid between the liquid phases shows good agreement between the calculated and experimental data. The kinetic parameters of the proposed pseudo-homogeneous models were determined by fitting the experimentally determined changes of the double bond and epoxy group amounts with reaction time of the epoxidation. Statistical values of the models' parameters determination confirmed the hypothesis that the pseudo-homogeneous model proposed in the literature can be improved by considering the partitioning phenomena and the effect of the oil fatty acid composition on the kinetics of the vegetable oils epoxidation with peracetic acid.

Under the optimized process conditions for the epoxidation of linseed oil with peracetic acid formed *in situ* in the presence of the ion exchange resin, which were determined by using proposed pseudo-homogeneous models, the experimentally determined relative epoxy yield was 5.51% lower than the calculated.

Better agreement between the calculated and experimentally determined values for the relative epoxy yield, achieved under the optimal process conditions, is obtained when the response surface methodology (RSM) was applied as opposed to when the kinetic models were used for the determination of the optimal process conditions. This is in accordance with better fitting of the relative epoxy yield by RSM regression equation than by kinetics models. Standard deviation of the relative epoxy yield for RSM regression equation is

	8.9 times lower than the standard deviation for the most successful kinetic model used for prediction of the optimal process conditions for the epoxidation of the linseed oil by peracetic acid.
Accepted on Senate on: AS	22 nd September 2017
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB	<p>Dr Jaroslava Budinski-Simendić, full professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad, president</p> <p>Dr Snežana Sinadinović-Fišer, full professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad, member</p> <p>Dr Vlada Veljković, full professor, Faculty of Technology, Leskovac, University of Niš, member</p>

SADRŽAJ

UVOD	i
1. TEORIJSKI DEO	
1.1. Oleohemija	1
1.2. Epoksidovanje masnih kiselina i njihovih derivata	7
1.2.1. Metode epoksidovanja	8
1.2.2. Primena epoksidovanih derivata masnih kiselina	10
1.3. Epoksidovanje <i>in situ</i> formiranim organskim perkiselinama	13
1.3.1. Uticaj procesnih uslova i masno-kiselinskog sastava sirovine na epoksidovanje	15
1.4. Optimizacija procesa epoksidovanja organskim perkiselinama primenom metodologije odzivne površine	22
1.4.1. Optimalni uslovi epoksidovanja derivata masnih kiselina	27
1.5. Matematički modeli reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja <i>in situ</i> formiranim organskim perkiselinama	31
1.5.1. Reakcioni sistem	31
1.5.2. Matematički modeli	33
1.5.2.1. Pseudohomogeni modeli	33
1.5.2.2. Dvofazni i pseudodvofazni modeli	36
1.5.2.3. Trofazni model	46
2. EKSPERIMENTALNI I RAČUNSKI DEO	
2.1. Karakterizacija lanenog ulja i epoksidovanog lanenog ulja	49
2.1.1. Hemikalije	49
2.1.2. Jodni broj	49
2.1.3. Masno-kiselinski sastav	50
2.1.4. Sadržaj tri-, di- i mono-glicerida i slobodnih masnih kiselina	52
2.1.5. Kiselinski broj	52
2.1.6. Saponifikacioni broj	53
2.1.7. Sadržaj vlage i isparljivih materija	53
2.1.8. Sadržaj epoksi kiseonika	54
2.1.9. Gustina	55
2.1.10. Viskoznost	55
2.2. Epoksidovanje lanenog ulja <i>in situ</i> formiranom persirćetnom kiselinom	56
2.2.1. Reaktanti i katalizator	57
2.2.2. Postupak epoksidovanja	57
2.2.3. Praćenje napredovanja procesa epoksidovanja	58
2.3. Raspodela sirćetne kiseline u sistemu laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda	60
2.3.1. Komponente sistema i hemikalije za analize	61
2.3.2. Postupak uravnotežavanja komponenata kvinarnog tečno-tečno sistema	61

2.3.3. Određivanje masenog udela isparljivih materija u uljnoj fazi	62
2.3.4. Određivanje masenog udela sirćetne kiseline u vodenoj i uljnoj fazi	62
2.3.5. Određivanje masenog udela vodonik peroksida u vodenoj i uljnoj fazi	63
2.3.6. Konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline	65
2.4. Optimizacija procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom primenom metodologije odzivne površine	68
2.5. Određivanje parametara modela nelinearnih po parametrima primenom Levenberg-Marquardt metode	70
2.6. Optimizacija primenom Complex metode	75
3. REZULTATI I DISKUSIJA	
3.1. Uticaj procesnih uslova na kinetiku epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom	77
3.1.1. Uvođenje vodonik peroksida u reakcionu smešu	78
3.1.2. Uticaj brzine mešanja	78
3.1.3. Količina sirćetne kiseline u reakcionoj smeši	80
3.1.4. Uticaj količine vodonik peroksida	81
3.1.5. Uticaj temperature	82
3.1.6. Uticaj količine katalizatora	85
3.2. Određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom primenom metodologije odzivne površine	89
3.3. Pseudohomogeni modeli reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom	103
3.3.1. Model koji uzima u obzir raspodelu komponenata između faza tečno-tečno	105
3.3.1.1. Veličine i parametri modela	112
3.3.1.1.1. Konstanta hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline u vodenom rastvoru	112
3.3.1.1.2. Zapremine uljne i vodene faze	112
3.3.1.1.3. Koeficijenti raspodele sirćetne kiseline i persirćetne kiseline između uljne i vodene faze	114
3.3.1.1.4. Molski protoci vodonik peroksida i vode	117
3.3.1.1.5. Koeficijenti brzina reakcija	117
3.3.1.2. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja razvijenim modelom	118
3.3.1.3. Primena razvijenog modela za opisivanje reakcionog sistema epoksidovanja sojinog ulja	121
3.3.1.4. Poređenje razvijenog modela sa modelom preuzetim iz literature	125
3.3.2. Modeli koji uzimaju u obzir raspodelu komponenata između faza tečno-tečno i masno-kiselinski sastav ulja	126
3.3.2.1. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja razvijenim modelima	129
3.3.2.2. Poređenje razvijenih modela sa modelom preuzetim iz literature	137
3.4. Određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom korišćenjem kinetičkih modela	138
REZIME I ZAKLJUČCI	153
OZNAKE	158
LITERATURA	164
PRILOG	

UVOD

Primena široko dostupnih obnovljivih sirovina u proizvodnim procesima je jedan od osnovnih principa održivog razvoja. U poređenju sa primenom fosilnih sirovina, kao što su nafta i prirodni gas, u hemijskoj industriji se korišćenjem obnovljivih sirovina biljnog porekla ostvaruje značajno niži ugljenični otisak zbog njihove biorazgradivosti. Biljna ulja su među najzastupljenijim obnovljivim sirovinama u hemijskoj industriji, zahvaljujući svojoj dostupnosti i sastavu. Zbog brojnih hemijskih transformacija kojima podležu nezasićeni trigliceridi kao dominantna grupa jedinjenja u biljnim uljima, poslednjih decenija je u porastu broj hemijskih proizvoda dobijenih na bazi ove sirovine. Kako bi se iskoristila prednost primene biljnih ulja kao obnovljive sirovine, a u cilju zaštite životne sredine, metode njihovih derivatizacija bi trebalo da budu u saglasnosti sa principima zelene hemije. Tako bi biljna ulja trebalo prevoditi u proizvode koji su, takođe, biorazgradivi, uz minimalno nastajanje otpadnih tokova.

Hemikalije proizvedene na bazi biljnih ulja, tzv. oleohemikalije, uspešno su zamenile neke od petrohemikalija. Ne može se očekivati da u budućnosti oleohemikalije u potpunosti zamene petrohemikalije, jer bi se time ugrozila održivost prehrambene industrije, ipak potrebno je povećati njihov udeo na tržištu. Kako bi se umanjio uticaj oleohemijske industrije na prehrambenu, hemikalije bi trebalo proizvoditi iz nejestivih ulja, poput ricinusovog, ili ulja koja se tradicionalno koriste u tehničke svrhe, poput lanenog.

Danas se biljna ulja najviše koriste za proizvodnju površinski aktivnih materija i biodizela, ali je značajna i proizvodnja epoksidovanih biljnih ulja koja se dugi niz godina koriste kao stabilizatori i plastifikatori polivinil hlorida. U industriji se biljna ulja epoksiduju organskim perkiselinama formiranim *in situ* u prisustvu mineralnih kiselina. Kako bi se umanjio uticaj ovog procesa na životnu sredinu, ispituju se mogućnosti zamene mineralne kiseline heterogenim katalizatorima, poput kiselih jonoizmenjivačkih smola koje su komercijalno dostupne. Prinos epoksida i selektivnost procesa epoksidovanja zavise od uslova pri kojima se izvodi proces. Da bi se dobilo epoksidovano biljno ulje zadovoljavajućih svojstava, prvenstveno sa velikim sadržajem epoksidnih grupa, potrebno je odrediti optimalne vrednosti procesnih uslova.

U literaturi su, međutim, najzastupljenija ispitivanja uticaja procesnih uslova na tok epoksidovanja biljnih ulja organskim perkiselinama, dok se manji broj autora bavio predlaganjem matematičkih modela reakcionog sistema epoksidovanja, i naročito optimizacijom ovog procesa. Optimalni uslovi su određeni samo za epoksidovanje repičinog i ricinusovog ulja, kao i derivata sojinog i jatrope ulja. Za sva navedena epoksidovanja optimalni uslovi izvođenja procesa su određivani primenom metodologije odzivne površine.

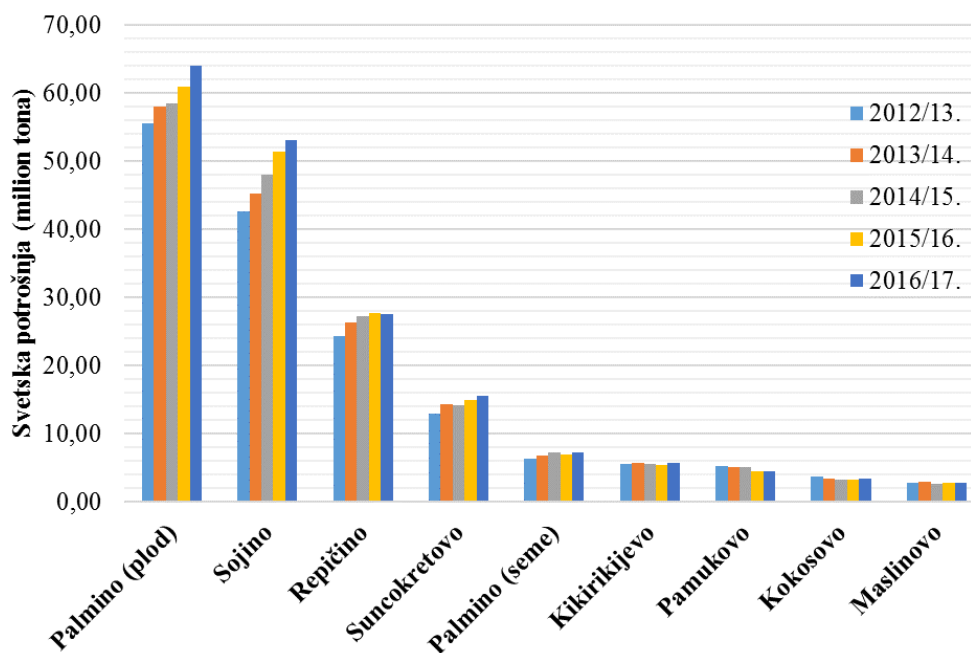
Iako su matematički modeli predlagani za potrebe projektovanja i optimizacije procesa epoksidovanja, oni nisu korišćeni u te svrhe.

Zato je u ovoj doktorskoj disertaciji kao cilj postavljeno određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom, kako primenom metodologije odzivne površine, tako i korišćenjem pseudohomogenog modela koji opisuje ovaj reakcioni sistem. Kao sirovina je odabrano laneno ulje, najnezasićenije među uljima sa uglavnom tehničkom primenom, koje je epoksidovano persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole sulfo tipa kao katalizatora. Kao rezultat njegovog epoksidovanja očekuje se produkt sa visokim sadržajem epoksidnih grupa. Određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa zahteva ekonomsku funkciju cilja, što podrazumeva definisanje željenog kapaciteta procesa i željene karakteristike proizvoda, kao i poznavanje investicionih troškova, cena sirovine, proizvoda, pomoćnih materijala, katalizatora, energenata i radne snage, stope poreza i taksu, itd., na željenoj lokaciji. Kako se do ovih podataka teško dolazi, u ovoj disertaciji je kao tehnološka funkcija cilja izabran relativni prinos epoksida. Da bi se definisao opseg procesnih uslova od interesa za industriju u kojem će biti tražen maksimum relativnog prinosa epoksida u odnosu na maksimalni teorijski, najpre je ispitan uticaj pojedinih procesnih uslova, i to molskog odnosa reaktanata, količine katalizatora, temperature i brzine mešanja, na prinos procesa epoksidovanja. Metodologija odzivne površine je zatim primenjena da bi se odredile optimalne vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom. Optimalne vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom su određene i korišćenjem pseudohomogenih modela, predloženih u ovoj doktorskoj disertaciji, koji uzimaju u obzir raspodelu sirćetne i persirćetne kiseline između tečnih faza reakcionog sistema, kao i uticaj masno-kiselinskog sastava ulja na kinetiku procesa epoksidovanja.

TEORIJSKI DEO

1.1. OLEOHEMIJA

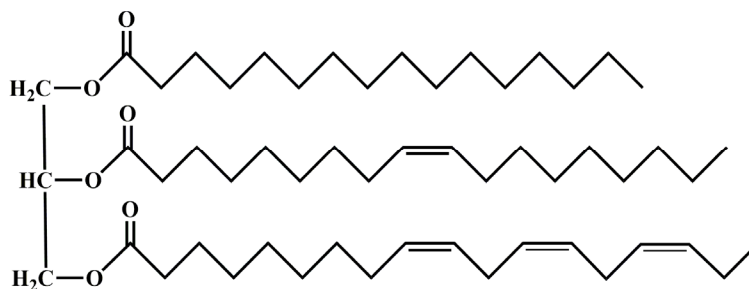
Biljna ulja se već dugi niz godina koriste u hemijskoj industriji kao sirovina zbog svoje obnovljivosti, biorazgradivosti, netoksičnosti, dostupnosti i pogodnog hemijskog sastava. Svetska godišnja potrošnja biljnih ulja je u stalnom porastu [1,2] i prikazana je na Slici 1.1 za ulja sa najvećim obimom potrošnje. Procene o udelu primene biljnih ulja za proizvodnju goriva i hemikalija, u njihovoj ukupnoj potrošnji, variraju od 10% [3] do oko 15% [4,5] u poslednje dve decenije.



Slika 1.1. Godišnja svetska potrošnja najtraženijih biljnih ulja na tržištu [1,2].

Biljna ulja su po hemijskom sastavu smeše organskih jedinjenja, prvenstveno lipida, među kojima su trigliceridi najzastupljenija grupa jedinjenja. Pored triglicerida, u sastav biljnih ulja ulaze i minorne komponente kao što su digliceridi, monogliceridi, slobodne masne kiseline, fosfolipidi, fitosteroli, tokoferoli, tokotrienoli, voskovi, ugljovodonici, masni alkoholi, pigmenti i druga jedinjenja [6]. Procesima rafinacije smanjuje se udeo, prvenstveno neželjenih, ali i ostalih minornih komponenata, pa je nakon rafinacije udeo triglicerida u ulju veći. Na primer, u rafinisanoj sojinom ulju on prelazi 99% [7].

Trigliceridi su triestri glicerola i masnih kiselina. Primer strukture triglicerida je prikazana na Slici 1.2.



Slika 1.2. Struktura triglicerida sa palmitinskim, oleinskim i linoleinskim masno-kiselinskim lancem.

Masne kiseline, koje ulaze u sastav biljnih ulja, se razlikuju prema dužini, po broju, poziciji i konfiguraciji dvostrukih veza i prisustvu funkcionalnih grupa. Od oko 1000 identifikovanih masnih kiselina u trigliceridima, samo oko 20 je široko rasprostranjeno u prirodi [6]. Hemijska struktura nekih od ovih kiselina je prikazana u Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Struktura i naziv nekih od poznatijih masnih kiselina

Strukturna formula	Trivijalni naziv	Oznaka ^a
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Laurinska	12:0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Miristinska	14:0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Palmitinska	16:0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Palmitoleinska	16:1 (9c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stearinska	18:0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Oleinska	18:1 (9c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Linolna	18:2 (9c,12c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	α -Linoleinska	18:3 (9c,12c,15c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	γ -Linoleinska	18:3 (6c, 9c, 12c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Arahinska	20:0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Arahidonska	20:4 (5c,8c,11c,14c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Behenska	22:0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	Eruka	22:1 (13c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ricinoleinska	12-OH 18:1 (9c)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CHOCH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Vernolna	12,13-epoksi 18:1 (9c)

^aBroj C atoma:broj dvostrukih veza; u zagradi je data pozicija dvostruke veze u odnosu na C atom u masno-kiselinskom lancu, a oznake su: (c) za *cis* konfiguraciju, (t) za *trans* konfiguraciju, -OH za hidroksilnu grupu, a -epoksi za epoksidnu grupu.

Identifikovane masne kiseline su skoro uvek normalnog niza sa parnim brojem ugljenikovih atoma, pri čemu su najzastupljenije one sa 4 do 22 ugljenikova atoma, prvenstveno one sa 18 C atoma [6]. U sastav biljnih ulja ulaze i zasićene i nezasićene masne kiseline. Broj dvostrukih veza u nezasićenim kiselinama je od 1 do 6, najčešće do 3. U Tabeli 1.2 je dat masno-kiselinski sastav nekih od biljnih ulja sa najvećim obimom potrošnje, u kojima su najzastupljenije masne kiseline sa 18 C atoma. Prisustvo funkcionalnih grupa u masno-kiselinskim lancima je retko, ali je sadržaj ovakvih masnih kiselina u nekim uljima, poput ricinusovog ulja i ulja *Vernonia galamensis*, visok. U ricinusovom ulju oko 80-90% masno-kiselinskih lanaca potiče od ricinoleinske kiseline koja sadrži hidroksilnu grupu, dok u ulju *Vernonia galamensis* 60-80% masno-kiselinskih lanaca potiče od vernolne kiseline koja

sadrži epoksidnu grupu. Pored hidroksilne i epoksidne grupe, u masno-kiselinskim lancima, izuzetno, može biti prisutna i furanska struktura, trostruka veza, keto grupa, etarska veza ili halogeni element. Identifikovane su i pojedine masne kiseline sa razgranatim lancem, kao i sa cikličnom strukturom [6].

Tabela 1.2. Prosečan masno-kiselinski sastav nekih od biljnih ulja sa najvećim obimom potrošnje [8]

Ulje	Procenat masne kiseline (%)					
	Palmitinska	Stearinska	Oleinska	Linolna	Linoleinska	Ostale
Palmino	44	4	39	11	-	2
Sojino	11	4	23	53	8	1
Repičino	3	1	16	14	10	56
Kanola	4	2	62	22	10	0
Suncokretovo	6	5	20	60	-	9
Pamukovo	23	2	17	56	-	2
Maslinovo	10	2	78	7	1	2
Laneno	6	3	17	14	60	-

Sa stanovišta primene triglicerida kao sirovine u hemijskoj industriji, prisustvo funkcionalnih grupa u masno-kiselinskim lancima je poželjno, jer omogućava različite hemijske transformacije. Međutim, kako je obim proizvodnje ulja sa funkcionalnim grupama u masno-kiselinskim lancima nedovoljan, pribegava se derivatizaciji lako dostupnih biljnih ulja. Prisustvo dvostruke veze omogućuje uvođenje različitih funkcionalnih grupa u masno-kiselinske lance triglicerida biljnih ulja. Pored ovih reakcija na dvostrukoj vezi, trigliceridi podležu i reakcijama tipičnim za estere koje su zastupljenije u industriji i na kojima se zasniva proizvodnja čak oko 90% hemijskih proizvoda iz biljnih ulja [4]. Mogućnostima hemijske transformacije biljnih ulja i masti, ali i životinjskih, je posvećena posebna grana hemije, oleohemija.

Etarska grupa triglicerida biljnih ulja je podložna reakcijama hidrolize, saponifikacije, hidrogenovanja, alkoholize, acidolize, interesterifikacije i amidacije [9].

Reakcija hidrolize se izvodi sa ciljem razlaganja triglicerida do slobodnih masnih kiselina i glicerola, pri čemu u reakcionoj smeši mogu zaostati i monogliceridi i digliceridi [10]. Ovo je reakcija od velikog značaja za hemijsku industriju, pošto se masne kiseline, kao intermedijeri, koriste u proizvodnji drugih jedinjenja. Reakcijama karboksilne grupe prevode se u alkohole, estere, nitrile i amine, anhidride i perkiseline [11].

Reakcijom triglicerida sa hidroksidima, saponifikacijom, nastaju soli odgovarajućih masnih kiselina tj. sapuni. Pored uobičajne primene u kozmetici, pojedini sapuni imaju i industrijsku primenu. Tako se, na primer, barijum/kadmijum i kalcijum/cink stearati koriste kao stabilizatori polivinil hlorida [12].

Hidrogenovanjem triglicerida nastaju masni alkoholi koji se, takođe, mogu dobiti i hidrogenovanjem masnih kiselina i njihovih alkil estara [10]. Proces je katalitički, pa od izbora katalizatora zavisi da li će se uporedo hidrogenovati i dvostruke veze u masno-kiselinskim lancima sirovine [11]. Hidrogenovanjem se dobijaju smeše različitih masnih alkohola koje je kasnije moguće razdvojiti destilacijom. Oko 75% masnih alkohola se koristi

za dobijanje alkohol etoksilata, alkohol sulfata i alkohol etoksilat sulfata, koji se koriste kao površinski aktivne materije [11]

Reakcijama alkoholize, acidolize i interesterifikacije, trigliceridi biljnih ulja se prevode u druge estre [11]. Od ovih reakcija, u industriji se najviše primenjuje alkoholiza. Tako, alkoholizom sa monohidroksilnim alkoholima, poput metanola i etanola, koja se u literaturi najčešće naziva transesterifikacijom, iz triglicerida biljnih ulja nastaju alkil estri masnih kiselina koji se koriste kao gorivo, tzv. biodizel, ali i kao polazna sirovina za druge derivatizacije. Kao sporedni proizvod transesterifikacije triglicerida biljnih ulja, ali i hidrolize, nastaje glicerol. Zbog većeg obima proizvodnje od potražnje na tržištu, u novije vreme se ispituju različite mogućnosti hemijske transformacije ovog trovalentnog alkohola i primene nastalih proizvoda [5,10]. Druga od industrijski primenjenih alkoholiza triglicerida je upravo sa glicerolom, pri kojoj nastaju mono- i di-gliceridi [10]. Monogliceridi se najviše koriste kao stabilizatori emulzija u prehrambenoj industriji [11], ali i za dobijanje polimernih materijala. U reakciji slobodnih hidroksilnih grupa monoglicerida sa polikiselinama ili njihovim anhidridima, poput anhidrida ftalne kiseline, nastaju alkidne smole [13].

U reakciji estarske grupe triglicerida biljnih ulja ubrajaju se i reakcije amidacije sa amonijakom ili aminima. Amidi masnih kiselina, koji nastaju u ovom procesu, se koriste kao maziva za vlakna, deterdženti, sredstva za flotaciju, omekšivači tekstila, antistatici, aditivi za voskove i plastifikatori [14].

U masnim kiselinama, metil estrima masnih kiselina i trigliceridima, moguće je derivatizovati i metilensku grupu koja se nalazi u α položaju u odnosu na karboksilnu, odnosno estarsku grupu. Pod dejstvom koncentrovane sumporne kiseline ili sumpor dioksida, formira se sulfo grupa. α -sulfo masne kiseline imaju visoku površinsku energiju zbog čega se koriste kao deterdženti, aditivi za smanjenje viskoznosti, inhibitori korozije i sredstva za flotaciju [9].

Pored reakcija estarske grupe, trigliceridi biljnih ulja se transformišu i reakcijama koje se odvijaju na dvostrukoj vezi, kao i na ugljenikovom atomu u alil poziciji, u masno-kiselinskim lancima [15]. Neke od reakcija kojima podležu dvostruke veze masno-kiselinskih lanaca su polimerizacija, oksipolimerizacija, oksidacija, hidroformilovanje, metateza i hidrogenovanje. Zbog velikog broja funkcionalnih grupa koje je moguće uvesti u masno-kiselinske lance pomenutim reakcijama, kao i zbog mogućnosti naknadne derivatizacije ovih grupa, brojni su literaturni navodi iz ove oblasti oleohemije.

Polimerizacija pojedinih ulja visoke nezasićenosti, poput sojinog i lanenog, se može izvoditi spontano na povišenim temperaturama. Mana je što na povišenim temperaturama dolazi do masenih gubitaka usled termičke degradacije ulja. Katjonskom polimerizacijom u prisustvu katalizatora se dobijaju oligomeri biljnih ulja [15]. Biljna ulja mogu i da kopolimerizuju sa petrohemijskim monomerima, poput stirena, divinil benzena i metakrilne kiseline, pri čemu trigliceridi najčešće čine 20% kopolimera [16]. Takođe, nezasićeni trigliceridi podležu i vulkanizaciji [15].

Oksipolimerizacija triglicerida je proces pri kojem dolazi do polimerizacije tokom oksidacije. Kao sirovina za ovaj proces se najviše primenjuju ulja sa visokim sadržajem dvostrukih veza, tzv. polusušiva i sušiva ulja, poput lanenog. Dobijeni derivati biljnih ulja se najviše koriste kao vezivna sredstva u bojama zbog visoke viskoznosti i dobrih premaznih svojstava [13].

U reakcije oksidacije dvostrukih veza masno-kiselinskih lanaca triglicerida biljnih ulja se ubrajaju epoksidovanje, ozonoliza i hidroksilovanje.

Biljna ulja se mogu epoksidovati različitim oksidacionim sredstvima. O ovoj vrsti oksidacije dvostruke veze u trigliceridima biljnih ulja, kada nastaje ciklični tročlani etar, tzv. epoksidna grupa ili oksiranski prsten, biće više rečeno u Potpoglavlju 1.2 ove doktorske disertacije. Zbog mogućnosti otvaranja epoksidne grupe u reakcijama sa vodom, alkoholima, kiselinama, aminima i drugim nukleofilnim agensima, epoksidovana biljna ulja su važna sirovina za sintezu drugih derivata triglicerida kao što su polioli, hidroksi etri, hidroksi estri, hidroksi amini i druga jedinjenja. Svi pomenuti derivati su prisutni na tržištu pod različitim nazivima, u zavisnosti od proizvođača. Na ovaj način dobijeni polioli su prvenstveno namenjeni proizvodnji poliuretanskih pena [17]. Transformacijom epoksidne grupe u hidroksi amino grupu, dobijen je derivat biljnog ulja koji se može koristiti kao antioksidativni aditiv za maziva, koji istovremeno smanjuje trenje i habanje [18]. Na epoksidnu grupu je moguće adirati i ugljen dioksid, pri čemu nastaje ciklični karbonat koji se može koristiti za dobijanje poliuretana "zelenom" metodom, bez izocijanata. Epoksidna grupa u masno-kiselinskim lancima podleže i umrežavanju, uz primenu odgovarajućih agenasa poput anhidrida, amina, amida i karboksilnih kiselina, pri čemu se dobijaju epoksi smole [19]. Sve je više zastupljeno i akrilovano epoksidovano biljno ulje koje se dobija otvaranjem epoksidne grupe sa akrilnom kiselinom. Na tržištu se mogu pronaći smole akrilovanog epoksidovanog ulja koje se primenjuju kao premazi za drvo, kao farbe i drugo [20].

Ozonoliza dvostruke veze u masno-kiselinskim lancima se može voditi ili sa ciljem njenog raskidanja uz formiranje karboksilnih grupa, ili sa ciljem formiranja aldehidne grupe. U prvom slučaju, kada je sirovina mononezasićena masna kiselina, dobija se dibazna karboksilna kiselina i monobazna karboksilna kiselina [21]. U drugom slučaju, aldehidna grupa se dalje redukcijom prevodi u hidroksilnu grupu [16,19], te tako nastaju polioli sa primarnim hidroksilnim grupama.

Hidroformilovanjem, tj. reakcijom sa sinteznim gasom, na C atomu dvostruke veze u masno-kiselinskim lancima triglicerida se formira aldehidna grupa. Redukovanjem ove funkcionalne grupe nastaju polioli sa primarnim hidroksilnim grupama. U poređenju sa sekundarnim hidroksilnim grupama, koje se na primer dobijaju otvaranjem epoksidne grupe, primarne su reaktivnije pri daljoj sintezi poliuretana [15]. Osim u polirole, aldehidna grupa se može transformisati i u druga jedinjenja. Reakcijom sa kiseonikom nastaju polikiseline, sa kiselinama poliesteri, a sa amonijakom ili aminima poliamidi [10].

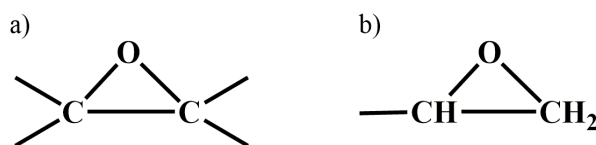
Metateza je hemijska reakcija u kojoj dva nezasićena derivata masnih kiselina razmenjuju delove molekula vezane za dvostruku vezu. Pri reakciji samo-metateze reaguju molekuli iste vrste, dok pri unakrsnoj metatezi reaguju molekuli dva derivata. Tako metatezom triglicerida nastaju alkeni i diestri dugačkih lanaca [10]. Pored triglicerida, u metatezi mogu učestvovati i masne kiseline i njihovi derivati, poput alkil estara i amina. Na ovaj način se mogu dobiti α,ω bifunkcionalni molekuli. Ukoliko se kao jedan od polaznih olefina koristi amin nezasićene masne kiseline, proizvodi metateze se dalje mogu redukcijom prevesti u aminoestre, aminokiseline ili aminoalkohole [22].

Hidrogenovanjem se u masno-kiselinskim lancima zasićuju dvostruke veze, čime se smanjuje mogućnost njihove dalje derivatizacije, pa ova reakcija nije atraktivna za hemijsku, već za prehrambenu i farmaceutsku industriju.

Funkcionalne grupe koje je moguće uvesti u masno-kiselinske lance triglicerida biljnih ulja otvaraju brojne mogućnosti primene ove obnovljive sirovine u polimernoj industriji. Kako je već pomenuto, mogu se koristiti za dobijanje poliuretana, polikiselina, poliestara, polietara, poliamida i poliolefina [13,16,19]. Pored sinteze polimera, biljna ulja se mogu iskoristiti i za dobijanje kompozitnih materijala [13]. Mnogobrojne derivatizacije biljnih ulja i njihovih derivata se izvode i sa ciljem proizvodnje biogoriva, premaza, adheziva, stabilizatora i plastifikatora polimera, baznih ulja za maziva, površinski aktivnih materija, pesticida i drugih proizvoda [23]. Epoksidovanje biljnih ulja je jedna od najzastupljenijih derivatizacija, pošto se dobijeni proizvod koristi kao stabilizator i plastifikator u polimernoj industriji, ali i zbog već pomenutih brojnih mogućnosti da se reaktivna epoksidna grupa u epoksidovanim biljnim uljima dalje transformiše u različita jedinjenja.

1.2. EPOKSIDOVANJE MASNIH KISELINA I NJIHOVIH DERIVATA

Epoksidovanje je hemijska reakcija kojom se na mestu dvostruke veze u molekulu formira ciklični tročlani etar koji se naziva epoksidna grupa ili oksiranski prsten, a čija je struktura prikazana na Slici 1.3. Poseban slučaj ove ciklične strukture je terminalna epoksidna grupa za koju su vezana tri atoma vodonika. Epoksidovanju, kao vrsti oksidacije, podležu dvostruke C=C veze organskih jedinjenja sa alifatičnom, heterocikličnom, aromatičnom i heteroatomnom strukturom [24]. Uticaj strukture molekula na epoksidovanje se ogleda u različitim stereo-elektronskim efektima grupa koje su vezane za dvostruku vezu. Tako je reakcija epoksidovanja sporija kod većih molekula zbog sternih smetnji, dok na brzinu epoksidovanja povoljno utiče blizina elektron donora koji povećava gustinu elektrona dvostruke veze, kao i efekat konjugacije koji stabilizuje intermedijer reakcije epoksidovanja [25].



Slika 1.3. Struktura: a) epoksidne grupe i b) terminalne epoksidne grupe.

Među epoksidnim jedinjenjima, najveći obim proizvodnje imaju etilen-oksidi od 15×10^6 tona [26] i propilen-oksidi od 4×10^6 tona [27] godišnje. Pored pomenutih epoksida petrohemijske industrije, dominantno mesto po proizvodnji zauzimaju i epoksidi dobijeni iz obnovljivih sirovina. Najveći udeo na tržištu imaju epoksidi biljnih ulja i njihovi derivati, čija se godišnja proizvodnja procenjuje na više od 2×10^5 tona [28].

Masne kiseline i njihovi derivati mogu biti epoksidovani različitim oksidacionim sredstvima. U zavisnosti od primenjenog oksidacionog sredstva, procesi epoksidovanja se mogu grupisati u sledeće metode:

- epoksidovanje organskim perkiselinama
- epoksidovanje organskim i neorganskim hidroperoksidima i
- epoksidovanje dioksiranima.

Zbog specifičnosti primenjenog katalizatora, kao posebna metoda se može smatrati i

- epoksidovanje masnim perkiselinama u prisustvu enzima.

Iako epoksidovanje organskim perkiselinama ima niz nedostataka, industrijska proizvodnja epoksida iz pomenutih sirovina se i danas zasniva na ovoj metodi, pošto je metoda epoksidovanja hidroperoksidima još uvek u razvoju, metoda sa dioksiranima je odbačena

zbog negativnog uticaja na životnu sredinu, dok je epoksidovanje u prisustvu enzima ekonomski neisplativo. Zato je u ovoj doktorskoj disertaciji epoksidovanje organskim perokselinama razmatrano posebno u Potpoglavlju 1.3, a pregled istraživanja na razvoju ostalih pomenutih metoda epoksidovanja masnih kiselina i njihovih derivata sledi.

1.2.1. Metode epoksidovanja

Epoksidovanje masnih kiselina i njihovih derivata neorganskim i organskim hidroperoksidima se intenzivno ispituje u poslednje tri decenije. Sa ekološkog aspekta, najprihvatljiviji hidroperoksid je vodonik peroksid, s obzirom da je pri njenoj primeni sporedni proizvod procesa epoksidovanja voda. Od organskih hidroperoksida najviše se primenjuje terc-butil hidroperoksid (TBHP) [29], ređe kumol hidroperoksid [29] i urea hidroperoksid, koji prelaze u odgovarajuće alkohole nakon reakcije epoksidovanja. Pošto se reakcija epoksidovanja hidroperoksidima ne odvija spontano, potrebno je primeniti katalizator, homogeni ili heterogeni. Kao homogeni katalizatori, za epoksidovanje hidroperoksidima se primenjuju organometalna jedinjenja molibdena [30,31], volframa [32,33], rutenijuma [34], renijuma [35], mangana [35] i vanadijuma [36]. Tako, korišćenjem katalizatora na bazi volframa postiže se relativni prinos epoksida veći od 97% kada se kroz reakcionu smešu prođeva vazduh ili kiseonik pri epoksidovanju metil oleata 35% vodenim rastvorom vodonik peroksida na temperaturi od 40°C nakon 30 minuta. Kiseonik se uvodi u smešu kako bi se ravnoteža reakcije raspada vodonik peroksida na kiseonik i vodu pomerila ka reaktantu [32]. Sa organometalnim jedinjenjem rutenijuma kao katalizatorom, pri epoksidovanju metil oleata u terc-butil alkoholu kao rastvaraču postignut je relativni prinos epoksida od 95% na 25°C nakon 16 h [34]. Iako se sa homogenim organometalnim katalizatorima postižu zadovoljavajući prinosi epoksida, nedostaci njihove primene, koji se ogledaju u otežanom izdvajanju iz reakcione smeše, kao i otpuštanju metala u reakcionu smešu, su doprineli razvoju heterogenih katalizatora [37,38]. U tom cilju, pokušana je imobilizacija organometalnih jedinjenja na nosačima. Tako je u prisustvu imobilisanog trioksorenijuma na niobijum(V)oksidu kao katalizatoru postignut veliki prinos epoksida, od 95 do 100%, pri epoksidovanju različitih metil- i etil-estara urea hidroperoksidom pri temperaturi od 50°C i reakcionom vremenu od 10 do 30 min, ali sa stehiometrijskim viškom oksidacionog sredstva od 400% [39]. Među heterogenim katalizatorima, najviše su ispitivane aktivnosti katalizatora na bazi titanijuma ili titanijum oksida nanesenih na amorfnu siliku [40,41], pirogeni siliku [42] i različite uređene i neuređene mikroporozne i mezoporozne silikatne strukture [41-47], a ispitivana je i aktivnost titanijum silikata [47]. Kao najefikasniji su se pokazali različiti katalizatori tipa Ti na mezoporoznom nosaču MCM41 pri epoksidovanju metil estara masnih kiselina, kada su kao oksidaciono sredstvo korišćeni terc-butil hidroperoksid [42,44,45] i vodonik peroksid [46]. Primenom ovih katalizatora, pri epoksidovanju metil linoleata u stehiometrijskom višku bezvodnog terc-butil hidroperoksida od 10%, postignut je prinos epoksida veći od 95% [44], dok je pri epoksidovanju metil oleata 50% vodenim rastvorom vodonik peroksida postignut nešto niži prinos od 91% [46]. Prinos epoksida od 92 do 100% je postignut i pri epoksidovanju metil estara različitih masnih kiselina, kod kojih dvostruka veza nije terminalna, primenom alumine, i to ili kao katalizatora [48] ili kao nosača aktivne komponente [29]. Sa aluminom kao katalizatorom je postignut

prinos veći od 92% pri epoksidovanju metil oleata 70% vodenim rastvorom vodonik peroksida nakon 24 h [48], a sa molibdenoksidom na alumini postignut je prinos epoksida od 99,8% pri epoksidovanju metil oleata 70% vodenim rastvorom terc-butil hidroperoksida na temperaturi od 115°C [29]. Ujedno, molibdenoksid se pokazao kao najefikasnija aktivna komponenta na alumini, u poređenju sa oksidima drugih metala VI grupe, pri epoksidovanju metil estara sojinog ulja bezvodnim terc-butil hidroperoksidom u toluenu [49]. Kao heterogeni katalizatori za epoksidovanje etil linoleata 70% vodenim rastvorom vodonik peroksida primenjeni su dvostruki slojeviti hidroksidi CoCuAl, pri čemu je postignuta konverzija dvostrukih veza od 85% uz maksimalnu selektivnost na temperaturi od 110°C nakon 4 h [50]. Makroporozna jonoizmenjivačka smola INDION 130, u kojoj su hidroksilni joni sulfo grupa zamenjeni oksovanadijum (IV) jonima, se pokazala kao dobar katalizator pri epoksidovanju masnih kiselina i njihovih estara bezvodnim terc-butil hidroperoksidom. U prisustvu ove smole postignut je relativni prinos epoksida od 93,5% do 98,6% na sobnoj temperaturi nakon 7 h [51].

Kao oksidaciono sredstvo za epoksidovanje masnih kiselina i njihovih derivata mogu se primeniti i dioksirani, jedinjenja sa tročlanim prstenom jednog atoma ugljenika i dva atoma kiseonika. Dioksirani nastaju u reakciji oksidacije cikličnih ketona kalijum peroksomonosulfatom, tzv. Oxonom [25]. Primenom dioksirana, koji se mogu formirati *in situ*, se postiže veliki prinos epoksida. Tako je na primer, sa n-butanonom kao prekursorom oksidacionog sredstva, pri dvostepenom dodavanju Oxona u reakcionu smešu, postignut relativni prinos epoksida od 88% pri epoksidovanju sojinog, repičinog, kanola i lanenog ulja na sobnoj temperaturi [52]. Ograničena primenljivost metode epoksidovanja dioksiranima potiče od niskog sadržaja aktivnog kiseonika u oksidacionoj smeši i potrebe za korišćenjem peroksomonosulfata u višku u odnosu na nezasićenost sirovine. Suprotno principima zelene hemije, kao sporedni proizvod procesa nastaju velike količine neorganske soli, u nekim slučajevima i šest puta veće mase od mase proizvoda [38].

Epoksidovanje višim organskim (masnim) perkiselinama u prisustvu enzima je razvijeno 90-ih godina prošlog veka kako bi se prevazišli nedostaci epoksidovanja perkiselinama u kiseloj sredini, kod kojeg se kao prekursor perkiseline koriste niže karboksilne kiseline. Perkiselina se formira iz masne kiseline peroksidacijom vodonik peroksidom u prisustvu enzima kao katalizatora. Kako masne kiseline imaju mali stepen disocijacije u vodenoj sredini, reakciona sredina epoksidovanja je skoro neutralna [53]. Među enzimima, najveću aktivnost pri peroksidovanju masnih kiselina ima lipaza B iz *Candida Artica*, čijim imobilisanjem na poliakrilnoj smoli nastaje najčešće korišćen katalizator Novozym 435 [25]. Ukoliko je pri epoksidovanju sirovina nezasićena masna kiselina, enzimi katalizuju reakciju njene peroksidacije vodonik peroksidom. Formirana masna perkiselina dalje spontano predaje kiseonik dvostrukoj vezi, pri čemu je zastupljeniji intermolekulski mehanizam epoksidovanja od intramolekulskog [53-56]. Ukoliko se pak epoksiduju estri masnih kiselina, onda prvo dolazi do hidrolize estarske veze, a zatim do peroksidacije masne kiseline [54]. Pri epoksidovanju biljnih ulja, kako bi se izbegla hidroliza triglicerida do mono- i di-glicerida, u reakcionu smešu se dodaje masna kiselina, najčešće stearinska, koja se prvo peroksiduje, a zatim ona epoksiduje dvostruke veze masno-kiselinskih lanaca triglicerida ulja [57-59]. Pri epoksidovanju masnim perkiselinama postižu se veliki prinosi epoksida i selektivnost procesa. Tako je epoksidovanjem linoleinske kiseline postignuta potpuna konverzija dvostruke veze u

epoksid pri temperaturi od 30°C i pri koncentraciji linoleinske kiseline od 0,5 do 2,0 M u toluenu [55]. Pri epoksidovanju biljnih ulja postižu se nešto manji prinosi, koji se, u zavisnosti od izabranih procesnih uslova, kreću od 85 do 96% [57,58,60,61]. Na primer, pri epoksidovanju repičinog, suncokretvog, sojinog i lanenog ulja u toluenu u prisustvu 5 mol% slobodnih masnih kiselina u odnosu na dvostruke veze sirovine, primenom 35% vodenog rastvora vodonik peroksida, postignut je prinos epoksida od 88 do 96% na sobnoj temperaturi nakon 16 h [60]. Prednosti epoksidovanja u prisustvu enzima, u odnosu na epoksidovanje perkiselinama koje se danas primenjuje u industriji, su blaži reakcioni uslovi i veća selektivnost procesa [59]. Međutim, zbog osetljivosti enzima na promene procesnih uslova koje mogu dovesti do njegove deaktivacije, kao i zbog visoke cene enzima, ova metoda epoksidovanja se još uvek primenjuje samo u laboratorijskim okvirima [53].

Pošto među navedenim metodama samo epoksidovanje organskim perkiselinama ima industrijsku primenu, ova metoda je izabrana za epoksidovanje lanenog ulja u okviru doktorske disertacije. Kako je već napomenuto, detaljniji pregled epoksidovanja masnih kiselina i njihovih estara *in situ* formiranim organskim perkiselinama je dat u Potpoglavlju 1.3.

1.2.2. Primena epoksidovanih derivata masnih kiselina

Epoksidovana biljna ulja i epoksidovani metil estri masnih kiselina se primenjuju u hemijskoj industriji, naročito u proizvodnji polimernih materijala, kao finalni proizvodi, ali i kao intermedijeri za sintezu drugih jedinjenja. Kvalitet epoksidovanih derivata masnih kiselina se procenjuje na osnovu sadržaja epoksi kiseonika, za koji je poželjno da bude što veći, i na osnovu zaostale nezasićenosti u masno-kiselinskim lancima, koja bi trebalo da bude niska.

Već dugi niz godina epoksidovana biljna ulja, prvenstveno sojino i laneno ulje, se u polimernoj industriji koriste za termičku i svetlosnu stabilizaciju polivinil hlorida (PVC). Najčešće se koriste kao sekundarni stabilizatori čija je uloga da poboljšaju delovanje metalnih sapuna kao primarnih stabilizatora [62]. U PVC materijalima, hlorovodonična kiselina, koja nastaje pri termičkoj i svetlosnoj degradaciji polimera, se vezuje za epoksidnu grupu čime se sprečava uticaj kiseline na narušavanje fizičkih svojstava ovog materijala kao što su obojenost, pa i elastičnost, fleksibilnost, starenje [63,64]. U slučaju primene metalnih sapuna kao primarnih stabilizatora, hlor, nakon vezivanja za epoksidnu grupu, prelazi na primarni stabilizator usled čega se epoksidna grupa regeneriše [12]. Mana primene epoksidovanog biljnog ulja kao kostabilizatora je što se njegovim dodavanjem u PVC smanjuje mikrobiološka otpornost ovog materijala, pa je neophodan dodatak biocida [12]. Prednost je, međutim, što, zbog svoje viskoznosti, epoksidovana biljna ulja deluju i kao sekundarni plastifikatori polivinil hlorida, ali i polistirena, u koje se dodaju u količini od 1 do 5% [63]. Kao plastifikatori, molekuli epoksidovanih triglicerida zauzimaju slobodan prostor između lanaca polimera usled čega slabe međumolekulske sile, te materijal postaje fleksibilniji i lakši za obradu. Zbog ograničene rastvorljivosti u polimernom matriksu, epoksidovana biljna ulja se ne mogu koristiti kao primarni plastifikatori [65]. Njihova prednost u odnosu na druge plastifikatore je niska isparljivost i zanemarljiva sklonost ka migraciji izvan materijala [66].

Direktna primena epoksidovanih biljnih ulja kao epoksi smola je pokušana pedesetih godina prošlog veka, međutim bez većeg uspeha. Epoksidovanim biljnim uljima nedostaje čvrsta struktura, poput aromatske ili cikloalifatične, koju imaju komercijalni polimeri [67]. Takođe, nedostatak epoksidovanih biljnih ulja je i pozicija epoksidnih grupa, koje su smeštene unutar ugljovodoničnih lanaca triglicerida, zbog čega su manje reaktivne od terminalnih epoksidnih grupa [67]. Odgovarajuća fizičko-hemijska svojstva materijala se dobijaju kada se epoksidne grupe biljnih ulja umreže sa anhidridima, aminima, amidima ili kiselinama [19]. Termoočvršćavajući poliestri se dobijaju u reakciji epoksidne grupe sa anhidridima dikarboksilnih kiselina. Osobine ovih materijala zavise od vrste anhidrida, sadržaja epoksi kiseonika u epoksidu i molskog odnosa epoksidna grupa:anhidrid. Visok sadržaj epoksidnih grupa u polaznom epoksidu obezbeđuje brzo geliranje i visok stepen umreženosti [16]. Polietri na bazi biljnih ulja se uglavnom dobijaju katjonskom polimerizacijom epoksidovanih biljnih ulja [16]. Epoksidovana biljna ulja mogu biti primenjena i kao reaktivni rastvarači za epoksidne smole [68].

Epoksidovanje je predloženo kao jedna od mogućih derivatizacija kojom se poboljšavaju fizičko-hemijska svojstva biljnih ulja u cilju primene kao baznih ulja za maziva. Tako na primer, u poređenju sa repičinim uljem, epoksidovano repičino ulje, koje je takođe biorazgradivo, ima značajno veću oksidacionu stabilnost, efikasnije smanjuje trenje i bolje podnosi visoke pritiske [69]. Veća oksidaciona stabilnost, postignuta uklanjanjem dvostrukih veza u biljnom ulju, doprinosi manjoj tendenciji ka formiranju nerastvornih depozita pri primeni na visokim temperaturama [70]. Međutim, epoksidovano biljno ulje ima manji indeks viskoznosti, nižu tačku paljenja i višu tačku tečenja [69], što je nepoželjno za bazna ulja.

U literaturi su predložene i mogućnosti primene epoksidovanog biljnog ulja kao ekstender ulja za gumu [71] i epoksidovanih masnih kiselina kao fluida za obradu metala ili aditiva za smanjenje korozije izazvane hlornim jedinjenjima [72].

Spektar primene epoksidovanih derivata masnih kiselina je širok i zbog mogućnosti transformacije epoksidne grupe u druge funkcionalne grupe pri umerenim reakcionim uslovima. Na taj način se iz derivata masnih kiselina mogu sintetisati monoalkoholi, dioli, alkoksi alkoholi, hidroksi estri, N-hidroksi alkilamidi, merkapt alkoholi, amino alkoholi, hidroksi nitrili [73].

Zbog pomenutih transformacija epoksidne grupe, epoksidovana biljna ulja predstavljaju polaznu sirovinu za sintezu poliuretana. Naime, epoksidna grupa se prevodi u različite poliole u reakciji sa alkoholima, vodom ili kiselinom, koji dalje reaguju sa diizocijanatima [16,74]. U novije vreme se ispituje ekološki povoljnija ruta dobijanja poliurena, bez diizocijanata, pri kojoj se epoksidna grupa adicijom ugljen dioksida prevodi u ciklični karbonat koji dalje reaguje sa aminima [75].

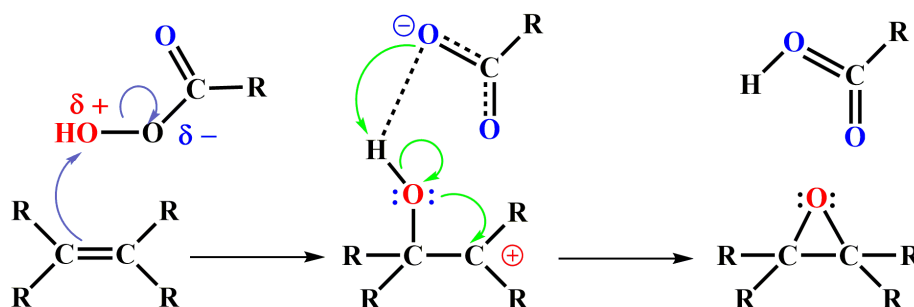
Pri primeni epoksidovanih biljnih ulja kao sirovine za dobijanje baznih ulja za maziva, od interesa je mogućnost transformacije epoksidne grupe u estre ili diestre. Epoksidna grupa biljnog ulja se prevodi u alkoksi alkohol u reakciji sa višim ili nižim alkoholima, pri čemu dolazi i do transesterifikacije triglicerida. U sledećem koraku, estarska grupa se formira u reakciji nastale hidroksilne grupe sa anhidridom [72,76]. Diestarska grupa se može uvesti u masno-kiselinske lance u reakciji anhidrida sa hidroksilnim grupama formiranim hidrolizom epoksidne grupe u kiseloj sredini [77]. Takođe, diestarska grupa može nastati i direktno iz epoksidne grupe adicijom anhidrida u prisustvu selektivnog katalizatora [78]. Navedenim

metodama se poboljšavaju važne osobine maziva, kao što su tačka tečenja i oksidaciona stabilnost, u odnosu na osobine koje bi mazivo imalo da je dobijeno iz neepoksidovanog biljnog ulja.

Pored primene za maziva, uvođenjem diestara sirćetne kiseline na mestu epoksidne grupe u epoksidovanim metil estrima masnih kiselina, dobijeni su i potencijalni bioplastifikatori za polivinil hlorid [79].

1.3. EPOKSIDOVANJE *IN SITU* FORMIRANIM ORGANSKIM PERKISELINAMA

Epoksidovanje organskim perkiselinama, poznato i kao metoda Prilezhaev-a, se odvija prema mehanizmu prikazanom na Slici 1.4. U reakciji organske perkiseline i dvostruke veze nekog jedinjenja, preko intermedijera koji nastaje intramolekulskim prelaskom protona organske perkiseline na karbonilnu grupu, uz istovremenu adiciju elektrofilnog kiseonika na dvostruku vezu, dolazi do formiranja epoksida i organske kiseline, prekursora perkiseline. Najčešće korišćene organske perkiseline za epoksidovanje masnih kiselina i njihovih derivata su permravlja i persirćetna, ali se primenjuju i perbenzoeva [80], m-hloroperbenzoeva [81,82] i perpropionska [83] kiselina.



Slika 1.4. Mehanizam epoksidovanja dvostruke veze organskom perkiselinom.

Pošto su organske perkiseline pri koncentracijama u rastvoru iznad 40-45 mas% nestabilne i eksplozivne, pri epoksidovanju se, zbog bezbednosti procesa, organska perkiselina formira *in situ*, kiselo katalizovanom peroksidacijom odgovarajuće karboksilne kiseline vodonik peroksidom koji se primenjuje kao vodeni rastvor [84,85]. Pored veće bezbednosti, prednost ovog pristupa, u poređenju sa korišćenjem prethodno pripremljene organske perkiseline, je i potreba za manjim brojem reaktora i olakšana manipulacija sirovinama. Kako je reakcija peroksidacije egzotermna, u cilju suzbijanja naglog porasta temperature, kao i izbegavanja granica eksplozivnosti, pri epoksidovanju se pribegava postepenom dodavanju vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu. Zbog prisustva vode iz rastvora vodonik peroksida, tokom procesa prečišćavanja epoksida se formiraju otpadni kiseli tokovi čijom neutralizacijom dalje nastaju soli koje je naknadno potrebno ukloniti, što je mana ove metode. Dodatno, kisela sredina u kojoj se epoksidovanje izvodi ubrzava koroziju opreme, ali i negativno utiče na selektivnost samog procesa [25,38]. Relativni prinos epoksida koji se može postići metodom epoksidovanja *in situ* formiranom organskom perkiselinom u industrijskim

uslovima je nešto preko 80% [38], dok su na laboratorijskom nivou za neka ulja postignuti relativni prinosi epoksida veći od 90% [86-88].

Za razliku od reakcije epoksidovanja, koja je nekatalizovana i ireverzibilna, reakcija formiranja organske perkiseline je kiselo katalizovana i ravnotežna. Efikasni katalizatori za peroksidaciju u reakcionom sistemu epoksidovanja masnih kiselina i njihovih derivata su mineralne kiseline i kiseline jonoizmenjivačke smole. U novije vreme, ispituje se i mogućnost primene sulfonovanog kalaj dioksida [89] i jonskih tečnosti sa sulfo grupom [90] kao katalizatora. U industriji se kao katalizator za peroksidaciju organskih kiselina koriste mineralne kiseline. Izuzetak je formiranje permravlje kiseline, kada katalizator nije potreban, jer reakciju katalizuju hidronijum joni nastali disocijacijom mravlje kiseline. Od mineralnih kiselina, najviše se koristi sumporna kiselina, jer se pokazala kao efikasniji katalizator od fosforne [91-93], a naročito od azotne i hlorovodonične kiseline [92,93].

Neke od mana primene mineralnih kiselina, poput nemogućnosti izdvajanja iz reakcione smeše i ponovne upotrebe, mogu se prevazići primenom heterogenih katalizatora. Kao efikasan katalizator za peroksidaciju organske kiseline u reakcionoj smeši epoksidovanja biljnih ulja, izdvajaju se kisele jonoizmenjivačke smole sulfo tipa, koje se mogu koristiti četiri [87,94,95] do pet puta [96], uz postepeni pad aktivnosti. Ove smole su umreženi kopolimeri stirena i divinilbenzena u koje su uvedene sulfo grupe. Najviše se koristi jonoizmenjivačka smola Amberlite IR120H sa niskim stepenom umreženosti, u kojoj je sadržaj divinilbenzena 8%. Kiseli katalizator, pored reakcije peroksidacije, katalizuje međutim, i sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe sa nukleofilnim agensima prisutnim u reakcionoj smeši, kao što su organska kiselina, organska perkiseline, vodonik peroksid i voda. Zbog svoje veličine, epoksidovani trigliceridi ne mogu da uđu u pore jonoizmenjivačke smole, pa su izloženi samo aktivnim centrima na njenoj spoljašnjoj površini. Time se smanjuje stepen odvijanja sporednih reakcija i proces epoksidovanja postaje selektivniji, što je još jedna prednost primene jonoizmenjivačke smole kao katalizatora u odnosu na mineralnu kiselinu [97]. Aktivni centri unutar pora jonoizmenjivačke smole su, međutim, dostupni molekulima vode, karboksilne kiseline i vodonik peroksida. Usled adsorpcije i apsorpcije ovih polarnih jedinjenja, dolazi do bubrenja smole [98-100].

U prisustvu jonoizmenjivačke smole, reakcioni sistem epoksidovanja organskim perkiselinama je trofazan tečno-tečno-čvrsto, sa fazama vodena-uljna-smola, dok je u prisustvu mineralne kiseline dvofazan tečno-tečno, sa fazama vodena-uljna. Pošto je u ovoj doktorskoj disertaciji jonoizmenjivačka smola korišćena kao katalizator za formiranje organske perkiseline pri epoksidovanju lanenog ulja, detaljan opis prisutnih fenomena u ovom višefaznom reakcionom sistemu će biti dat pri njegovom modelovanju u Potpoglavlju 3.3.

Kako je već rečeno, kao oksidaciono sredstvo u procesu epoksidovanja masnih kiselina i njihovih derivata najčešće se primenjuju permravlja kiselina i persirćetna kiselina. Persirćetna kiselina se dobija iz jeftinije sirovine, sirćetne kiseline, i manje je korozivna u poređenju sa permravljom kiselinom. Nedostatak permravlje kiseline je i njena manja stabilnost u reakcionoj smeši epoksidovanja, usled koje podleže razlaganju [28,101,102]. Sa ekološkog aspekta, prednost primene persirćetne kiseline je naročito izražena kada se pri njenom sintetisanju, peroksidacijom sirćetne kiseline, kao katalizator koristi jonoizmenjivačka smola. Sa persirćetnom kiselinom se postiže i veća selektivnost procesa epoksidovanja [87]. Ipak,

zbog veće aktivnosti i odsustva potrebe za katalizatorom, permravlja kiselina se češće koristi u industriji kao oksidaciono sredstvo za epoksidovanje [103].

1.3.1. Uticaj procesnih uslova i masno-kiselinskog sastava sirovine na epoksidovanje

Pored primenjenog oksidacionog sredstva i katalizatora, na prinos epoksida i selektivnost procesa epoksidovanja masnih kiselina i njihovih derivata utiču i drugi procesni uslovi, kao što su prisustvo rastvarača, koncentracija vodenog rastvora vodonik peroksida, način dodavanja reaktanata, molski odnos reaktanata, količina katalizatora, temperatura i brzina mešanja. Uticaj ovih uslova na prinos i selektivnost procesa je ispitan pri epoksidovanju kako široko dostupnih, tako i lokalno raspoloživih biljnih ulja, kao što su sojino [86,104-106], pamukovo [92,95], kanola [87,107-110], ricinusovo [111,112], mahua [93,113], jatropa [114], karanja [94,115] i nahor [84] ulje, kao i metil estara masnih kiselina [116]. Većina ovih epoksidovanja je izvedena polušaržno, u prisustvu ili bez prisustva rastvarača, od čega je zavisila i brzina mešanja reakcione smeše. Primenjivane su temperature u opsegu od 30 do 80°C [84,86,87,92-95,108,111-114,118], molski odnos dvostruka veza sirovine:organska kiselina u opsegu od 1:0,25 do 1:5 [84,86,87,94,95, 105,107,108,111,112,114,116,117,119], molski odnos dvostruka veza sirovine:vodonik peroksid u opsegu od 1:0,5 do 1:3 [84,86,87,92-94,105,107,108,111,112,114,115,117, 120] i količine katalizatora od 0,32% do 3,2 mas% u odnosu na masu ulja u slučaju primene mineralne kiseline [84,85,92,93,115,120], odnosno od 1,28 do 25 mas% u odnosu na masu ulja u slučaju primene jonoizmenjivačke smole [86,87,94,95,105,107,108, 111,112,114,117]. Pošto je u ovoj doktorskoj disertaciji ispitivano epoksidovanje biljnih ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom, koja je izabrana kao oksidaciono sredstvo zbog njene veće stabilnosti u odnosu na permravlju kiselinu, dalje će biti dat pregled istraživanja o uticaju procesnih uslova na epoksidovanje derivata masnih kiselina prvenstveno ovom organskom perkiselinom.

Proces epoksidovanja je selektivniji ukoliko se izvodi u prisustvu inertnih rastvarača [114,121], naročito pri visokim temperaturama [122]. Kao rastvarači se najviše koriste toluen [84,86,96,114] ili benzen [111, 122]. Dodavanjem rastvarača u reakcionu smešu smanjuje se koncentracija epoksidnih grupa u uljnoj fazi, čime se smanjuje brzina sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe [114]. Uporedo, međutim, smanjuje se i brzina reakcije epoksidovanja. S obzirom da je brzina ove reakcije veća od brzine reakcije formiranja organske perkiseine, prisustvo rastvarača ne bi trebalo da utiče na ukupnu brzinu procesa epoksidovanja [85,123]. Primenjivana količina rastvarača je u opsegu od oko 20 do 100 mas% u odnosu na sirovinu koja se epoksiduje [84,86,111,114,116,122]. Na primer, količina od 20 mas% toluena je primenjena pri epoksidovanju nahor ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, kada je na temperaturi od 60°C i nakon 4 h postignut relativni prinos epoksida koji je veći za 1,2%, a selektivnost za 0,65%, u odnosu na vrednosti dobijene pri epoksidovanju izvedenom u masi. Sa dodatnih 50% rastvarača u reakcionoj smeši, prinos epoksida je porastao samo za 0,05%, do vrednosti od 73,9%, a selektivnost procesa za 0,16%, do vrednosti od 94,3% [84]. Uticaj prisustva rastvarača na smanjenje brzine sporednih reakcija je došao do izražaja pri reakcionom vremenu od 8 h, ali je tada relativni prinos epoksida već bio u padu [84]. Drugi primer je da je u prisustvu 41 mas% toluena pri epoksidovanju jatropa ulja persirćetnom kiselinom

formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, postignut najveći relativni prinos epoksida od oko 77% na 70°C, dok je pri istim ostalim uslovima, u odsustvu rastvarača, postignut prinos od oko 74% [114]. Zbog potrebe za naknadnom separacijom, ali i zbog negativnog uticaja na životnu sredinu, upotreba organskih rastvarača nije opravdana, jer ne poboljšava značajno selektivnost procesa. Izuzetak od neopravdanosti primene rastvarača je epoksidovanje ulja visoke viskoznosti, kao što je ricinusovo ulje, kada inače nije moguće postići dobru disperziju uljne faze u vodenoj fazi reakcione smeše, pa se koristi i do 100 mas% rastvarača u odnosu na sirovinu koja se epoksiduje [111].

Vodonik peroksid, kojim se peroksiduje organska kiselina, se uvodi u reakcionu smešu u formi vodenog rastvora masene koncentracije od 30 do 60% [84-87,91-95,102-126]. Koncentracija vodenog rastvora značajno utiče na kinetiku procesa epoksidovanja, pošto količina vode u reakcionoj smeši određuje koncentraciju reaktanata u vodenoj fazi. Tako je pri epoksidovanju metil estara sojinog ulja permravljom kiselinom formiranom *in situ*, pri molskom odnosu dvostruka veza:mravlja kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1, sa 60% vodonik peroksidom postignuta konverzija dvostruke veze od 96,3% nakon reakcionog vremena od 11,5 h na temperaturi od 57°C, dok je sa 35 mas% vodonik peroksidom postignuta 42,6% niža konverzija nakon istog reakcionog vremena na temperaturi od 60°C [116]. Iako se sa rastvorom koncentracije od 50 do 60 % brže postiže maksimum prinosa epoksida, prednost primene rastvora vodonik peroksida niže koncentracije je veća bezbednost izvođenja procesa. Naime, zbog sporije kinetike procesa, pri odvijanju egzotermne reakcije peroksidovanja organske kiseline ne dolazi do naglog oslobađanja toplote, pa je temperaturu reakcione smeše lakše kontrolisati.

U cilju kontrolisanja temperature, u literaturi je preporučeno da se pri epoksidovanju biljnih ulja *in situ* formiranom organskom perkiselinom vodonik peroksid postepeno dodaje u reakcionu smešu u periodu od 0,5 do 1 h, ukapavanjem ili pulsno [104]. Na taj način se sprečava nagli porast temperature i formiranje eksplozivne smeše. Ova mera predostrožnosti je primenjivana bez obzira na izbor organske kiseline, katalizatora, koncentracije vodenog rastvora vodonik peroksida i reakcionih uslova koji se koriste u procesu [84,94,104,105,107,111,114,117,124-126]. Međutim, na primeru epoksidovanja sojinog ulja *in situ* formiranom permravljom kiselinom iz mravlje kiseline i 60% vodenog rastvora vodonik peroksida, bez prisustva katalizatora, je pokazano da pri konstantnoj temperaturi vodenog kupatila od 60°C, porast temperature reakcione smeše nije bio viši od 20°C kada je vodonik peroksid dodat odjednom. Prednost ovakvog dodavanja je što brzina formiranja persirćetne kiseline nije ograničena niskom koncentracijom vodonik peroksida u reakcionoj smeši na početku procesa epoksidovanja, čime je skraćen vremenski interval potreban za postizanje maksimalnog prinosa epoksida [104].

Na brzinu procesa epoksidovanja persirćetnom kiselinom utiče molski odnos sirćetne kiseline i dvostruke veze, pri čemu brzina raste sa povećanjem količine sirćetne kiseline u reakcionoj smeši [84,92,105]. Međutim, pri velikom višku sirćetne kiseline, kakav odgovara molskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina od 1:5, pri epoksidovanju sojinog ulja na temperaturi od 75°C, postignut je najveći relativni prinos epoksida od samo 36,96% nakon 1 h [105]. Kako je sirćetna kiselina nukleofilni agens koji se adira na epoksidnu grupu, sa porastom njene količine u reakcionoj smeši opada maksimalni relativni prinos epoksida [84,87]. Sirćetna kiselina se “regeneriše” nakon reakcije epoksidovanja dvostruke veze

sirovine perkiselinom, pa je uobičajeno da se primenjuje manja količina ovog prekursora perkiseline u odnosu na stehiometrijski potrebnu. Međutim, suviše mala količina karboksilne kiseline usporava proces epoksidovanja, s obzirom da je ova kiselina prenosilac aktivnog kiseonika između vodene faze, u kojoj se odvija peroksidacija, i uljne, u kojoj se odvija epoksidovanje dvostrukih veza [84,116]. Tako je vreme za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida za najmanje 2 h duže kada se primenjuje molski odnos dvostruka veza:sirćetna kiselina od 1:0,3 u poređenju sa reakcionim vremenom kada se primeni molski odnos od 1:0,8 pri epoksidovanju kanola ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole na 65°C [87]. Na nižim temperaturama, razlika u vremenu potrebnom za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida može biti i izraženija. U slučaju epoksidovanja mahua ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu sumporne kiseline na temperaturi od 30°C, reakciono vreme za postizanje maksimalnog prinosa epoksida je za 4 h duže kada se primeni molski odnos dvostruka veza:sirćetna kiselina od 1:0,25 u poređenju sa molskim odnosom 1:0,8 [93]. Zato izabrana količina karboksilne kiseline treba da bude kompromis između brzine odvijanja procesa i njegove selektivnosti. U slučaju primene sirćetne kiseline u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora [86,87,94,95,105,107,108,111,112,114,117], kao i u slučaju primene sumporne kiseline [84,92,93,109,115], preporučeno je molski odnos dvostruka veza:sirćetna kiselina od 1:0,5, bez obzira na izabrane vrednosti drugih procesnih uslova.

Vodonik peroksid je nosilac aktivnog kiseonika u reakcionoj smeši epoksidovanja masnih kiselina i njihovih derivata *in situ* formiranim organskim perkiselinama. U cilju postizanja potpune konverzije dvostrukih veza sirovine u epoksid, neopravdano je koristiti manju količinu vodonik peroksida od stehiometrijski potrebne u odnosu na količinu dvostruke veze. Zato je pri epoksidovanju kanola ulja persirćetnom kiselinom, kada je primenjen molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:0,5, na temperaturi od 65°C postignut maksimalni relativni prinos epoksida od oko 45% u prisustvu jonoizmenjivačke smole [87], odnosno oko 25% u prisustvu sumporne kiseline [109]. Uobičajeno je da se molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid primenjuje u stehiometrijskom višku vodonik peroksida, bez obzira na izabrani katalizator za peroksidaciju sirćetne kiseline [84- 87,92-95,105,107-109,111,112,114,115,117,120]. Vodonik peroksid je ujedno u višku i u odnosu na organsku kiselinu, što pomera ravnotežu reakcije peroksidacije u pravcu organske perkiseline. Iako je vodonik peroksid nukleofilni agens kao i sirćetna kiselina, njegova veća količina u reakcionoj smeši manje utiče na otvaranje epoksidne grupe, pošto vodonik peroksid ima malu rastvorljivost u uljnoj fazi. Sa porastom količine vodonik peroksida u odnosu na količinu dvostruke veze raste, do određene granice, i brzina reakcije epoksidovanja. Pri epoksidovanju jatropa ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu 16 mas% jonoizmenjivačke smole na temperaturi od 50°C brzina reakcije je rasla do vrednosti molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5, dok se sa daljom promenom odnosa do 1:2,5 nije značajno menjala [114]. Pri molskom odnosu od 1:1,5 postignut je i najveći relativni prinos epoksida od oko 70%, za oko 15% veći od maksimalnih prinosa postignutih za molske odnose dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,1 i 1:2,5 pri istim vrednostima ostalih procesnih uslova [114]. Granična vrednost za molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid, do koje relativni prinos epoksida raste, je 1:1,5 i za epoksidovanja kanola ulja na temperaturi od 65°C [87], pamukovog ulja na temperaturi od 75°C [95], mahua ulja na

temperaturi od 50°C [113] i karanja ulja na temperaturi od 50°C [94], sva izvedena *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu oko 15 ili 16 mas% jonoizmenjivačke smole. Pri epoksidovanjima persirćetnom kiselinom u prisustvu mineralne kiseline kao katalizatora za peroksidaciju, najveći relativni prinos epoksida je postignut pri molskom odnosu dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,6 za nahor ulje [84], odnosno pri molskom odnosu dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:2 za pamukovo ulje [92], mahua ulja [93] i karanja ulje [115].

Količina katalizatora u reakcionoj smeši utiče na brzinu reakcije peroksidacije organske kiseline. Kako je već napomenuto, brzina ove reakcije je sporija od brzine reakcije epoksidovanja, što je čini ograničavajućim stupnjem procesa. Tako, preko brzine peroksidacije, količina katalizatora utiče i na ukupnu brzinu procesa epoksidovanja, ali i na odvijanje sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe koje su takođe kiseloz katalizovane. Pri epoksidovanju pamukovog ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, vreme potrebno za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida se skratilo za minimum 4 h sa porastom količine katalizatora od 1 do 2 mas% u odnosu na masu ulja. Daljim povećanjem količine katalizatora do 3 mas%, uticaj brzine sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe je postao izraženiji, pa je maksimalni relativni prinos epoksida opao za oko 11,4% u poređenju sa relativnim prinosom od 79% koji je postignut pri primeni količine katalizatora od 2 mas% [92]. Pri epoksidovanju jatropa ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole na temperaturi od 50°C i pri reakcionom vremenu od 10 h, sa porastom količine katalizatora od 5 do 20 mas% u reakcionoj smeši raste konverzija dvostrukih veza od 66 do 88%, kao i relativni prinos epoksida od oko 51 do 72% [114]. Uticaj porasta količine katalizatora na prinos epoksida je manje izražen pri primeni većih količina katalizatora, pa je razlika u relativnom prinosu epoksida postignutom sa 16 mas% i sa 20 mas% katalizatora samo 2,7% [114]. Sa količinom katalizatora od 20 mas% u odnosu na masu ulja koje se epoksiduje je dobijen najveći relativni prinos epoksida i pri epoksidovanju pamukovog [95], kanola [87], karanja [94] i mahua [117] ulja persirćetnom kiselinom, pri čemu je brzina epoksidovanja takođe značajno rasla sa porastom količine jonoizmenjivačke smole kao katalizatora samo do primenjenih 16 mas%. Pri epoksidovanju ricinusovog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, primećeno je da sa porastom količine katalizatora opada selektivnost procesa epoksidovanja [111], pošto se sa porastom količine smole u reakcionoj smeši uvećava i spoljašnja površina katalizatora na kojoj se nalaze kiseli aktivni centri koji katalizuju sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe. Pored količine, na veličinu spoljašnje površine katalizatora utiče i veličina zrna smole. Pri ispitivanjima kinetike otvaranja epoksidne grupe triglicerida u reakcijama sa sirćetnom kiselinom ili vodonik peroksidom u prisustvu smole, primećeno je da brzina reakcije otvaranja značajno raste sa opadanjem prečnika zrna smole od 500 do 50 μm [127,128]. Međutim, pri epoksidovanjima jatropa [114], karanja [94] i mahua [117] ulja u prisustvu frakcija smole prečnika manjeg od 64 μm i većeg od 599 μm, nije primećena značajna razlika ni u konverziji dvostrukih veza, ni u relativnom prinosu epoksida. Pomenuta razlika nije primećena ni pri epoksidovanju pamukovog ulja u prisustvu frakcija jonoizmenjivačke smole prečnika manjeg od 120 μm i većeg od 620 μm [95]. To ujedno ukazuje da je uticaj unutrašnje difuzije na proces epoksidovanja zanemarljiv [94,95,114,117].

Pri epoksidovanju, sa porastom temperature reakcione smeše, pored brzina osnovnih reakcija peroksidacije karboksilne kiseline i epoksidovanja dvostrukih veza sirovine, rastu i brzine sporednih reakcija adicije nukleofilnih agenasa na epoksidnu grupu [92,111]. Zbog manje brzine reakcija na nižim temperaturama, vreme potrebno za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida je duže. Tako je pri epoksidovanju pamukovog [92] i nahor [84] ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu 2 mas% sumporne kiseline maksimum relativnog prinosa epoksida na temperaturi od 60°C postignut nakon 4 h, dok na temperaturi od 45°C maksimum nije postignut ni nakon 8 h. Na temperaturi od 60°C dobijen je oko 18% viši prinos epoksida pri epoksidovanju pamukovog [92] i nahor [84] ulja nego na temperaturi od 75°C, što ukazuje da je uticaj sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe na prinos epoksida manji na nižoj temperaturi. Međutim, pri epoksidovanju mahua [93] i karanja ulja [115] persirćetnom kiselinom u prisustvu 2 mas% sumporne kiseline, maksimum relativnog prinosa epoksida postignut na temperaturi od 85°C nakon 3,5 h je viši nego maksimum prinosa postignutog na temperaturi od 65°C nakon 6 h, što upućuje na zaključak da je u ovom slučaju kraće vreme reagovanja više doprinelo selektivnosti procesa nego niža temperatura. Uticaj temperature na proces epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole, je sličan kao i kada se kao katalizator primeni sumporna kiselina. Na to ukazuju sledeći podaci. Pri epoksidovanju kanola ulja [107], maksimum relativnog prinosa epoksida od oko 88% je postignut nakon 5 h na 75°C, odnosno nakon 7 h na 65°C. Na temperaturi od 85°C, na stabilnost epoksidne grupe značajno utiču reakcije njenog otvaranja, pa je postignuti maksimalni relativni prinos epoksida niži nego na 70°C pri epoksidovanju jatropa [114], kao i karanja [94] i mahua [113] ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole.

Brzina mešanja utiče na dobru disperziju komponentata u reakcionoj smeši, koja je važna za obezbeđivanje efikasnog prenosa mase između uljne i vodene faze. Kada se postigne efikasan prenos mase u smeši, brzina procesa se dalje ne menja sa porastom brzine mešanja [92,94-96,107,114,115,117]. Brzina mešanja koja zadovoljava ovaj kriterijum zavisi kako od gustine i viskoznosti sirovine koja se epoksiduje i proizvoda koji nastaje, primenjenog katalizatora, temperature, odnosa vodene i uljne faze, tako i od karakteristika same mešalice. Tako porast brzine mešanja iznad 350 o/min nije imao uticaj na kinetiku epoksidovanja metil estara sojinog ulja permravljom kiselinom kada je primenjena turbinska mešalica sa četiri krila. Značajno veća brzina mešanja od 1500 o/min je, međutim, bila granična za kinetički režim pri epoksidovanju nahor [84], mahua [93] i karanja [115] ulja persirćetnom kiselinom formiranom u prisustvu mineralne kiseline kao katalizatora, pri mešanju reakcione smeše turbinskom mešalicom sa šest krila. Ista granična brzina mešanja od 1500 o/min je navedena i pri epoksidovanju mahua [113], karanja [94], kanola [108] i jatropa [114] ulja persirćetnom kiselinom formiranom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, kada je primenjen isti tip mešalice. Kako je epoksidovanja svih navedenih biljnih ulja, pri kojima je granična vrednost brzine mešanja bila 1500 o/min, izvela ista grupa autora, najverovatnije je da su svi procesi izvedeni korišćenjem istog reaktora i mešalice. Ovi autori su naveli drugačiju graničnu vrednost brzine mešanja od 1800 o/min samo za epoksidovanje pamukovog ulja [92], ali tad brzina mešanja od 1500 o/min nije ni ispitivana.

U cilju intenzifikacije procesa epoksidovanja organskim perkiselinama, odnosno kako bi se skratilo reakciono vreme za postizanje zadovoljavajućeg prinosa epoksida, ispitane su

moćnosti epoksidovanja pod uticajem ultrazvučnih talasa ili mikrotalasnog zračenja [83,129,130]. Kada je reaktor sa mehaničkim mešanjem uronjen u ultrazvučno kupatilo, postignut je relativni prinos epoksida od 91,1% pri epoksidovanju suncokretovog ulja persirćetnom kiselinom formiranom u prisustvu 20 mas% jonoizmenjivačke smole u odnosu na ulje, na temperaturi od 60°C nakon 8 h [103]. Pod uticajem mikrotalasa, epoksidovana je oleinska kiselina persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* bez prisustva katalizatora. Najveći relativni prinos epoksida od 44,08% je postignut na temperaturi od 60°C pri molskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:2,4:4,5 pri čemu vreme reagovanja nije navedeno [126]. Iako u pomenutim istraživanjima nisu izvedena epoksidovanja pri istim procesnim uslovima, ali u odsustvu ultrazvučnih talasa, odnosno mikrotalasnog zračenja, radi poređenja, na osnovu dobijenih i prethodno navedenih publikovanih rezultata je moguće zaključiti da u oba slučaja nije postignuta značajnija intenzifikacija procesa.

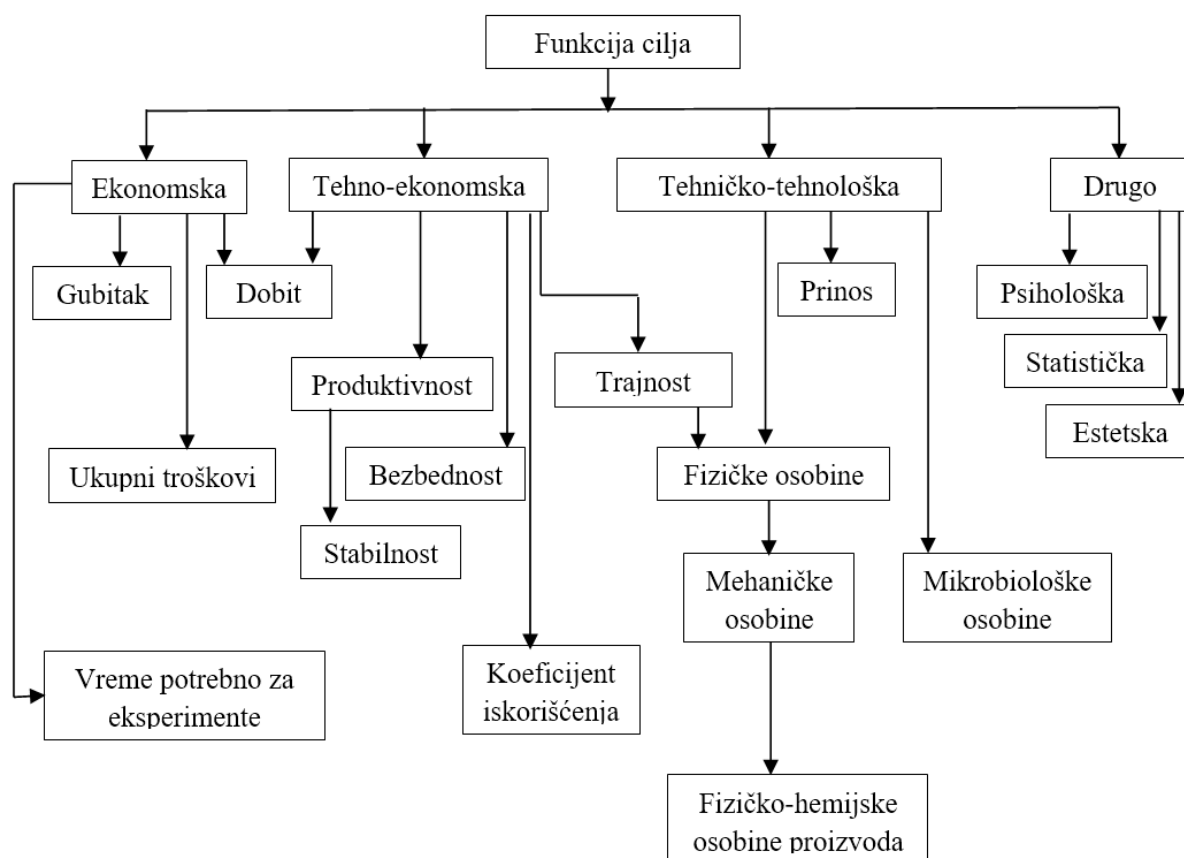
Konverzija dvostrukih veza i selektivnost procesa zavise i od masno-kiselinskog sastava sirovine koja se epoksiduje. Reaktivnost dvostruke veze je izraženija kod metil estara masnih kiselina sa većim stepenom etilenske nezasićenosti [120]. Isto važi i kod biljnih ulja, naročito kod onih sa visokim sadržajem linoleinske kiseline [120,131]. Tako, epoksidovanjima metil estara linoleinske, linolne i oleinske kiseline permravljom kiselinom na temperaturi od 30°C i pri reakcionom vremenu od 5 h, postignuta konverzija dvostrukih veza metil linolenata od 75,35% je veća od konverzije dvostrukih veza metil linoleata za 0,70%, odnosno od konverzije dvostrukih veza metil oleata za 13,80% [120]. Konverzija dvostrukih veza metil linolenata je veća i pri epoksidovanju persirćetnom kiselinom formiranom u prisustvu sumporne kiseline na temperaturi od 30°C nakon 5 h, i to za 13,84% od konverzije dvostrukih veza metil linoleata, odnosno za 33,50% od konverzije dvostrukih veza metil oleata [120]. Isti trend porasta konverzije dvostrukih veza sa porastom stepena etilenske nezasićenosti sirovine je primećen i pri epoksidovanju biljnih ulja, i to lanenog ulja, u kojem je najzastupljenija linoleinska kiselina, i maslinovog, u kojem je najzastupljenija oleinska kiselina. Konverzija dvostrukih veza lanenog ulja je veća za 4,84% od konverzije dvostrukih veza maslinovog ulja, kada se koristi permravlja kiselina kao oksidaciono sredstvo, odnosno veća je za 7,91% kada se koristi persirćetna kiselina u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora [120]. Publikovano je da pri epoksidovanju permravljom kiselinom, dvostruka veza, kao donor elektrona, stabilizuje susednu epoksidnu grupu u polinezasićenim masno-kiselinskim lancima metil estara. Međutim, kada je oksidaciono sredstvo persirćetna kiselina formirana *in situ* u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, epoksidna grupa je sklonija reakcijama sa nukleofilnim agensima u masno-kiselinskim lancima sa većim stepenom etilenske nezasićenosti [120]. Tako, na primerima pomenutih metil estara, postignut relativni prinos epoksida od 69,45% za metil linolenat je veći za 7,27% od prinosa epoksida za metil linoleat, odnosno veći za 27,27% od prinosa epoksida za metil oleat, kada su ovi estri epoksidovani permravljom kiselinom pri istim procesnim uslovima [120]. Međutim, pri epoksidovanju persirćetnom kiselinom formiranom u prisustvu sumporne kiseline na temperaturi od 30°C i pri reakcionom vremenu od 5 h, relativni prinos epoksida je manji za metil linolenat i to 5,29 puta u odnosu na prinos za metil linoleat, odnosno 6,76 puta u odnosu na prinos za metil oleat. Pri epoksidovanju biljnih ulja permravljom kiselinom, veći stepen etilenske nezasićenosti nije doprineo smanjenju reaktivnosti epoksidne grupe prema sporednim

reakcijama kao pri epoksidovanju metil estara, pa je za laneno ulje postignut manji prinos epoksida nego za maslinovo ulje. Međutim, pri epoksidovanju biljnih ulja *in situ* formiranom persirćenom kiselinom, uticaj stepena nezasićenosti na reaktivnost epoksidne grupe je bio isti kao i kod metil estara, pa je pri epoksidovanju više nezasićenog lanenog ulja postignut manji prinos epoksida nego pri epoksidovanju maslinovog ulja [120].

U navedenim istraživanjima, uticaj procesnih uslova na epoksidovanje masnih kiselina i njihovih derivata je ispitivan variranjem vrednosti jednog po jednog od procesnih uslova, pri stalnim vrednostima ostalih procesnih uslova, bez unapred određenog eksperimentalnog plana [84,87,92-95,107-117]. Na ovaj način dobijeni eksperimentalni podaci nisu pogodni za ispitivanje uticaja interakcija procesnih uslova na prinos epoksida, pa se u novije vreme favorizuje primena metodologije odzivne površine koja uključuje planirano izvođenje eksperimenata [88,124-126]. Ova metodologija se ujedno primenjuje i za određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova. Pregled rezultata istraživanja zasnovanih na primeni metodologije odzivne površine je dat u Potpoglavlju 1.4 Teorijskog dela ove doktorske disertacije.

1.4. OPTIMIZACIJA PROCESA EPOKSIDOVANJA ORGANSKIM PERKISELINAMA PRIMENOM METODOLOGIJE ODZIVNE POVRŠINE

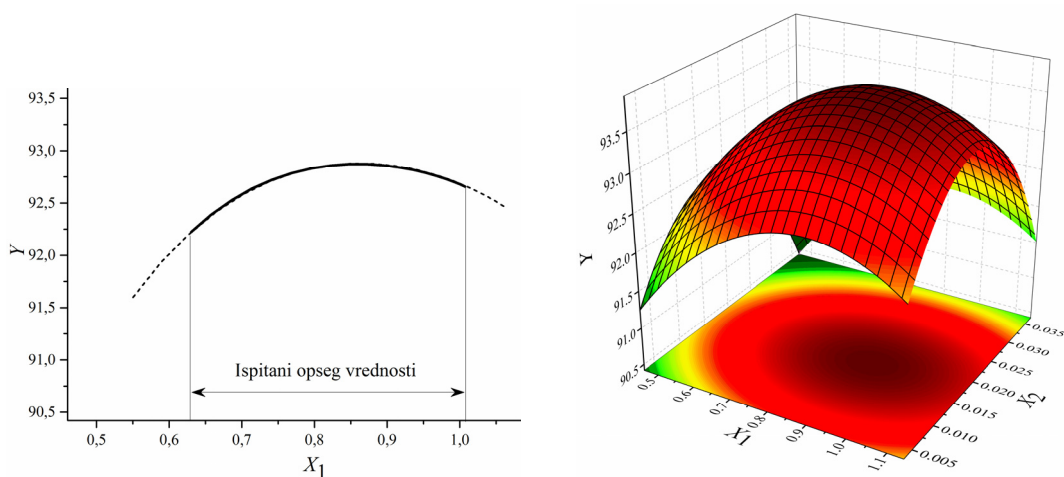
Metodologiju odzivne površine (engl. *Response Surface Methodology* - RSM) su razvili Box i Wilson [132] kako bi unapredili proizvodne procese u hemijskoj industriji, prvenstveno one u kojima se odvijaju hemijske reakcije. Cilj je bio da se pomoću nove statističke metode omogući pouzdana procena vrednosti procesnih uslova, kao što su temperatura, pritisak, reakciono vreme, koncentracija reaktanata ili koncentracija katalizatora, pri kojima bi se postigao željeni rezultat, kao što je maksimalan prinos proizvoda, visoka koncentracija proizvoda u reakcionoj smeši, ili definisana fizička osobina proizvoda [133,134]. Pri optimizaciji procesa, pored pomenutih primera tehničko-tehnoloških, funkcije cilja mogu biti i ekonomske, tehno-ekonomske i druge (Slika 1.5).



Slika 1.5. Funkcije cilja u primeni metodologije odzivne površine u optimizaciji procesa hemijske industrije [135].

Tokom primene je zaključeno da se metodologija odzivne površine može koristiti i za optimizaciju bilo koje zavisno promenljive, takozvanog odziva, koji zavisi od nekoliko nezavisno promenljivih, takozvanih faktora [133], te se ova statistička metodologija i dalje unapređuje i prilagođava zahtevima savremene industrije [136].

Za primenu metodologije odzivne površine, sa ciljem pronalaženja vrednosti faktora, nezavisno promenljivih procesa, koje bi dale željeni odziv kontinualne, zavisno promenljive, potrebno je raspolagati eksperimentalnim podacima. Oni se dobijaju izvođenjem eksperimenata pri procesnim uslovima definisanim primenom odgovarajuće metode planiranja eksperimenata, odnosno primenom odabranog eksperimentalnog plana. Fitovanjem eksperimentalnih podataka određuju se koeficijenti regresione jednačine kojom se opisuje zavisnost željenog odziva procesa od faktora. Ove jednačine su obično polinomskog tipa prvog ili, češće, drugog reda. Odziv opisan ovakvim modelom, tj. regresionom jednačinom, treba da ima normalnu raspodelu i ujednačenu varijansu greške [136]. Zavisnost odziva od faktora može se prikazati odzivnom krivom ili odzivnom površinom za različite kombinacije faktora. Primer je prikazan na Slici 1.6.



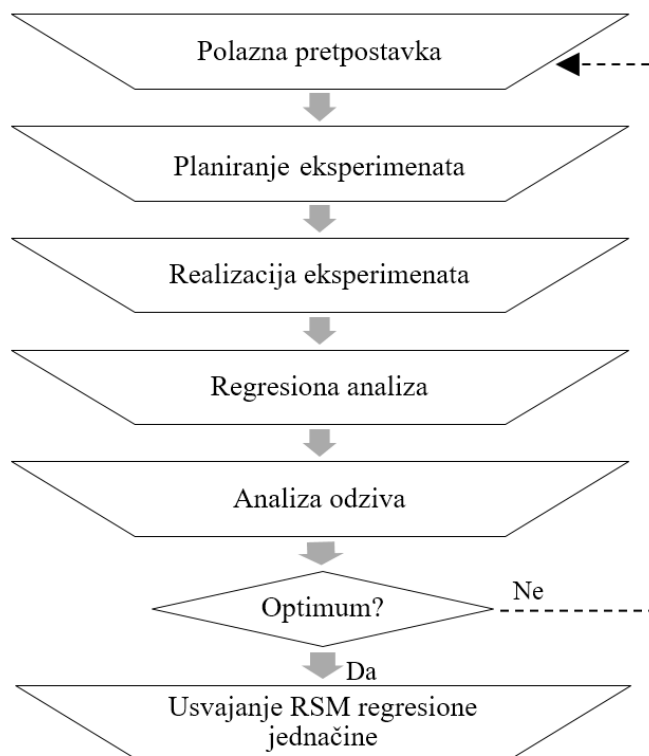
Slika 1.6. Odzivna kriva (kriva odziva Y za faktor X_1) i odzivna površina (površina odziva Y za faktore X_1 i X_2).

Odzivna kriva se koristi za procenu uticaja jedne nezavisno promenljive na zavisno promenljivu u definisanom opsegu nezavisno promenljive, dok se odzivna površina koristi za ispitivanje uticaja različitih kombinacija dve nezavisno promenljive na zavisno promenljivu. Odzivne površine se najviše koriste za određivanje optimalnog odziva, njegovog minimuma ili maksimuma [134].

Kako bi se osigurala pouzdanost i preciznost modela dobijenog po metodologiji odzivne površine, neophodno je pratiti algoritam prikazan na Slici 1.7. Osnovne faze koje obuhvata metodologija odzivne površine su:

- definisanje broja i opsega vrednosti faktora
- planiranje eksperimenata
- izvođenje eksperimenata
- regresiona analiza i
- grafička i statistička analiza odziva.

U slučaju potvrde dobijenog optimuma kontrolnim eksperimentom, usvaja se regresiona jednačina kao statistički model koji opisuje uticaj faktora na definisani odziv procesa u ispitivanom eksperimentalnom prostoru, sa određenom statističkom značajnošću svakog od faktora.



Slika 1.7. Algoritam metodologije odzivne površine [137].

Pri postavljanju polaznih pretpostavki, što podrazumeva definisanje broja faktora i opsege u kojima će se varirati njihove vrednosti, kako bi se obuhvatio maksimum ili minimum odziva, treba uzeti u obzir iskustvo i prethodna istraživanja [134]. Obično broj faktora u RSM nije veći od šest [138]. Metodologija je iterativna, i ukoliko polazne pretpostavke nisu dobre, zahteva naknadnu ispravku broja relevantnih faktora i/ili njihovih opsega [137,138].

Planiranje eksperimenata treba da omogući da se sa što manjim brojem eksperimenata dobiju relevantni podaci čijom će se regresijom izračunati koeficijenti regresione jednačine koja treba da predstavlja pouzdan i precizan statistički model za dalju analizu. Uobičajeno je da se, u okviru izabranog opsega ispitivanja, zadaju tri nivoa tj. vrednosti za svaki faktor [138]. U okviru metodologije odzivne površine, za planiranje eksperimenata se najčešće koriste sledeći eksperimentalni planovi:

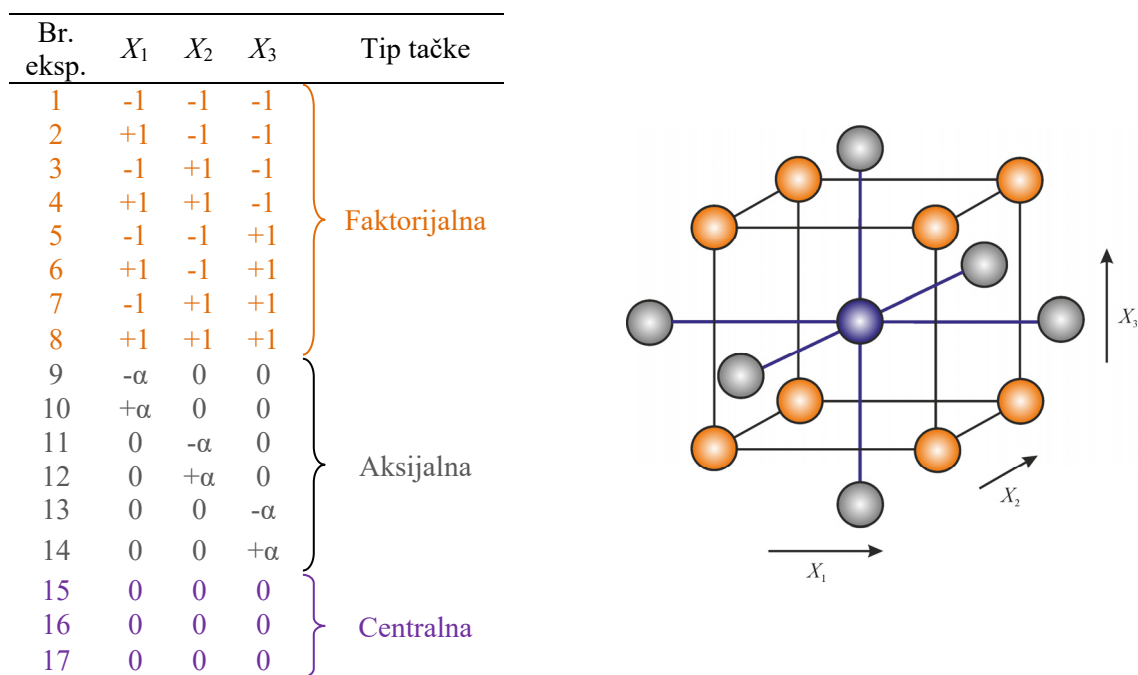
- Centralni kompozitni
- Box-Behnken-ov
- Umanjeni kompozitni i
- Hibridni.

Za optimizaciju procesa hemijske industrije najviše se koriste centralni kompozitni i Box-Behnken-ov eksperimentalni plan [138,139]. Bez obzira koji se eksperimentalni plan usvoji,

neophodno je svaku nezavisno promenljivu kodirati, odnosno definisati nivoe njene vrednosti kao „-1“, „0“ i „+1“. Kodiranjem se utvrđuju najniža, najviša i centralna vrednost svakog faktora za ispitivani opseg. Svrha kodiranja je da se definiše geometrijski prostor u kojem će se realizovati ispitivanje odziva. Plan eksperimenata mora da obezbedi ujednačenu varijansu u eksperimentalnom prostoru na jednakoj udaljenosti od centralne tačke eksperimentalnog prostora [133].

Centralni kompozitni plan eksperimenata za k faktora sadrži 2^k eksperimenata sa centralnom, faktorijalnim i aksijalnim tačkama eksperimentalnog prostora. Na Slici 1.8 je prikazan centralni kompozitni plan eksperimenata za tri faktora koji ima ukupno 2^3 eksperimentalnih tačaka. Centralna tačka se nalazi u preseku unutrašnjih dijagonala kocke. Faktorijalne tačke su raspoređene po rogljevima. Aksijalne tačke mogu da se nalaze u preseku dijagonala spoljašnjih površina kocke. Međutim, najčešće se nalaze van ispitanog opsega na pravama koje spajaju centar naspramne stranice kocke na udaljenosti α od centralne tačke. Planom eksperimenata se obično podrazumeva ponavljanje centralne tačke tri puta, tako da prikazani centralni kompozitni plan sadrži ukupno 17 eksperimenata, odnosno različitih kombinacija nezavisno promenljivih tj. faktora X_1 , X_2 i X_3 za koje se određuje zavisno promenljiva tj. odziv Y [133,138,139].

Kada nije preporučljivo izvođenje eksperimenata pri vrednostima nezavisno promenljivih koje odgovaraju faktorijalnim tačkama, centralni kompozitni plan nije pogodan za planiranje eksperimenata. Pri ispitivanju hemijskih reakcija, to su najčešće određene vrednosti molskog odnosa reaktanata, ili vrednosti temperature, koje mogu dovesti reakcionu smešu u granice eksplozivnosti, ili pak niske vrednosti temperature, pritiska, ili koncentracije katalizatora, koje onemogućavaju odvijanje hemijske reakcije. Tada bi trebalo koristiti Box-Behnken-ov plan u kojem ne figurišu eksperimenti sa vrednostima nezavisno promenljivih koje odgovaraju faktorijalnim tačkama u rogljevima eksperimentalnog prostora [139].



Slika 1.8. Centralni kompozitni plan eksperimenata za tri faktora X_1 , X_2 i X_3 [138,139].

Box-Behnken-ovim planom eksperimenata se utvrđuju kombinacije faktora koje obuhvataju odzive reakcionog sistema kada se uzimaju u razmatranje centralna tačka i faktorijalne tačke raspoređene po sredinama ivica eksperimentalnog prostora što je prikazano na Slici 1.9. Za ovaj plan eksperimenata za tri faktora i tri ponavljanja centralne tačke potrebno je definisati ukupno 15 kombinacija nezavisno promenljivih, tj. faktora X_1 , X_2 i X_3 , za koje se određuje zavisno promenljiva, tj. odziv Y .

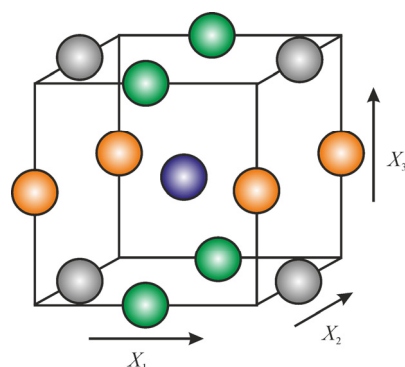
Metodologija odzivne površine podrazumeva fitovanje eksperimentalnih podataka regresionom jednačinom koja je nelinearna funkcija zavisno promenljive od nezavisno promenljivih:

$$Y = f(X) + \varepsilon \quad (1.1)$$

gde je:

- Y – zavisno promenljiva, tj. odziv
- X – vektor nezavisno promenljivih, tj. faktora
- $f(X)$ – nelinearna funkcija i
- ε – eksperimentalna greška.

Br. eksp.	X_1	X_2	X_3	Tip tačke
1	-1	-1	0	Faktorijalna X_1X_2
2	+1	-1	0	
3	-1	+1	0	
4	+1	+1	0	
5	-1	0	-1	Faktorijalna X_1X_3
6	+1	0	-1	
7	-1	0	+1	
8	+1	0	+1	Faktorijalna X_2X_3
9	0	-1	-1	
10	0	+1	-1	
11	0	-1	+1	
12	0	+1	+1	Centralna
13	0	0	0	
14	0	0	0	
15	0	0	0	



Slika 1.9. Box-Behnken-ov plan eksperimenata za tri faktora X_1 , X_2 i X_3 [138,139].

Nelinearna funkcija se aproksimira Taylor-ovim redom u kojem se zanemaruju svi članovi viši od kvadratnog [138,139]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1.2)$$

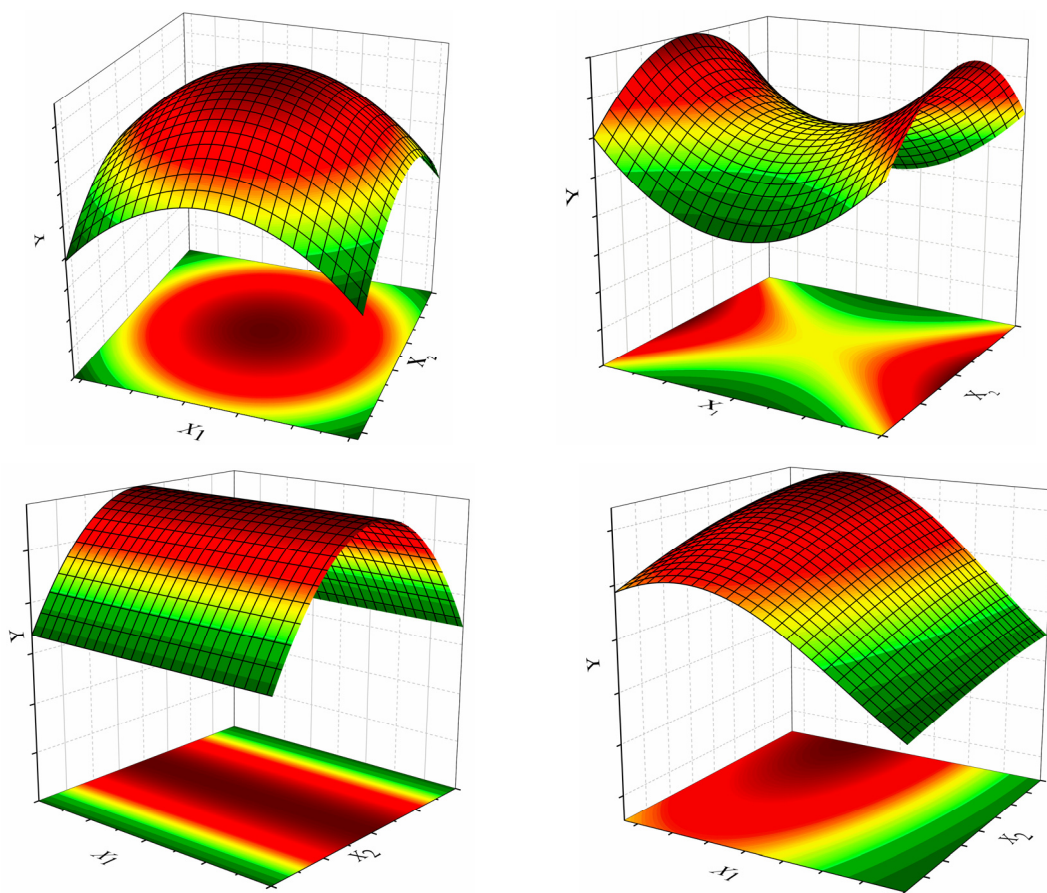
gde je:

- X_i , X_j – faktor, tj. nezavisno promenljiva i , odnosno j
- k – ukupan broj faktora i

β_0 , β_i , β_{ii} i β_{ij} – odsečak, i linearni, kvadratni, odnosno interakcioni koeficijent.

Za fitovanje eksperimentalnih podataka se primenjuje metoda najmanjih kvadrata odstupanja [64].

Odzivna površina dobijena regresijom eksperimentalnih podataka polinomom drugog reda može biti paraboloid, što potvrđuje postojanje minimuma ili maksimuma odziva u izabranom opsegu vrednosti nezavisno promenljivih, ili može imati oblik nepravilnog paraboloida, sedlaste površi, strme ravni ili više lokalnih minimuma ili maksimuma, što otežava definisanje optimalnih procesnih uslova. Primeri oblika odzivne površine i odgovarajući konturni dijagrami su prikazani na Slici 1.10.



Slika 1.10. Primeri oblika odzivne površine i pripadajući konturni dijagrami dobijeni fitovanjem eksperimentalnih podataka polinomom drugog reda [133,137].

1.4.1 Optimalni uslovi epoksidovanja derivata masnih kiselina

Metodologija odzivne površine je korišćena za optimizaciju procesnih uslova epoksidovanja dva biljna ulja i dva derivata biljnih ulja organskim perkiselinama. U svim istraživanjima funkcija cilja je bio maksimalni relativni prinos epoksida.

Mushtaq i saradnici [140] su ispitivali uticaj procesnih uslova na epoksidovanje metil estra jatropa ulja permravljom kiselinom formiranom *in situ* bez prisustva katalizatora. Ispitivanje je obuhvatilo četiri nezavisno promenljive, odnosno temperaturu, molski odnos vodonik peroksida i dvostruke veze metil estara, molski odnos mravlje kiseline i dvostruke veze metil

estara, kao i reakciono vreme. Za planiranje eksperimenata je izabran centralni kompozitni plan. Visok koeficijent determinacije R^2 od 98,88% je ukazao da dobijena regresiona jednačina može sa pouzdanošću da opiše uticaj izabranih procesnih uslova na relativni prinos epoksida za ispitivane opsege nezavisno promenljivih. Na osnovu analize rezultata regresije, utvrđeno je da su optimalni uslovi sledeći: temperatura od 70°C, molski odnos vodonik peroksida i dvostruke veze metil estara od 3,21, molski odnos mravlje kiseline i dvostruke veze metil estara od 0,96 i reakciono vreme od 4,63 h. Predviđena vrednost relativnog prinosa epoksida pri navedenim procesnim uslovima je 94,9%, dok je u kontrolnom eksperimentu dobijen prinos od 92,89±1,29%.

Uticaj procesnih uslova na epoksidovanje repičinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora je ispitivan od strane Milchert-a i saradnika [124,126]. Varirani su temperatura, molski odnos vodonik peroksida i dvostruke veze biljnog ulja, molski odnos sirćetne kiseline i dvostruke veze biljnog ulja, kao i reakciono vreme. Količina katalizatora nije varirana. Za planiranje eksperimenata je primenjen centralni kompozitni plan. Pri primeni metodologije odzivne površine, pored prinosa epoksida, kao odzivi su izabrani i konverzija dvostrukih veza i selektivnost procesa. Regresiona jednačina za relativni prinos epoksida ima koeficijent determinacije R^2 od 98,66%, dok su koeficijenti determinacije regresionih jednačina za konverziju dvostrukih veza i selektivnost procesa 94,63% i 93,01%, respektivno. Optimalni procesni uslovi za maksimalni relativni prinos epoksida i maksimalnu konverziju dvostrukih veza su isti i imaju vrednosti temperature od 65°C, molskog odnosa vodonik peroksida i triglicerida repičinog ulja od 11,1, molskog odnosa sirćetne kiseline i triglicerida repičinog ulja od 1,89 i reakcionog vremena od 6 h. Pri navedenim uslovima, izračunatim na osnovu regresionih jednačina, bi trebalo da se dobiju relativni prinos epoksida od 66,2±3,8% i konverzija dvostrukih veza od 91±4,5%. Međutim, eksperimentalno određene vrednosti ovih pokazatelja napredovanja procesa epoksidovanja su iznosile 59,3% i 83,7%, respektivno. Veća odstupanja vrednosti prinosa epoksida i konverzije dvostrukih veza od standarde devijacije je verovatno dobijeno pošto izračunate optimalne vrednosti svih procesnih uslova odgovaraju graničnim vrednostima njihovih ispitivanih opsega. Na osnovu regresione jednačine za selektivnost procesa je izračunato da će se njena maksimalna vrednost od 107,5% dobiti pri temperaturi od 51,5°C, molskom odnosu vodonik peroksida i dvostrukih veza repičinog ulja od 9,7, molskom odnosu sirćetne kiseline i dvostrukih veza repičinog ulja od 0,63 i reakcionom vremenu od 6 h. Izračunata maksimalna vrednost selektivnosti procesa je viša od teorijski moguće, pošto je za njeno izračunavanje primenjena regresiona jednačina koja predstavlja empirijski model kod kojeg vrednost zavisno promenljive nije ograničana. Pri navedenim procesnim uslovima, međutim, eksperimentalno je određena selektivnost procesa od 99,2%, sa konverzijom dvostrukih veza od 36,6% i prinosom epoksida od 41,4%. Kako je nemoguće da prinos epoksida bude veći od konverzije dvostrukih veza, verovatno je da su autori načinili grešku pri navođenju rezultata.

Borugadda i saradnici [125] su ispitivali epoksidovanje ricinusovog ulja sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu Amberlite IR120H kao katalizatora. U cilju određivanja procesnih uslova pri kojima bi se dobio maksimalan prinos epoksida, variran je molski odnos vodonik peroksida i dvostruke veze ricinusovog ulja, količina katalizatora, temperatura i reakciono vreme. Molski odnos

dvostrukih veza ulja i sirćetne kiseline je bio isti za sve eksperimente. Pri definisanju vrednosti nezavisno promenljivih koje će biti varirane u eksperimentima, primenjen je centralni kompozitni plan. Regresiona jednačina za procenu sadržaja epoksi kiseonika, dobijena u okviru metodologije odzivne površine, ima koeficijent determinacije R^2 od 99,69%. Očekivano je da se maksimalni sadržaj epoksi kiseonika od 4,09% dobija izvođenjem procesa na temperaturi od 52,8°C, pri molskom odnosu vodonik peroksida i dvostruke veze ulja od 1,65, primenom količine katalizatora od 15,6 mas% u odnosu na početnu masu ricinusovog ulja i nakon reakcionog vremena od 2,81 h. U kontrolnom eksperimentu je dobijena 5,87% niža vrednost sadržaja epoksi kiseonika u epoksidovanom ulju.

Pri određivanju optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja proizvoda transesterifikacije sojinog ulja i saharoze, saharoza sojata, persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu Amberlite IR120H kao katalizatora, Monono i saradnici [88] su kao nezavisno promenljive izabrali temperaturu, molski odnos sirćetne kiseline i dvostruke veze sirovine, molski odnosi vodonik peroksida i dvostruke veze sirovine, količinu katalizatora i reakciono vreme. Eksperimenti su planirani na osnovu Box-Behnken plana. Regresijom eksperimentalnih podataka u okviru primene metodologije odzivne površine je dobijena jednačina čiji je koeficijent determinacije R^2 98%. Izračunato je da bi se maksimalni sadržaj epoksida dobio pri izvođenju epoksidovanja na temperaturi od 65°C, pri molskom odnosu sirćetne kiseline i dvostruke veze sirovine od 1,93, molskom odnosu vodonik peroksida i dvostruke veze sirovine od 0,44 i korišćenjem količine katalizatora od 18,3% u odnosu na masu ulja, nakon reakcionog vremena od 5 h. Na osnovu regresione jednačine izračunat je maksimalni prinos epoksida od 103,5%. Veća vrednost relativnog prinosa epoksida od teorijski mogućeg je posledica empijskog karaktera regresione jednačine. Za validaciju modela je izabrano sedam različitih kombinacija vrednosti procesnih uslova pri kojima bi trebalo da se dobije relativni prinos epoksida veći od 98%. Odstupanje izračunate od eksperimentalno određene vrednosti relativnog prinosa epoksida, u takvom eksperimentalnom prostoru, je bilo manje od 1%.

Navedeni literaturni podaci pokazuju da je za procese epoksidovanja sirovina na bazi masnih kiselina moguće primeniti metodologiju odzivne površine za određivanje optimalnih procesnih pri kojima bi se postigao maksimalni prinos epoksida [88,124-126,140]. Pojedini autori su primenili ovaj statistički pristup i kako bi odredili optimalne uslove za postizanje maksimuma konverzije dvostrukih veza sirovine i selektivnosti procesa epoksidovanja [124,126]. Međutim, opravdanost postavljanja ovih poslednje pomenutih funkcija cilja je upitna. Naime, pri maksimalnoj konverziji dvostrukih veza sirovine, sadržaj epoksi kiseonika u epoksidovanoj sirovini ne mora biti visok. Takođe, selektivnost procesa epoksidovanja opada sa reakcionim vremenom, pa se njen maksimum očekuje na samom početku procesa kada je sadržaj epoksi kiseonika u derivatizovanoj sirovini mali.

Za planiranja eksperimenata je najviše primenjivan centralni kompozitni plan [124-126, 140], ali je korišćen i Box-Behnken-ov plan [88]. Kada je trebalo odrediti procesne uslove za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida, eksperimentalni podaci relativnog prinosa epoksida su uvek regresirani polinomom drugog reda, sa koeficijentom determinacije višim od 98% u svim ispitivanjima. Na osnovu dobijenih regresionih jednačina, izračunati su optimalni uslovi za epoksidovanje, koji se razlikuju u zavisnosti od tipa sirovine,

koncentracije vodenog rastvora vodonik peroksida i tipa katalizatora. Odstupanje izračunate vrednosti relativnog prinosa epoksida za optimalne vrednosti procesnih uslova u odnosu na prinos koji je eksperimentalno određen pri istim procesnim uslovima se kreće od 2 do 10,4%. Odstupanje je veće u onim slučajevima kada su kao optimalne izračunate one vrednosti procesnih uslova koje se nalaze na granici njihovih ispitivanih opsega.

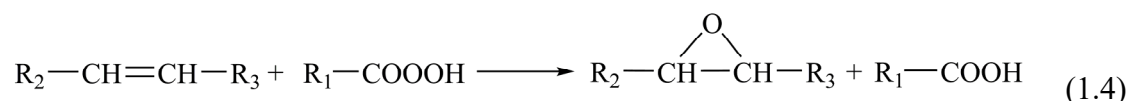
1.5. MATEMATIČKI MODELI REAKCIONOG SISTEMA EPOKSIDOVANJA DERIVATA MASNIH KISELINA *IN SITU* FORMIRANIM ORGANSKIM PERKISELINAMA

1.5.1. Reakcioni sistem

Osnovne reakcije pri epoksidovanju derivata masnih kiselina *in situ* formiranom organskom perkiselinom su kiselo katalizovana reakcija formiranja organske perkiseline i vode (W) iz organske kiseline, najčešće mravlje (FA) ili sirćetne (A), i vodonik peroksida (H):



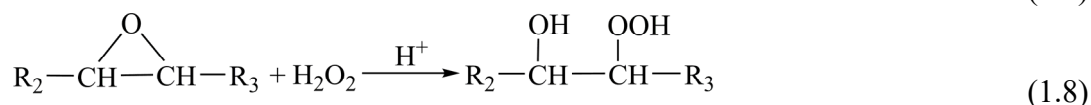
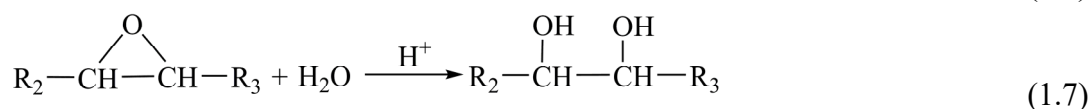
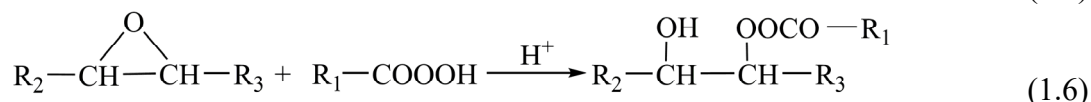
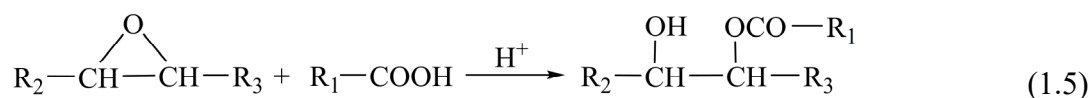
i nekatalizovana reakcija epoksidovanja dvostrukih veza (D) masno-kiselinskih lanaca sirovine organskom perkiselinom, pri kojoj se formira epoksid (E) i oslobađa organska kiselina:



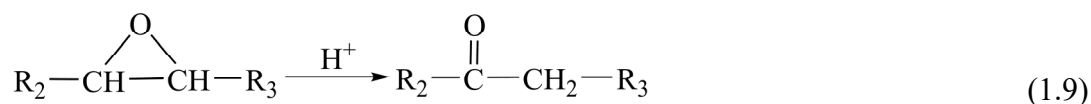
U reakcionom sistemu epoksidovanju biljnih ulja, mineralne kiseline su najčešće primenjivan homogeni katalizator za reakciju formiranja organske perkiseline [84,85,91-93,109,115,118,120,124,126,141], dok su kisele jonoizmenjivačke smole najčešće primenjivan heterogeni katalizator [86-88,94,96,105-107,111,112,114,117,119,142-144]. Poseban slučaj je epoksidovanje permravljom kiselinom, kada katalizator nije neophodan, jer je brzina formiranja ove perkiseline dovoljno velika u odnosu na brzinu reakcije epoksidovanja [28,101,102,104,116,120]. Reakcioni sistem epoksidovanja u prisustvu homogenog katalizatora, ili bez katalizatora, je dvofazan tečno-tečno. Formiranje perkiseline se odvija u vodenoj fazi, dok se reakcija epoksidovanja sirovine odvija u uljnoj fazi [28,85,91,101,102,116]. Pri primeni jonoizmenjivačke smole kao heterogenog katalizatora, reakcioni sistem je trofazan tečno-tečno-čvrsto. U ovom slučaju se formiranje organske perkiseline odvija na aktivnim centrima smeštenim na spoljašnjoj površini i unutar pora jonoizmenjivačke smole, dok se epoksidovanje dvostrukih veza sirovine i ovde odvija u uljnoj fazi [97].

Pored osnovnih reakcija, u reakcionom sistemu se odvijaju i sporedne kiselo-katalizovane reakcije otvaranja epoksidne grupe adicijom nukleofilnih agensa iz reakcione smeše. Ove

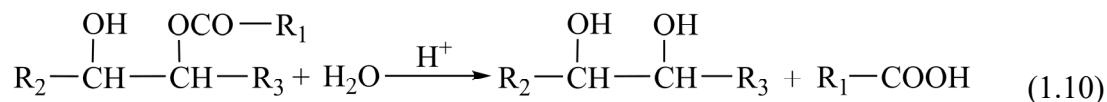
reakcije započinju adicijom hidronijom jona, koji potiče od katalizatora, nakon čega dolazi do reakcije sa određenim agensom, odnosno organskom kiselinom [97,122,127,144-146], organskom perkiselinom [85,96], vodom [85,145] ili vodonik peroksidom [97,128,145,147]:



Navedene reakcije se odvijaju u uljnoj fazi i na međufaznoj površini. U kiseloj sredini, međutim, i sama epoksidna grupa može da se transformiše u keto grupu [85]:



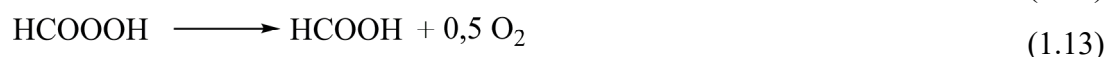
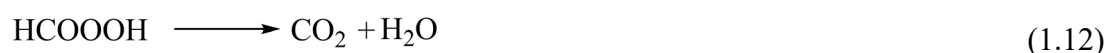
Proizvodi sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe mogu dalje da reaguju. Tako, hidroksi karboksilat koji nastaje prema reakciji (1.5) može da reaguje sa vodom dajući diol [85]:



Pored sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe, pojedini autori smatraju da se u sistemu odvijaju i sporedne reakcije razlaganja jedinjenja koja sadrže aktivni kiseonik za epoksidovanje [28,91,101,102]. Prema jednoj grupi autora, gubitak aktivnog kiseonika je posledica razlaganja vodonik peroksida [28]:



dok drugi autori smatraju da je, pri epoksidovanju permravljom kiselinom, izraženije razlaganje ove perkiseline [28,101,102]:



Pri epoksidovanju persirćetnom kiselinom (P), reakcije razlaganja nisu razmatrane, pošto se ova kiselina, generalno, smatra stabilnijom od permravlje kiseline.

1.5.2. Matematički modeli

Pri matematičkom opisivanju reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja organskim perkiselinama u prisustvu homogenog katalizatora, ili bez prisustva katalizatora, što je slučaj kada je oksidaciono sredstvo permravlja kiselina, do sada su primenjivani pseudohomogeni [92,93,104,118,131] i dvofazni modeli [28,85,91,102,116]. Za sistem sa heterogenim katalizatorom, odnosno jonoizmenjivačkom smolom, predloženi su pseudohomogeni [86,111,112], pseudodvofazni [94,105,106,114] i trofazni [123] modeli. Pored osnovnih reakcija, odnosno reakcije formiranja organske perkiseline i reakcije epoksidovanja dvostrukih veza sirovine, modelovane su i sporedne reakcije otvaranja nastalog epoksida u reakciji sa organskom kiselinom, organskom perkiselinom i/ili vodom. U pojedinim modelima, uzet je u obzir samo početni korak sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe, odnosno adicija hidronijom jona na epoksidnu grupu, sa pretpostavkom da ovaj korak, koji je isti za sve reakcije, ograničava brzinu svih sporednih reakcija. U pseudodvofaznim (tečno-čvrsto) i trofaznim (tečno-tečno-čvrsto) modelima reakcionog sistema sa jonoizmenjivačkom smolom kao katalizatorom, pretpostavljeno je da se reakcija peroksidacije organske kiseline odigrava prema Eley-Rideal ili Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson mehanizmima [94,105,106,114,117,123]. Pseudohomogeni, pseudodvofazni i pojedini dvofazni [28,85,116] modeli su postavljeni sa pretpostavkom da je prenos mase značajno brži od hemijskih reakcija procesa epoksidovanja. Pored kinetičkih parametara i parametara prenosa mase, u modelima figurišu i termodinamički parametri. Kako bi se izbeglo simultano određivanje ovih parametara fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama stepena reagovanja dvostrukih veza i prinosa epoksida tokom izvođenja procesa, vrednosti nekinetičkih parametara najčešće su procenjene, izračunate ili određene u posebnim eksperimentima, nezavisnim od epoksidovanja.

1.5.2.1. Pseudohomogeni modeli

Najjednostavniji matematički modeli reakcionog sistema epoksidovanja masnih kiselina i njihovih derivata *in situ* formiranom organskom perkiselinom su razvijeni sa pretpostavkom da je reakcija formiranja organske perkiseline znatno sporija od reakcije epoksidovanja. Usled ovakvog odnosa brzina reakcija, koncentracija organske perkiseline u reakcionom sistemu je mala. Primenujući princip stacionarnog stanja, Wisniak i saradnici [143] su usvojili da je koncentracija organske perkiseline u reakcionom sistemu približno konstantna, te da je reakcija epoksidovanja pseudoprvo reda u odnosu na epoksidnu grupu. Pri opisivanju kinetike epoksidovanja ribljeg ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole Dowex 50W-12X, autori su uzeli u obzir i sporednu reakciju otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom. Model je kasnije primenjen na epoksidovanje ricinusovog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H [111].

Gan i saradnici [122] su predložili model takođe zasnovan na pretpostavci o niskoj i približno konstantnoj koncentraciji organske perkiseline u reakcionom sistemu. Nije dato objašnjenje kako je izveden konačni izraz, ali Janković [123] pretpostavlja da je usled niske koncentracije organske perkiseline u reakcionom sistemu povratna reakcija njenog formiranja

zanemarena, a da je koncentracija sirćetne kiseline smatrana konstantnom i približno jednakom početnoj koncentraciji, pri čemu su sporedne reakcije zanemarene. Model je primenjen na eksperimentalne podatke epoksidovanja tečne frakcije palminog ulja permravljom kiselinom formiranom *in situ* bez prisustva katalizatora, ili persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora. Epoksidovanje je u oba slučaja izvedeno i u masi, i u prisustvu benzena kao rastvarača. Iako su sami autori primetili da dobijeni izraz daje dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima epoksidovanja sa oba oksidaciona sredstva samo na temperaturama do 40°C, predloženi model je u literaturi primenjen za opisivanje kinetike epoksidovanja različitih biljnih ulja i njihovih derivata *in situ* formiranom permravljom ili persirćetnom kiselinom u prisustvu ili mineralne kiseline ili jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, za različite opsege temperature [92,93,109,111,115,118,141].

Kinetiku epoksidovanja sojinog ulja permravljom kiselinom, bez prisustva katalizatora, u slučaju kada se ukupna količina vodenog rastvora vodonik peroksid dodaje odjednom u reakcionu smešu, ispitivali su de Quadros i saradnici [104]. Predložili su model zasnovan na sledećim jednačinama:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_D C_{PF} \quad (1.14)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -\frac{dC_E}{dt} \quad (1.15)$$

gde je:

t – reakciono vreme, min

k_2 – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja, reakcija (1.4), $\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$, i

C_D, C_{PF}, C_E – koncentracija dvostruke veze, permravlje kiseline, odnosno epoksidne grupe u reakcionoj smeši, mol L^{-1} .

Pošto je vodonik peroksid korišćen u višku u odnosu na mravlju kiselinu, pretpostavljeno je da je na početku epoksidovanja količina permravlje kiseline jednaka početnoj količini mravlje kiseline. Tokom procesa se mravlja kiselina „regeneriše“, nakon što permravlja kiselina preda kiseonik dvostrukim vezama u masno-kiselinskim lancima ulja, prema reakciji (1.4), dok se, u isto vreme, vodonik peroksid troši. Zato je usvojeno da kada preostala količina vodonik peroksida u reakcionom sistemu postane manja od polazne količine mravlje kiseline, količina permravlje kiseline odgovara razlici između početne količine vodonik peroksida i izreagovalih dvostrukih veza:

$$C_{PF} = \min[C_{H,0} - (C_{D,0} - C_D), C_{FA,0}] \quad (1.16)$$

gde je:

$C_{H,0}, C_{D,0}, C_{FA,0}$ – početna koncentracija vodonik peroksida, dvostruke veze, odnosno mravlje kiseline, u reakcionoj smeši, mol L^{-1} .

Pomenutim pretpostavkama o količini permravlje kiseline u reakcionoj smeši je zanemareno da je reakcija formiranja permravlje kiseline povratna reakcija. Nedostatak modela je i zanemarivanje odvijanja sporednih reakcija. Pošto je epoksidovanje sojinog ulja izvedeno neizotermiski, pri fitovanju eksperimentalnih podataka o promenama jednog broja, sadržaja epoksi kiseonika i temperature sa reakcionim vremenom, u obzir je uzet i toplotni bilans sistema. Iako je trend promene vrednosti temperature u reakcionom sistemu sa vremenom, izračunat na osnovu modela, isti kao i eksperimentalno određen, nije dobijeno dobro slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima temperature. Zaključeno je da bi se bolje slaganje vrednosti moglo dobiti modelom koji bi u obzir uzeo i prenos mase i promene fizičko-hemijskih osobina smeše koje se dešavaju tokom procesa usled promene viskoznosti uljne faze.

Pseudohomogeni model koji uzima u obzir i uticaj brzine reakcije formiranja organske perkiseline na kinetku procesa epoksidovanja biljnih ulja, pored uticaja brzina reakcija epoksidovanja dvostrukih veza i formiranja hidroksi acetata kao sporednog proizvoda, predložili su Sinadinović-Fišer i saradnici [111]. Za razliku od drugih pseudohomogenih modela, u kojima ili ne figuriše količina vodonik peroksida [143] ili figuriše samo njegova ukupno dodata količina [122], u ovom modelu je uzeta u obzir mogućnost postepenog dodavanja vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu, uvođenjem članova za molski protok vodonik peroksida i vode. Model je definisan sledećim sistemom diferencijalnih jednačina:

$$\left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r = -m_c \cdot C_s \cdot k_1 \left([\text{A}][\text{H}] - \frac{[\text{P}][\text{W}]}{K_1} \right) \quad (1.17)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = \left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r + F_{\text{H}} \quad (1.18)$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = \left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r + k_2 [\text{P}][\text{D}] - k_3 [\text{E}][\text{A}]^n \quad (1.19)$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = -\left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r - k_2 [\text{P}][\text{D}] \quad (1.20)$$

$$\frac{d[\text{W}]}{dt} = -\left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r + F_{\text{W}} \quad (1.21)$$

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = -k_2 [\text{P}][\text{D}] \quad (1.22)$$

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = k_2 [\text{P}][\text{D}] - k_3 [\text{E}][\text{A}]^n \quad (1.23)$$

$$\frac{d[\text{HA}]}{dt} = k_3 [\text{E}][\text{A}]^n \quad (1.24)$$

gde je:

$[i]$ – broj molova komponente ili funkcionalne grupe i po 100 g ulja, mol/100 g ulja
 m_c – masa katalizatora, g

- C_s – koncentracija sulfo grupa u katalizatoru, mol/g katalizatora
 k_1 – koeficijent brzine reakcije formiranja persirćetne kiseline, reakcija (1.3),
 $\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$
 k_3 – koeficijent brzine reakcije epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom, reakcija (1.5),
 $\text{mol}^{-n}\text{min}^{-1}$
 n – red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na organsku kiselinu
 K_1 – konstanta hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline i
 F_H, F_W – molski protok vodonik peroksida, odnosno vode, pri postepenom dodavanju
vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu, mol min^{-1} .

Na primeru epoksidovanja ricinusovog ulja u benzenu persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora je pokazano da je pri fitovanju eksperimentalnih podataka potrebno usvojiti početak ukapavanja vodonik peroksida u reakcionu smešu kao „nulto“ reakciono vreme [111], umesto završetka njegovog ukapavanja, kao u nekim prethodnim kinetičkim studijama. Na taj način, ne zanemaruje se odvijanje reakcija procesa epoksidovanja tokom ukapavanja vodonik peroksida. Takođe, pri fitovanju eksperimentalnih podataka o promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom, kinetički parametri su definisani kao funkcije temperature preko modifikovane Arrhenius-ove zavisnosti. To je omogućilo da se u obzir uzmu različite temperaturne faze procesa. Naime, uzeto je u obzir da se tokom ukapavanja vodonik peroksida reakcije procesa najčešće odvijaju na temperaturi nižoj od reakcione temperature, nakon čega je potrebno dostići željenu vrednost reakcione temperature. Eksperimentalni podaci dobijeni za epoksidovanje ricinusovog ulja su fitovani i pseudohomogenim modelima predloženim od strane drugih autora, Wishiak-a i saradnika [143] i Gan-a i saradnika [122]. Kod primene prvog modela, početak ukapavanja vodonik peroksida u reakcionu smešu je posmatran kao „nulto“ reakciono vreme, dok je kod primene drugog modela, u kojem figuriše samo ukupna količina vodonik peroksida, završetak njegovog ukapavanja smatran početkom procesa epoksidovanja. Primenom modela predloženog u literaturi [111] dobijeno je bolje slaganje izračunatih sa eksperimentalnim podacima u odnosu na pomenuta druga dva pseudohomogena modela.

Pri ispitivanju kinetike otvaranja epoksidne grupe u reakciji sa sirćetnom kiselinom, određeno je da je reakcija prvog reda u odnosu na epoksidnu grupu, a drugog reda u odnosu na sirćetnu kiselinu, bez obzira da li je kao reaktant korišćena glacialna sirćetna kiselina [122] ili njen vodeni rastvor [127,146].

1.5.2.2. Dvofazni i pseudodvofazni modeli

U literaturi su publikovani dvofazni modeli tečno-tečno koji su primenjeni za opisivanje kinetike procesa epoksidovanja biljnih ulja ili kada je kao katalizator za formiranje organske perkiseline korišćena mineralna kiselina, ili kada se reakcija formiranja permravlje kiseline odvijala spontano, bez katalizatora. Pseudodvofazni modeli tečno-čvrsto su predloženi za procese u kojima je katalizator za formiranje organske perkiseline bila kiselina jonoizmenjivačka smola.

Chou i Chang [148] su predložili prvi dvofazni model tečno-tečno reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja *in situ* formiranom organskom perkiselinom. Model je primenjen na epoksidovanje oleinske kiseline u benzenu persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u

prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora. Pri predlaganju modela uzeti su u obzir mehanizmi samo osnovnih reakcija, formiranja persirćetne kiseline i epoksidovanja, kao i prenos mase između uljne i vodene faze. Primenujući princip stacionarnog stanja, zanemarena je promena koncentracije intermedijera u reakcijama. Dobijen izraz za promenu broja molova epoksidne grupe sa vremenom se može uprostiti različitim pretpostavkama o koraku koji ograničava brzinu procesa. Autori navode da je formiranje persirćetne kiseline korak koji kontroliše brzinu procesa. Međutim, Rangarajan i saradnici [85] smatraju da se ovaj zaključak ne može prihvatiti, jer je mala, nedefinisana, brzina dodavanja vodonik peroksida u reakcionu smešu verovatno usporila reakciju formiranja persirćetne kiseline. Pored toga, greška pri izvođenju eksperimenata je i nedefinisan intenzitet mešanja reakcione smeše što utiče na procenu veličine međufazne površine. Dalje, nedostatak predloženog dvofaznog modela je što se koriste koncentracije komponenata u sistemu, umesto lokalnih koncentracija komponenata u fazama, čime raspodela komponenata između faza nije uzeta u obzir.

Da bi prevazišli nedostatke prethodnog modela, Rangarajan i saradnici [85] su predložili dvofazni model tečno-tečno zasnovan na lokalnim koncentracijama komponenata u fazama reakcione smeše. Sinteze epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu sumporne kiseline su izvedene šaržno i u kinetičkom režimu. Zbog ovakvog režima, uticaj prenosa mase na kinetiku procesa je zanemaren. Od sporednih reakcija, u obzir je uzeta samo adicija sirćetne kiseline na epoksidnu grupu. Usvojeno je da se ova reakcija odvija u uljnoj fazi i da njena brzina ne zavisi od koncentracije sumporne kiseline. Koeficijent brzine reakcije epoksidovanja persirćetnom kiselinom je određen na osnovu rezultata dobijenih u posebnim eksperimentima, dok su vrednosti koeficijenata brzina ostalih reakcija određene fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama koncentracija dvostruke veze i epoksidne grupe u reakcionoj smeši sa reakcionim vremenom. Vrednost koeficijenta raspodele sirćetne kiseline između faza od 0,04 je usvojena na osnovu njegovih vrednosti određenih eksperimentalno za različite temperature i sastave smeše sojino ulje-sirćetna kiselina-voda. Za koeficijent raspodele persirćetne kiseline usvojena je vrednost od 0,1 zbog većeg afiniteta persirćetne kiseline prema uljnoj fazi u odnosu na sirćetnu kiselinu. Rešavanjem predloženog sistema jednačina je primećeno da model predviđa veliku potrošnju sirćetne kiseline, zbog čega je uveden empirijski koeficijent korekcije. Predviđanje uvećane potrošnje sirćetne kiseline autori objašnjavaju zanemarivanjem odvijanja sporednih reakcija epoksidne grupe sa vodom i vodonik peroksidom na međufaznoj površini sistema pri modelovanju procesa.

Još jedan dvofazni model tečno-tečno predložili su Campanella i saradnici [116]. Primenili su ga na eksperimentalne podatke epoksidovanja metil estara sojinog ulja *in situ* formiranom permrvljom kiselinom. Uticaj prenosa mase na kinetiku procesa je zanemaren pretpostavkom da je brzina prenosa mase veća od brzina reakcija. Smatrano je da je zapremina faza približno konstantna. U modelu su, pored osnovnih reakcija, uzete u obzir i reakcije otvaranja epoksidne grupe sa mrvljom kiselinom i permrvljom kiselinom, za koje je pretpostavljeno da se odvijaju u uljnoj fazi. Koeficijent raspodele mrvlje kiseline između uljne i vodene faze je određen za različite temperature i sastave smeša metil estri sojinog ulja-mrvlja kiselina-voda, čime nije uzet u obzir uticaj promene sastava uljne faze usled epoksidovanja. Uprkos tome, utvrđeno je dobro slaganje eksperimentalno određenih vrednosti koeficijenta raspodele

mravlje kiseline sa vrednostima izračunatim na osnovu UNIFAC modela za koeficijent aktivnosti, te su izračunate vrednosti i primenjene u modelu.

Santacesaria i saradnici [91] su predložili dvofazni model tečno-tečno reakcionog sistema epoksidovanja sojinog ulja permravljom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu mineralne kiseline kao katalizatora. Smeša vodenog rastvora vodonik peroksida i mravlje kiseline je postepeno dodavana u reakcionu smešu. U predloženom modelu, pored termodinamičkih i kinetičkih fenomena, opisani su i fenomeni prenosa mase. Model je postavljen sa pretpostavkom da se u vodenoj fazi, pored osnovne reakcije formiranja permravlje kiseline, odvija i reakcija razlaganja vodonik peroksida (1.11), dok se u organskoj fazi odvija reakcija epoksidovanja (1.4). Sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe se odvijaju na međufaznoj površini, pri čemu je najsporiji korak ovih reakcija adicija hidronijum jona na epoksidnu grupu. Još jedna pretpostavka na kojoj se zasniva model je da se sadržaj vode u uljnoj fazi ne menja sa sastavom uljne faze, odnosno sa napredovanjem reakcije epoksidovanja. Jednačine modela su:

$$\frac{dN_H^{aq}}{dt} = F_H + \left[-k_7 (C_H^{aq})^{2,5} - k_{1,PF} \cdot C_{H_3O^+}^{aq} \cdot (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - \beta_H^{aq} (C_H^{aq} - K_H C_H^{o*}) \right] \cdot V^{aq} \quad (1.25)$$

$$\frac{dN_W^{aq}}{dt} = F_W + \left[k_7 (C_H^{aq})^{2,5} + k_{1,PF} \cdot C_{H_3O^+}^{aq} \cdot (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) \right] \cdot V^{aq} \quad (1.26)$$

$$\frac{dN_{FA}^{aq}}{dt} = F_{FA} + \left[-k_{1,k_1,PF} \cdot C_{H_3O^+}^{aq} \cdot (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - \beta_{FA}^{aq} (C_{FA}^{aq} - K_{FA} \cdot C_{FA}^{o*}) \right] \cdot V^{aq} \quad (1.27)$$

$$\frac{dN_{PF}^{aq}}{dt} = F_{PF} + \left[k_{1,FA} \cdot C_{H_3O^+}^{aq} \cdot (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - \beta_{PF}^{aq} (C_{PF}^{aq} - K_{PF} C_{PF}^{o*}) \right] \cdot V^{aq} \quad (1.28)$$

$$\frac{dN_H^o}{dt} = \beta_H^o (C_H^{o*} - C_H^o) \cdot V^o \quad (1.29)$$

$$\frac{dN_{FA}^o}{dt} = [k_2 \cdot C_D^o \cdot C_{PF}^o + \beta_{FA}^o (C_{FA}^{o*} - C_{FA}^o)] \cdot V^o \quad (1.30)$$

$$\frac{dN_{PF}^o}{dt} = [-k_2 \cdot C_D^o \cdot C_{PF}^o + \beta_{PF}^o (C_{PF}^{o*} - C_{PF}^o)] \cdot V^o \quad (1.31)$$

$$\frac{dN_D^o}{dt} = -k_2 \cdot C_D^o \cdot C_{PF}^o \cdot V^o \quad (1.32)$$

$$\frac{dN_E^o}{dt} = [k_2 \cdot C_D^o \cdot C_{PF}^o - k_6 \cdot C_E^o \cdot C_{H_3O^+}^{aq}] \cdot V^o \quad (1.33)$$

gde je:

$N_H^{aq}, N_W^{aq}, N_{FA}^{aq}, N_{PF}^{aq}$ – broj molova vodonik peroksida, vode, mravlje kiseline, odnosno permravlje kiseline, u vodenoj fazi, mol

F_{FA}, F_{PF} – molski protok mravlje kiseline, odnosno permravlje kiseline pri ukapavanju smeše vodonik peroksida i mravlje kiseline, mol min⁻¹

$k_{1,PF}$ – koeficijent brzine reakcije formiranja permravlje kiseline, mol⁻²min⁻¹

k_6 – koeficijent brzine reakcije epoksidne grupe sa hidronijum jonom, $\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$

k_7 – koeficijent brzine reakcije raspada vodonik peroksida, $\text{mol}^{-1,5}\text{min}^{-1}$

$C_{\text{H}}^{\text{aq}}, C_{\text{H}_2\text{O}^+}^{\text{aq}}, C_{\text{FA}}^{\text{aq}}, C_{\text{PF}}^{\text{aq}}, C_{\text{W}}^{\text{aq}}$ – koncentracija vodonik peroksida, hidronijum jona, mravlje kiseline, permravlje kiseline, odnosno vode, u vodenoj fazi, mol L^{-1}

$K_{1,\text{PF}}$ – konstanta hemijske ravnoteže reakcije formiranja permravlje kiseline

$\beta_{\text{H}}^{\text{aq}}, \beta_{\text{FA}}^{\text{aq}}, \beta_{\text{PF}}^{\text{aq}}$ – proizvod koeficijenta prenosa mase vodonik peroksida, mravlje kiseline, odnosno permravlje kiseline, i relativne međufazne površine u odnosu na vodenu fazu

$K_{\text{H}}, K_{\text{FA}}, K_{\text{PF}}$ – koeficijent raspodele vodonik peroksida, mravlje kiseline, odnosno permravlje kiseline između uljne i vodene faze

$C_{\text{H}}^{\text{o}*}, C_{\text{FA}}^{\text{o}*}, C_{\text{PF}}^{\text{o}*}$ – koncentracije vodonik peroksida, mravlje kiseline, odnosno permravlje kiseline u uljnom filmu na međufaznoj površini, mol L^{-1}

$V^{\text{aq}}, V^{\text{o}}$ – zapremina vodene faze, odnosno uljne faze, L

$C_{\text{D}}^{\text{o}}, C_{\text{E}}^{\text{o}}, C_{\text{ED}}^{\text{o}}$ – koncentracija dvostruke veze, epoksidne grupe, odnosno proizvoda otvaranja epoksidne grupe, u uljnoj fazi, mol L^{-1}

$N_{\text{H}}^{\text{o}}, N_{\text{FA}}^{\text{o}}, N_{\text{D}}^{\text{o}}, N_{\text{E}}^{\text{o}}$ – broj molova vodonik peroksida, mravlje kiseline, dvostruke veze, odnosno epoksidne grupe, u uljnoj fazi, mol, i

$\beta_{\text{H}}^{\text{o}}, \beta_{\text{FA}}^{\text{o}}, \beta_{\text{PF}}^{\text{o}}$ – proizvod koeficijenta prenosa mase vodonik peroksida, mravlje kiseline, odnosno permravlje kiseline, i relativne međufazne površine u odnosu na uljnu fazu.

U radu je usvojena vrednost konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja permravlje kiseline od 0,8 koja odgovara temperaturi od 25°C [149]. Izraz za temperaturnu zavisnost koeficijenta raspodele mravlje kiseline, permravlje kiseline i vodonik peroksida između uljne i vodene faze je dobijen pomoću SPARC algoritma koji predviđa raspodelu komponente na osnovu hemijske strukture jedinjenja u sistemu [150]. Usvojeno je da je vrednost koeficijenta β^{aq} jednaka za sve komponente koje se raspodeljuju između faza, odnosno da je $\beta^{\text{aq}} = \beta_{\text{H}}^{\text{aq}} = \beta_{\text{FA}}^{\text{aq}} = \beta_{\text{PF}}^{\text{aq}}$. Vrednost koeficijenta za uljnu fazu se računa kao $\beta^{\text{o}} = \beta^{\text{aq}} V^{\text{aq}} (V^{\text{o}})^{-1}$. Vrednost koeficijenta β^{aq} je određena fitovanjem eksperimentalnih podataka epoksidovanja sojinog ulja zajedno sa kinetičkim parametrima. Pošto su istraživanja La Scala i Wool [131] pokazala da su trienske veze u masno-kiselinskim lancima znatno reaktivnije prema epoksidovanju od monoena i diena, eksperimentalni podaci epoksidovanja sojinog ulja *in situ* formiranom permravljom kiselinom su fitovani predloženim modelom prikazanim jednačinama (1.25)-(1.33), sa različitim pretpostavkama o reaktivnosti dvostrukih veza u različitim masno-kiselinskim lancima glicerida ulja. Dobro slaganje izračunatih sa eksperimentalnim podacima je postignuto kada je usvojeno da je reaktivnost trienskih dvostrukih veza prema epoksidovanju drugačija od reaktivnosti ostalih dvostrukih veza, kao i da je stabilnost epoksidne grupe koja nastaje iz triena različita od stabilnosti ostalih epoksidovnih grupa [91].

Kinetiku epoksidovanja oleinske kiseline permravljom kiselinom formiranom *in situ* u reakciji mravlje kiseline i vodonik peroksida, ali, za razliku od prethodnih autora, bez prisustva katalizatora, ispitali su Leveneur i saradnici [101]. Mravlja kiselina je ukapavana u reakcionu smešu. Pri modelovanju ovog dvofaznog tečno-tečno reakcionog sistema je uzeta u

obzir promena zapremine vodene faze, dok je usvojeno da je zapremina uljne faze konstantna. Sinteze su izvedene u kinetičkom režimu, pa je predloženi model postavljen sa pretpostavkom da prenos mase ne utiče na kinetiku procesa, odnosno da se fazna ravnoteža uspostavlja pre daljeg napredovanja reakcija. Zato vrednost odnosa koncentracija komponentata u vodenoj i uljnoj fazi odgovara vrednosti njihovih koeficijenata raspodele. S obzirom da je permravlja kiselina nestabilnija od persirćetne kiseline, autori su pri modelovanju uzeli u obzir razlaganje permravlje kiseline, ali nisu definisali proizvode degradacije. Pretpostavili su da je u svim sporednim reakcijama otvaranja epoksidne grupe sa nukleofilnim agensima, što je prikazano reakcijama (1.5)-(1.8), najsporiji korak adicija hidronijum jona na epoksidnu grupu. Usvojeno je da koeficijenti raspodele mravlje kiseline, permravlje kiseline i vodonik peroksida teže beskonačnosti, a da koeficijenti raspodele oleinske kiseline, epoksidovane oleinske kiseline i oleinske kiseline sa izreagovalom epoksidnom grupom teže nuli, kako bi se uprostio sistem diferencijalnih jednačina modela:

$$\frac{dC_{FA}^{aq}}{dt} = -k_{1,PF} (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) + \frac{1-\varphi}{\varphi} k_2' \cdot C_D^o \cdot C_W^{aq} + \frac{C_{FA}^{feed} - C_{FA}^{aq}}{\tau_{aq}} \quad (1.34)$$

$$\frac{dC_W^{aq}}{dt} = k_{1,PF} (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - \frac{1-\varphi}{\varphi} k_6' \cdot C_E^o \cdot C_{H_3O^+}^{aq} - \frac{C_W^{aq}}{\tau_{aq}} \quad (1.35)$$

$$\frac{dC_H^{aq}}{dt} = -k_{1,PF} (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - \frac{C_{HP}^{aq}}{\tau_{aq}} \quad (1.36)$$

$$\frac{dC_{PF}^{aq}}{dt} = k_{1,PF} (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,PF}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - k_8 \cdot C_{PF}^{aq} - \frac{1-\varphi}{\varphi} k_2' \cdot C_D^o \cdot C_{PF}^{aq} - \frac{C_{PF}^{aq}}{\tau_{aq}} \quad (1.37)$$

$$\frac{dC_D^o}{dt} = -k_2' \cdot C_D^o \cdot C_W^{aq} \quad (1.38)$$

$$\frac{dC_E^o}{dt} = k_2' \cdot C_D^o \cdot C_W^{aq} - k_D' \cdot C_E^o \cdot C_{H_3O^+}^{aq} \quad (1.39)$$

$$\frac{dC_{ED}^o}{dt} = k_D' \cdot C_E^o \cdot C_{H_3O^+}^{aq} \quad (1.40)$$

gde je:

$$k_2' = \frac{k_2}{K_{PF}}, \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

φ – udeo vodene faze u sistemu

$$k_D' = \frac{k_D}{K_{H_3O^+}}, \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$K_{H_3O^+}$ – koeficijent raspodele hidronijum jona

$$\tau_{aq} = \frac{V}{\frac{dV^{aq}}{dt}}$$

k_8 – koeficijent brzine reakcije raspada permravlje kiseline, min^{-1}

V – zapremina reakcione smeše, L.

Za određivanje vrednosti konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja permravlje kiseline primenjen je Van't Hoff-ovog zakon, pri čemu je usvojeno da je vrednost ove konstante 0,96 na 30°C [99]. Kako bi se ispitala kinetika reakcija otvaranja epoksidne grupe, praćena je promena koncentracije epoksidne grupe u uljnoj fazi i koncentracije mravlje kiseline u vodenoj fazi sa reakcionim vremenom, kada je u rastvor epoksidovane oleinske kiseline i vode ukapavana mravlja kiselina. Pri fitovanju eksperimentalnih podataka, uzeta je u obzir reakcija adicije hidronijum jona na epoksidnu grupu, kao najsporiji korak reakcije epoksidne grupe sa mravljom kiselinom. Na dobro slaganje izračunatih i eksperimentalno određenih podataka ukazuje koeficijent determinacije od 95%. Vrednosti koeficijenta brzine reakcije formiranja permravlje kiseline i koeficijenta brzine raspada permravlje kiseline su preuzete iz literature koja nije tačno navedena. Fitovanjem eksperimentalnih podataka o promeni koncentracije epoksidne grupe u uljnoj fazi, koncentracija vodonik peroksida i mravlje kiseline u vodenoj fazi i temperature sa reakcionim vremenom pri epoksidovanju oleinske kiseline, određen je koeficijent brzine reakcije epoksidovanja. Adekvatnost predloženog modela je potvrđena koeficijentom determinacije višim od 99,90%.

Još jedno modelovanje dvofaznog tečno-tečno reakcinog sistema epoksidovanja, ovog puta pamukovog ulja, permravljom kiselinom formiranom *in situ* iz mravlje kiseline i vodonik peroksida, bez prisustva katalizatora, izveli su Zheng i saradnici [28]. Primenili su sličan pristup kao i Leveneur i saradnici [101] prema kojem je uticaj prenosa mase na kinetiku procesa zanemaren. Takođe, u obzir je uzeta promena zapremine samo vodene faze. Gliceridi pamukovog ulja imaju lance mononezasićene oleinske (M) i dinezasićene linolne kiseline (D). Smatrano je da dvostruke veze ovih kiselina nemaju istu reaktivnost prema epoksidovanju, kao ni dvostruka veza delimično epoksidovane linolne kiseline (DI). Pored osnovnih reakcija formiranja permravlje kiseline i epoksidovanja, u obzir je uzeto i razlaganje permravlje kiseline do ugljen dioksida i vode, opisano reakcijom (1.12), odnosno do mravlje kiseline i kiseonika, što je prikazano reakcijom (1.13). Za sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe je usvojeno da se adicija hidronijum jona odvija brzo, a da je ograničavajući korak adicija nukleofilog agensa, odnosno vode, mravlje kiseline ili permravlje kiseline. Jednačine modela su:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FA}^{aq}}{dt} = & \left(\varphi + \frac{1-\varphi}{K_{FA}} \right)^{-1} \left[\varphi \left(-k_{1,PF} \sqrt{K_{D,FA} \frac{C_F^{aq}}{C_W^{aq}}} \left(C_F^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,FA}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq} \right) + k_9 C_{PF}^{aq} \right) + \right. \\ & + (1-\varphi) \left(k_{2M} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DM}^o + k_{2D} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DD}^o + k_{2DI} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DDI}^o \right) + \\ & \left. - (1-\varphi) k_3' \sqrt{K_{D,F} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} \cdot C_E^o \cdot C_{FA}^{aq} + \varphi \frac{C_{FA}^{feed} - C_{FA}^{aq}}{\tau_{aq}} \right] \end{aligned} \quad (1.41)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{PF}^{aq}}{dt} = & \left(\varphi + \frac{1-\varphi}{K_{PF}} \right)^{-1} \left[\varphi \left(k_{1,PF} \sqrt{K_{D,F} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_{1,FA}} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - k_9 C_{PF}^{aq} - k_{10} C_{PF}^{aq} \right) + \right. \\ & + (1-\varphi) \left(-k_{2M} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DM}^o - k_{2D} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DD}^o - k_{2DI} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DDI}^o \right) + \\ & \left. - (1-\varphi) k_4' \sqrt{K_{D,F} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} \cdot C_E^o \cdot C_{PF}^{aq} - \varphi \frac{C_{PF}^{aq}}{\tau_{aq}} \right] \end{aligned} \quad (1.42)$$

$$\frac{dC_H^{aq}}{dt} = -k_{1,PF} \sqrt{K_{D,F} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} (C_F^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_1} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) - \frac{C_H^{aq}}{\tau_{aq}} \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_W^{aq}}{dt} = & k_{1,PF} \sqrt{K_{D,F} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} (C_{FA}^{aq} \cdot C_H^{aq} - \frac{1}{K_1} C_{PF}^{aq} \cdot C_W^{aq}) + k_{10} C_{PF}^{aq} + \\ & - \frac{1-\varphi}{\varphi} k_5' \sqrt{K_{D,F} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} \cdot C_E^o \cdot C_W^{aq} - \frac{C_W^{aq}}{\tau_{aq}} \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\frac{dC_{DM}^o}{dt} = -k_{2M} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DM}^o \quad (1.45)$$

$$\frac{dC_{DD}^o}{dt} = -k_{2D} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DD}^o \quad (1.46)$$

$$\frac{dC_{DDI}^o}{dt} = -k_{2DI} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DDI}^o \quad (1.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_E^o}{dt} = & k_{2M} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DM}^o + k_{2D} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DD}^o + k_{2DI} \frac{C_{PF}^{aq}}{K_{PF}} C_{DDI}^o - k_3' \sqrt{K_{D,FA} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} \cdot C_E^o \cdot C_{FA}^{aq} + \\ & - k_4' \sqrt{K_{D,FA} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} \cdot C_E^o \cdot C_{PF}^{aq} - k_5' \sqrt{K_{D,FA} \frac{C_{FA}^{aq}}{C_W^{aq}}} \cdot C_E^o \cdot C_W^{aq} \end{aligned} \quad (1.48)$$

gde je:

$K_{D,FA}$ – konstanta disocijacije mravlje kiseline

k_{2M}, k_{2D}, k_{2DI} – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja dvostruke veze oleinske kiseline, linolne kiseline, odnosno delimično epoksidovane linolne kiseline, $\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$

k_9 – koeficijent brzine reakcije raspada permrvavlje kiseline do mravlje kiseline i kiseonika prema reakciji (1.13), min^{-1}

k_{10} – koeficijent brzine reakcije raspada permrvavlje kiseline do ugljen dioksida i vode prema reakciji (1.12), min^{-1}

$C_{DM}^o, C_{DD}^o, C_{DDI}^o$ – koncentracija dvostruke veze u masno-kiselinskom lancu oleinske kiseline, linolne kiseline, odnosno delimično epoksidovane linolne kiseline, u uljnoj fazi, mol L^{-1}

$$k_3' = \frac{k_3}{K_{FA}}, \text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$k_4' = \frac{k_4}{K_{PF}}, \text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$$

$$k'_5 = \frac{k_5}{K_w}, \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

k_5 – koeficijent reakcije epoksidne grupe sa vodom prema reakciji (1.7), $\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$, i
 K_w – koeficijent raspodele vode između uljne i vodene faze.

Temperaturne zavisnosti koeficijenata brzina reakcije formiranja permravljje kiseline i obe reakcije degradacije permravljje kiseline su određene fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama koncentracija mravlje kiseline, permravljje kiseline i vodonik peroksida sa reakcionim vremenom pri sintezi permravljje kiseline. Takođe, i temperaturne zavisnosti koeficijenata brzina reakcija otvaranja epoksida grupe sa mravljom kiselinom i vodom su određene na osnovu eksperimentalnih podataka o promeni koncentracije epoksidne grupe u uljnoj fazi i koncentracije mravlje kiseline u vodenoj fazi, obe sa reakcionim vremenom, pri ukapavanju mravlje kiseline u smešu epoksidovanog pamukovog ulja i vode. Ovako određeni koeficijenti brzina reakcija su kasnije korišćeni pri fitovanju eksperimentalnih podataka o promenama koncentracija mravlje kiseline, permravljje kiseline i vodonik peroksida u vodenoj fazi, koncentracija oleinske kiseline, linolne kiseline, delimično epoksidovane linolne kiseline i epoksida u uljnoj fazi, kao i temperature sa reakcionim vremenom. Fitovanjem su određeni koeficijenti brzina epoksidovanja dvostrukih veza oleinske kiseline, linolne kiseline i delimično epoksidovane linolne kiseline, kao i koeficijent brzine reakcije otvaranja epoksidne grupe sa permravljjom kiselinom. Zaključeno je da se primenom predloženog modela dobija dobro slaganje izračunatih vrednosti koncentracija komponenata u uljnoj fazi sa eksperimentalno određenim vrednostima, osim za koncentracije epoksidovane oleinske kiseline i koncentracije delimično i potpuno epoksidovane linolne kiseline. Autori smatraju da su za ova jedinjenja modelovanjem dobijene niže vrednosti koncentracija posledica neodređivanja koeficijenta brzine reakcije otvaranja epoksidne grupe sa permravljjom kiselinom u posebnim eksperimentima. Takođe, izračunate vrednosti temperature su niže od eksperimentalno određenih, što je posledica usvajanja iste vrednosti za entalpiju epoksidovanja dvostrukih veza različitih masnih kiselina, kao i iste vrednosti entalpije za sve sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe. Bez obzira na ova odstupanja, dobijeno je dobro slaganje izračunatih sa eksperimentalnim podacima sa koeficijentom slaganja od 99,9%.

Wu i saradnici [102] su ispitivali kinetiku epoksidovanja sojinog ulja *in situ* formiranom permravljjom kiselinom, ali za razliku od Santacesaria i saradnika [91], bez prisustva katalizatora. I u ovom modelu je uzet u obzir uticaj prenosa mase na kinetiku procesa, ali je zanemaren gradijent koncentracije komponenata u fazama, usled čega je prenos mase posledica težnje da se uravnoteže koncentracije svake komponente u masi vodene i uljne faze. Model ne opisuje različitost u reaktivnosti mono-, di- i tri-ena prema epoksidovanju, kao ni postepeno dodavanje vodonik peroksida u reakcionu smešu. Pretpostavljeno je da je najsporiji korak pri odvijanju sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe na međufaznoj površini adicija hidronijum jona na ovu grupu. Razlika između modela je i u opisu sporedne reakcije koja se odvija u vodenoj fazi. Naime, Wu i saradnici [102] su pretpostavili da je gubitak aktivnog kiseonika u reakcionom sistemu posledica razlaganja permravljje kiseline, a ne vodonik peroksida, kako su smatrali Santacesaria i saradnici [91]. Razlaganje permravljje kiseline, koje se odvija po reakcijama (1.12) i (1.13), u modelu je prikazano zbirno, sa jednim koeficijentom brzine reakcije. Model je dat sledećim sistemom diferencijalnih jednačina:

$$\frac{dC_{\text{H}}^{\text{aq}} V^{\text{aq}}}{dt} = \left(-k_1 \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{FA}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{H}}^{\text{aq}} + k_{-1} C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{W}}^{\text{aq}} \right) V^{\text{aq}} \quad (1.49)$$

$$\frac{dC_{\text{PF}}^{\text{aq}} V^{\text{aq}}}{dt} = \left(k_1 \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{FA}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{H}}^{\text{aq}} - k_{-1} C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{W}}^{\text{aq}} - k_9 \cdot C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \right) V^{\text{aq}} + \\ - k_{\text{L,PF}} \cdot a \cdot \left(C_{\text{PF}}^{\text{o}} - C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \cdot K_{\text{PF}} \right) \quad (1.50)$$

$$\frac{dC_{\text{FA}}^{\text{aq}} V^{\text{aq}}}{dt} = \left(-k_{1,\text{PF}} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{FA}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{H}}^{\text{aq}} + k_{-1} C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{W}}^{\text{aq}} + \frac{2}{3} (k_9 + k_{10}) \cdot C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \right) V^{\text{aq}} + \\ + k_{\text{L,FA}} \cdot a \cdot \left(C_{\text{FA}}^{\text{o}} - C_{\text{FA}}^{\text{aq}} \cdot K_{\text{FA}} \right) \quad (1.51)$$

$$\frac{dC_{\text{W}}^{\text{aq}} V^{\text{aq}}}{dt} = \left(k_{1,\text{PF}} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{FA}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{H}}^{\text{aq}} - k_{-1,\text{PF}} C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \cdot C_{\text{W}}^{\text{aq}} + \frac{1}{3} (k_9 + k_{10}) C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \right) V^{\text{aq}} \quad (1.52)$$

$$\frac{dC_{\text{D}}^{\text{o}} \cdot V^{\text{o}}}{dt} = -k_3 \cdot C_{\text{D}}^{\text{o}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{o}} \cdot V^{\text{o}} \quad (1.53)$$

$$\frac{dC_{\text{E}}^{\text{o}} \cdot V^{\text{o}}}{dt} = \left(k_2 \cdot C_{\text{D}}^{\text{o}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{o}} - k_{\text{D}} \cdot C_{\text{E}}^{\text{o}} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \right) \cdot V^{\text{o}} \quad (1.54)$$

$$\frac{dC_{\text{PF}}^{\text{o}} \cdot V^{\text{o}}}{dt} = -k_2 \cdot C_{\text{D}}^{\text{o}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{o}} \cdot V^{\text{o}} + k_{\text{L,PF}} \cdot a \cdot \left(C_{\text{PF}}^{\text{o}} - C_{\text{PF}}^{\text{aq}} \cdot K_{\text{PF}} \right) \quad (1.55)$$

$$\frac{dC_{\text{FA}}^{\text{o}} \cdot V^{\text{o}}}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{D}}^{\text{o}} \cdot C_{\text{PF}}^{\text{o}} \cdot V^{\text{o}} - k_{\text{L,FA}} \cdot a \cdot \left(C_{\text{FA}}^{\text{o}} - C_{\text{FA}}^{\text{aq}} \cdot K_{\text{FA}} \right) \quad (1.56)$$

gde je:

$k_{\text{L,PF}}$, $k_{\text{L,FA}}$ – koeficijent brzine prenosa mase permravljje kiseline, odnosno mravljje kiseline, m min^{-1} , i
 a – međufazna površina, m^2 .

Koeficijent raspodele mravljje kiseline je određen eksperimentalno, za različite temperature i sastave smeše sojino ulje-mravljja kiselina-voda. Zaključeno je da sastav smeše ne utiče na vrednost koeficijenta, pa su eksperimentalni podaci korelisani polinomom drugog reda po temperaturi. Usvojeno je da je koeficijent raspodele permravljje kiseline uvek 3 puta veći od koeficijenta raspodele mravljje kiseline. Vrednosti koeficijenta prenosa mase mravljje kiseline su određene eksperimentalno, za različite temperature i odnose sojinog ulja i epoksidovanog sojinog ulja u smeši. Vrednosti su korelisane sa sadržajem epoksidne grupe u uljnoj fazi, za svaku temperaturu posebno. Usvojeno je da je koeficijent prenosa mase jednak za mravljju kiselinu i permravljju kiselinu. Fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama koncentracija vodonik peroksida i mravljje kiseline u vodenoj fazi, odnosno jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika u epoksidovanom sojinom ulju, sa reakcionim vremenom, određeni su koeficijenti brzina svih reakcija koje su uzete u obzir pri modelovanju. Zaključeno je da je stvarna brzina formiranja permravljje kiseline 2,2 puta veća od brzine epoksidovanja permravljjom kiselinom, što ne ide u prilog modelima koji su predloženi sa pretpostavkom da je reakcija formiranja permravljje kiseline najsporiji korak procesa.

Za reakcioni sistem epoksidovanja biljnih ulja organskom perkiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, predloženi su pseudodvofazni modeli tečno-čvrsto. Kako je već pomenuto, za matematičko opisivanje kinetike heterogeno katalizovane reakcije formiranja organske perkiseline primenjeni su Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) i Eley-Rideal (ER) postulati. Zanimajući uticaj difuzije reaktanata i proizvoda unutar pora katalizatora na brzinu reakcije, pretpostavlja se da brzinu reakcije određuje najsporiji korak površinske reakcije. To može biti adsorpcija jednog od reaktanata, površinska reakcija ili desorpcija produkta. LHHW postulati se primenjuju kada su oba reaktanta adsorbovana na aktivne centre katalizatora, dok se ER postulati primenjuju na reakcije kod kojih je jedan od reaktanata adsorbovan, a drugi reaguje iz mase fluida. Prvi pseudodvofazni model tečno-čvrsto su predložili Sinadinović-Fišer i saradnici [105] za epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H kao katalizatora. Najbolje slaganje računskih sa eksperimentalnim podacima je dobijeno kada je pretpostavljeno da se u reakciji formiranja persirćetne kiseline na aktivne centre katalizatora adsorbuje samo sirćetna kiselina, dok vodonik peroksid reaguje iz tečne faze, pri čemu je najsporiji korak procesa adsorpcija sirćetne kiseline. Od sporednih reakcija, koje su takođe kiselo katalizovane, uzete su u obzir reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom i sa vodom. Iako je ovaj model višestruko primenjen u literaturi za opisivanje kinetike epoksidovanja različitih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu Amberlite IR120H kao katalizatora [94,114,17], mana pristupa je što su termodinamički parametri, zajedno sa kinetičkim, određeni simultano, fitovanjem eksperimentalnih padataka o promenama koncentracija reaktanata i produkata sa reakcionim vremenom. Na taj način je dobijena velika vrednost konstante hemijske ravnoteže za reakciju formiranja persirćetne kiseline, koja bi odgovarala vrednosti konstante da je posmatrana reakcija nepovratna.

Pri predlaganju pseudodvofaznog modela za reakcioni sistem epoksidovanja ricinusovog ulja u benzenu persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu Amberlite IR120H kao katalizatora, Janković i saradnici [142] su primenili isti pristup korišćenja LHHW i ER postulata za opisivanje heterogeno katalizovane reakcije formiranja persirćetne kiseline. Međutim, za određivanje konstante hemijske ravnoteže formiranja persirćetne kiseline je korišćena jednačina izvedena u literaturi [151] za temperaturnu zavisnost ove konstante:

$$K_1 = \exp\left[12,2324 \ln T - 0,0229913T + 9,70452 \cdot 10^{-6} T^2 + 3045,76 / T - 72,8758\right] \quad (1.57)$$

Dodatno, uzeto je u obzir odvijanje reakcija tokom ukapavanja vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu, kao i da se ovo ukapavanje najčešće odvija na temperaturi nižoj od reakcione temperature procesa epoksidovanja. Pretpostavljeno je da se otvaranje epoksidne grupe odvija samo u reakciji sa sirćetnom kiselinom. Najbolje slaganje izračunatih vrednosti sa eksperimentalnim podacima o promenama koncentracija reaktanata i produkata tokom epoksidovanja je dobijeno kada je pretpostavljeno da se na aktivne centre katalizatora adsorbuju oba reaktanta i oba produkta reakcije formiranja persirćetne kiseline. Najsporiji korak formiranja persirćetne kiseline je adsorpcija sirćetne kiseline. Model je dat sledećim sistemom diferencijalnih jednačina:

$$\left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r = -\frac{m \cdot C_s \cdot k_{a,A} \left([\text{A}] - \frac{[\text{P}][\text{W}]}{K_1[\text{H}]} \right)}{1 + \frac{K_A[\text{P}][\text{W}]}{K_1[\text{H}]} + K_H[\text{H}] + K_P[\text{P}] + K_W[\text{W}]} \quad (1.58)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = \left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r + F_H \quad (1.59)$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = \left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r + k_2[\text{P}][\text{D}] - k_3[\text{E}][\text{A}]^n \quad (1.60)$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = -\left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r - k_2[\text{P}][\text{D}] \quad (1.61)$$

$$\frac{d[\text{W}]}{dt} = -\left(\frac{d[\text{H}]}{dt}\right)_r + F_W \quad (1.62)$$

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = -k_2[\text{P}][\text{D}] \quad (1.63)$$

$$\frac{d[\text{E}]}{dt} = k_2[\text{P}][\text{D}] - k_3[\text{E}][\text{A}] \quad (1.64)$$

$$\frac{d[\text{HA}]}{dt} = k_3[\text{E}][\text{A}] \quad (1.65)$$

1.5.2.3. Trofazni model

Jedini trofazni model tečno-tečno-čvrsto reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja organskom perkiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora je predložio Janković [123] pri ispitivanju kinetike epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu Amberlite IR120H kao katalizatora. Za razliku od predloženih pseudodvofaznih modela tečno-čvrsto, u kojima figurišu ukupne količine komponenata u sistemu, u ovom modelu su uzete u obzir lokalne količine komponenata u vodenoj i uljnoj fazi sistema. Kinetika heterogeno katalizovane reakcije formiranja persirćetne kiseline je opisana primenom LHHW postulata. Pored osnovnih reakcija, model uzima u obzir i sporednu reakciju otvaranja epoksidne grupe u reakciji sa sirćetnom kiselinom, uz stvaranje hidroksi acetata. Najbolje slaganje izračunatih sa eksperimentalnim vrednostima količine dvostrukih veza i epoksidnih grupa određenih tokom epoksidovanja je dobijeno kada je pretpostavljeno da je ograničavajući stupanj pri formiranju persirćetne kiseline površinska reakcija adsorbovanih molekula sirćetne kiseline i vodonik peroksida. Pri tome, od proizvoda je na katalitički aktivnim centrima adsorbovana samo voda, dok je sorpcija persirćetne kiseline zanemarena. Jednačine modela su:

$$\left(\frac{dN_H^w}{dt}\right)_1 = -\frac{k_{1,sr} (m_c C_s)^2 K_{S,A} K_{S,H} \left(C_A^w \cdot C_H^w - \frac{C_P^w \cdot C_W^w}{K_1} \right) \cdot V^w}{\left(1 + K_{S,A} \cdot C_A^w + K_{S,H} \cdot C_H^w + K_{S,W} \cdot C_W^w \right)^2} \quad (1.66)$$

$$\frac{dN_H^w}{dt} = \left(\frac{dN_H^w}{dt} \right)_1 + F_H \quad (1.67)$$

$$\frac{dN_A^w}{dt} = \left(\frac{dN_H^w}{dt} \right)_1 + k_{L,A} a (C_A^o - K_A C_A^w) V^o \quad (1.68)$$

$$\frac{dN_P^w}{dt} = - \left(\frac{dN_H^w}{dt} \right)_1 - k_{L,P} a (K_P C_P^w - C_P^o) V^o \quad (1.69)$$

$$\frac{dN_W^w}{dt} = - \left(\frac{dN_H^w}{dt} \right)_1 + F_W \quad (1.70)$$

$$\frac{dN_D^o}{dt} = -k_2 C_P^o C_D^o V^o \quad (1.71)$$

$$\frac{dN_E^o}{dt} = k_2 C_P^o C_D^o V^o - k_3 C_E^o (C_A^o)^2 V^o \quad (1.72)$$

$$\frac{dN_{HA}^o}{dt} = k_3 C_E^o (C_A^o)^2 V^o \quad (1.73)$$

$$\frac{dN_A^o}{dt} = k_2 C_P^o C_D^o V^o - k_{L,A} a (C_A^o - K_A C_A^w) V^o - k_3 C_E^o (C_A^o)^2 V^o \quad (1.74)$$

$$\frac{dN_P^o}{dt} = -k_2 C_P^o C_D^o V^o + k_{L,P} a (K_P C_P^w - C_P^o) V^o \quad (1.75)$$

gde je:

$k_{i, sr}$ – koeficijent brzine površinske reakcije formiranja persirćetne kiseline, $\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$

$K_{S,A}, K_{S,H}, K_{S,W}$ – konstanta sorpcije sirćetne kiseline, vodonik peroksida, odnosno vode

$k_{L,A}, k_{L,P}$ – koeficijent prenosa mase sirćetne, odnosno persirćetne kiseline, m min^{-1}

a – međufazna površina, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$

K_A, K_P – koeficijent raspodele sirćetne kiseline, odnosno persirćetne kiseline i

N_{HA}^o – broj molova hidroksi acetata u uljnoj fazi, mol.

Koeficijent raspodele sirćetne kiseline je određen na osnovu eksperimentalnih podataka za raspodelu sirćetne kiseline u sistemima sojino ulje-sirćetne kiselina-voda i epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda. Za koeficijent raspodele persirćetne kiseline je pretpostavljeno da je uvek 2,5 puta veći od koeficijenta raspodele sirćetne kiseline. Vrednost konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline je određena na osnovu izraza (1.57). Vrednosti koeficijenata prenosa mase su određene zajedno sa kinetičkim podacima fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom epoksidovanja. Poređenjem kvantitativnih pokazatelja uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka pokazano je da je postignuto bolje slaganje izračunatih vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa eksperimentalno određenim

vrednostima primenom predloženog trofaznog modela u poređenju sa pseudodvofaznim modelima tečno-čvrsto.

EKSPERIMENTALNI I RAČUNSKI DEO

2.1. KARAKTERIZACIJA LANENOG ULJA I EPOKSIDOVANOG LANENOG ULJA

U cilju karakterizacije lanenog ulja određene su sledeće veličine: jodni broj kao mera stepena nezasićenosti, masno-kiselinski sastav, sadržaj tri-, di- i mono-glicerida i masnih kiselina, kiselinski broj kao pokazatelj sadržaja slobodnih masnih kiselina, saponifikacioni broj koji ukazuje na prosečnu molsku masu masno-kiselinskog lanca, sadržaj vlage i isparljivih materija, gustina i viskoznost. Sva merenja su izvedena u triplikatu.

Epoksidovano laneno ulje je karakterisano određivanjem sadržaja epoksi kiseonika i zaostalog stepena nezasićenosti kao pokazatelja napredovanja procesa epoksidovanja, i merenjem sadržaja vlage i isparljivih materija, gustine i viskoznosti. Merenja su izvedena u triplikatu.

2.1.1. Hemikalije

Za analize su korišćeni brom (*p.a.*), jod (*p.a.*) i fenolftalein proizvođača Centrohem d.o.o., Srbija. Hloroform (*p.a.*), kalijum jodid (*p.a.*), sirćetna kiselina 99,8% (*p.a.*), natrijum hlorid (*p.a.*), piridin (*p.a.*) i hlorovodonična kiselina 35% (*p.a.*) su kupljeni od proizvođača Lach-Ner, Češka. Za titracije su korišćeni vodeni rastvori 0,1N NaOH, 0,1N KOH, 0,1N Na₂S₂O₃ i 0,5N HCl, kao i etanolni rastvor 0,1N KOH, proizvođača Alfapanon d.o.o., Srbija. Toluen (HPLC), izopropanol (HPLC), cikloheksan (HPLC), etil acetata (HPLC), n-heksan (HPLC), metanol (HPLC), natrijum (*p.a.*) i dietil etar (HPLC) kompanije J.T. Baker, Nemačka, su korišćeni za gasno-hromatografsku analizu masno-kiselinskog sastava lanenog ulja. Kao standard je korišćen GLC-10 FAME mix, 100 mg (total), Supelco, kompanije Sigma-Aldrich, SAD.

2.1.2. Jodni broj

Jodni broj je mera nezasićenosti masnih kiselina i njihovih derivata. Što je jodni broj veći, veći je i stepen nezasićenosti. Izražava se u gramima joda koji može da se veže za dvostruke veze prisutne u 100 grama ulja ili masti po reakciji:



Ukoliko se nezasićenost određuje adicijom nekog drugog halogenog elementa na dvostruke veze, adirana masa se preračunava u ekvivalent joda. Za određivanje jodnog broja u praksi se najviše koriste metode po Hanuš-u i Wijs-u, koje koriste jodmonobromid, odnosno jodmonohlorid, kao halogenujući agens.

Određivanje jodnog broja metodom po Hanuš-u

U erlenmajer zapremine 300 mL tačno se odmeri 0,1-0,2 g uzorka ulja čiji je jodni broj viši od 100, odnosno 0,2-0,5 g uzorka čiji je jodni broj manji od 100. Uzorak se rastvori u 10-15 mL hloroforma. Pipetom se doda 25 mL rastvora jodmonobromida tj. Hanuš-ovog reagensa koji je prethodno pripremljen rastvaranjem 13 g joda i 8 g broma u 1 L sirćetne kiseline. Uzorak u zatvorenom erlenmajeru se promućka i ostavi 30 minuta na tamnom mestu. Pre titracije 0,1N rastvorom Na₂S₂O₃, doda se 15 mL 10% rastvora KI. Uzorak se titriše do svetlo žute boje, kada se doda 1-2 mL svežeg rastvora skroba. Titracija se nastavlja do nestanka plave boje. Tokom titracije, zidovi erlenmajera se ispiraju destilovanom vodom. Uporedo sa uzorkom, analizira se i slepa proba. Pri titraciji se odvija sledeća reakcija:



Jodni broj (*IN*) se računa prema jednačini:

$$IN = \frac{(V_{bs} - V_s) \cdot A_1 \cdot N \cdot f}{1000 \cdot m_s} \cdot 100 \quad (2.3)$$

gde je:

V_{bs} – zapremina rastvora Na₂S₂O₃ utrošena za titrisanje slepe probe, mL

V_s – zapremina rastvora Na₂S₂O₃ utrošena za titrisanje uzorka, mL

A_1 – atomska masa joda

N – normalitet rastvora Na₂S₂O₃, gE/L

f – faktor rastvora Na₂S₂O₃ i

m_s – masa uzorka, g.

2.1.3. Masno-kiselinski sastav

Za određivanje masno-kiselinskog sastava biljnih ulja najviše se koristi gasna hromatografija sa plameno-jonizujućim detektorom (engl. *Gas Chromatography with Flame Ionization Detector* – GC-FID), ali se uspešno primenjuje i gasna hromatografija spregnuta sa masenom spektrometrijom (engl. *Gas Chromatography with Mass Spectrometry* – GC-MS) [152]. Pre gasno hromatografske analize, biljna ulja se moraju, zbog niske isparljivosti, transformisati u lakoisparljive nepolarne derivate, najčešće u metil estre masnih kiselina (engl. *Fatty Acid Methyl Esters* – FAMES) [152]. U ovoj disertaciji masno-kiselinski sastav je određen GC-MS analizom metil estara masnih kiselina dobijenih transesterifikacijom lanenog ulja metanolom u prisustvu natrijum metoksida kao katalizatora [153].

Transesterifikacija ulja metanolom katalizovana natrijum metoksidom

Pre transesterifikacije ulja, pripremi se rastvor NaOCH₃ tako što se odmeri 0,8 g Na u balon sa ravnim dnom postavljenim na magnetnu mešalicu sa grejačem. U balon se kapalicom doda 50 mL metanola, postavi se povratni kondenzator i smeša se refluksira oko 20 minuta uz mešanje. Transesterifikacija ulja se izvodi u balonu sa okruglim dnom, u koji se odmeri 100 mg ulja i doda 10 mL svežeg rastvora NaOCH₃. Na balon se postavi povratni kondenzator a zatim se uroni u vodeno kupatilo postavljeno na magnetnoj mešalici sa

grejačem. Reakciona smeša se zagreva na 75°C tokom 20 minuta pri konstantnoj brzini mešanja, nakon čega se prebacuje u levak za ekstrakciju. U levak se doda 20 mL zasićenog rastvora NaCl, 10 mL dietil etra i 50 mL vode. Nakon ekstrakcije, organski sloj se prebaci u balon za uparavanje. Iz vodenog sloja se ponovo ekstrahuju zaostali metil estri sa dodatnih 15 mL etra. Organski sloj ponovljene ekstrakcije se sjedini sa organskim slojem iz prve ekstrakcije. Radi sušenja uzorka, doda se bezvodni Na₂SO₄. Nakon filtracije, etar se uklanja uparavanjem na 35°C do 1 mL. Uzorak se prečisti pomoću kolone sa silika gelom koji je prethodno aktiviran na 120°C. Kolona je pripremljena u Pasterovoj pipeti u koju je prvo postavljena staklena vuna, a zatim 0,3 g silika gela i 0,3 g Na₂SO₄. Nakon kondicioniranja sa 5 mL cikloheksana, uzorak se nanosi na vrh kolone, a metil estri masnih kiselina se eluiraju sa 5 mL smeše cikloheksana i etil acetata u zapreminskom odnosu 2:1. U eluirani uzorak se doda 1 mL toluena pre uparavanja na 50°C i pri 150 mbar kako bi se sprečio gubitak metil estara masnih kiselina. Uzorak se prespe u vialu od 2 mL i upari u struji azota do suva, a zatim i dodatno osuši u peći na 40°C tokom 30 minuta. Pre GC-MS analize FAMEs, uzorak se rastvori u n-heksanu do koncentracije od 1 mg/mL.

GC-MS analiza metil estara masnih kiselina

Analiza je izvedena na gasnom hromatografu Trace GC 2000 sa masenim spektrometrom MS Plus i autosemplerom AS 2000 proizvođača Thermo Finnigan, SAD. Za razdvajanje analita je korišćena kapilarna kolona Optima 240 dužine 60 m, unutrašnjeg prečnika 0,25 mm i debljine stacionarne tečne faze 0,25 μm. Protok helijuma kao gasa nosača je 1,5 mL/min. U uređaj je uneto 1 μL uzorka pri razdelnom odnosu smeše otparenog uzorka i gasa nosača od 1:10. Kao injektor je korišćen PTV (engl. *Programmed Temperature Vaporizing* – PTV) injektor koji je zagrevan od 60°C do 280°C. Temperatura GC peći je od početnih 80°C povećana na 120°C brzinom od 20°C/min, a zatim brzinom od 3°C/min do krajnje temperature od 240°C, koja je održavana 20 minuta. Temperatura transfer linije je 250°C. Maseni spektri dobijeni tehnikom jonizacije elektronima (engl. *Electron Impact* – EI) od 70 eV su snimani SCAN tehnikom u opsegu mase 50-600 m/z pri brzini skeniranja od 1 sekunde. Temperatura jonskog izvora je 220°C. Metil estri masnih kiselina su identifikovani na osnovu retencionih vremena za FAMEs iz standardog rastvora. Rezultati identifikacije su potvrđeni postupkom vrednovanja na bazi verovatnoće (engl. *Probability Based Matching* – PBM) korišćenjem referentnih masenih spektara iz komercijalne baze Nacionalnog instituta za standarde i tehnologiju (engl. *National Institute of Standards and Technology* – NIST) iz SAD.

Maseni udeo metil estara masnih kiselina (g_{FAME}) je određen metodom normalizacije tj. metodom 100%:

$$g_{FAME} = \frac{100 \cdot P_{FAME}}{\sum_{i=1}^{NFA} P_{FAME}} \quad (2.4)$$

gde je:

P_{FAME} – površina zahvaćena pikom odgovarajućeg metil estara masne kiseline i

NFA – ukupan broj identifikovanih metil estara masnih kiselina koji odgovara broju različitih masno-kiselinskih lanaca u biljnom ulju.

Molski udeo masno-kiselinskog lanca u biljnom ulju (y_{FA}) ima istu vrednost kao molski udeo odgovarajućeg FAME, pa se izračunava na sledeći način:

$$y_{FA} = \frac{\frac{g_{FAME}}{M_{FAME}}}{\sum_{i=1}^{NFA} \frac{g_{FAME}}{M_{FAME}}} \quad (2.5)$$

gde je:

M_{FAME} – molska masa metil estra masne kiseline, g/mol.

2.1.4. Sadržaj tri-, di- i mono-glicerida i slobodnih masnih kiselina

Za određivanje sadržaja tri-, di- i mono-glicerida i slobodnih masnih kiselina primenjena je gel permeativna hromatografija (engl. *Gel Permeation Chromatography* – GPC). Analiza je rađena na uređaju Gel Permeation Chromatograph, proizvođača Waters Corporation, SAD. Kao eluent je korišćen tetrahidrofuran protoka 1,00 mL/min na 30°C. Za razdvajanje analita je primenjena Phenogel pretkolona i četiri Phenogel kolone od 5 µm sa molekulskim sitima prečnika pora od 50, 100, 1000 i 10000 Å, sve proizvođača Phenomenex, SAD. Kolone su primenjive za razdvajanje analita molske mase 10²-10⁶ g/mol.

2.1.5. Kiselinski broj

Kiselinski broj je mera prisustva slobodnih masnih kiselina u biljnom ulju. Izražava se u miligramima KOH koji su ekvivalentni slobodnim kiselinama po broju molova na 100 g ulja. Za njegovo određivanje postoji više neutralizacionih metoda. U ovom radu je primenjena metoda propisana od strane Američkog društva za hemiju ulja (engl. *American Oil Chemists' Society* – AOCS).

Određivanje kiselinskog broja AOCS metodom Cd 3a-63 [154]

U erlenmajer od 300 mL tačno se odmeri masa uzorka. Masa uzorka za analizu zavisi od kiselinskog broja (I_a) izraženog u mg KOH po 1 g ulja: 20 g za I_a od 0 do 1, 10 g za I_a od 1 do 4, 2,5 g za I_a od 4 do 15, 0,5 g za I_a od 15 do 75, 0,1 g za I_a viši od 75. U erlenmajer se doda 125 mL rastvora izopropil alkohola i toluena (50 zapr% izopropil alkohola) koji je prethodno neutralizovan u prisustvu fenolftaleina do stalne svetlo ružičaste boje. Titriše se 0,1N rastvorom KOH u prisustvu fenolftaleina kao indikatora do svetlo ružičaste boje koja treba da se održi minimum 30 sekundi. Kiselinski broj (I_a , mg KOH/g ulja) se računa prema jednačini:

$$I_a = \frac{V_s \cdot E_{KOH} \cdot N \cdot f}{m_s} \quad (2.6)$$

gde je:

V_s – zapremina rastvora KOH koja je utrošena za titrisanje uzorka, mL

E_{KOH} – masa gram ekvivalenta KOH, g/gE

$E_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}}$, gde je M_{KOH} molska masa KOH, g/mol
 N – normalitet rastvora KOH za određivanje kiselinskog broja, gE/L
 f – faktor rastvora KOH.

2.1.6. Saponifikacioni broj

Saponifikacioni broj predstavlja masu alkalne supstance potrebne za saponifikaciju biljnog ulja. Najčešće se izražava u mg KOH po 1 g ulja. Ukazuje na prosečnu molsku masu masno-kiselinskog lanca u ulju.

Određivanje saponifikacionog broja AOCS metodom Cd 3b-76 [154]

Pre analize je neophodno ukloniti tragove vode iz uzorka. Masa uzorka se odabira tako da količina utrošenog sredstva za titraciju bude 45-55% od količine utrošene za titraciju slepe probe. U erlenmajer sa odmerenim uzorkom se pipetom doda 50 mL alkoholnog rastvora KOH (40 g KOH u 1 L etanola). Na erlenmajer uronjen u vodeno kupatilo se postavi vazdušni kondenzator. Smeša treba da ključa kontrolisano i konstantno dok se uzorak potpuno ne saponifikuje, odnosno dok smeša ne postane bistra i homogena. Obično je potrebno da smeša ključa oko 1 h. Tokom ključanja, smeša ne sme da otparava iz kondenzatora. Nakon što se erlenmajer i kondenzator ohlade, pri čemu ne bi trebalo čekati da uzorak gelira, unutrašnjost vazdušnog kondenzatora se spere sa malo destilovane vode. Vazdušni kondenzator se ukloni sa erlenmajera, a uzorak se titriše 0,5 N vodenim rastvorom HCl u prisustvu 1 mL fenolftaleina (1 mas% u 95% etanolu) dok ružičasta boja ne nestane. Uporedo sa uzorkom, analizira se i slepa proba. Saponifikacioni broj (SV , mg KOH/g ulja) se određuje prema izrazu:

$$SV = \frac{(V_{\text{bs}} - V_{\text{s}}) \cdot E_{\text{KOH}} \cdot N \cdot f}{m_{\text{s}}} \quad (2.7)$$

gde je:

V_{bs} – zapremina rastvora KOH utrošena za titrisanje slepe probe, mL
 V_{s} – zapremina rastvora KOH utrošena za titrisanje uzorka, mL
 E_{KOH} – masa gram ekvivalenta KOH, g/gE
 $E_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}}$, gde je M_{KOH} molska masa KOH, g/mol
 N – normalitet rastvora KOH za određivanje saponifikacionog broja, gE/L, i
 f – faktor rastvora KOH.

2.1.7. Sadržaj vlage i isparljivih materija

Sadržaj vlage u biljnim uljima se određuje titracionom metodom po Karl Fisher-u ili destilacionom metodom, dok se ukupan sadržaj vlage i isparljivih materija u biljnim uljima određuje gravimetrijskim metodama korišćenjem sušnice sa unutrašnjom recirkulacijom vazduha, vakuum sušnice ili grejne ploče [7,154]. Gravimetrijska metoda pri kojoj se koristi sušnica sa unutrašnjom recirkulacijom vazduha se ne primenjuje na polusušiva i sušiva ulja čiji je jodni broj viši od 120 [154], poput lanenog ulja.

Određivanje ukupnog sadržaja vlage i isparljivih materija korišćenjem vakuum sušnice [154]

Tačno se odmeri oko 5 g uzorka u čašu poznate mase, koja je prethodno osušena i ohlađena u eksikatoru sa silikom. Temperatura u vakuum sušnici treba ba bude za 20 do 25°C viša od tačke ključanja vode na izabranom pritisku. Pritisak u sušnici ne sme biti viši od 100 mmHg. U ovoj disertaciji uzorak je sušen na pritisku od 40 mmHg i temperaturi od 55°C. Nakon jednog sata sušenja, uzorak se hladi do sobne temperature u eksikatoru. Postupak se ponavlja sve dok masa uzorka između sušenja ne prestane da opada za više od 0,05%. Maseni udeo vlage i isparljivih materija u ulju (ω_w) se računa prema izrazu:

$$\omega_w = \frac{\Delta m \cdot 100}{m_s} \quad (2.8)$$

gde je:

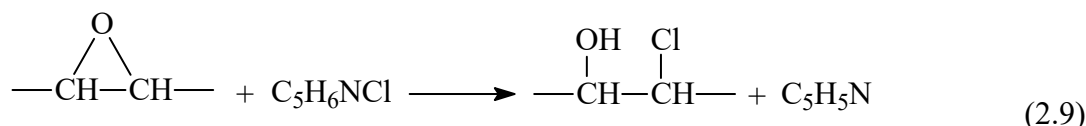
Δm – gubitak mase, g.

2.1.8. Sadržaj epoksi kiseonika

Sadržaj epoksi kiseonika predstavlja maseni procenat epoksi kiseonika u epoksidovanom biljnom ulju. Najčešće se određuje titracijom AOCS metodom Cd 9-57 sa bromovodonikom u sirćetnoj kiselini ili metodom sa piridinhloridom.

Određivanje sadržaja epoksi kiseonika metodom sa piridinhloridom [155]

Metoda se zasniva na reakciji epoksidne grupe sa piridinhloridom pri kojoj se obrazuje hlorhidrin:



Višak piridinhlorida se titriše prema reakciji:



Odmeri se od 0,5 do 1 g uzorka u erlenmajeru sa brušenim grlom zapremine 100 mL. Pipetom se doda 25 mL rastvora piridinhlorida (16 mL koncentrovane hlorovodonične kiseline i piridina do 1000 mL). Erlenmejer, na koji je postavljen vodeni kondenzator, se zagreva na peščanom kupatilu uz slabo ključanje (110-120°C) u toku 20 min. Uzorak ohlađen do sobne temperature se titriše 0,1N rastvorom NaOH u prisustvu fenolftaleina do pojave ružičaste boje koja treba da se održi bar 30 sekundi. Uporedo sa uzorkom, analizira se i slepa proba. Sadržaj epoksi kiseonika (EO), izražen u %, se računa prema jednačini:

$$EO = \frac{(V_{bs} - V_s) \cdot A_O \cdot N \cdot f}{1000 \cdot m_s} \cdot 100 \quad (2.11)$$

gde je:

V_{bs} – zapremina rastvora NaOH utrošena za titrisanje slepe probe, mL

V_s – zapremina rastvora NaOH utrošena za titrisanje uzorka, mL

A_O – atomska masa kiseonika

N – normalitet rastvora NaOH, gE/L, i

f – faktor rastvora NaOH.

2.1.9. Gustina

Gustina lanenog ulja i epoksidovanog lanenog ulja je određivana pomoću gustinomera DMA 4500M, proizvođača Anton Paar, Austrija. Uređaj radi na principu oscilujuće U-cevi. Tačnost merenja je $0,00005 \text{ g/cm}^3$ u opsegu gustine od 0,1 do 3 g/cm^3 . Za kalibraciju uređaja su korišćeni dejonizovana voda i vazduh kao referentni fluidi. Merenja su izvedena u temperaturnom opsegu od 20 do 90°C sa korakom od 10°C .

2.1.10. Viskoznost

Kinematička viskoznost lanenog ulja i epoksidovanog lanenog ulja su merene pomoću kapilarnog viskozimetra tipa Kennon-Fenske koji je uronjen u termostatirano silikonsko kupatilo sa mehaničkom mešalicom proizvođača Lauda, Nemačka. Merenja su izvedena u temperaturnom opsegu od 20 do 90°C sa korakom od 10°C .

2.2. EPOKSIDOVANJE LANENOG ULJA *IN SITU* FORMIRANOM PERSIRĆETNOM KISELINOM

Laneno ulje je epoksidovano persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* reakcijom sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H. Pri epoksidovanju su varirani temperatura, molski odnos dvostruke veze ulja i vodonik peroksida, količina katalizatora i brzina mešanja reakcione smeše. Temperatura je varirana u opsegu od 60 do 85°C, dok je molski odnos dvostruke veze ulja i vodonik peroksida menjan od 1:1,1 do 1:1,5 pri stalnom molskom odnosu dvostruke veze ulja i sirćetne kiseline od 1:0,5. Uticaj količine katalizatora je ispitan u opsegu od 10 do 20 mas% u odnosu na ukupnu masu sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida. Proces je vođen pri brzinama mešanja reakcione smeše od 2000 o/min, osim kada je ispitan uticaj brzine mešanja na konverziju dvostrukih veza i relativni prinos epoksida. Tada je isti eksperiment izveden i pri brzinama mešanja reakcione smeše od 1600 i 1800 o/min.

Tabela 2.1. Reakcioni uslovi epoksidovanja dvostrukih veza (D) lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* reakcijom sirćetne kiseline (A) i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida (H) u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H kao katalizatora

Sinteza	Temperatura (°C)	Molski odnos D : A : H	Količina katalizatora (mas%) ^a	Brzina mešanja (o/min)	Reakciono vreme/Korak (h)
S1	75	1 : 0,5 : 1,1	10 [10,5]	2000	15/1 ^b ,2
S2	75	1 : 0,5 : 1,1	15 [15,6]	2000	15/1 ^b ,2
S3	60	1 : 0,5 : 1,1	10 [10,5]	2000	15/1 ^b ,2
S4	85	1 : 0,5 : 1,1	10 [10,5]	2000	13/1 ^b ,2
S5	75	1 : 0,5 : 1,3	10 [12,0]	2000	15/1 ^b ,2
S6	75	1 : 0,5 : 1,3	15 [18,0]	2000	15/1 ^b ,2
S6a	75	1 : 0,5 : 1,3	15 [18,0]	1600	7/-
S6b	75	1 : 0,5 : 1,3	15 [18,0]	1800	7/-
S7	75	1 : 0,5 : 1,1	20 [20,9]	2000	15/1 ^b ,2
S8	75	1 : 0,5 : 1,5	10 [13,5]	2000	15/1 ^b ,2
S9	85	1 : 0,5 : 1,5	10 [13,5]	2000	13/1 ^b ,2
S10	75	1 : 0,5 : 1,3	20 [24,0]	2000	15/1 ^b ,2
S11	60	1 : 0,5 : 1,3	20 [24,0]	2000	17/1 ^b ,2
S12	60	1 : 0,5 : 1,5	15 [20,3]	2000	17/1 ^b ,2

^aKoličina katalizatora je izražena kao procenat ukupne mase sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida. Vrednost u uglastoj zagradi je količina katalizatora izražena kao procenat u odnosu na masu ulja.

^bReakciono vreme prvog eksperimenta za svaku sintezu je 1 h.

Reakcioni uslovi dvanaest sinteza S1-S12 epoksidovanja lanenog ulja su navedeni u Tabeli 2.1. Napredovanje procesa epoksidovanja je praćeno ponavljanjem svake sinteze u opsegu reakcionog vremena od 1 do 17 h, pri čemu je reakciono vreme prvog eksperimenta za svaku sintezu bilo 1 h, a zatim su reakciona vremena svakog sledećeg eksperimenta iste sinteze produžavana za 2 h. Nakon svakog eksperimenta, prečišćena uljna faza sa epoksidovanim lanenim uljem je karakterisana određivanjem jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika, a tok procesa epoksidovanja je praćen izračunavanjem konverzije dvostrukih veza u lanenom ulju, relativnog prinosa epoksida i selektivnosti procesa.

2.2.1. Reaktanti i katalizator

U eksperimentima je korišćeno laneno ulje proizvođača Uvita d.o.o., Srbija. Za sintezu persirćetne kiseline upotrebljene su 99,8% glacijalna sirćetna kiselina proizvođača Lach-Ner, Češka, i 30% vodeni rastvor vodonik peroksida proizvođača Centrohema d.o.o., Srbija. Kisela jonoizmenjivačka smola sulfo tipa Amberlite IR120H proizvođača Sigma-Aldrich, SAD, je primenjena kao katalizator za peroksidaciju sirćetne kiseline.

U Tabeli 2.2 su prikazana svojstva smole navedena u deklaraciji proizvođača, kao i svojstva određena eksperimentalno. Sadržaj vlage u katalizatoru Amberlite IR120H je određen sušenjem na 105°C tokom 24 h. Koncentracija sulfo grupa (C_s) može biti određen volumetrijskom metodom ili elementarnom analizom na osnovu sadržaja sumpora. U ovom radu je primenjena volumetrijska metoda prema kojoj se smola suspenduje u rastvoru NaCl koncentracije 200 g/L. Kako bi se postigla potpuna razmena katjona, suspenzija se kontinualno meša tokom 24 h a potom se titriše 0,1N rastvorom NaOH u prisustvu fenolftaleina kao indikatora do pojave svetlo ružičaste boje [156,157]. Merenje je izvedeno u triplikatu.

Tabela 2.2. Fizičko-hemijska svojstva jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H

Stepen umreženosti (%)	Prečnik zrna (μm)	Udeo celih zrna	Kapacitet vlažne smole (meq/mL)	Sadržaj vlage (mas%)	Koncentracija sulfo grupa, C_s (mol/g)
8	620-830	0,98	1,97	51,3	$2,47 \cdot 10^{-3}$

2.2.2. Postupak epoksidovanja

U trogri balon zapremine 250 mL se odmeri oko 80 g lanenog ulja i odgovarajuće mase sirćetne kiseline i 30% rastvora vodonik peroksida. Balon se opremi vodenim kondenzatorom i termometrom i postavi u vodeno kupatilo na magnetnoj mešalici sa grejačem. Kada temperatura u reaktoru dostigne zadatu vrednost, doda se odgovarajuća masa katalizatora.

Reakciona smeša se meša pri konstantnom broju obrtaja korišćenjem cilindričnog magnetnog štapića obloženog PTFE dimenzija 35x6 mm. Kako bi se održala zadata temperatura u reaktoru ($\pm 1^\circ\text{C}$), potrebno je hlađenje ili dogrevanje reakcione smeše variranjem temperature u vodenom kupatilu. Reakciono vreme je mereno od momenta dodavanja katalizatora. Po isteku zadatog reakcionog vremena, reakciona smeša se dekantuje

u kivete. Centrifugiranjem (2000 o/min, 5 min) se razdvajaju uljna faza, vodena faza i jonoizmenjivačka smola. Sirćetna kiselina i vodonik peroksid se uklanjaju iz uljne faze ekstrakcijom tečno-tečno dodavanjem blago zagrejane (oko 35°C) destilovane vode. Ekstrakcija se ponavlja dok se ne dostigne vrednost pH od 7. Radi uklanjanja vode, uljna faza se uparava pri pritisku od oko 30 mbar i na temperaturi od oko 50°C, tokom minimalno 90 minuta. Dalje se određuju jodni broj (IN) i sadržaj epoksi kiseonika (EO) u uzorcima uljne faze radi definisanja napredovanja procesa epoksidovanja.

2.2.3. Praćenje napredovanja procesa epoksidovanja

Konverzija dvostrukih veza lanenog ulja i prinos epoksida, odnosno selektivnost su pokazatelji napredovanja procesa epoksidovanja. Ove veličine se računaju na osnovu određenog sadržaja neizreagovanih dvostrukih veza lanenog ulja (jodni broj) i nastalih epoksidnih grupa (sadržaj epoksi kiseonika) u prečišćenom produktu epoksidovanja.

Konverzija dvostrukih veza (X , %) se može izračunati na sledeći način:

$$X = \frac{IN_0 - IN}{IN_0} \cdot 100 \quad (2.12)$$

gde je:

IN_0 – jodni broj lanenog ulja pre epoksidovanja (početni jodni broj) i

IN – jodni broj epoksidovanog lanenog ulja nakon određenog reakcionog vremena (rezidualni jodni broj).

Relativni prinos epoksida (REY , %) se računa na osnovu eksperimentalno određenog sadržaja epoksi kiseonika u produktu za dato reakciono vreme i teorijskog maksimalnog sadržaja epoksi kiseonika (EO_t):

$$REY = \frac{EO}{EO_t} \cdot 100 \quad (2.13)$$

pri čemu se teorijski maksimalni sadržaj epoksi kiseonika računa sa pretpostavkom da se sve dvostruke veze lanenog ulja, koje odgovaraju početnoj nezasićenosti, u potpunosti prevode u epoksidne grupe:

$$EO_t = \frac{\frac{IN_0}{2 A_1}}{100 + A_0 \cdot \frac{IN_0}{2 A_1}} \cdot A_0 \cdot 100 \quad (2.14)$$

Selektivnost procesa epoksidovanja (SE) je definisana sledećim izrazom:

$$SE = \frac{REY}{X} = \frac{IN_0 \cdot EO}{EO_t \cdot (IN_0 - IN)} \quad (2.15)$$

Početni jodni broj i jodni broj epoksidovanog lanenog ulja, kao i sadržaj epoksi kiseonika u epoksidu, su kvantitativno određeni primenom analitičkih volumetrijskih metoda opisanih u Potpoglavljima 2.1.2 i 2.1.8, respektivno. Sve eksperimentalne vrednosti ovih veličina su u radu prikazane kao prosečne vrednosti tri merenja.

Tokom izvođenja procesa epoksidovanja, kao brza i pouzdana kvalitativna analiza uzoraka epoksidovanog lanenog ulja, pre primene titracionih metoda, primenjena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovim transformacijama (engl. *Fourier Transform InfraRed spectroscopy* - FTIR). FTIR spektri uzoraka prečišćene uljne faze su snimani tehnikom umanjene ukupne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance* – ATR) na uređaju Nicolet 5700 FTIR Spectrometer proizvođača ThermoFinnigan Corporation, SAD. Spektri su snimani sa 32 skeniranja i sa rezolucijom 4 u opsegu talasnog broja 400-4000 cm^{-1} .

2.3. RASPODELA SIRĆETNE KISELINE U SISTEMU LANENO ULJE- EPOKSIDOVANO LANENO ULJE-SIRĆETNA KISELINA-VODONIK PEROKSID-VODA

Pri predlaganju matematičkog modela koji opisuje reakcioni sistem epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, potrebno je uzeti u obzir raspodelu komponenata između dve tečne faze, vodene (aq) i uljne (o). Raspodela sirćetne kiseline u kvinarnom sistemu laneno ulje (LO)-epoksidovano laneno ulje (ELO)-sirćetna kiselina (A)-vodonik peroksid (H)-voda (W) je određena na tri temperature za sedam različitih odnosa komponenata.

Uslovi uravnotežavanja komponenata ispitivanog sistema su izabrani tako da simuliraju uslove izvođenja procesa *in situ* epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu čvrstog katalizatora. Sistem je uravnotežavan na temperaturama 35, 50 i 65°C. Odnosi komponenata u sistemu su birani tako da odgovaraju molskim odnosima reaktanata pri kojima je laneno ulje epoksidovano u ovoj disertaciji, osim odnosa dvostrukih veza u lanenom ulju i sirćetne kiseline koji je variran u širem opsegu. Dodatno, odnosi komponenata u uravnotežavanim smešama su odabrani tako da simuliraju promenu koncentracije komponenata usled napredovanja reakcija u reakcionoj smeši. Odnos lanenog i epoksidovanog lanenog ulja je odgovarao konverziji dvostrukih veza od 0, 25, 50, 75 ili 100%. Za ove konverzije je uzeta u obzir i odgovarajuća potrošnja vodonik peroksida usled koje nastaje dodatna količina vode u reakcionoj smeši. Odnosi komponenata su prikazani u Tabeli 2.3, a tačno odmerene mase komponenata u uravnotežavanim smešama su date u Tabeli P2 u Prilogu.

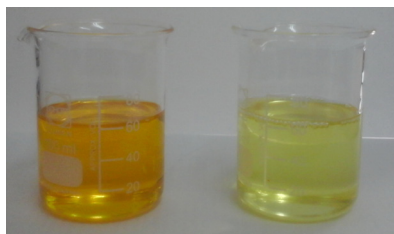
Tabela 2.3. Odnosi komponenata u kvinarnom sistemu laneno ulje (LO)-epoksidovano laneno ulje (ELO)-sirćetna kiselina (A)-vodonik peroksid (H)-voda (W)

Smeša	Molski odnos LO:ELO	Molski odnos D:A	Molski odnos D:H
L1	1:0	1:0,7	1:0,4
L2	1:0	1:0,4	1:0,8
L3	3:1	1:0,4	1:0,4
L4	1:1	1:0,4	1:0,8
L5	1:1	1:1,0	1:0,4
L6	1:3	1:0,7	1:1,2
L7	0:1	1:1,0	1:1,5

Nakon uravnotežavanja komponenata, u razdvojenim fazama, vodenoj i uljnoj, određeni su maseni udeli sirćetne kiseline i vodonik peroksida, te sadržaj isparljivih materija u uljnoj fazi, primenom standardnih analitičkih metoda. Eksperimentalno određeni maseni udeli komponenata u fazama sistema su dalje korišćeni za izračunavanje konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline.

2.3.1. Komponente sistema i hemikalije za analize

Za utvrđivanje raspodele sirćetne kiseline u ispitivanom sistemu korišćeni su laneno ulje, 30% vodeni rastvor vodonik peroksida i sirćetna kiselina koji su korišćeni i za postupak epoksidovanja. Proizvođači ovih komponenata su navedeni u Potpoglavlju 2.1.1. Epoksidovano laneno ulje, sa sadržajem epoksi kiseonika od 8,27% i jodnim brojem od 4,2, je dobijeno namešavanjem proizvoda epoksidovanja 24 šarže od po 100 g lanenog ulja. Epoksidovanja su izvedena pri optimalnim procesnim uslovima koji su određeni po metodologije odzivne površine. Laneno ulje i epoksidovano laneno ulje su prikazani na Slici 2.1.



Slika 2.1. Laneno ulje (levo) i epoksidovano laneno ulje (desno).

Za analize vodene i uljne faze standardnim titracionim metodama su korišćene sledeće hemikalije: etanol, sumporna kiselina i fenolftalein proizvođača Centrohem d.o.o., Srbija, izopropanol kompanije J.T. Baker, Nemačka, te titracioni vodeni rastvori 0,1N NaOH i 0,1N KMnO₄ proizvođača Alfapanon d.o.o., Srbija.

2.3.2. Postupak uravnotežavanja komponenata kvinarnog tečno-tečno sistema

U trogri balon od 250 mL se odmere odgovarajuće mase lanenog ulja, epoksidovanog lanenog ulja, sirćetne kiseline, vodonik peroksida i vode. Balon sa vodenim kondenzatorom i termometrom se postavi u vodeno kupatilo na magnetnoj mešalici sa grejačem. Smeša se održava na zadatoj temperaturi ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) sat vremena. Bez zaustavljanja mešanja, klipnom pipetom se uzorkuje oko 70 mL smeše u sedam kiveta od 10 mL. Nakon centrifugiranja (minimum 20 minuta, pri 4000 o/min), kivete sa razdvojenom uljnom i vodenom fazom se termostatiraju 20 minuta na zadatoj temperaturi u vodenom kupatilu. Iz četiri kivete se uzorkuje uljna faza radi određivanja sadržaja isparljivih materija. Iz svake od preostale tri kivete se uzimaju određene količine obe faze kako bi se odredili sadržaji sirćetne kiseline i vodonik peroksida u fazama. Uzorkovanje iz tri kivete je primenjeno sa ciljem da se vrednost konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline za datu temperaturu i sastav odredi kao srednja vrednost iz tri merenja.

2.3.3. Određivanje masenog udela isparljivih materija u uljnoj fazi

Pretpostavljeno je da su isparljive materije u uljnoj fazi samo voda, sirćetna kiselina i vodonik peroksid:

$$\omega_{VM}^{\circ} = \omega_W^{\circ} + \omega_A^{\circ} + \omega_H^{\circ} \quad (2.16)$$

gde je:

ω_{VM}° – maseni udeo isparljivih materija u uljnoj fazi

ω_W° – maseni udeo vode u uljnoj fazi

ω_A° – maseni udeo sirćetne kiseline u uljnoj fazi i

ω_H° – maseni udeo vodonik peroksida u uljnoj fazi.

Maseni udeo isparljivih materija u uljnoj fazi je određen primenom modifikovane metode za određivanje sadržaja vlage i isparljivih materija pri sniženom pritisku, koja je opisana u Potpoglavlju 2.1.7. Pošto je tačka ključanja sirćetne kiseline na atmosferskom pritisku od 118°C, kao i projektovana tačka ključanja vodonik peroksida od 150°C, viša od tačke ključanja vode, pri otparavanju je primenjen veći vakuum od preporučenog u metodi. Otparavanje isparljivih materija je izvedeno pri pritisku od 15 mbar na temperaturi od oko 50°C.

2.3.4. Određivanje masenog udela sirćetne kiseline u vodenoj i uljnoj fazi

Maseni udeo sirćetne kiseline u vodenoj i uljnoj fazi se određuje volumetrijskom analitičkom metodom koja se zasniva na reakciji neutralizacije. Postupak sledi.

Oko 0,5 g odmerenog uzorka vodene faze, odnosno 2 g odmerenog uzorka uljne faze, se titriše standardnim 0,1N rastvorom NaOH u prisustvu fenolftaleina kao indikatora do prve svetlo ružičaste boje. U uzorak uljne faze se dodaje 10 mL izopropil alkohola pre titracije kako bi se ulje rastvorilo u alkoholu. Utrošak rastvora NaOH za titraciju uljne faze treba umanjiti za količinu koja je utrošena na titraciju slobodnih masnih kiselina u ulju. Maseni udeli sirćetne kiseline u vodenoj fazi i uljnoj fazi se izračunavaju na sledeći način:

$$\omega_A^{\text{aq}} = \frac{V_s^{\text{aq}} \cdot E_A \cdot N \cdot f}{1000 \cdot m_s^{\text{aq}}} \quad (2.17)$$

$$\omega_A^{\circ} = \frac{\left(V_s^{\circ} - V_{\text{NaOH,cor}}^{\circ} \right) \cdot E_A \cdot N \cdot f}{1000 \cdot m_s^{\circ}} \quad (2.18)$$

gde je:

ω_A^{aq} , ω_A° – udeo sirćetne kiseline u vodenoj fazi, odnosno uljnoj fazi

V_s^{aq} , V_s° – utrošak vodenog rastvora NaOH za titrisanje uzorka vodene faze, odnosno uljne faze, mL

$V_{\text{NaOH,cor}}^{\circ}$ – utrošak vodenog rastvora NaOH za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u ulju, mL

E_A – masa gram ekvivalenta sirćetne kiseline, g/gE; $E_A = M_A$

N – normalitet vodenog rastvora NaOH, gE/L

f – faktor rastvora NaOH i

m_s^{aq} , m_s° – masa uzorka vodene faze, odnosno uljne faze, g.

Pri određivanju količine NaOH koja se troši na neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u lanenom, odnosno epoksidovanom lanenom ulju, odmeri se 10 g lanenog ulja, odnosno epoksidovanog lanenog ulja, i titriše do svetlo ružičaste boje u prisustvu fenolftaleina kao indikatora. Pri preračunavanju utrošene količine rastvora NaOH na slobodne masne kiseline u uljnoj fazi, potrebno je uzeti u obzir odmerene mase lanenog (m_{LO}), odnosno epoksidovanog lanenog ulja (m_{ELO}), kao i zbirni udeo vode, sirćetne kiseline i vodonik peroksida u uljnoj fazi ($\omega_{\text{VM}}^{\circ}$). Utrošena zapremina vodenog rastvora NaOH za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u ulju ($V_{\text{NaOH,cor}}^{\circ}$) se računa na sledeći način:

$$V_{\text{NaOH,cor}}^{\circ} = \frac{m_s^{\circ} \cdot (1 - \omega_{\text{VM}}^{\circ}) \cdot (h_{\text{LO}}^{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{LO}} (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{LO}}) + h_{\text{ELO}}^{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{ELO}} (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{ELO}}))}{m_{\text{LO}} \cdot (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{LO}}) + m_{\text{ELO}} \cdot (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{ELO}})} \quad (2.19)$$

gde je:

$h_{\text{LO}}^{\text{NaOH}}$, $h_{\text{ELO}}^{\text{NaOH}}$ – eksperimentalno određena vrednost korekcije pri titrisanju lanenog, odnosno epoksidovanog lanenog ulja, mL NaOH/g ulja i

$\omega_{\text{W}}^{\text{LO}}$, $\omega_{\text{W}}^{\text{ELO}}$ – udeo vlage u lanenom, odnosno epoksidovanom lanenom ulju.

2.3.5. Određivanje masenog udela vodonik peroksida u vodenoj i uljnoj fazi

Maseni udeo vodonik peroksida u vodenoj i uljnoj fazi se određuje na osnovu permanganometrijske reakcije:



Pri određivanju udela vodonik peroksida u vodenoj fazi odmeri se oko 1 g uzorka vodene faze u normalni sud, razblaži se vodom do 100 mL i dobro promućka. Alikvot uzorka od 25 mL se prebaci klipnom pipetom u erlenmajer, pa se doda 200 mL vode i 20 mL razblažene H_2SO_4 (razblažena vodom u zapreminskom odnosu 1:5). Uzorak se titriše standardnim 0,1N rastvorom KMnO_4 do prve stalne, svetlo ružičaste boje. Maseni udeo vodonik peroksida u vodenoj fazi ($\omega_{\text{H}}^{\text{aq}}$) se izračunava na sledeći način:

$$\omega_{\text{H}}^{\text{aq}} = \frac{V_{\text{s}}^{\text{aq}} \cdot E_{\text{H}} \cdot N \cdot f \cdot na}{1000 \cdot m_{\text{s}}^{\text{aq}}} \quad (2.21)$$

gde je:

V_{s}^{aq} – utrošak vodenog rastvora KMnO_4 za titrisanje uzorka vodene faze, mL

E_{H} – masa gram ekvivalenta vodonik peroksida, g/gE; $E_{\text{H}}=M_{\text{H}}/2$

N – normalitet vodenog rastvora KMnO_4 , gE/L

f – faktor vodenog rastvora KMnO_4 i

na – broj alikvota uzorka.

Pri određivanju masenog udela vodonik peroksida u uljnoj fazi odmeri se oko 1 g uzorka u erlenmajer, pa se doda 200 mL vode i 20 mL razblažene H_2SO_4 (razblažena vodom u zapreminskom odnosu 1:5). Uzorak se titriše standardnim 0,1N rastvorom KMnO_4 do prve stalne, svetlo ružičaste boje. Zapreminu vodenog rastvora kalijum permanganata utrošenu na titrisanje uzorka uljne faze treba umanjiti za zapreminu titracionog sredstva potrebnog za oksidaciju minornih komponenti ulja, te se maseni udeo vodonik peroksida u uljnoj fazi ($\omega_{\text{H}}^{\circ}$) računa prema sledećoj jednačini:

$$\omega_{\text{H}}^{\circ} = \frac{(V_{\text{s}}^{\circ} - V_{\text{KMnO}_4, \text{cor}}^{\circ}) \cdot E_{\text{H}} \cdot N \cdot f}{1000 \cdot m_{\text{s}}^{\circ}} \quad (2.22)$$

gde je:

$V_{\text{s}}^{\circ}, V_{\text{KMnO}_4, \text{cor}}^{\circ}$ – utrošak vodenog rastvora KMnO_4 za titrisanje uzorka uljne faze, odnosno za oksidaciju minornih sastojaka ulja, mL

N – normalitet vodenog rastvora KMnO_4 , gE/L, i

f – faktor vodenog rastvora KMnO_4 .

Pri određivanju količine titracionog sredstva koja se utroši za oksidaciju minornih sastojaka u lanenom, odnosno epoksidovanom lanenom ulju, odmeri se 10 g lanenog, odnosno epoksidovanog lanenog ulja u erlenmajeru, doda 200 mL vode i 20 mL razblažene H_2SO_4 (razblažena vodom u zapreminskom odnosu 1:5) i titriše 0,1N rastvorom KMnO_4 do prve stalne, svetlo ružičaste boje. Pri izračunavanju utrošene količine rastvora KMnO_4 za titraciju ulja u uljnoj fazi, potrebno je uzeti u obzir odnos lanenog i epoksidovanog lanenog ulja u uljnoj fazi, kao i ukupni udeo vode, sirćetne kiseline i vodonik peroksida u uljnoj fazi. Na osnovu odmerenih količina lanenog i epoksidovanog lanenog ulja i udela vode, sirćetne kiseline i vodonik peroksida, može se izračunati zapremina rastvora KMnO_4 koja se troši na oksidaciju minornih komponenti u uzorku uljne faze:

$$V_{\text{KMnO}_4, \text{cor}}^{\circ} = \frac{m_{\text{s}}^{\circ} \cdot (1 - \omega_{\text{VM}}^{\circ}) \cdot (h_{\text{LO}}^{\text{KMnO}_4} \cdot m_{\text{LO}} (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{LO}}) + h_{\text{ELO}}^{\text{KMnO}_4} \cdot m_{\text{ELO}} (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{ELO}}))}{m_{\text{LO}} \cdot (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{LO}}) + m_{\text{ELO}} \cdot (1 - \omega_{\text{W}}^{\text{ELO}})} \quad (2.23)$$

gde je:

$h_{LO}^{KMnO_4}$, $h_{ELO}^{KMnO_4}$ – eksperimentalno određena vrednost korekcije pri titrisanju lanenog, odnosno epoksidovanog lanenog ulja, mL $KMnO_4/g$ ulja.

2.3.6. Konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline

Konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline ($K_{f,A}$) u sistemu laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda predstavlja odnos molskih udela sirćetne kiseline u uljnoj fazi (x_A^o) i u vodenoj fazi (x_A^{aq}):

$$K_{f,A} = \frac{x_A^o}{x_A^{aq}} \quad (2.24)$$

Molski udeo sirćetne kiseline u fazi L (x_A^L) se može izračunati ako su poznate mase svih komponenata prisutnih u fazi:

$$x_A^L = \frac{\frac{m_A^L}{M_A}}{\sum_{i=1}^{NK} \frac{m_i^L}{M_i}} \quad (2.25)$$

gde je:

m_A^L, m_i^L – masa sirćetne kiseline, odnosno komponente i u fazi L , g

NK – ukupan broj komponenata u smeši i

M_i – molska masa komponente i , g/mol.

Na osnovu jednačina materijalnih bilansa komponenata u sistemu, konstantu fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline je moguće izračunati iz eksperimentalno određenih masenih udela sirćetna kiseline i vodonik peroksida u obe faze i zbirnog masenog udela vode, sirćetne kiseline i vodonik peroksida u uljnoj fazi.

Maseni bilans uljne faze u ravnoteži je:

$$m^o = m_{LO}^o + m_{ELO}^o + m_A^o + m_H^o + m_W^o \quad (2.26)$$

dok je maseni bilans vodene faze u ravnoteži, uz pretpostavku da se laneno ulje i epoksidovano laneno ulje ne rastvaraju u ovoj fazi, sledeći:

$$m^{aq} = m_A^{aq} + m_H^{aq} + m_W^{aq} \quad (2.27)$$

Eksperimentalno određeni maseni udeli sirćetne kiseline i vodonik peroksida u fazama se koriste kako bi se izračunale mase ovih komponenata u uljnoj i u vodenoj fazi:

$$m_A^o = \omega_A^o m^o \quad (2.28)$$

$$m_A^{aq} = \omega_A^{aq} m^{aq} \quad (2.29)$$

$$m_H^o = \omega_H^o m^o \quad (2.30)$$

$$m_H^{aq} = \omega_H^{aq} m^{aq} \quad (2.31)$$

Uzimajući u obzir već pomenutu pretpostavku o nerastvorljivosti ulja u vodenoj fazi, mase lanenog i epoksidovanog lanenog ulja u uljnoj fazi se mogu izračunati na osnovu poznatih odmerenih masa svakog ulja i izmerenih sadržaja vlage u njima:

$$m_{LO}^o = m_{LO} (1 - \omega_W^{LO}) \quad (2.32)$$

$$m_{ELO}^o = m_{ELO} (1 - \omega_W^{ELO}) \quad (2.33)$$

Masa vode u uljnoj fazi u ravnoteži se može izraziti iz jednačine (2.26) nakon uvođenja zamena iz jednačina (2.28) i (2.30):

$$m_W^o = m^o (1 - \omega_H^o - \omega_A^o) - m_{ELO}^o - m_{LO}^o \quad (2.34)$$

Masa uljne faze u ravnoteži, koja figuriše u prethodnim jednačinama, se računa na osnovu izračunatih masa ulja i eksperimentalno određenog udela isparljivih materija u ovoj fazi:

$$m^o = \frac{m_{LO}^o + m_{ELO}^o}{1 - \omega_{WM}^o} \quad (2.35)$$

Ukupna količina vode u sistemu, raspodeljena između faza u ravnoteži, potiče od odmerene vode, vode iz rastvora vodonik peroksida i vlage prisutne u lanenom ulju i u epoksidovanom lanenom ulju:

$$m_W^o + m_W^w = m_W + m_{aqH} (1 - \omega_H^{aqH}) + m_{LO} \omega_W^{LO} + m_{ELO} \omega_W^{ELO} \quad (2.36)$$

gde je:

ω_H^{aqH} – maseni udeo vodonik peroksida u njegovom vodenom rastvoru.

Iz prethodnog bilansa se može izraziti masa vode u vodenoj fazi (m_W^{aq}):

$$m_W^{aq} = m_W + m_{aqH} (1 - \omega_H^{aqH}) + m_{LO} \omega_W^{LO} + m_{ELO} \omega_W^{ELO} - m_W^o \quad (2.37)$$

Masa vodene faze u ravnoteži se računa prema izrazu:

$$m^{\text{aq}} = \frac{m_{\text{W}}^{\text{aq}}}{1 - \omega_{\text{H}}^{\text{aq}} - \omega_{\text{A}}^{\text{aq}}} \quad (2.38)$$

Kako bi se proverila tačnost određivanja raspodele komponenata, za svaku eksperimentalnu tačku su poređene odmerene mase sirćetne kiseline i vodonik peroksida sa onim izračunatim iz materijalnih bilansa na osnovu eksperimentalnih podataka o raspodeli komponenata između faza u ravnoteži:

$$G_{i,j} = \frac{m_{i,j}^{\text{o,exp}} + m_{i,j}^{\text{aq,exp}} - m_{i,j}^{\text{weig}}}{m_{i,j}^{\text{weig}}} \cdot 100 \quad (2.39)$$

gde je:

$G_{i,j}$ – relativna greška određivanja komponente i za eksperimentalnu tačku j , %

$m_{i,j}^{\text{o,exp}}, m_{i,j}^{\text{aq,exp}}$ – eksperimentalno određena masa komponente i za eksperimentalnu tačku j u uljnoj, odnosno vodenoj fazi, g, i

$m_{i,j}^{\text{weig}}$ – odmerena masa komponente i za eksperimentalnu tačku j , g.

Tačnost metode za određivanje konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline je definisana na osnovu prosečne vrednosti greške određivanja komponenata:

$$\text{ARE} = \frac{100}{\text{NEP}} \sum_{j=1}^{\text{NEP}} \left| \frac{m_{i,j}^{\text{o,exp}} + m_{i,j}^{\text{aq,exp}} - m_{i,j}^{\text{weig}}}{m_{i,j}^{\text{weig}}} \right| \quad (2.40)$$

gde je:

ARE – prosečna relativna greška, %, i

NEP – ukupan broj eksperimentalnih tačaka.

2.4. OPTIMIZACIJA PROCESA EPOKSIDOVANJA LANENOG ULJA PERSIRĆETNOM KISELINOM PRIMENOM METODOLOGIJE ODZIVNE POVRŠINE

Za određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora primenjena je metodologija odzivne površine. Eksperimentalni podaci na osnovu kojih su određeni koeficijenti regresionog polinoma su dobijeni izvođenjem seta eksperimenata koji su planirani prema Box-Behnken planu. Kao zavisno promenljiva je odabran relativni prinos epoksida (*REY*), dok su reakciona temperatura (*T*), molski odnos vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja (*HD*), količina katalizatora (*Cat*) i reakciono vreme (*t*), usvojeni kao nezavisno promenljive. Njihove vrednosti, korišćene za planiranje eksperimenata i prikazane u Tabeli 2.4, su izabrane tako da budu u opsezima koji su od interesa za industriju.

Tabela 2.4. Vrednosti nezavisno promenljivih korišćene za optimizaciju relativnog prinosa epoksidovanog lanenog ulja

Nezavisno promenljiva	Nivo		
	-1	0	+1
Temperatura (<i>T</i> , °C)	65	75	85
Molski odnos vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze (<i>HD</i>)	1,1	1,3	1,5
Količina katalizatora (<i>Cat</i> , %)	10	15	20
Reakciono vreme (<i>t</i> , h)	5	9	13

Eksperimentalni podaci su regresirani polinomom drugog reda:

$$Y = \beta_0 + \sum_{k=1}^{NF} \beta_k X_k + \sum_{k=1}^{NF} \beta_{kk} X_k^2 + \sum_{k=1}^{NF} \sum_{k < l}^{NF} \beta_{kl} X_k X_l \quad (2.41)$$

gde je:

Y – zavisno promenljiva

X_k, *X_l* – vrednost nezavisno promenljive *k*, odnosno *l*

NF - ukupan broj variranih procesnih uslova i

β_0 , β_k , β_{kk} , β_{kl} - odsečak, linearni, kvadratni, odnosno interakcioni koeficijent.

Analiza varijanse (engl. *ANalysis Of VAriance* - *ANOVA*) je primenjena kako bi se ocenila statistička značajnost nezavisno promenljivih, odnosno efekat procesnih uslova epoksidovanja na prinos epoksida lanenog ulja, kao i da bi se utvrdila podobnost primene kvadratnog modela

za fitovanje eksperimentalnih podataka. Softverski paket Statistica 13 je korišćen za regresiju eksperimentalnih podataka i za analizu varijanse. Optimalni uslovi izvođenja procesa u izabranom eksperimentalnom prostoru su određeni preko maksimuma vrednosti regresione jednačine, uz ograničenje vrednosti procesnih uslova pomoću funkcije Maximize programskog paketa Mathcad 2001.

2.5. ODREĐIVANJE PARAMETARA MODELA NELINEARNIH PO PARAMETRIMA PRIMENOM LEVENBERG-MARQUARDT METODE

Za fitovanje eksperimentalnih podataka o promenama jednog broj i sadržaja epoksi kiseonika u lanenom ulju sa reakcionom vremenom tokom epoksidovanja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu Amberlite IR120H kao katalizatora predloženim kinetičkim modelima izabrana je Levenberg-Marquardt metoda. Metodu je razvio Levenberg 1944. godine, a Marquardt ponovo predložio i objavio 1963. godine. Primenuje se za određivanje parametara modela koji su nelinearni u odnosu na parametre. Ova metoda prati princip metode najstrmijeg spusta, kada su vrednosti parametara daleko od optimuma, odnosno prati princip metode razvoja u Taylor-ov red, kad su bliže optimalnim vrednostima parametara. Zasnovana je na algoritmu koji za cilj ima minimizaciju kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti zavisno promenljive.

Zavisno promenljiva je definisana funkcijom nezavisno promenljivih:

$$y = f(\bar{x}, \bar{p}) \quad (2.42)$$

gde je:

y – očekivana vrednost zavisno promenljive

$\bar{x}^T = [x_1, x_2, \dots, x_{N_x}]$ – vektor nezavisno promenljivih

$\bar{p}^T = [p_1, p_2, \dots, p_{N_p}]$ – vektor parametara modela

N_x – broj nezavisno promenljivih i

N_p – broj parametara modela.

Pri fitovanju seta eksperimentalnih podataka koji čine NEP tačaka, $(y_i^{\text{exp}}, x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN_x})$ gde je $i = 1, 2, \dots, \text{NEP}$, potrebno je odrediti vrednosti parametara p_1, p_2, \dots, p_{N_p} tako da suma kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti zavisno promenljive (S) bude minimalna:

$$S = \sum_{i=1}^{\text{NEP}} (y_i - y_i^{\text{exp}})^2 = \min \quad (2.43)$$

Uslov ekstrema, odnosno minimuma, je:

$$\frac{\partial S}{\partial p_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.44)$$

Ako je model nelinearan u odnosu na parametre, primenom uslova ekstrema (2.44) se dobija sistem nelinearnih jednačina za čije je rešavanje potrebno odrediti drugi parcijalni izvod modela (2.42) po parametrima. Pošto ovi izvodi mogu biti veoma složeni, uz prisutan problem određivanja početnih vrednosti parametara radi osiguranja konvergencije, za nelinearne modele su razvijene i druge metode najmanjih kvadrata. U ovakvim modelima parametri mogu biti određeni minimizacijom funkcije (2.43) primenom neke od pogodnih direktnih numeričkih metoda, ili razvijanjem modela (2.42) u Taylor-ov red u blizini tačnih vrednosti parametara, uz zanemarivanje viših članova reda, kako je dato sledećom jednačinom:

$$y(\bar{x}, \bar{p} + \Delta \bar{p}) = f(\bar{x}, \bar{p}) + \sum_{m=1}^{N_p} \frac{\partial f(\bar{x}, \bar{p})}{\partial p_m} \Delta p_m \quad (2.45)$$

Zamenom izraza (2.45) u (2.43) dobija se:

$$S = \sum_{i=1}^{NEP} \left(y_i + \sum_{m=1}^{N_p} \frac{\partial y_i}{\partial p_m} \Delta p_m - y_i^{\text{exp}} \right)^2 = \min \quad (2.46)$$

gde je:

$$y_i = f(\bar{x}_i, \bar{p}) = f(x_{1,i}, x_{2,i}, \dots, x_{N_x,i}, p_1, p_2, \dots, p_{N_p})$$

Ako se primeni uslov minimuma na jednačinu (2.46) u odnosu na priraštaje parametara (Δp_j) sledi izraz:

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta p_j} = 2 \sum_{i=1}^{NEP} \left(y_i + \sum_{m=1}^{N_p} \frac{\partial y_i}{\partial p_m} \Delta p_m - y_i^{\text{exp}} \right) \frac{\partial y_i}{\partial p_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.47)$$

čijim se preuređivanjem dobija:

$$\sum_{m=1}^{N_p} \Delta p_m \sum_{i=1}^{NEP} \frac{\partial y_i}{\partial p_m} \frac{\partial y_i}{\partial p_j} = \sum_{i=1}^{NEP} (y_i^{\text{exp}} - y_i) \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \quad (2.48)$$

odnosno u matricnoj formi:

$$\bar{A} \bar{\Delta p} = \bar{D} \quad (2.49)$$

gde je:

$$\Delta \bar{p}^{-T} = [\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_{N_p}] \quad (2.50)$$

Elementi matrice \bar{A} i vektora \bar{D} se računaju na osnovu sledećih jednačina:

$$a_{jm} = \sum_{i=1}^{NEP} \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \frac{\partial y_i}{\partial p_m} \quad j = 1, 2, \dots, N_p \quad m = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.51)$$

$$d_j = \sum_{i=1}^{NEP} (y_i^{\text{exp}} - y_i) \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \quad j = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.52)$$

Rešavanjem linearanog sistema jednačina (2.48), odnosno (2.49), dobijaju se vrednosti priraštaja parametara pomoću kojih se računaju tačnije vrednosti parametara:

$$p_m^{(k)} = p_m^{(k-1)} + t \Delta p_m^{(k)} \quad 0 < t \leq 1 \quad m = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.53)$$

gde je:

k – redni broj iteracije i

t – broj koji se bira tako da se suma kvadrata odstupanja smanjuje u svakoj sledećoj iteraciji.

Postupak je iterativan, pa se na osnovu pretpostavljenih početnih vrednosti parametara računaju potrebni parcijalni izvodi i vrednosti funkcije (2.42) za sve eksperimentalne tačke. Zatim se rešavaju sistemi linearnih jednačina (2.48), a pomoću izraza (2.53) se računa vrednost parametara koja će se koristiti u sledećoj iteraciji. Postupak se ponavlja dok se ne postigne minimum sume kvadrata odstupanja (2.43). Nedostatak ove metode je velika osetljivost na izbor početnih vrednosti parametara.

Marquart [158] je modifikovao prikazanu metodu primenom metode razvoja u Taylor-ov red, tako da ova bude manje osetljiva na polazne procene i da brže konvergira u blizini rešenja. Po novoj metodi se u svakoj iteraciji rešava modifikovani sistem:

$$\left(\bar{A}^{*(k)} + \lambda^{(k)} \bar{I} \right) \Delta \bar{p}^{*(k)} = \bar{D}^{*(k)} \quad (2.54)$$

gde je:

\bar{I} – jedinična matrica, i

$\lambda^{(k)}$ - množitelj.

Za male vrednosti λ postupak se svodi na metodu razvoja u Taylor-ov red, dok se za velike vrednosti λ postupak približava metodi najstrmijeg spusta.

Radi poboljšanja numeričkog aspekta, matrica \bar{A} i vektori \bar{D} i $\Delta\bar{p}$ se transformišu u matricu \bar{A}^* i vektore \bar{D}^* i $\Delta\bar{p}^*$, čiji se elementi određuju na sledeći način:

$$a_{jm}^* = \frac{a_{jm}}{a_{mm}^{0.5} a_{jj}^{0.5}} \quad j = 1, 2, \dots, N_p \quad m = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.55)$$

$$d_m^* = \frac{d_m}{a_{mm}^{0.5}} \quad m = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.56)$$

$$\Delta p_m^* = \frac{\Delta d_m}{a_{mm}^{0.5}} \quad m = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.57)$$

Rešavanjem linearnog sistema (2.54) dobijaju se priraštaji parametara pomoću kojih se računaju nove vrednosti parametara i postupak se ponavlja dok se ne postigne kriterijum konvergencije:

$$\frac{|\Delta p_m^{(k)}|}{\tau + |p_m^{(k)}|} < \varepsilon \quad m = 1, 2, \dots, N_p \quad (2.58)$$

gde su τ i ε proizvoljno mali brojevi, na primer 10^{-3} i 10^{-5} [158].

Pri primeni metode Marquart-a najbitniji je pravilan izbor vrednosti za $\lambda^{(k)}$ u svakoj iteraciji, kako bi se osigurala stabilnost proračuna, bez obzira na polazne procene parametara, i brza konvergencija u završnoj fazi. Da bi se suma kvadrata odstupanja smanjivala u svakoj iteraciji, tj. da bude zadovoljen uslov:

$$S^{(k)} < S^{(k-1)} \quad (2.59)$$

$\lambda^{(k)}$ se bira na sledeći način:

1. usvojiti vrednosti za $\nu > 1$ i $\lambda^{(0)}$ (najčešće je $\nu = 10$ i $\lambda^{(0)} = 0,01$)
2. u svakoj k -toj iteraciji izračunava se $S(\lambda^{(k-1)})$ i $S\left(\frac{\lambda^{(k-1)}}{\nu}\right)$
3. ako je $S\left(\frac{\lambda^{(k-1)}}{\nu}\right) \leq S^{(k-1)}$, tada je $\lambda^{(k)} = \frac{\lambda^{(k-1)}}{\nu}$
4. ako je $S\left(\frac{\lambda^{(k-1)}}{\nu}\right) > S^{(k-1)}$ i ako je $S(\lambda^{(k-1)}) \leq S^{(k-1)}$, tada je $\lambda^{(k)} = \lambda^{(k-1)}$, i
5. ako je $S\left(\frac{\lambda^{(k-1)}}{\nu}\right) > S^{(k-1)}$ i ako je $S(\lambda^{(k-1)}) > S^{(k-1)}$, tada se λ povećava uzastopnim množenjem sa ν sve dok za neko α ne bude: $S(\nu^\alpha \lambda^{(k-1)}) < S^{(k-1)}$ pa je $\lambda^{(k)} = \nu^\alpha \lambda^{(k-1)}$.

Ako se vrednost λ smanji u toj meri da je zanemarljiva u poređenju sa brojem značajnih cifara računara, dalje se ova vrednost ne smanjuje. Ukoliko pređe usvojenu gornju graničnu vrednost, dalje se ne povećava, već se primenjuje jednačina (2.53) za izračunavanje novih vrednosti parametara.

2.6. OPTIMIZACIJA PRIMENOM COMPLEX METODE

Za određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom korišćenjem kinetičkog modela, primenjena je *Complex* metoda. Ova numerička metoda se koristi za pronalaženje maksimuma nelinearne višedimenzione funkcije uz ograničenja nezavisno promenljivih zadatih odgovarajućim nejednačinama. Razvijena je po ugledu na *Simplex* metodu optimizacije višedimenzione funkcije, koja se primenjuje za optimizaciju bez ograničenja. *Complex* metoda se pokazala uspešnom i za pronalaženje lokalnih maksimuma funkcije, koji odgovaraju graničnim vrednostima nezavisno promenljivih [159]. Pri primeni ove metode, pretpostavka je da je prostor u kojem se traži optimum konveksan.

Za funkciju n nezavisno promenljivih, $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, čiji se maksimum traži, ograničenja mogu biti zadata eksplicitno, preko dozvoljenih vrednosti nezavisno promenljivih, ili implicitno, preko dozvoljenih vrednosti funkcija nezavisno promenljivih [159]:

$$g_i \leq x_i \leq h_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.60)$$

$$g_{N+j} \leq r_j(x_1, x_2, \dots, x_N) \leq h_{N+j} \quad j = 1, \dots, M \quad (2.61)$$

gde je:

x_i - nezavisno promenljiva i

g_i, h_i – konstanta

$r_j(x_1, x_2, \dots, x_N)$ – funkcija nezavisno promenljivih x_1, x_2, \dots, x_N

N – ukupan broj nezavisno promenljivih x i

M – ukupan broj implicitnih ograničenja.

Za primenu *Complex* metode potrebno je definisati geometrijsku formu u ispitivanom N dimenzionom prostoru, koja se naziva kompleks. Ova forma ima K temena, odnosno tačaka, pri čemu je $K \geq (N+1)$. Početna tačka treba da zadovolji svih $N+M$ ograničenja. Ostalih $K-1$ tačaka se mogu zadati, s tim da zadovoljavaju sva ograničenja, ili se dobijaju na osnovu izraza:

$$x_{i,l} = g_i + s_{i,l}(h_i - g_i) \quad i = 1, \dots, N \quad l = 2, 3, \dots, K \quad (2.62)$$

gde je:

$s_{i,l}$ – slučajni broj između 0 i 1.

Ako implicitno ograničenje nije zadovoljeno, tačka se pomera na sredinu rastojanja od centra već postavljenih tačaka. Postupak se ponavlja dok se ne dobije tačka koja zadovoljava postavljena ograničenja.

Kada je zadato K tačaka, određuje se vrednost funkcije cilja u svakoj od tačaka. Tačka u kojoj je vrednost funkcije cilja najmanja, zamenjuje se novom, koja je $\alpha \geq 1$ puta udaljenija od centra preostalih tačaka. Nova tačka predstavlja refleksiju zamenjene tačke, pri čemu je kolinearna sa zamenjenom i centrom preostalih tačaka. Ukoliko nova tačka ima višu vrednost funkcije cilja od zamenjene, ponovo se porede vrednosti funkcije u svim tačkama kompleksa, i postupkom refleksije zamenjuje ona tačka sa najnižom vrednošću funkcije cilja. Međutim, ukoliko je vrednost funkcije cilja u novoj tački niža ili ista kao u zamenjenoj tački, onda se ona pomera na sredinu rastojanja od centra preostalih tačaka. Ovaj korak se ponavlja sve dok se ne dobije nova tačka koja ima višu vrednost funkcije cilja od zamenjene tačke. Ukoliko se prilikom pomeranja, dobije tačka koja ne zadovoljava postavljena eksplicitna ograničenja za neke od nezavisno promenljivih, onda se vrednost samo tih nezavisno promenljivih koriguje za najmanju vrednost potrebnu da se zadovolje ograničenja. Ukoliko implicitno ograničenje nije zadovoljeno, onda se tačka pomera na sredinu rastojanja od centra ostalih tačaka, sve dok se ne dobije tačka koja zadovoljava sve postavljene uslove.

Postupak zamene tačke sa najnižom vrednošću funkcije cilja u kompleksu se ponavlja sve dok razlika funkcije cilja u pet uzastopnih iteracija ne bude manja od zadate tačnosti:

$$\left| \frac{f^{(l+1)} - f^{(l)}}{f^{(l)}} \right| < \varepsilon \quad \text{za} \quad l = p-4, p-3, p-2, p-1, p \quad (2.63)$$

gde je:

p – redni broj iteracije i
 ε – tačnost.

Za aproksimaciju maksimuma funkcije se usvaja tačka sa najvišom vrednošću funkcije cilja.

REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. UTICAJ PROCESNIH USLOVA NA KINETIKU EPOKSIDOVANJA LANENOG ULJA PERSIRĆETNOM KISELINOM

S obzirom na visok stepen nezasićenosti, laneno ulje je pogodna sirovina za proizvodnju epoksida sa visokim sadržajem epoksi kiseonika. Jodni broj lanenog ulja varira od 170 do 203 [7], pa se teorijski maksimalni sadržaj epoksi kiseonika u epoksidovanom ulju kreće od 9,68 do 11,35%. U poređenju sa sojinim uljem, koje se u industriji najviše koristi za proizvodnju epoksidovanog ulja i čiji je prosečni jodni broj 132 [7], teorijski maksimalni sadržaj epoksi kiseonika za derivatizovano laneno ulje je veći za najmanje 25%. Fizičko-hemijska svojstva lanenog ulja, korišćenog u ovoj doktorskoj disertaciji kao sirovina u procesu epoksidovanja, su data u Tabeli 3.1. Jodni broj od 171,5 odgovara sadržaju dvostrukih veza od 0,6757 mol/100 g ulja, odnosno teorijski maksimalnom sadržaju epoksi kiseonika od 9,76%.

Tabela 3.1. Fizičko-hemijska svojstva lanenog ulja

Jodni broj	171,5
Sadržaj vlage (%)	$2,397 \cdot 10^{-2}$
Kiselinski broj (mg KOH/g ulja)	6,04
Saponifikacioni broj (mg KOH/g ulja)	191,0
Gustina na 20°C (g/L)	0,92791
Viskoznost na 20°C (mm ² /s)	44,56

Viši stepen nezasićenosti lanenog ulja u odnosu na druga široko dostupna biljna ulja potiče od velikog udela trostruko nezasićene linoleinske kiseline u gliceridima. Udeo ove kiseline u masno-kiselinskom sastavu lanenog ulja varira u opsegu od 0,30 do 0,60 [7]. Njen udeo u lanenom ulju koje je korišćeno kao sirovina u eksperimentima ove disertacije je oko 0,55. Udeo drugih masnih kiselina je dat u Tabeli 3.2.

Epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H kao katalizatora je izvedeno pri dvanaest različitih kombinacija temperature, molskog odnosa dvostruka veza ulja:vodonik peroksid i količine katalizatora. Procesni uslovi i kvantitativni pokazatelji napredovanja epoksidovanja su dati u Tabeli 3.3 samo za reakciona vremena pri kojima su postignuti maksimalni sadržaji epoksi kiseonika za svaku sintezu. Ostale eksperimentalne tačke su prikazane u Tabeli P1 u Prilogu.

Tabela 3.2. Masno-kiselinski sastav i grupni sastav lanenog ulja

Masna kiselina	Hemijska struktura	C:D ^a	Molski udeo
Palmitinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	16:0	0,05249
Stearinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	18:0	0,04148
Oleinska	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	18:1	0,19785
Linolna	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	18:2	0,15974
Linoleinska	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	18:3	0,54754
Arahidinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	20:0	0,00090
Grupa jedinjenja			Maseni udeo
Trigliceridi			0,952
Digliceridi			0,016
Monogliceridi			-
Slobodne masne kiseline			0,032

^aBroj ugljenikovih atoma (C) prema broju dvostrukih veza (D).

3.1.1. Uvođenje vodonik peroksida u reakcionu smešu

Kako bi se skratio vremenski interval potreban za postizanje maksimalnog prinosa epoksida, kako je obrazloženo u Potpoglavlju 1.3.1, pri epoksidovanju lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ*, 30% vodeni rastvor vodonik peroksida je dodavan u reakcionu smešu odjednom. Efikasnim hlađenjem reakcione smeše preko vodenog kupatila je sprečavan porast temperature. Temperatura je održavana na konstantnoj zadatoj vrednosti ($\pm 1^\circ\text{C}$) čak i na 85°C , iako je u literaturi navedeno da je usvojena granica za bezbedno vođenje procesa 80°C [104].

3.1.2. Uticaj brzine mešanja

Pošto je reakcioni sistem epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora trofazan, sa fazama tečno-tečno-čvrsto, odnosno uljna-vodena-smola, neophodno je intenzivno mešanje kako bi se formirala dovoljna međufazna površina tečno-tečno i čvrsto-tečno za efikasan prenos mase u sistemu. Ovo je prvenstveno važno zbog intenzivne difuzije persirćetne kiseline u uljnu fazu, kako brzina reakcije epoksidovanja ne bi bila ograničena niskom koncentracijom persirćetne kiseline u toj fazi, kao i zbog intenzivne difuzije sirćetne kiseline iz uljne faze nakon epoksidovanja, kako stabilnost epoksidne grupe ne bi bila umanjena. Brzina mešanja pri kojoj se kinetika procesa ne menja sa daljim povećanjem intenziteta mešanja, zavisi od tipa mešalice, kao i od viskoznosti i gustine faza reakcione smeše. Kako se u literaturi mogu pronaći različite granične vrednosti brzina mešanja tokom epoksidovanja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, i to u opsegu od 1000 do 1800 o/min [94,96,107,113,114,117], u ovoj disertaciji su izvedena epoksidovanja pri brzinama mešanja reakcione smeše od 1600, 1800 i 2000 o/min i primenom istih vrednosti ostalih procesnih uslova kao za sintezu S6, a za reakciono vreme od 7 h (Tabela 3.3, sinteze S6, S6a i S6b).

Tabela 3.3. Procesni uslovi epoksidovanja lanenog ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora i kvantitativni pokazatelji napredovanja procesa za reakciona vremena pri kojima su postignuti maksimalni sadržaji epoksi kiseonika u svakoj sintezi

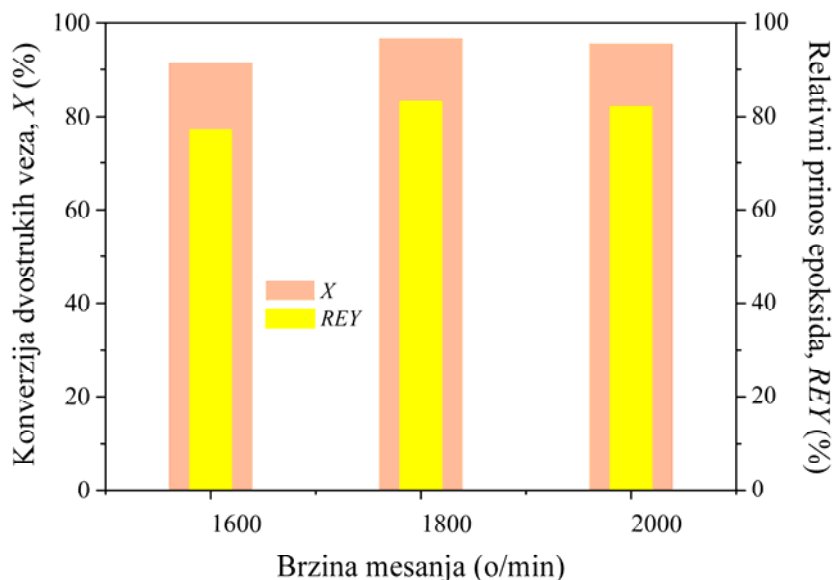
Sinteza	Temperatura (°C)	Molski odnos		Količina katalizatora (mas%) ^a	Brzina mešanja (o/min)	Vreme (h)	Jodni broj	Sadržaj epoksi kiseonika (%)	Konverzija		Selektivnost procesa
		dvostruka veza: sirćetna kiselina: vodonik peroksid	dvostrukih veza (%)						Relativni prinos epoksida (%)		
S1	75	1:0,5:1,1	10	[10,5]	2000	13	9,905	7,736	94,22	79,30	0,8416
S2	75	1:0,5:1,1	15	[15,6]	2000	11	9,714	7,809	94,34	80,02	0,8482
S3	60	1:0,5:1,1	10	[10,5]	2000	15	25,95	7,573	84,87	77,56	0,9139
S4	85	1:0,5:1,1	10	[10,5]	2000	7	13,55	7,755	92,10	79,51	0,8633
S5	75	1:0,5:1,3	10	[12,0]	2000	9	5,498	8,160	96,79	83,61	0,8638
S6	75	1:0,5:1,3	15	[18,0]	2000	9	4,093	8,209	97,61	84,12	0,8618
S6a	75	1:0,5:1,3	15	[18,0]	1600	7	14,51	7,533	91,55	77,18	0,8430
S6b	75	1:0,5:1,3	15	[18,0]	1800	7	5,803	8,122	96,62	83,22	0,8613
S7	75	1:0,5:1,1	20	[20,9]	2000	9	5,470	8,130	96,81	83,30	0,8604
S8	75	1:0,5:1,5	10	[13,5]	2000	9	1,462	8,258	99,15	84,63	0,8536
S9	85	1:0,5:1,5	10	[13,5]	2000	7	3,294	8,007	98,08	82,07	0,8368
S10	75	1:0,5:1,3	20	[24,0]	2000	7	8,474	8,213	95,06	84,12	0,8849
S11	60	1:0,5:1,3	20	[24,0]	2000	15	7,894	8,294	95,40	84,94	0,8904
S12	60	1:0,5:1,5	15	[20,3]	2000	17	5,196	8,348	96,97	85,55	0,8822

^aKoličina katalizatora je izražena kao procenat ukupne mase sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida. Vrednost u uglastoj zagradi odgovara količini katalizatora izraženoj kao procenat mase lanenog ulja.

Povećanjem brzine mešanja od 1600 do 1800 o/min, povećani su konverzija dvostrukih veza lanenog ulja i relativni prinos epoksida, kao što se može videti na Slici 3.1. Daljim povećanjem brzine mešanja nije došlo do promene u konverziji i prinosu, što navodi na zaključak da je brzina prenosa mase postala značajno veća u odnosu na brzinu reakcija. Upravo iz razloga da se obezbedi intenzivan prenos mase u reakcionoj smeši, za ostale eksperimente je primenjena brzina mešanja iznad preporučenog opsega, tj. 2000 o/min.

3.1.3. Količina sirćetne kiseline u reakcionoj smeši

Sirćetna kiselina se u reakcionoj smeši troši u reakciji formiranja persirćetne kiseline (1.3), ali se i regeneriše nakon što persirćetna kiselina reaguje sa dvostrukim vezama pri epoksidovanju (1.4). Manja količina sirćetne kiseline se troši u sporednoj reakciji otvaranja epoksidne grupe (1.5), pri čemu je otvaranje epoksidne grupe izraženije ukoliko je koncentracija sirćetne kiseline u reakcionoj smeši veća. Zbog „kruženja“ sirćetne kiseline



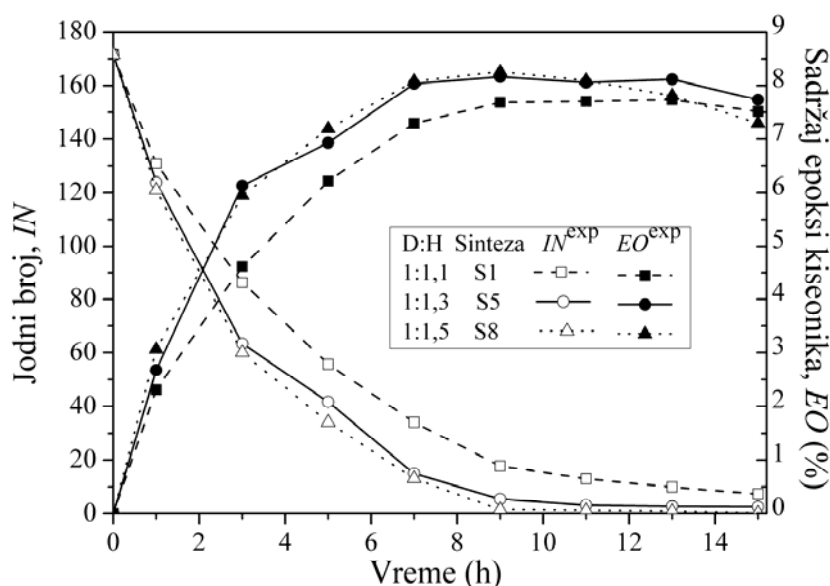
Slika 3.1. Konverzija dvostrukih veza (X) i relativni prinos epoksida (REY) za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molskom odnosu dvostruka veza lanenog ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,3 u prisustvu 15 mas% Amberlite IR120H nakon 7 h, pri brzinama mešanja reakcione smeše od 1600, 1800 i 2000 o/min.

u reakcionoj smeši, ali i da bi se postigla veća selektivnost procesa, najčešće se primenjuje manja količina sirćetne kiseline od stehiometrijski potrebne u odnosu na količinu vodonik peroksida. Pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina od 1:0,5, formiranje persirćetne kiseline se odvijalo dovoljnom brzinom, a stabilnost epoksidne grupe nije bila ugrožena, kada su druga biljna ulja epoksidovana persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* [94,95,105,107,114,117]. Zato je i u ovom radu primenjen molski odnos dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina od 1:0,5.

3.1.4. Uticaj količine vodonik peroksida

Vodonik peroksid, koji je donor aktivnog kiseonika u reakcionoj smeši, je najčešće u višku u odnosu na količinu dvostrukih veza u ulju. Za različita ulja, ispitan je uticaj molskog odnosa dvostruke veze i vodonik peroksida od 1:0,8 do 1:3 [86,87,94,95,105,107,108,111,112,114]. U opsegu molskog odnosa od 1:0,8 do 1:1,5 [87,94,114,117], odnosno 1:2 [95,108], primećen je porast brzine epoksidovanja sa porastom količine vodonik peroksida u reakcionoj smeši. Daljim povećanjem količine vodonik peroksida, niti je smanjen rezidualni jodni broj, niti je postignut veći prinos epoksida [87,94,95,108,114,117]. Zato je u ovom radu primenjen molski odnos dvostrukih veza i vodonik peroksida od 1:1,1, 1:1,3 i 1:1,5. Uticaj veće količine vodonik peroksida u reakcionoj smeši nije ispitan, jer je pri tim uslovima dokazano izraženije otvaranje epoksidne grupe i nastajanje sporednih proizvoda [86,87,108].

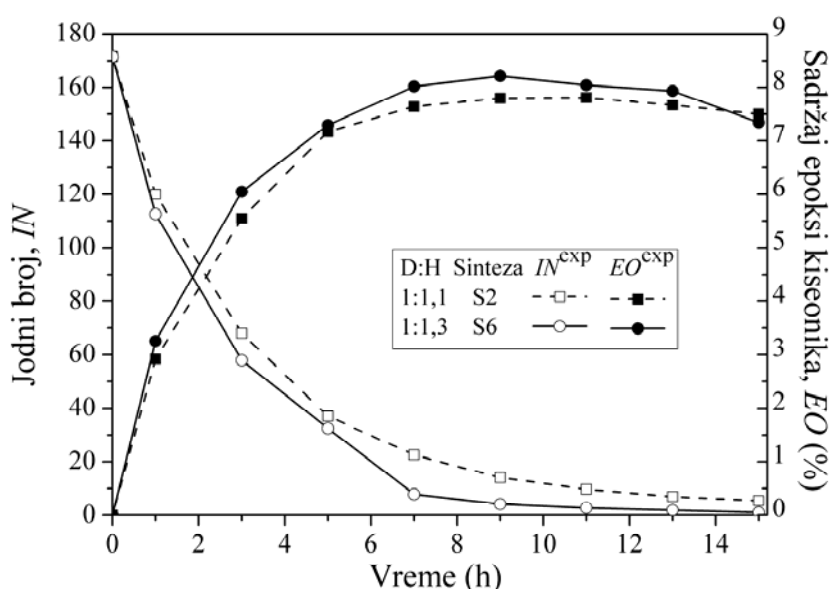
Pri epoksidovanju lanenog ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom na 75°C i u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H, uočen je porast brzine epoksidovanja i porast relativnog prinosa epoksida sa promenom molskog odnosa dvostrukih veza ulja i vodonik peroksida sa 1:1,1 na 1:1,3 (Slika 3.2). Maksimalni relativni prinos epoksida je porastao za 5,4%, a reakciono vreme potrebno za postizanje istog je skraćeno za 4 h. Daljim povećanjem količine vodonik peroksida, od molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,3 do 1:1,5, kinetika procesa se nije značajno menjala. Iako je potrebno isto reakciono vreme za postizanje maksimalnog prinosa epoksida, relativni prinos se povećao za 1,2%, uz neznatno umanjenu selektivnost procesa, koja je sa 0,8638 smanjena na 0,8536 (Tabela 3.3, sinteze S5 i S8). Pri najvećoj količini vodonik peroksida, odvijanje reakcije otvaranja epoksidne grupe je postalo izraženije u 11. satu (Slika 3.2).



Slika 3.2. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina od 1:0,5 i molskim odnosima dvostruka veza ulja:vodonik peroksid (D:H) od 1:1,1, 1:1,3 i 1:1,5 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H.

U prisustvu većih količina katalizatora, 15% (Tabela 3.3, sinteze S2 i S6) i 20% (Tabela 3.3, sinteze S7 i S10), razlika u vremenu potrebnom za postizanje maksimalnog sadržaja epoksi kiseonika između sinteza sa molskim odnosom dvostrukih veza i vodonik peroksida od 1:1,1 i 1:1,3 je manja i iznosi 2 h. Za molski odnos dvostrukih veza ulja i vodonik peroksida od 1:1,3 relativni prinos epoksida je veći za 5,1%, odnosno 0,97%, kada je količina primenjenog katalizatora 15%, odnosno 20%. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom za molske odnose dvostrukih veza i vodonik peroksida od 1:1,1 i 1:1,3 i kada je korišćena količina katalizatora od 15%, odnosno 20%, su prikazane na Slici 3.3, odnosno Slici 3.4.

Na osnovu prethodnih poređenja, može se zaključiti da se veći relativni prinosi epoksida postižu u prisustvu veće količine vodonik peroksida u reakcionoj smeši, dok se porast selektivnosti i skraćenje reakcionog vremena potrebnog za postizanje maksimalnog prinosa epoksida postižu samo do određenog povećanja količine vodonik peroksida, odnosno do molskog odnosa od 1,3 u odnosu na nezasićenost ulja.

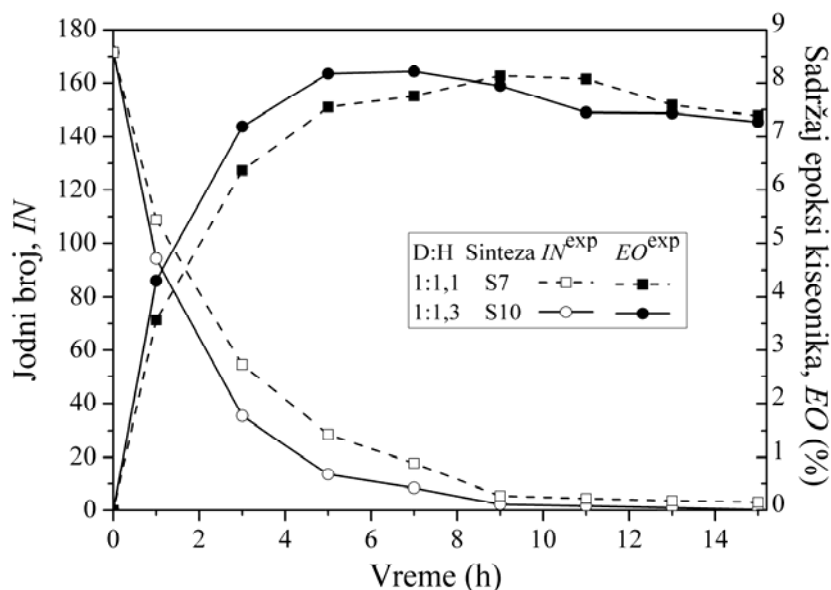


Slika 3.3. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina od 1:0,5 i molskim odnosima dvostruka veza ulja:vodonik peroksid (D:H) od 1:1,1 i 1:1,3 u prisustvu 15 mas% Amberlite IR120H.

3.1.5. Uticaj temperature

Temperatura reakcione smeše značajno utiče na selektivnost procesa epoksidovanja. Pri nižim temperaturama favorizovane su osnovne reakcije, pa je prinos epoksida veći. Međutim, pri tim uslovima, reakciono vreme potrebno za postizanje visokog prinosa epoksida je značajno duže [114,117]. Uticaj temperature na epoksidovanje različitih biljnih ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu Amberlite IR120H je ispitan u opsegu od 30 do 80°C [86,87,94,95,105,108,112,111,114,117]. U ovom radu efekat temperature na tok epoksidovanja lanenog ulja je ispitan u opsegu od 60 do 85°C. Efekat nižih temperatura nije ispitan, jer je već na temperaturi od 60°C reakciono vreme potrebno za postizanje najvećeg

sadržaja epoksi kiseonika minimum 15 h (Tabela 3.3, sinteze S3, S11 i S12), što nije od interesa za industriju.

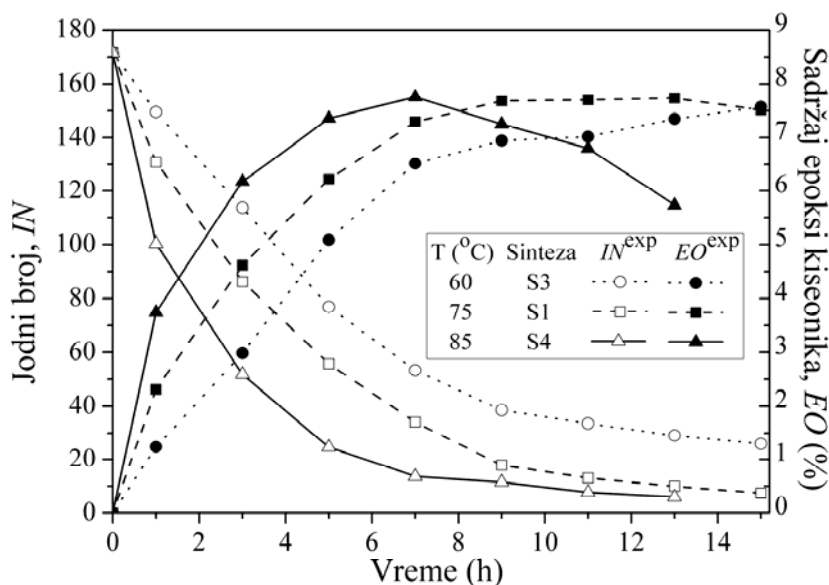


Slika 3.4. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri moljskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina od 1:0,5 i moljskim odnosima dvostruka veza ulja:vodonik peroksid od 1:1,1 i 1:1,3 u prisustvu 20 mas% Amberlite IR120H.

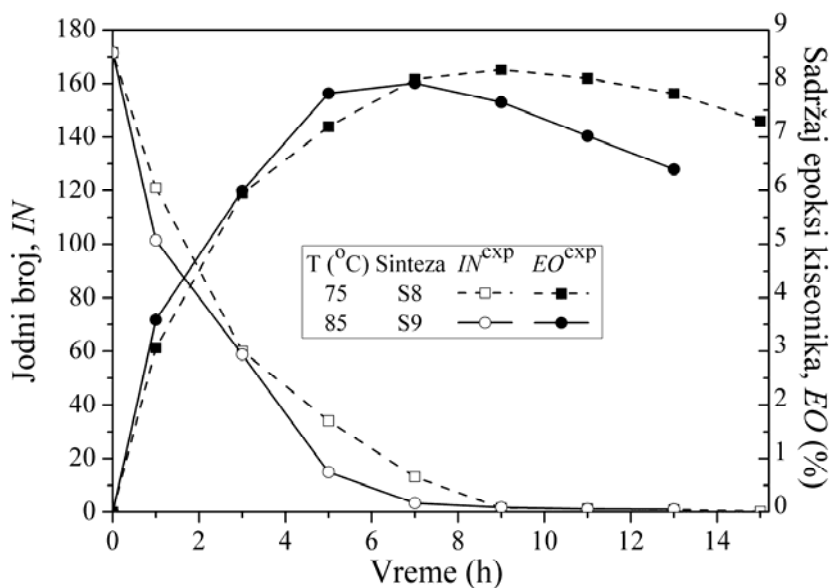
Uticaj temperature na dužinu reakcionog vremena potrebnog za postizanje najvećeg relativnog prinosa epoksida je uočljiv na Slici 3.5, na primeru epoksidovanja lanenog ulja pri moljskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 i u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H. Sa povećanjem temperature za 25°C, od 60°C do 85°C, reakciono vreme za postizanje maksimalnog relativnog prinosa je skraćeno za minimum 8 h (Tabela 3.3, sinteze S3 i S4). Razlika u reakcionim vremenima za koja su postignuti maksimalni relativni prinosi epoksida na temperaturama 75 i 85°C je 6 h, pri čemu je prinos epoksida od oko 79,4% sličan (Tabela 3.3, sinteze S1 i S4).

Razlika u dužini reakcionog vremena potrebnog za postizanje visokog prinosa epoksida pri različitim temperaturama uočljiva je i kada je u reakcionoj smeši prisutna veća količina vodonik peroksida (D:H=1:1,5), što je prikazano na Slici 3.6. Međutim, uz 50% veću količinu vodonik peroksida od stehiometrijski potrebne, razlika u vremenima za postizanje maksimalnih relativnih prinosa epoksida na temperaturama 75 i 85°C je 2 h (Tabela 3.3, sinteze S8 i S9), ali je prinos na višoj temperaturi manji (82,07 u poređenju sa 84,63%), uz smanjenje selektivnosti procesa (sa 0,8536 na 0,8368).

Razlika u vremenima reagovanja pri kojima se dostižu maksimalni relativni prinosi epoksida na temperaturama od 60 i 75°C je postala izraženija kada je u reakcionoj smeši povećan stehiometrijski višak vodonik peroksida sa 10 na 30% u odnosu na dvostruku vezu i količina katalizatora sa 10 na 20 mas%, i to od 8 h (Slika 3.7). Relativni prinos epoksida na 60°C je veći za 0,97%, uz neznatno veću selektivnost procesa (0,8904 u odnosu na 0,8849) (Tabela 3.3, sinteze S11 i S10 u poređenju sa sintezama S3 i S1).



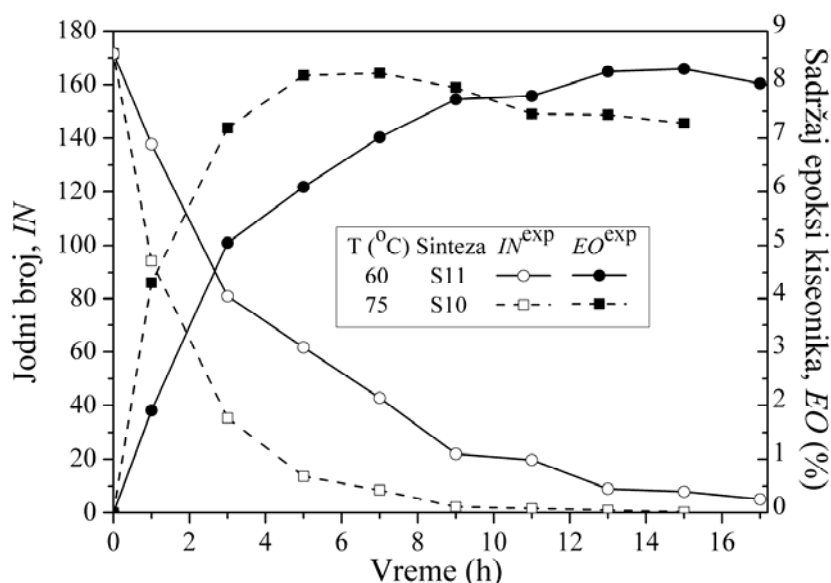
Slika 3.5. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na temperaturama (T) od 60, 75 i 85°C pri molaskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H.



Slika 3.6. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75 i 85°C pri molaskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H.

Kao što je i očekivano, reakciona vremena pri kojima se postižu maksimalni relativni prinosi epoksida su kraća na višim temperaturama zbog većih brzina reakcija. Na razliku u vremenima potrebnim za postizanje maksimuma pri različitim temperaturama, utiču i drugi faktori koji utiču na kinetiku procesa: molaski odnos reaktanata i količina katalizatora. Opšti

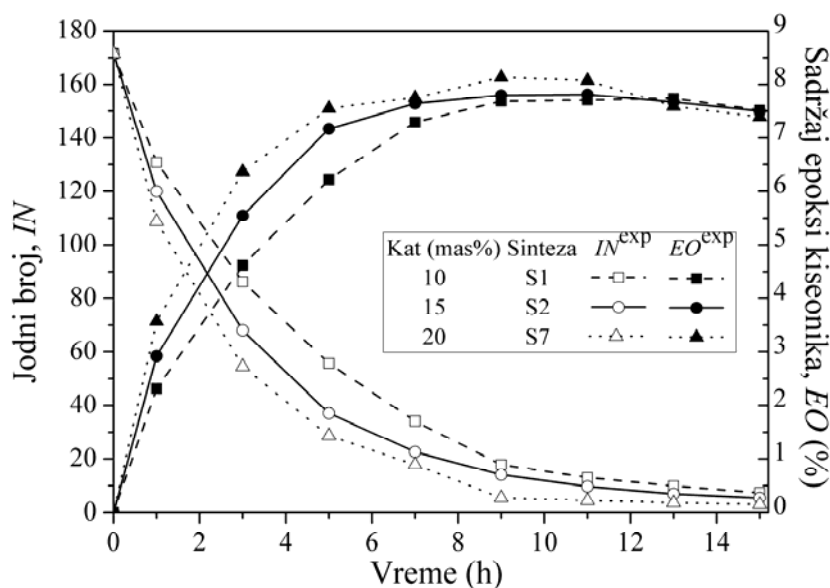
trend je da se na nižim temperaturama postižu veći prinosi epoksida, ali pri dužim reakcionim vremenima.



Slika 3.7. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na temperaturama (T) 60 i 75°C pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,3 u prisustvu 20 mas% Amberlite IR120H.

3.1.6. Uticaj količine katalizatora

Količina katalizatora u reakcionoj smeši utiče na brzinu odvijanja peroksidacije sirćetne kiseline, ali i na brzinu sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe koje su katalizovane aktivnim kiselim centrima na spoljašnjoj površini katalizatora. Zato je važno da jonoizmenjivačka smola ima što veći odnos unutrašnje i spoljašnje površine, odnosno što veći stepen umreženosti. U literaturi je ispitan uticaj količine katalizatora na tok epoksidovanja bijnih ulja u području od 1,28 do 25% u odnosu na masu ulja [86,87,94,95,105,107,108,112]. U ovoj disertaciji je korišćena količina katalizatora od 10, 15 i 20 mas% u odnosu na ukupnu masu sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida, što u odnosu na masu lanenog ulja upotrebljenog za epoksidovanje iznosi od 10,5 do 24%. Sa porastom količine katalizatora u reakcionoj smeši, uočeno je da se vreme postizanja maksimalnog relativnog prinosa epoksida smanjuje sa 13 h za 10% katalizatora, na 9 h za 20% katalizatora, pri epoksidovanju na temperaturi od 75°C i pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1, što je prikazano na Slici 3.8. Relativni prinos epoksida je veći za 5,0% kada je korišćena najveća količina katalizatora, pri čemu je i selektivnost procesa povećana za 2,2% (Tabela 3.3, sinteze S1 i S7).

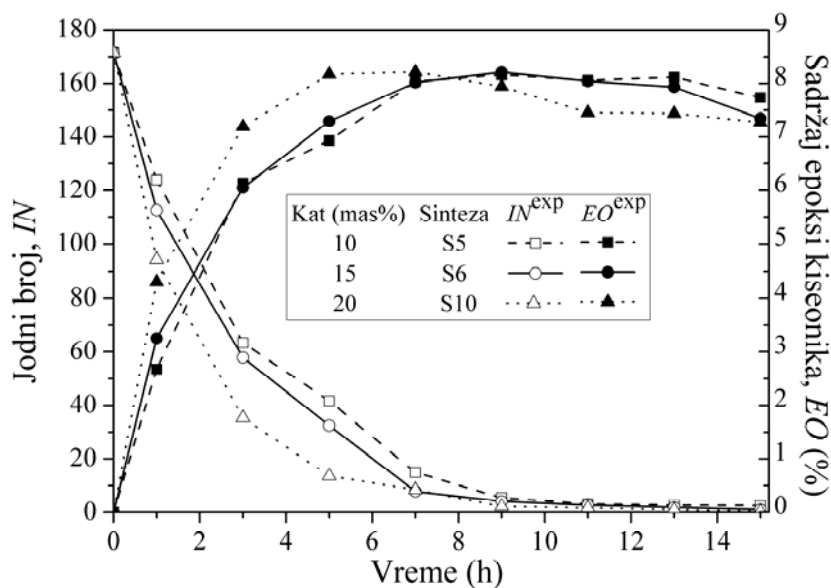


Slika 3.8. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molaskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 u prisustvu 10, 15 i 20 mas% Amberlite IR120H.

Kada je u reakcionoj smeši prisutno dodatnih 20% viška vodonik peroksida u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu, razlika u vremenu potrebnom za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida između sinteza sa različitim količinom katalizatora je manje izražena, što je prikazano na Slici 3.9. U prisustvu 20% katalizatora, maksimalni prinos je postignut nakon 7 h, dok je za epoksidovanje u prisustvu 10 i 15% katalizatora reakciono vreme duže za 2 sata (Tabela 3.3, sinteze S5, S6 i S10). Postignuti relativni prinosi epoksida u prisustvu 15% i 20% katalizatora su isti, odnosno za 0,06% veći u poređenju sa prinosom dobijenim pri epoksidovanju u prisustvu 10% katalizatora. Zbog kraćeg vremena reagovanja, selektivnost je najveća u prisustvu 20% katalizatora.

Porast količine katalizatora u reakcionoj smeši, kao što je i očekivano, skraćuje vreme potrebno za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida. Usled kraćeg vremena reagovanja, proces epoksidovanja je uglavnom selektivniji. Dodatna prednost epoksidovanja u prisustvu većih količinama katalizatora je i postizanje većih relativnih prinosa epoksida. Međutim, na razlike u vremenima reagovanja i relativnim prinosima epoksida između sinteza sa različitim količinama katalizatora, utiču i drugi procesni uslovi. Tako je, na primer, uticaj količine katalizatora na tok epoksidovanja izraženiji ako se ono izvodi sa manjim stehiometrijskim viškom vodonik peroksida u reakcionoj smeši.

Tokom ispitivanja uticaja odabranih procesnih uslova na kinetiku epoksidovanja lanenog ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u reakciji glacijalne sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H kao katalizatora, najveći relativni prinos epoksida od 85,55%, uz konverziju dvostrukih veza od 96,97% i selektivnost od 0,8822, je postignut pri molaskom odnosu dvostrukih veza, sirćetne kiseline i vodonik peroksida od 1:0,5:1,5 u prisustvu 15 mas% katalizatora na temperaturi od 60°C nakon 17 h (Tabela 3.3, sinteza S12). Pri ovim uslovima je dobijen proizvod sa jodnim brojem od 5,196 i sadržajem epoksi kiseonika od 8,348%.

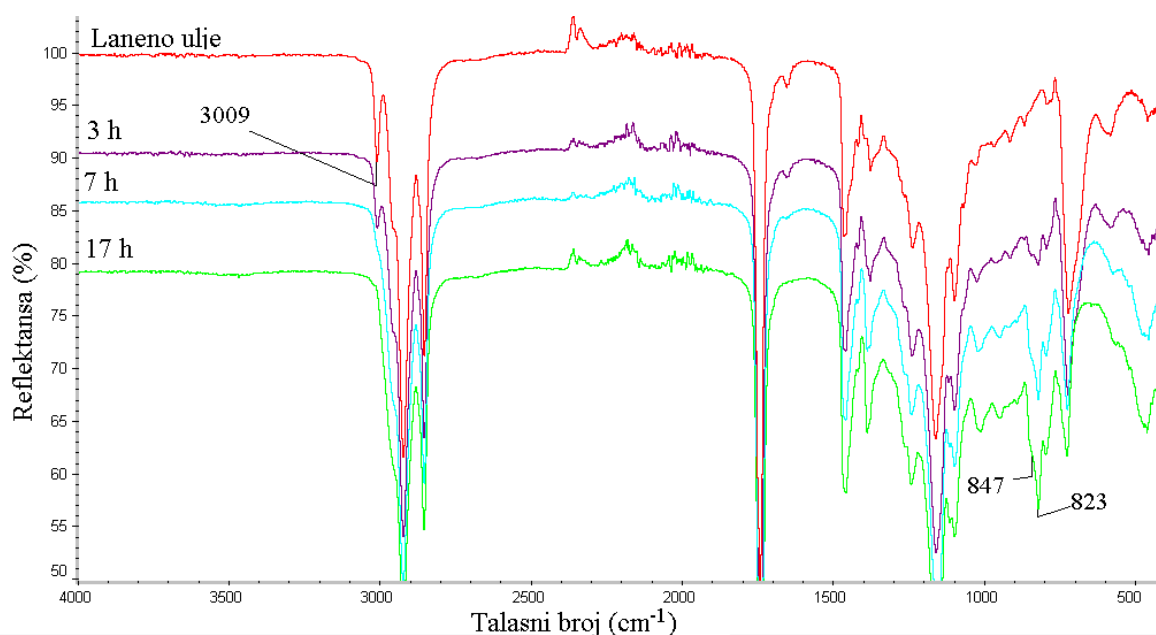


Slika 3.9. Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,3 u prisustvu 10, 15 i 20 mas% Amberlite IR120H.

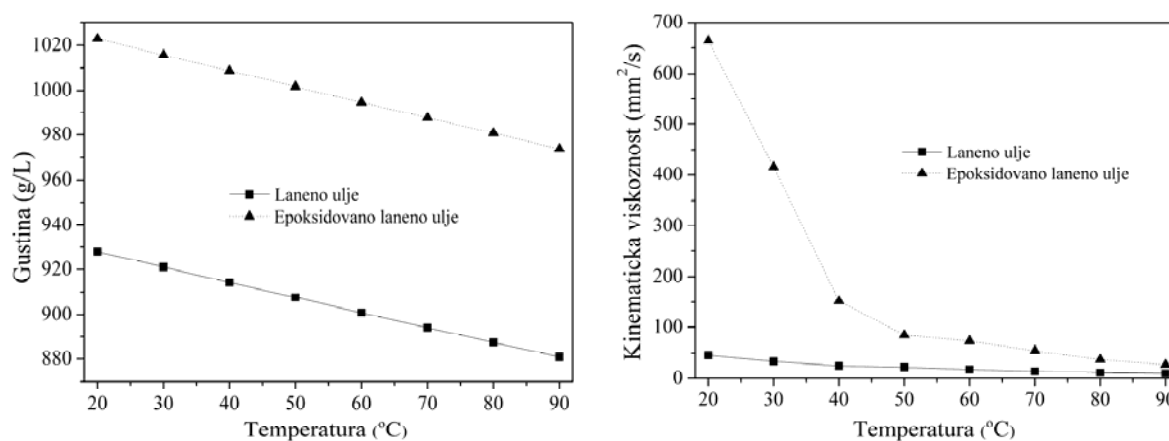
Promene stepena nezasićenosti i sadržaja epoksidnih grupa u lanenom ulju tokom epoksidovanja su praćene kvalitativno, analizom karakterističnih traka na FTIR spektrima uzoraka ulja koji su uzimani pri određenim reakcionim vremenima. Na Slici 3.10 se uočava smanjenje intenziteta trake sa maksimumom na 3009 cm^{-1} , karakteristične za dvostruku vezu, kao i formiranje i porast intenziteta dublet trake sa maksimumima na 823 i 847 cm^{-1} , karakteristične za epoksidnu grupu, sa povećanjem reakcionog vremena epoksidovanja lanenog ulja izvedenog pri procesnim uslovima sinteze S12.

Usled smanjenja stepena nezasićenosti i formiranja epoksidnih grupa u strukturi glicerida lanenog ulja, dolazi i do promene fizičko-hemijskih svojstava ovog ulja. Epoksidovano laneno ulje ima veću gustinu i viskoznost od lanenog ulja. To je uočljivo na Slici 3.11 na kojoj su prikazane promene gustine i kinematičke viskoznosti lanenog i epoksidovanog lanenog ulja sa sadržajem epoksi kiseonika od 8,348% (Sinteza S12) u temperaturnom intervalu od 20 do 90°C. Gustine oba ulja opadaju linearno sa temperaturom, i to od 928 do 881 g/L za laneno ulje, odnosno od 1023 do 983 g/L za epoksidovano laneno ulje. U ispitivanom temperaturom području kinematička viskoznost lanenog ulja opada od 45,7 do 9,63 mm^2/s , dok viskoznost epoksidovanog lanenog ulja opada od 664 do 27,1 mm^2/s . Vrednosti gustine i kinematičke viskoznosti su date u Tabeli P2 u Prilogu.

Činjenica da postoji opadanje gustine i viskoznosti epoksidovanog lanenog ulja sa porastom temperature je od značaja pri prečišćavanju proizvoda epoksidovanja. Naime, kako bi se onemogućilo odvijanje nepoželjne reakcije sirćetne kiseline sa epoksidnom grupom, sirćetna kiselina se, nakon završetka procesa epoksidovanja, izdvaja iz uljne faze višestepenom ekstrakcijom vodom. Da bi se izbegla oblast visokih vrednosti viskoznosti epoksidovanog lanenog ulja, ekstrakcija se izvodi vodom temperature oko 50°C.



Slika 3.10. FTIR spektri lanenog ulja i proizvoda epoksidovanja lanenog ulja persirčetnom kiselinom dobijenog nakon 3, 7 i 17 h na temperaturi od 60°C pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirčetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 u prisustvu 15 mas% Amberlite IR120H.



Slika 3.11. Promene gustine i viskoznosti sa temperaturom za laneno ulje i epoksidovano laneno ulje dobijeno pri procesnim uslovima sinteze S12 (Tabela 3.3).

Takođe, porast gustine i viskoznosti uljne faze tokom procesa epoksidovanja utiče na fenomene prenosa mase u reakcionom sistemu, što bi trebalo uzeti u obzir pri fenomenološkom modelovanju procesa.

3.2. ODREĐIVANJE OPTIMALNIH VREDNOSTI PROCESNIH USLOVA EPOKSIDOVANJA LANENOG ULJA PERSIRĆETNOM KISELINOM PRIMENOM METODOLOGIJE ODZIVNE POVRŠINE

Pri ispitivanju uticaja procesnih uslova na konverziju dvostrukih veza i selektivnost epoksidovanja lanenog ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu Amberlite IR120H kao katalizatora, najveći relativni prinos epoksida od 85,55% je postignut na temperaturi od 60°C, pri molskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5, u prisustvu 15 mas% katalizatora i nakon 17 h (Tabela 3.3, sinteza S12). Međutim, u pojedinim sintezama (sinteze S6 i S10) maksimalni su prinosi samo za 1,7% manji, a reakciono vreme potrebno za njihovo postizanje je za 7 do 9 h kraće. Na dužinu reakcionog vremena za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida, značajno utiče temperatura kao kinetički faktor procesa. Zato je jedan od ciljeva ove doktorske disertacije pronalaženje lokalnog maksimuma relativnog prinosa epoksida u oblasti viših temperatura, čija bi vrednost bila bliska eksperimentalnom maksimumu, a potrebno reakciono vreme za njegovo postizanje kraće. Određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja je izvedeno primenom metodologije odzivne površine uz odgovarajuće planiranje eksperimenata. Vrednosti odabranih nezavisno promenljivih korišćenih za optimizaciju su prikazane u Tabeli 2.4 u Poglavlju Eksperimentalni i računski deo.

Za definisanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja biljnih ulja organskim perkiselinama primenom metodologije odzivne površine, u literaturi su primenjeni centralni kompozitni [124-126] i Box-Behnken plan eksperimenata [88]. Centralni kompozitni plan sadrži, za svaku nezavisno promenljivu, dva osnovna nivoa vrednosti i tri dodatna nivoa vrednosti, koja se generišu u centralnoj i aksijalnim tačkama eksperimentalnog prostora. To znači da bi pri određivanju optimalnih procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom u izabranom temperaturnom području od 65 do 85°C (Tabela 2.4), bilo neophodno da se epoksidovanje izvodi i na temperaturama višim od 85°C. Zato je u ovom radu primenjen Box-Behnken plan eksperimenata koji sadrži dva osnovna nivoa vrednosti i centralnu tačku za svaku nezavisno promenljivu, a ne sadrži dodatne nivoa vrednosti nezavisno promenljivih, te nije potrebno izvoditi epoksidovanje na temperaturi višoj od 85°C.

Za proces epoksidovanja, kao nezavisno promenljive su odabrane reakciona temperatura (T), molski odnos vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja (HD), količina katalizatora (Cat) i reakciono vreme (t). Box-Behnken plan eksperimenata za 4 nezavisno promenljive, tj. 4 faktora, i jednu zavisno promenljivu, relativni prinos epoksida

(*REY*), nalaže izvođenje 27 eksperimenata. Eksperimentalnim planom su predviđena tri ponavljanja u centralnoj tački. U Tabeli 3.4 je prikazan Box-Behnken plan eksperimenata, sa kodiranim i stvarnim vrednostima nezavisno promenljivih, kao i vrednosti zavisno promenljive koje su određene eksperimentima. Vrednosti eksperimentalno određenog sadržaja epoksi kiseonika (*EO*) za svaki od 27 eksperimenata, na osnovu kojih su izračunate eksperimentalne vrednosti relativnog prinosa epoksida primenom jednačine (2.13) (za $IN_0=171,5$), su date u Tabeli P3 u Prilogu, zajedno sa ostalim pokazateljima napredovanja procesa epoksidovanja lanenog ulja.

Tabela 3.4. Box-Behnken eksperimentalni plan sa kodiranim i stvarnim vrednostima nezavisno promenljivih (reakciona temperatura (*T*), molski odnos vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja (*HD*), količina katalizatora (*Cat*) i reakciono vreme (*t*)) i eksperimentalno određenim vrednostima zavisno promenljive (relativni prinos epoksida (*REY*))

Br. eksp.	Kodirana vrednost nezavisno promenljive				Stvarna vrednost nezavisno promenljive				Vrednost zavisno promenljive, <i>REY</i> (%)
	<i>T</i>	<i>HD</i>	<i>Cat</i>	<i>t</i>	<i>T</i> (°C)	<i>HD</i>	<i>Cat</i> (mas%)	<i>t</i> (h)	
1	0	1	-1	0	75	1,5	10	9	84,61
2	-1	-1	0	0	65	1,1	15	9	75,23
3	-1	0	0	-1	65	1,3	15	5	69,27
4	0	0	-1	-1	75	1,3	10	5	71,01
5	-1	0	-1	0	65	1,3	10	9	73,47
6	1	0	0	-1	85	1,3	15	5	66,34
7	0	0	0	0	75	1,3	15	9	84,11
8	0	1	0	-1	75	1,5	15	5	82,55
9	1	0	0	1	85	1,3	15	13	56,86
10	0	0	-1	1	75	1,3	10	13	83,15
11	1	-1	0	0	85	1,1	15	9	63,39
12	0	1	0	1	75	1,5	15	13	78,46
13	0	-1	1	0	75	1,1	20	9	83,30
14	0	-1	0	1	75	1,1	15	13	78,57
15	0	0	0	0	75	1,3	15	9	81,80
16	-1	0	1	0	65	1,3	20	9	81,97
17	0	1	1	0	75	1,5	20	9	82,11
18	1	0	1	0	85	1,3	20	9	62,40
19	0	0	1	1	75	1,3	20	13	76,21
20	-1	1	0	0	65	1,5	15	9	84,26
21	0	-1	0	-1	75	1,1	15	5	73,47
22	0	-1	-1	0	75	1,1	10	9	78,73
23	0	0	0	0	75	1,3	15	9	83,14
24	0	0	1	-1	75	1,3	20	5	83,72
25	1	0	-1	0	85	1,3	10	9	68,15
26	1	1	0	0	85	1,5	15	9	66,21
27	-1	0	0	1	65	1,3	15	13	82,17

Regresijom eksperimentalnih vrednosti relativnog prinosa epoksida polinomom drugog reda za stvarne vrednosti nezavisno promenljivih, dobijena je sledeća jednačina:

$$\begin{aligned}
 REY = & -869,1 + 18,44T + 146,0HD + 10,79Cat + 22,62t - 0,1053T^2 + \\
 & -9,521HD^2 - 0,02553Cat^2 - 0,2512t^2 - 0,7763T \cdot HD - 0,07125T \cdot Cat + \\
 & -0,1399T \cdot t - 1,767HD \cdot Cat - 2,872HD \cdot t - 0,2456Cat \cdot t
 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Analizom varijanse su izračunati statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka regresionom jednačinom, koji su prikazani u Tabeli 3.5. Može se zaključiti da regresiona jednačina omogućava fitovanje eksperimentalnih podataka sa visokim koeficijentom korelacije R od 0,9947 i koeficijentom determinacije R^2 od 0,9895. To znači da je 98,95% ukupne varijacije zavisno promenljive tj. relativnog prinosa epoksida, obuhvaćeno kvadratnom regresionom jednačinom (3.1). Takođe, visoka vrednost korigovanog koeficijenta determinacije R_{adj}^2 od 0,9773 ukazuje da su, pri fitovanju eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja regresionom jednačinom, uzeti u razmatranje svi relevantni faktori, odnosno nezavisno promenljive.

Tabela 3.5. Statistički pokazatelji uspešnosti izračunavanja relativnog prinosa epoksida kvadratnom regresionom jednačinom

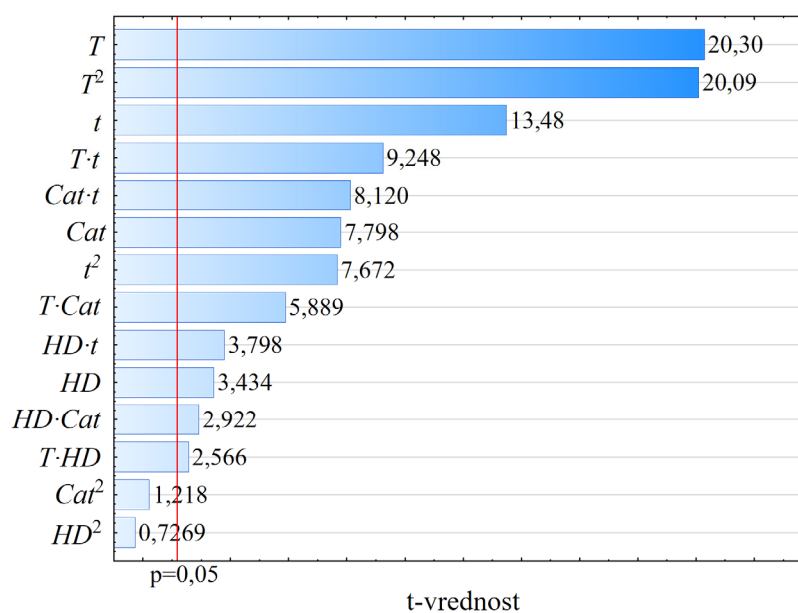
Koeficijent korelacije, R	Koeficijent determinacije, R^2	Korigovani koeficijent determinacije, R_{adj}^2	Suma kvadrata odstupanja	Prosečna suma kvadrata odstupanja	F-vrednost	p-vrednost	F-vrednost nedostatka fitovanja
0,9947	0,9895	0,9773	17,57	1,46	80,88	$1,164 \cdot 10^{-9}$	1,11

Analiza varijanse podrazumeva, pored određivanja koeficijenata korelacije i determinacije, i određivanje F-vrednosti (Fisher-ova varijansa) i p-vrednosti. Ove vrednosti su statistički pokazatelji značajnosti regresione jednačine korišćene u okviru metodologije odzivne površine. Statistički značajna F-vrednost regresione jednačine od 80,88 potvrđuje da se većina varijacija relativnog prinosa epoksida može proceniti pomoću regresione kvadratne jednačine. Takođe, mala p-vrednost, značajno manja od 0,05, potvrđuje da je regresiona jednačina na 95% nivoa pouzdanosti.

Na osnovu Studentovog t-testa određene su t-vrednosti i p-vrednosti koeficijenata regresione jednačine koje su prikazane u Tabeli 3.6. Pareto grafik (Slika 3.12) sa t-vrednostima omogućava da se prepoznaju najvažniji uticaji ispitivanih faktora, odnosno nezavisno promenljivih, na relativni prinos epoksida, kao zavisno promenljivu. Na osnovu Pareto-grafika se može zaključiti da su svi članovi regresione jednačine, osim kvadratnih za količinu katalizatora i molski odnos vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja, statistički značajni i imaju p-vrednost manju od ili jednaku 0,05 (referentna prava na Slici 3.12). Jasno se uočava da su uticaji linearnog i kvadratnog člana temperature, kao i linearnog člana vremena i interakcionog člana temperature i vremena statistički najznačajniji, što znači da ovi članovi imaju dominantan uticaj na relativni prinos epoksida u ispitivanom eksperimentalnom prostoru. Međutim, iako kvadratni članovi za količinu katalizatora i molski odnos vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja imaju manju t-vrednost od referentne, njih treba uključiti u regresionu jednačinu, jer utiču na paraboloidni oblik odzivne površine i lociranje maksimuma odzivne površine.

Tabela 3.6. t-vrednosti i p-vrednosti koeficijena regresione jednačine za izračunavanje relativnog prinosa epoksida

Član	Koeficijent	t-vrednost	p-vrednost
Odsečak	-869,1	-14,82	$4,445 \cdot 10^{-09}$
Linearni			
<i>T</i>	18,44	20,30	$1,174 \cdot 10^{-10}$
<i>HD</i>	146,0	3,434	$4,945 \cdot 10^{-03}$
<i>Cat</i>	10,79	7,798	$4,881 \cdot 10^{-06}$
<i>t</i>	22,62	13,48	$1,306 \cdot 10^{-08}$
Kvadratni			
<i>T</i> ²	-0,1053	-20,09	$1,322 \cdot 10^{-10}$
<i>HD</i> ²	-9,521	-0,7269	$4,812 \cdot 10^{-01}$
<i>Cat</i> ²	-0,02553	-1,218	$2,465 \cdot 10^{-01}$
<i>T</i> ²	-0,2512	-7,672	$5,756 \cdot 10^{-06}$
Interakcioni			
<i>T</i> · <i>HD</i>	-0,7763	-2,566	$2,472 \cdot 10^{-02}$
<i>T</i> · <i>Cat</i>	-0,07125	-5,889	$7,382 \cdot 10^{-05}$
<i>T</i> · <i>t</i>	-0,1399	-9,248	$8,276 \cdot 10^{-07}$
<i>HD</i> · <i>Cat</i>	-1,767	-2,922	$1,280 \cdot 10^{-02}$
<i>HD</i> · <i>t</i>	-2,872	-3,798	$2,541 \cdot 10^{-03}$
<i>Cat</i> · <i>t</i>	-0,2456	-8,120	$3,227 \cdot 10^{-06}$

**Slika 3.12.** Pareto grafik t-vrednosti članova kvadratne regresione jednačine za relativni prinos epoksida (*REY*) kao odziv.

Za analizu pouzdanosti regresione jednačine, pored određivanja koeficijenta korelacije, koeficijenta determinacije i p-vrednosti, neophodno je ispitati i postojanje multikolinearnosti između izabраниh nezavisno promenljivih, odnosno faktora. Ukoliko postoji korelacija između članova regresione jednačine, to može prouzrokovati njenu nestabilnost i veću standardnu

grešku u proceni regresionih koeficijenata [160]. Za kodirane vrednosti nezavisno promenljivih izračunate su VIF (engl. *Variance Inflation Factor*) vrednosti članova regresione jednačine (Tabela 3.7) pomoću izraza:

$$VIF = \frac{1}{1 - R_j^2(X_j)} \quad j=1,2, \dots, p-1 \quad (3.2)$$

gde je:

p – ukupan broj članova regresione jednačine i

$R_j^2(X_j)$ – koeficijent determinacije za regresionu jednačinu u kojoj je nezavisno promenljiva X_j korišćena kao odziv, a sve preostale $p-2$ nezavisno promenljive kao faktori.

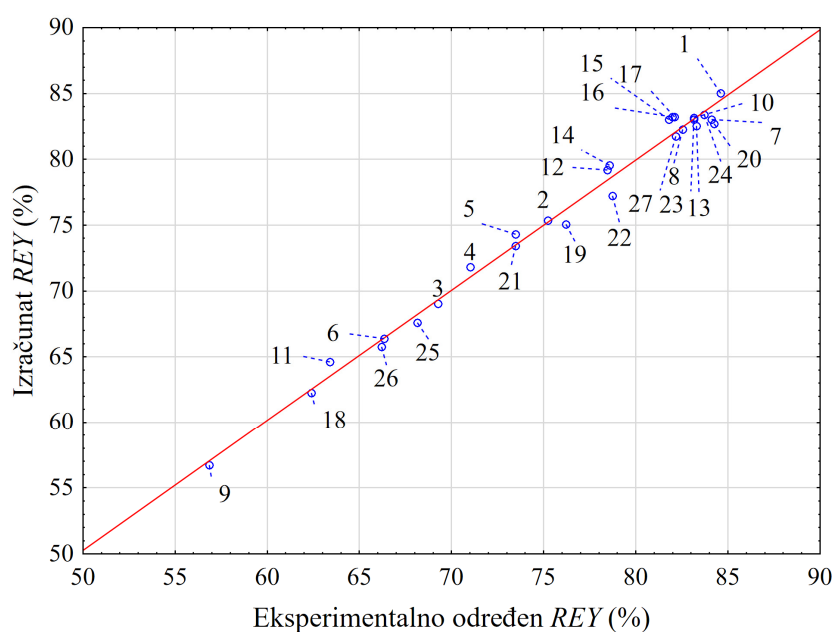
U literaturi je navedeno da, ukoliko su VIF vrednosti članova regresione jednačine veće od 5 [160,161], ili čak od 10 [162], postoji značajna korelacija između nezavisno promenljivih koje pripadaju tim članovima. Zato bi trebalo isključiti iz regresione jednačine one nezavisno promenljive čiji članovi imaju ovako velike VIF vrednosti. Kako su za sve članove regresione jednačine prikazane polinomom (3.1) VIF vrednosti 1, osim za kvadratne članove čija je VIF vrednost 1,25, to znači da ne postoji značajna korelacija između izabranih nezavisno promenljivih, odnosno da je regresiona jednačina za izračunavanje relativnog prinosa epoksida, razvijena u okviru metodologije odzivne površine, stabilna.

Tabela 3.7. VIF vrednosti članova regresione jednačine potrebne za analizu multikolinearnosti faktora

Član regresione jednačine	VIF vrednost
Odsečak	-
Linearni	
<i>T</i>	1
<i>HD</i>	1
<i>Cat</i>	1
<i>t</i>	1
Kvadratni	
<i>T</i> ²	1,25
<i>HD</i> ²	1,25
<i>Cat</i> ²	1,25
<i>T</i> ²	1,25
Interakcioni	
<i>T·HD</i>	1
<i>T·Cat</i>	1
<i>T·t</i>	1
<i>HD·Cat</i>	1
<i>HD·t</i>	1
<i>Cat·t</i>	1

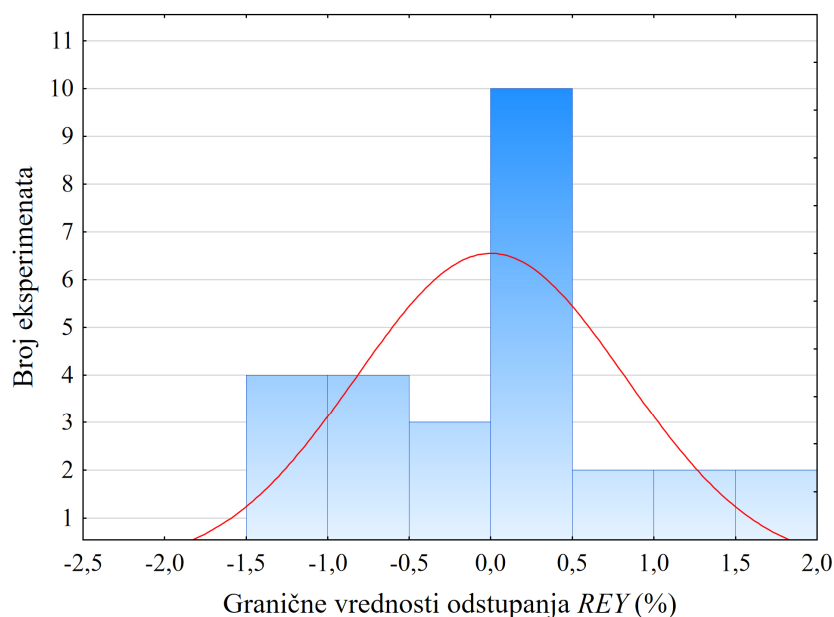
Nedostatak fitovanja (engl. *Lack of fit*) je statistički pokazatelj adekvatnosti regresione jednačine razvijene u okviru metodologije odzivne površine. On predstavlja odnos sume kvadrata odstupanja vrednosti zavisno promenljive izračunate regresionom jednačinom od eksperimentalno određene vrednosti i sume kvadrata odstupanja ponovljenih eksperimenata od njihove prosečne vrednosti [163]. Visoka vrednost nedostatka fitovanja može biti uzrokovana ili većom greškom merenja pojedinih eksperimenata, ili izrazitom nelinearnošću u pojedinim regionima odzivne površine. U ovoj disertaciji dobijena mala F-vrednost nedostatka fitovanja za kvadratnu jednačinu (3.1) od 1,11, data u Tabeli 3.5, ukazuje da je odziv relativnog prinosa epoksida moguće precizno proceniti u opsezima procesnih uslova definisanih planiranim eksperimentima.

Regresiona jednačina korišćena u okviru metodologije odzivne površine omogućava da se u izabranom opsegu vrednosti ispitivanih nezavisno promenljivih pouzdano proceni relativni prinos epoksida, što je prikazano na Slici 3.13. Samo za eksperimente 20 i 22, u



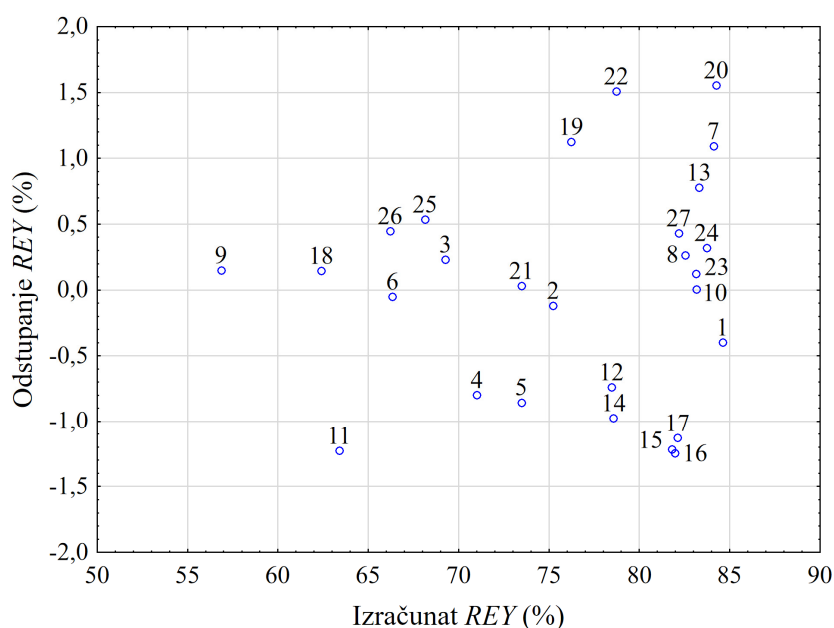
Slika 3.13. Odstupanje relativnog prinosa epoksida (*REY*) izračunatog regresionom jednačinom korišćenom u okviru metodologije odzivne površine od eksperimentalno određenog, za eksperimente 1-27 (Tabela 3.4).

Box-Behnken planu eksperimenata (Tabela 3.4), odstupanje relativnog prinosa epoksida, izračunatog pomoću kvadratne regresione jednačine (3.1), je neznatno veće od 1,5%. Za preostala 24 eksperimenta je moguće izvršiti procenu relativnog prinosa epoksida sa odstupanjem manjim od 1,5%, a među njima se, za 19 planiranih eksperimenata, relativni prinos epoksida može izračunata sa odstupanjem manjim od 1%. Na Slici 3.14 je prikazan histogram broja eksperimenata sa istim graničnim vrednostima odstupanja izračunatih vrednosti relativnog prinosa epoksida od eksperimentalno određenih.



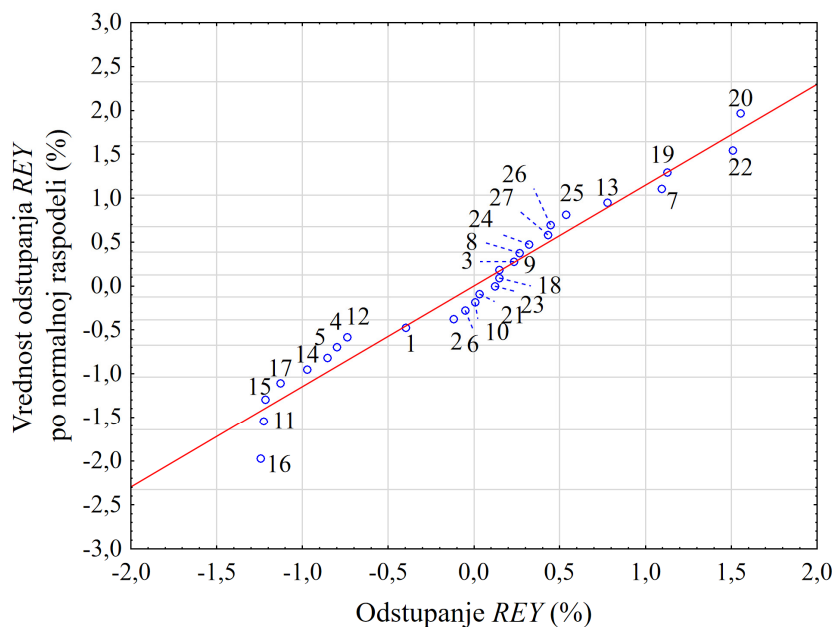
Slika 3.14. Histogram odstupanja izračunatog relativnog prinosa epoksida (*REY*) od eksperimentalno određenog.

Zavisnost odstupanja izračunatog od eksperimentalno određenog relativnog prinosa epoksida se koristi u analizi regresione jednačine razvijene u okviru metodologije odzivne površine kako bi se izvršila validacija i proverila uspešnost fitovanja. Prisustvo linearne ili neke druge pravilne nelinearne zavisnosti, u bilo kom regionu grafika koji prikazuje razmatranu zavisnost, je pokazatelj da odabrana statistička metoda regresije nije adekvatna [139,163,164]. Na osnovu nasumične raspodele tačaka relativnog prinosa epoksida izračunatog primenom određene kvadratne regresione jednačine, prikazane na Slici 3.15, može se zaključiti da je regresiona jednačina pouzdana.



Slika 3.15. Zavisnost odstupanja od relativnog prinosa epoksida (*REY*) izračunatog kvadratnom regresionom jednačinom određenom u okviru metodologije odzivne površine.

Normalna, odnosno Gaus-ova raspodjela izračunatog relativnog prinosa epoksida je potvrđena na osnovu linearne zavisnosti vrednosti odstupanja relativnog prinosa epoksida po normalnoj raspodeli od odstupanja (Slika 3.16).

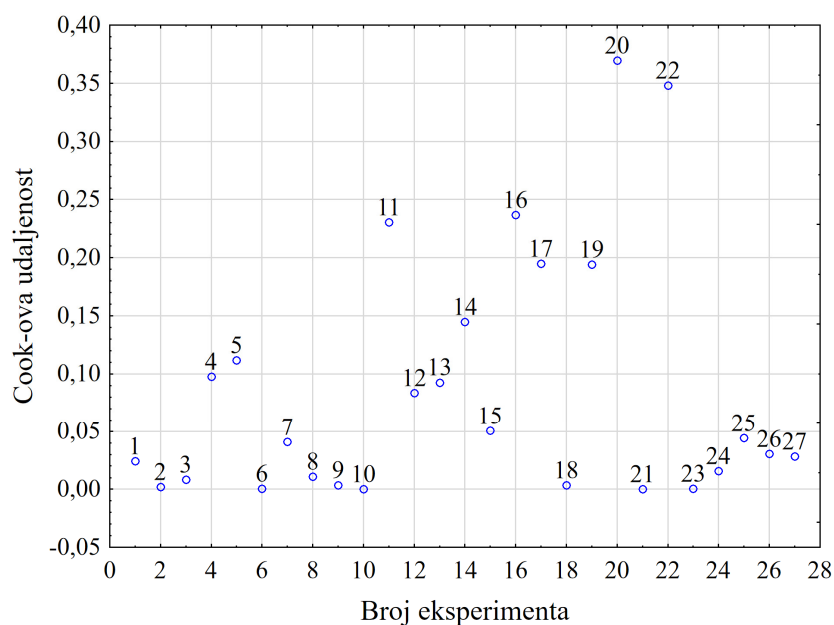


Slika 3.16. Zavisnost vrednosti odstupanja relativnog prinosa epoksida (*REY*) po normalnoj raspodeli od odstupanja.

Cook-ova udaljenost je pokazatelj koji se koristi kako bi se odredila razlika sume kvadrata odstupanja zavisno promenljive koja je izračunata za sve eksperimente, od sume kvadrata odstupanja iste promenljive koja je izračunata bez određenog eksperimenta [163,165], i na taj način proverio uticaj svakog eksperimenta na uspešnost fitovanja eksperimentalnih podataka. Velika Cook-ova udaljenost eksperimenta može značiti da postoji eksperimentalna greška, te da taj eksperiment treba razmotriti, ili da ga treba izostaviti iz fitovanja [166,167]. Cook-ove udaljenosti za svih 27 eksperimenata u Box-Behnken planu eksperimenata (Tabela 3.4) su date na Slici 3.17. Samo za eksperimente broj 20 i 22 je Cook-ova udaljenost nešto veća, ali ne drastično, u poređenju sa ostalim eksperimentima. Ujednačenost Cook-ovih udaljenosti kazuje da ne postoje eksperimenti koji značajno utiču na uspešnost fitovanja eksperimentalnih vrednosti relativnog prinosa epoksida usvojenom kvadratnom regresionom jednačinom (3.1).

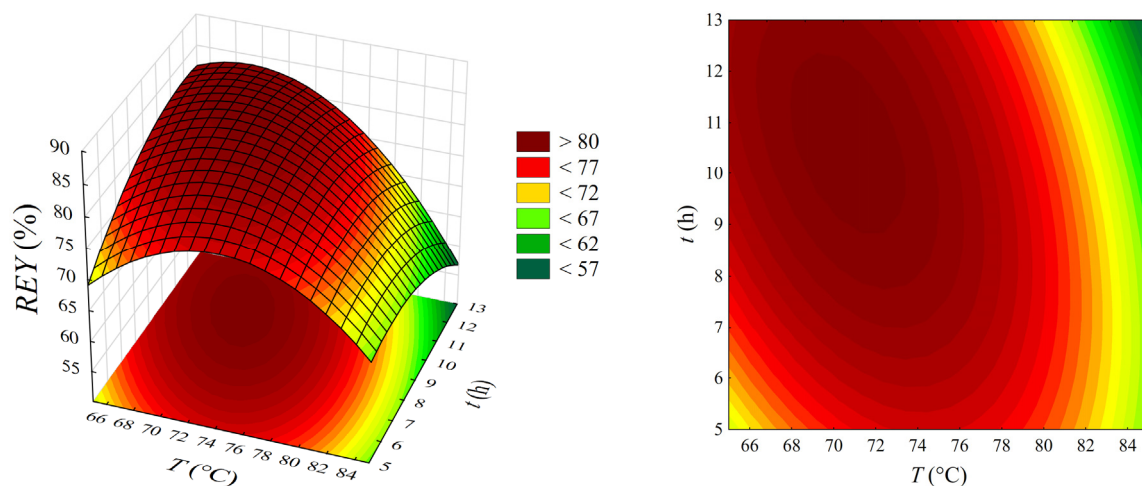
Na osnovu regresione jednačine korišćene u okviru metodologije odzivne površine može se analizirati zavisnost odziva, tj. zavisno promenljive, od različitih kombinacija nezavisno promenljivih na osnovu 3D dijagrama. Na ovim dijagramima se prikazuju simultani uticaji po dve nezavisno promenljive na zavisno promenljivu, dok su vrednosti ostalih nezavisno promenljivih konstantne i najčešće odgovaraju centralnom nivou vrednosti. Analiza dijagrama omogućava da se lociraju opsezi vrednosti nezavisno promenljivih u kojima se javljaju, u zavisnosti od funkcije cilja, željene visoke ili niske vrednosti zavisno promenljive. Iako su u ovoj doktorskoj disertaciji pojedini zaključci o uticaju procesnih uslova na relativni prinos epoksida doneti na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih pri izvođenju sinteza S1-S12 i datih u Potpoglavlju 3.1, zaključke o uticaju interakcija procesnih uslova uglavnom nije bilo

moгуće doneti, osim za interakcije reakcionog vremena sa ostalim procesnim uslovima. Zato je uticaj ispitivanih procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja na relativni prinos epoksida dalje analiziran na osnovu 3D dijagrama.



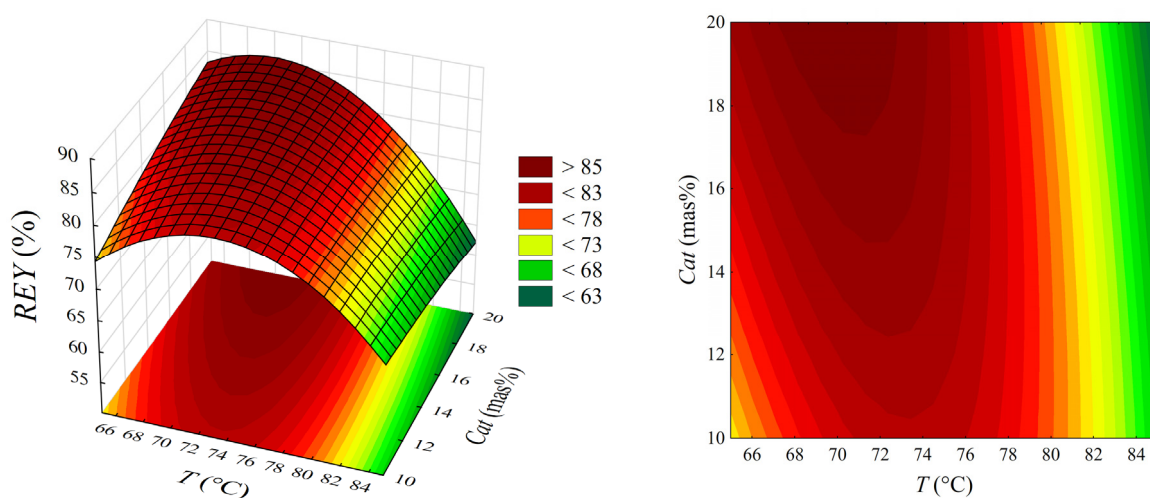
Slika 3.17. Cook-ova udaljenost za eksperimente koji su korišćeni za fitovanje pri primeni metodologije odzivne površine.

Simultani uticaj temperature i reakcionog vremena na relativni prinos epoksida je prikazan na 3D dijagramu datom na Slici 3.18. Odzivna površina odgovara molskom odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze od 1,3 i količini katalizatora od 15 mas%. Konturni dijagram je dobijen projekcijom 3D površine na XY ravan. Na ovom dijagramu se mogu očitati krive konstantnog relativnog prinosa epoksida. Optimalnom području, sa relativnim prinosom epoksida višim od 80%, odgovara temperatura od 68 do 74°C i reakciono vreme od 9 do 12,5 h, za pomenute vrednosti ostalih procesnih uslova. Opšti trend da se veći prinosi epoksida postižu na nižim temperaturama i pri dužim reakcionim vremenima, koji je uočen poređenjem eksperimentalnih podataka dobijenih pri sintezama S1-S12 i obrazložen u Potpoglavlju 3.1.5, je potvrđen i konturnim dijagramom. Pri ovakvim procesnim uslovima, negativan uticaj sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe na prinos epoksida je manje izražen.



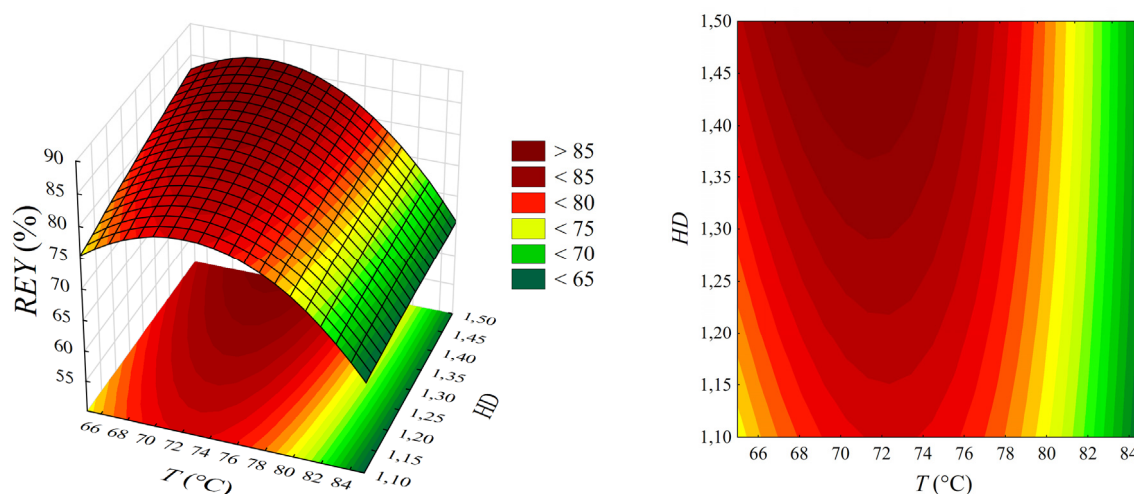
Slika 3.18. 3D odzivna površina i konturni dijagram zavisnosti relativnog prinosa epoksida (REY) od temperature (T) i reakcionog vremena (t) pri molском odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja od 1,3 i količini katalizatora od 15 mas%.

Simultani uticaj temperature i količine katalizatora na relativni prinos epoksida je prikazan na 3D dijagramu na Slici 3.19. Odzivna površina odgovara molском odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze od 1,3 i reakcionom vremenu od 9 h. Na temperaturama višim od oko 73°C , uticaj sporednih reakcija postaje izraženiji, naročito ako je u reakcionoj smeši prisutna veća količina katalizatora Amberlite IR120H čije sulfo grupe, pored reakcije formiranja persirćetne kiseline, katalizuju i reakciju otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom. Zato se, kako se sa konturnog dijagrama može uočiti, najveći relativni prinosi epoksida mogu postići u temperaturnom opsegu od 68 do 74°C , kada je količina katalizatora viša od 18 mas%.



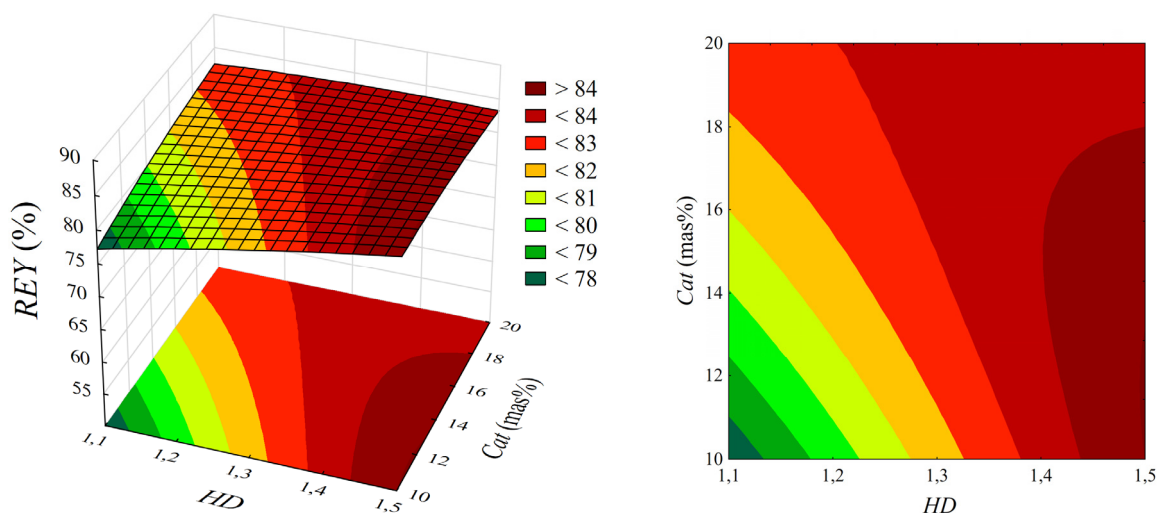
Slika 3.19. 3D odzivna površina i konturni dijagram zavisnosti relativnog prinosa epoksida (REY) od temperature (T) i količine katalizatora (Cat) pri molском odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja od 1,3 i reakcionom vremenu od 9 h.

Simultani uticaj temperature i molskog odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja na relativni prinos epoksida je prikazan na 3D dijagramu koji je dat na Slici 3.20. Površina odgovara količini katalizatora od 15 mas% i reakcionom vremenu od 9 h. Najveći relativni prinosi epoksida se mogu postići u oblasti temperature od 69 do 73°C, kada je molski odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze ulja 1,45 ili veći. Sa konturnog dijagrama je uočljivo da je izražen porast relativnog prinosa epoksida sa porastom količine vodonik peroksida u reakcionoj smeši u oblasti nižih i srednjih vrednosti temperature. To se može tumačiti time što veća količina vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionoj smeši povećava zapremnu vodena faze, usled čega se koncentracija sirćetne kiseline, kao osnovnog nukleofilog agensa za otvaranje epokside grupe, umanjuje, pa se i odvijanje sporednih reakcija predupređuje. Pri visokim temperaturama, pozitivan efekat veće količine vodonik peroksida u reakcionoj smeši nije od značaja za relativni prinos epoksida, jer je uticaj temperature na odvijanje sporednih reakcija otvaranja epoksidne grupe izraženiji.



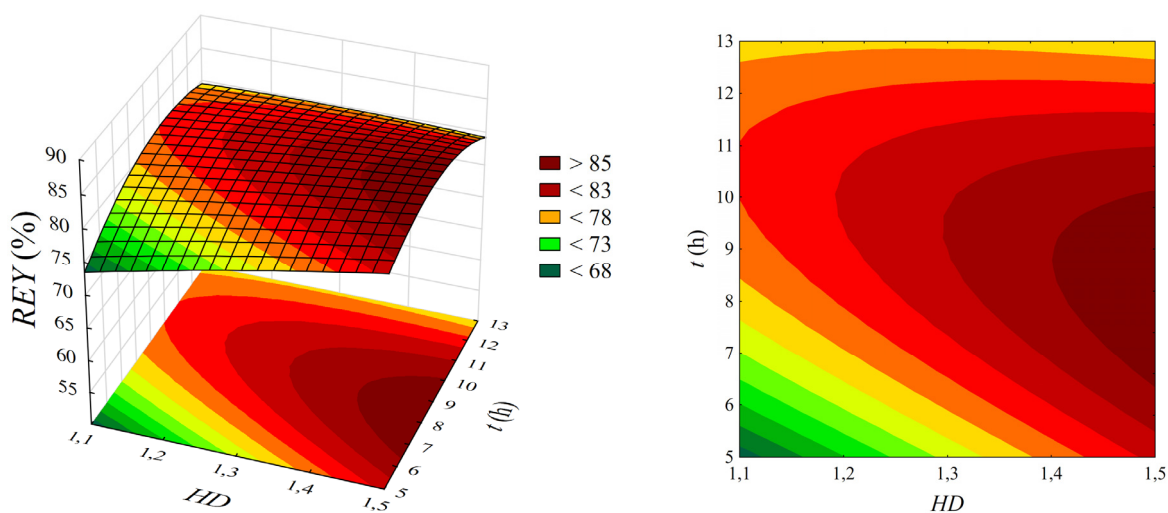
Slika 3.20. 3D odzivna površina i konturni dijagram zavisnosti relativnog prinosa epoksida (*REY*) od temperature (*T*) i molskog odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze (*HD*) lanenog ulja pri količini katalizatora od 15 mas% i reakcionom vremenu od 9 h.

Simultani uticaj molskog odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja i količine katalizatora na relativni prinos epoksida je prikazan na 3D dijagramu na Slici 3.21. Odzivna površina odgovara temperaturi od 75°C i reakcionom vremenu od 9 h. Pri konstantnoj količini katalizatora, relativni prinos epoksida raste sa porastom viška vodonik peroksida u reakcionoj smeši. U oblasti manjeg stehiometrijskog viška vodonik peroksida u odnosu na nezasićenost lanenog ulja, porast količine katalizatora u reakcionoj smeši doprinosi porastu relativnog prinosa epoksida, međutim, pri molskom odnosu vodonik peroksida prema dvostrukoj vezi ulja većem od 1,4, porast količine katalizatora ne utiče značajnije na relativni prinos epoksida. Time je potvrđen zaključak donet u Potpoglavlju 3.1.6 da je uticaj količine katalizatora na prinos epoksida izraženiji ako se epoksidovanje izvodi sa manjim stehiometrijskim viškom vodonik peroksida.



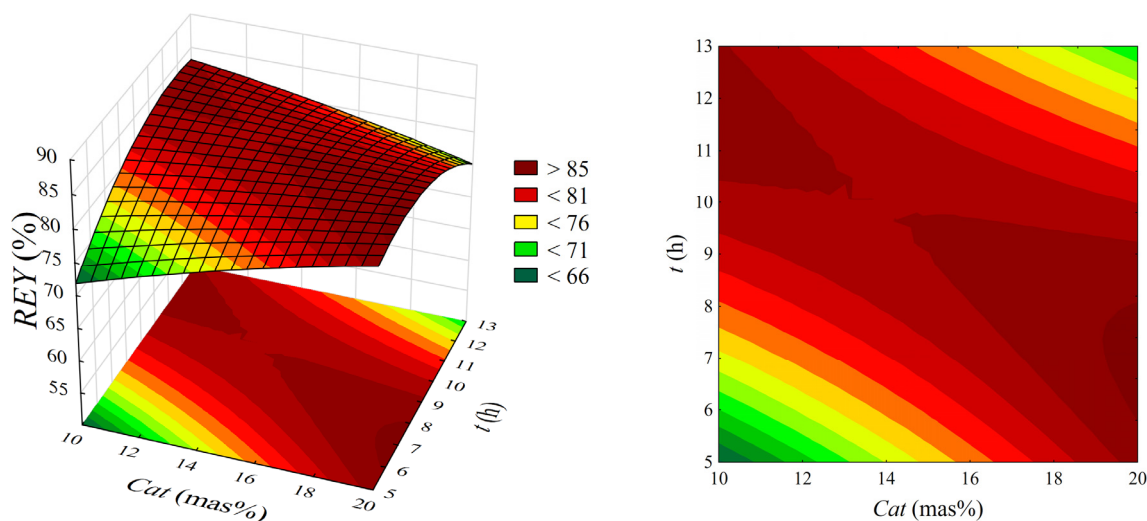
Slika 3.21. 3D odzivna površina i konturni dijagram zavisnosti relativnog prinosa epoksida (REY) od molskog odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze (HD) lanenog uja i količine katalizatora (Cat) pri temperaturi od 75°C i reakcionom vremenu od 9 h.

Simultani uticaj molskog odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja i reakcionog vremena na relativni prinos epoksida je prikazan na 3D dijagramu koji je dat na Slici 3.22. Površina odgovara temperaturi od 75°C i količini katalizatora od 15 mas%. U oblasti molskog odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja većem od 1,45 i pri reakcionom vremenu od 6,5 do 10 h, mogu se postići najveći relativni prinosi epoksida. Pri konstantnoj vrednosti reakcionog vremena, veća količina vodonik peroksida u reakcionoj smeši doprinosi porastu relativnog prinosa epoksida.



Slika 3.22. 3D odzivna površina i konturni dijagram zavisnosti relativnog prinosa epoksida (REY) od molskog odnosa vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze (HD) lanenog uja i reakcionog vremena (t) pri temperaturi od 75°C i količini katalizatora od 15 mas%.

Na Slici 3.23 je prikazan 3D dijagram simultanog uticaja količine katalizatora i reakcionog vremena na relativni prinos epoksida. Površina odgovara temperaturi od 75°C i molskom odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja od 1,3. Za postizanje najvećih relativnih prinosa epoksida pogoduju duža vremena epoksidovanja u prisustvu manjih količina katalizatora, ili kraća vremena epoksidovanja pri primeni većih količina katalizatora. U ovakvoj kombinaciji procesnih uslova, formirane epoksidne grupe su najmanje izložene sporednim reakcijama, pa je usled veće selektivnosti procesa epoksidovanja i relativni prinos epoksida veći.



Slika 3.23. 3D odzivna površina i konturni dijagram zavisnosti relativnog prinosa epoksida (*REY*) od količine katalizatora (*Cat*) i reakcionog vremena (*t*) pri temperaturi od 75°C i molskom odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja od 1,3.

Optimalne vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora su određene na osnovu kvadratne regresione jednačine (3.1) određene u okviru metodologije odzivne površine sa ciljem postizanja maksimalne vrednosti relativnog prinosa epoksida u ispitivanom opsegu procesnih promenljivih. Maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida je određena funkcijom Maximize programskog paketa Mathcad 2001, primenom modifikovane Newton-ove metode. Izračunato je da bi se maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida od 87,60% postigla epoksidovanjem lanenog ulja na temperaturi od 70,6°C, pri molskom odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja od 1,5 i korišćenjem količine katalizatora od 20 mas% nakon reakcionog vremena od 7 h.

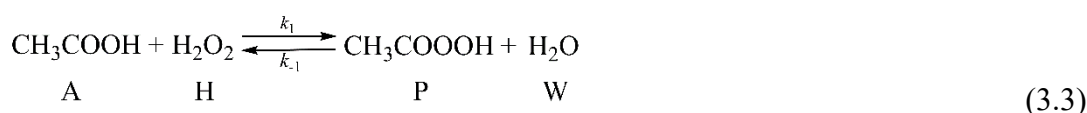
Kako bi se proverila validnost izračunatih optimalnih procesnih uslova, epoksidovanje lanenog ulja je izvedeno pri navedenim uslova. U kontrolnom eksperimentu je postignut relativni prinos epoksida od 84,73%, pri konverziji dvostrukih veza od 97,5% i selektivnosti procesa od 0,8687. Ovaj relativni prinos epoksida je za 3,28% manji od predviđene vrednosti. Eksperimentalno određena vrednost relativnog prinosa epoksida je, međutim, veća od vrednosti relativnih prinosa epoksida postignutih pri izvođenju eksperimenata po Box-Behnken planu (Tabela 3.4), kao i od eksperimentalnih tačaka sinteza S1-S12 koje pridaju istom opsegu temperature i vremena (označene u Tabeli P1 u Prilogu). Najpribližnija vrednost

relativnom prinosu epoksida, postignutom u kontrolnom eksperimentu, je ona od 84,66% koja je postignuta pri izvođenju sinteze S8 na temperaturi od 75°C pri molskom odnosu vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze lanenog ulja od 1,5 i nakon 9 h (Sinteza S8 u Tabeli P1 u Prilogu).

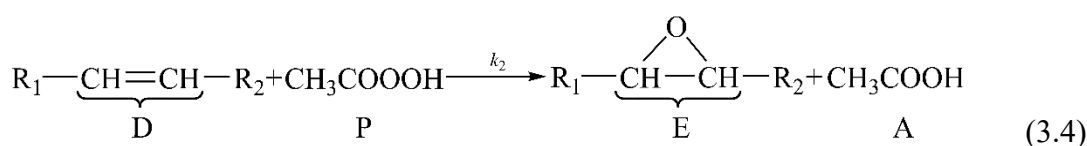
U poređenju sa relativnim prinosom epoksida od 85,55% (Tabela 3.3, sinteza S12), koji je postignut kao maksimalan pri ispitivanju uticaja procesnih uslova na tok epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom u širem opsegu temperature od 60 do 85°C i reakcionog vremena od 1 do 17 h (sinteze S1-S12), relativni prinos epoksida od 84,73%, dobijen u kontrolnom eksperimentu izvedenom pri optimalnim procesnim uslovima određenim primenom metodologije odzivne površine, je za 0,96% manji i dobijen je u reakcionom vremenu za 10 h kraćem u odnosu na 17 h.

3.3. PSEUDOHOMOGENI MODELI REAKCIONOG SISTEMA EPOKSIDOVANJA BILJNIH ULJA PERSIRĆETNOM KISELINOM

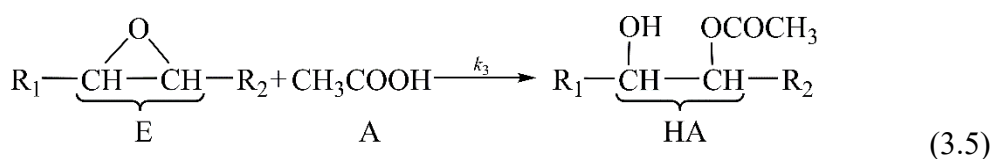
U reakcionom sistemu epoksidovanja biljnog ulja persirćetnom kiselinom formirom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora odigrava se kiselo katalizovana reakcija peroksidacije sirćetne kiseline (A) vodonik peroksidom (H), pri kojoj nastaju persirćetna kiselina (P) i voda (W):



Persirćetna kiselina spontano reaguje sa dvostrukim vezama (D) triglicerida biljnog ulja, pri čemu se formira epoksidna grupa (E):

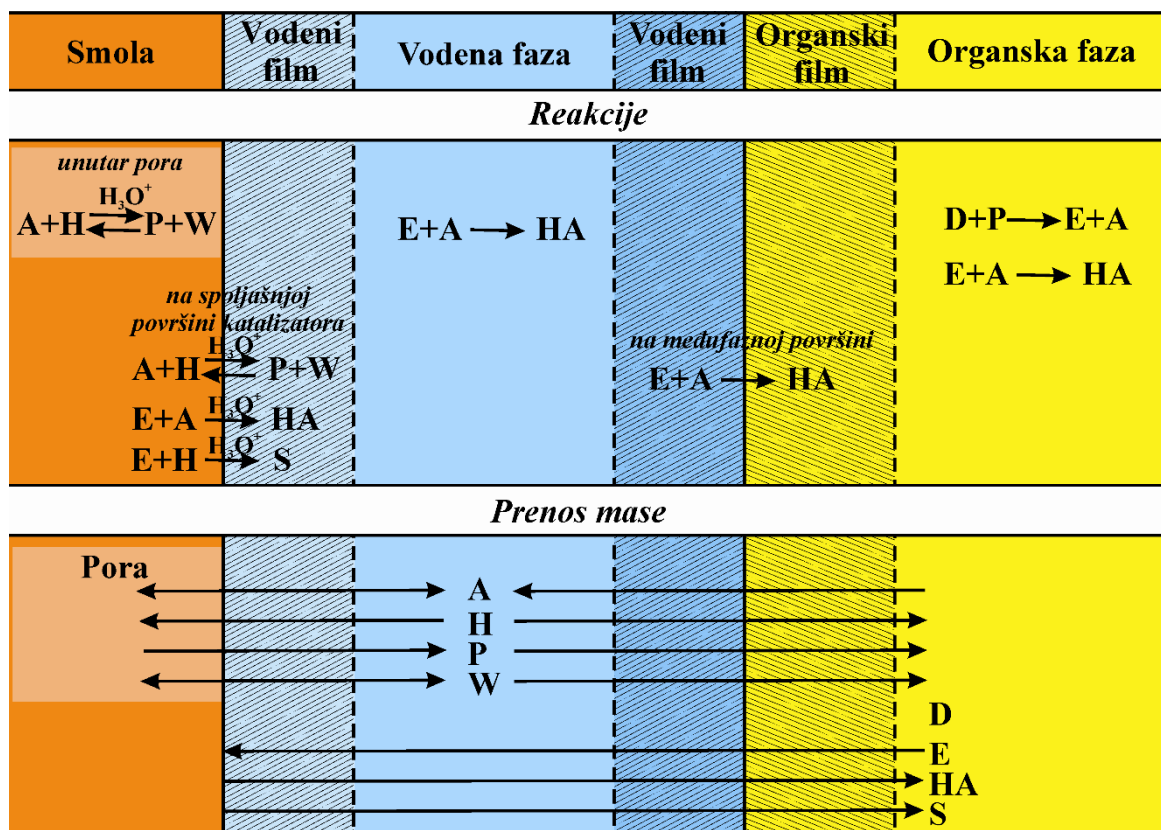


U kiseloj sredini, epoksidna grupa podleže reakcijama sa nuleofilnim agensima. Do sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe prvenstveno dolazi zbog adicije sirćetne kiseline, pri kojoj se formira hidroksi acetatna grupa (HA) [147]:



U ovom trofaznom reakcionom sistemu tečno-tečno-čvrsto, kojeg čine uljna i vodena faza kao tečne i jonoizmenjivačka smola kao čvrsta faza, kisela jonoizmenjivačka smola Amberlite IR120H, korišćena kao katalizator peroksidacije sirćetne kiseline, ima sklonost ka bubrenju u prisustvu polarnih jedinjenja. Do bubrenja dolazi usled sorpcije molekula unutar pora smole, mehanizmima adsorpcije na aktivne centre tj. sulfo grupe i apsorpcije [98,99]. Zapremina Amberlite IR120H se uvećava za 43% u vodi, odnosno za 8% u glacijalnoj sirćetnoj kiselini [100]. Može se pretpostaviti da se bubrenje u reakcionoj smeši pri epoksidovanju odigrava na samom početku procesa i da se zapremina smole dalje ne menja. Preferencijalna sorpcija jednih komponenata u odnosu na druge uzrokuje razliku u koncentraciji reaktanata i produkata unutar pora katalizatora i u masi vodene faze [98,99]. U

isto vreme, usled napredovanja reakcija, dolazi do prenosa mase kroz međufazne površine uljne i vodene faze, vodene i čvrste faze i unutar pora katalizatora. Na Slici 3.24 su prikazane reakcije i prenos mase između faza koji se odigrava u reakcionom sistemu tokom procesa epoksidovanja biljnih ulja.



Slika 3.24. Reakcioni sistem epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora: reakcije i prenos mase komponentata između faza.

Sirćetna kiselina i vodonik peroksid difunduju iz mase vodene faze, kroz vodeni film, do spoljašnje površine katalizatora i dalje, kroz pore katalizatora, do aktivnih centara, gde reaguju. Produkti reakcije, persirćetna kiselina i voda, iz pora katalizatora prelaze u vodenu fazu. Kao posledica reakcije, nastaje gradijent koncentracije reaktanata i produkata unutar pora katalizatora. Iz vodene faze, persirćetna kiselina difunduje u masu uljne faze, gde reaguje sa dvostrukim vezama u masno-kiselinim lancima triglicerida biljnog ulja, pri čemu se „oslobađa“ sirćetna kiselina. Epoksidovani trigliceridi difunduju kroz vodenu fazu do katalizatora, međutim, zbog veličine molekula ne mogu da difunduju u pore Amberlite IR120H. Otvaranje epoksidne grupe u reakciji sa sirćetnom kiselinom se odigrava na spoljašnjoj površini katalizatora, ali i u uljnoj i vodenoj fazi, kao i na međufaznoj površini uljne i vodene faze [97]. Najzastupljenije su, međutim, reakcije otvaranja epoksidne grupe koje se odigravaju na površini katalizatora [97]. Do reakcije epoksidne grupe sa vodonik peroksidom, pri kojoj nastaju α -glikoli (S), dolazi samo na spoljašnjoj površini katalizatora [97]. Trigliceridi sa izreagovalim epoksidnim grupama difunduju kroz vodenu fazu do uljne faze.

Na kinetiku procesa epoksidovanja biljnih ulja utiče i masno-kiselinski sastav sirovine. Reaktivnosti dvostrukih veza u mono-, di- ili tri-nezasićenim masno-kiselinskim lancima glicerida biljnih ulja se međusobno razlikuju pri epoksidovanju zbog drugačijih sternih i elektronskih efekata [131]. Pretpostavlja se da je veća reaktivnost dvostruke veze koja prva reaguje u trienima prema epoksidovanju posledica prisustva susednih dvostrukih veza koje deluju kao donori elektrona, kao i da se reaktivnost epoksidne grupe nastale iz triena prema sporednim reakcijama razlikuje od reaktivnosti ostalih epoksidnih grupa prema istim reakcijama [120].

Pri rigoroznom modelovanju trofaznog multireakcionog sistema tečno-tečno-čvrsto, kakav je reakcioni sistem ispitivan u ovoj doktorskoj disertaciji, potrebno je uzeti u obzir raspodelu komponenata između faza, stvarne brzine reakcija, uticaj otpora prenosu mase između faza i unutar pora katalizatora, kao i masno-kiselinski sastav biljnog ulja koje se epoksiduje. Pošto je matematičko opisivanje svih fenomena ovog reakcionog sistema kompleksno, objavljeni matematički modeli su bazirani na različitim uprošćenjima. U modelima najčešće nisu uzete u obzir sve sporedne reakcije, prisustvo sve tri faze i/ili otpor prenosu mase. Unutrašnja difuzija generalno nije uzimana u obzir, jer je zaključeno da se njen uticaj na kinetiku procesa može zanemariti [94,95,114,117]. Ni jedan od do sada u literaturi predloženih modela koji opisuju reakcioni sistem epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom, bez obzira na tip primenjenog katalizatora, nije uzeo u obzir uticaj masno-kiselinskog sastava ulja na kinetiku procesa, za razliku od modela koji opisuju dvofazni tečno-tečno reakcioni sistem epoksidovanja biljnog ulja permravljom kiselinom [28,91].

Zato su u ovom radu predložena tri pseudohomogena modela reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora koji uzimaju u obzir raspodelu sirćetne i persirćetne kiseline između uljne i vodene faze sistema, a koji se međusobno razlikuju po pretpostavkama o uticaju masno-kiselinskog sastava ulja na kinetiku procesa. Modelima su opisane reakcije formiranja persirćetne kiseline (3.3), epoksidovanja (3.4) i otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom (3.5).

3.3.1. Model koji uzima u obzir raspodelu komponenata između faza tečno-tečno

Epoksidovanje biljnih ulja *in situ* formiranom organskom perkiselinom u reakciji odgovarajuće organske kiseline i vodonik peroksida najčešće se izvodi polu-šaržno, postepenim dodavanjem vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu, pa je matematički model koji opisuje ovakav reakcioni sistem izveden na osnovnu jednačine za šaržni tj. polu-šaržni reaktor [168]:

$$\frac{dN_i}{dt} = F_i + V \sum_{j=1}^{NR} \alpha_{i,j} r_j \quad (3.6)$$

gde je:

N_i – broj molova reaktanta ili produkta i

t – reakciono vreme

F_i – molski protok dodavanja reaktanta i

V – zapremina reakcione smeše

NR – ukupan broj reakcija u sistemu

$\alpha_{i,j}$ – stehiometrijski koeficijent reaktanta ili produkta i u reakciji j

r_j – brzina reakcije j .

Pošto je reakcioni sistem epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole trofazan sistem tečno-tečno-čvrsto, pri postavljanju modela koji ga opisuje potrebno je uzeti u obzir raspodelu komponenata između dve tečne faze, vodene i uljne.

U literaturi je publikovano da je rastvorljivost vodonik peroksida u uljnoj fazi zanemarljiva [97]. Tako je u sistemu maslinovo ulje-epoksidovano maslinovo ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda određen sadržaj vodonik peroksida od 0,0967 do 1,05 mas% pri temperaturi u opsegu od 20 do 65°C i za definisane sastave smeša od značaja za epoksidovanje biljnih ulja [169]. Zanemarljivost rastvorljivosti vodonik peroksida je potvrđena i u ispitivanjima raspodele komponenata u kvinarnom sistemu laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda u ovoj disertaciji. Sadržaj vodonik peroksida u uljnoj fazi se kreće od 0,127 do 0,769 mas% pri temperaturama od 35 do 65°C, za ispitivane sastave uravnotežavanih smeša (Smeša L7 na 50°C i Smeša L2 na 50°C u Tabeli P4 u Prilogu).

Udeo vode u uljnoj fazi reakcionog sistema epoksidovanja biljnog ulja zavisi od sastava faze, koji se menja napredovanjem reakcije epoksidovanja. Pri ispitivanju raspodele komponenata između faza tečno-tečno u smešama čiji sastav simulira odvijanje reakcija tokom procesa epoksidovanja različitih biljnih ulja, utvrđeno je da voda nije prisutna u uljnoj fazi sistema sojino ulje-sirćetna kiselina-voda pri temperaturi od 20 do 80°C [170,171], dok je u sistemu maslinovo ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda sadržaj vode do 0,4 mas% za temperaturni opseg od 20 do 65°C [169]. U ovoj disertaciji je određeno da se u sistemu laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda sadržaj vode u uljnoj fazi kreće od $8,7 \cdot 10^{-2}$ do 0,368 mas% pri temperaturama od 35 do 65°C za definisan sastav smeše (Smeša L7 u Tabeli P4, u Prilogu). Sa porastom udela epoksidovanog ulja u sistemu, sadržaj vode u uljnoj fazi raste. Tako, u sistemu epoksidovano sojino ulje-sirćetna kiselina-voda, sadržaj vode je od 1,62 do 3,04 mas% za temperaturni opseg od 35 do 80°C [172], dok je u sistemu maslinovo ulje-epoksidovano maslinovo ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda, od 1,24 do 5,02 mas% za temperaturni opseg od 20 do 65°C [169]. U ovom radu je za sistem laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda određen najmanji udeo vode od $9,1 \cdot 10^{-2}$ (za smešu L6 na temperaturi 50°C), odnosno najveći od 1,92 mas% (za smešu L1 na temperaturi 50°C) za opseg temperature od 35 do 65°C i sastave smeša date u Tabeli P2 u Prilogu. Kako bi se uprostio matematički model koji opisuje reakcioni sistem epoksidovanja lanenog ulja, prisustvo vode u uljnoj fazi, u ovako malim količinama, je zanemareno.

Pored pomenutih uprošćenja, kao i pretpostavke da su trigliceridi prisutni samo u uljnoj fazi, u modelu je uzeta u obzir raspodela samo sirćetne kiseline i persirćetne kiseline između faza, pa se broj molova ostalih reaktanata i produkata može prikazati kao:

$$N_H^{\text{aq}} = N_H, N_W^{\text{aq}} = N_W, N_D^{\circ} = N_D, N_E^{\circ} = N_E \text{ i } N_{\text{HA}}^{\circ} = N_{\text{HA}},$$

gde se eksponenti aq, odnosno o, odnose na vodenu, odnosno uljnu fazu. Kako bi se definisala promena broja molova sirćetne kiseline i persirćetne kiseline u fazama sistema, pored odgovarajućeg koeficijenta raspodele, potrebno je uzeti u obzir i prenos mase između faza:

$$\frac{dN_A^{\text{aq}}}{dt} = V^{\text{aq}} \sum_{i=1}^{NR^{\text{aq}}} \alpha_{A,i}^{\text{aq}} r_i^{\text{aq}} + k_{L,A} a (C_A^{\circ} - K_A C_A^{\text{aq}}) V^{\circ} \quad (3.7)$$

$$\frac{dN_A^{\circ}}{dt} = V^{\circ} \sum_{i=1}^{NR^{\circ}} \alpha_{A,i}^{\circ} r_i^{\circ} - k_{L,A} a (C_A^{\circ} - K_A C_A^{\text{aq}}) V^{\circ} \quad (3.8)$$

$$\frac{dN_P^{\text{aq}}}{dt} = V^{\text{aq}} \sum_{i=1}^{NR^{\text{aq}}} \alpha_{P,i}^{\text{aq}} r_i^{\text{aq}} - k_{L,P} a (K_P C_P^{\text{aq}} - C_P^{\circ}) V^{\circ} \quad (3.9)$$

$$\frac{dN_P^{\circ}}{dt} = V^{\circ} \sum_{i=1}^{NR^{\circ}} \alpha_{P,i}^{\circ} r_i^{\circ} + k_{L,P} a (K_P C_P^{\text{aq}} - C_P^{\circ}) V^{\circ} \quad (3.10)$$

gde je:

$k_{L,A}, k_{L,P}$ – koeficijenti prenosa mase sirćetne, odnosno persirćetne kiseline, m/min

a – međufazna površina, m²/m³

$C_A^{\circ}, C_A^{\text{aq}}$ i $C_P^{\circ}, C_P^{\text{aq}}$ – koncentracije sirćetne i persirćetne kiseline u uljnoj, odnosno vodenoj fazi, mol/L, i

K_A, K_P – koeficijent raspodele sirćetne, odnosno persirćetne kiseline.

Koeficijenti raspodele sirćetne kiseline i persirćetne kiseline su definisani kao:

$$K_A = \frac{C_A^{\circ}}{C_A^{\text{aq}}} = \frac{N_A^{\circ} / V^{\circ}}{N_A^{\text{aq}} / V^{\text{aq}}} \quad (3.11)$$

$$K_P = \frac{C_P^{\circ}}{C_P^{\text{aq}}} = \frac{N_P^{\circ} / V^{\circ}}{N_P^{\text{aq}} / V^{\text{aq}}} \quad (3.12)$$

Kada se u materijalni bilans sirćetne kiseline:

$$N_A = N_A^{\text{aq}} + N_A^{\circ} \quad (3.13)$$

uvede zamena na osnovu jednačine (3.11):

$$N_A = N_A^{\text{aq}} + \frac{K_A N_A^{\text{aq}} V^{\circ}}{V^{\text{aq}}} \quad (3.14)$$

može se izvesti izraz za broj molova sirćetne kiseline u vodenoj fazi:

$$N_A^{\text{aq}} = \frac{V^{\text{aq}} N_A}{V^{\text{aq}} + K_A V^{\text{o}}} \quad (3.15)$$

Na osnovu prethodnog izraza se dobija koncentracija sirćetne kiseline u vodenoj fazi:

$$C_A^{\text{aq}} = \frac{N_A}{V^{\text{aq}} + K_A V^{\text{o}}} \quad (3.16)$$

Na sličan način se izvode i izrazi za koncentraciju sirćetne kiseline u uljnoj fazi:

$$C_A^{\text{o}} = \frac{K_A N_A}{V^{\text{aq}} + K_A V^{\text{o}}} \quad (3.17)$$

kao i koncentracije persirćetne kiseline u vodenoj i uljnoj fazi:

$$C_P^{\text{aq}} = \frac{N_P}{V^{\text{aq}} + K_P V^{\text{o}}} \quad (3.18)$$

$$C_P^{\text{o}} = \frac{K_P N_P}{V^{\text{aq}} + K_P V^{\text{o}}} \quad (3.19)$$

Brzina prenosa mase između faza zavisi od intenziteta mešanja reakcione smeše. U slučaju epoksidovanja biljnih ulja organskom perkiselinom formiranom *in situ*, pri određenoj brzini mešanja prenos mase postaje brži od brzine odvijanja reakcija, pa se kinetika procesa ne menja daljim povećanjem intenziteta mešanja [107]. Pri modelovanju sistema u kinetičkom režimu, moguće je u masenim bilansima komponentata zanemariti članove koji se odnose na prenos mase. To je učinjeno i pri postavljanju ovog modela, pretpostavljajući da je tokom procesa epoksidovanja, uz efikasno mešanje reakcione smeše (Potpoglavlje 3.1.2), smanjen otpor spoljašnjem prenosu mase između uljne i vodene faze, te između vodene i čvrste faze. Posledično, jednačine materijalnog bilansa za sirćetnu kiselinu i persirćetnu kiselinu postaju:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_A^{\text{aq}}}{dt} + \frac{dN_A^{\text{o}}}{dt} = V^{\text{aq}} \sum_{j=1}^{NR^{\text{aq}}} \alpha_{A,j}^{\text{aq}} r_j^{\text{aq}} + V^{\text{o}} \sum_{j=1}^{NR^{\text{o}}} \alpha_{A,j}^{\text{o}} r_j^{\text{o}} \quad (3.20)$$

$$\frac{dN_P}{dt} = \frac{dN_P^{\text{aq}}}{dt} + \frac{dN_P^{\text{o}}}{dt} = V^{\text{aq}} \sum_{j=1}^{NR^{\text{aq}}} \alpha_{P,j}^{\text{aq}} r_j^{\text{aq}} + V^{\text{o}} \sum_{j=1}^{NR^{\text{o}}} \alpha_{P,j}^{\text{o}} r_j^{\text{o}} \quad (3.21)$$

Pri modelovanju ispitivanog reakcionog sistema je pretpostavljeno da se tokom procesa epoksidovanja odvijaju reakcije formiranja persirćetne kiseline (3.3), formiranja epoksida (3.4) i jedna, od više mogućih, reakcija otvaranja nastale epoksidne grupe. Uz uprošćenje da se, prema literaturi najzastupljenija [147], reakcija nukleofilne adicije sirćetne kiseline na epoksidnu grupu (3.5) odigrava samo u uljnoj fazi, i uz navedene pretpostavke o odvijanju

procesa u kinetičkom režimu, matematički model reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u reakciji sirćetne kiseline i vodonik peroksida ukapavanog u reakcionu smešu, se može prikazati sledećim sistemom diferencijalnih jednačina prvog reda:

$$\left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{aq}}}{dt} \right)_1 = -k_1 C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} \left(C_{\text{A}}^{\text{aq}} C_{\text{H}}^{\text{aq}} - \frac{C_{\text{P}}^{\text{aq}} C_{\text{W}}^{\text{aq}}}{K_1} \right) V^{\text{aq}} \quad (3.22)$$

$$\frac{dN_{\text{H}}^{\text{aq}}}{dt} = \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{aq}}}{dt} \right)_1 + F_{\text{H}} \quad (3.23)$$

$$\frac{dN_{\text{A}}}{dt} = \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{aq}}}{dt} \right)_1 + k_2 C_{\text{P}}^{\circ} C_{\text{D}}^{\circ} V^{\circ} - k_3 C_{\text{E}}^{\circ} (C_{\text{A}}^{\circ})^n V^{\circ} \quad (3.24)$$

$$\frac{dN_{\text{P}}}{dt} = - \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{aq}}}{dt} \right)_1 - k_2 C_{\text{P}}^{\circ} C_{\text{D}}^{\circ} V^{\circ} \quad (3.25)$$

$$\frac{dN_{\text{W}}^{\text{aq}}}{dt} = - \left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{aq}}}{dt} \right)_1 + F_{\text{W}} \quad (3.26)$$

$$\frac{dN_{\text{D}}^{\circ}}{dt} = -k_2 C_{\text{P}}^{\circ} C_{\text{D}}^{\circ} V^{\circ} \quad (3.27)$$

$$\frac{dN_{\text{E}}^{\circ}}{dt} = k_2 C_{\text{P}}^{\circ} C_{\text{D}}^{\circ} V^{\circ} - k_3 C_{\text{E}}^{\circ} (C_{\text{A}}^{\circ})^n V^{\circ} \quad (3.28)$$

$$\frac{dN_{\text{HA}}^{\circ}}{dt} = k_3 C_{\text{E}}^{\circ} (C_{\text{A}}^{\circ})^n V^{\circ} \quad (3.29)$$

gde je:

$$\left(\frac{dN_{\text{H}}^{\text{aq}}}{dt} \right)_1 - \text{promena broja molova vodonik peroksida usled odvijanja reakcije (3.3)}$$

k_1, k_2, k_3 – koeficijent brzine reakcije formiranja persirćetne kiseline (3.3), $\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$, reakcije formiranja epoksida (3.4), $\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$, odnosno reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom (3.5), $\text{mol}^{-n}\text{min}^{-1}$

K_1 – konstanta hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline

n – red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu i

$F_{\text{H}}, F_{\text{W}}$ – molski protok vodonik peroksida, odnosno vode, pri postepenom dodavanju vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu, mol/min .

Uzimajući u obzir publikovane rezultate o nevelikom uticaju unutrašnjeg prenosa mase na kinetiku procesa u reakcionim sistemima epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora [94,95,114,17], pri modelovanju ispitivanog reakcionog sistema je zanemaren prenos mase unutar pora katalizatora, odnosno unutrašnji prenos mase.

Predloženi model je pseudohomogen pošto je u ovoj disertaciji pretpostavljeno da je reakcija formiranja persirćetne kiseline katalizovana hidronijum jonima nastalim potpunom

disocijacijom sulfo grupa jonoizmenjivačke smole u vodenoj fazi. Koncentracija hidronijum jona u vodenoj fazi ($C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}}$) se određuje prema izrazu:

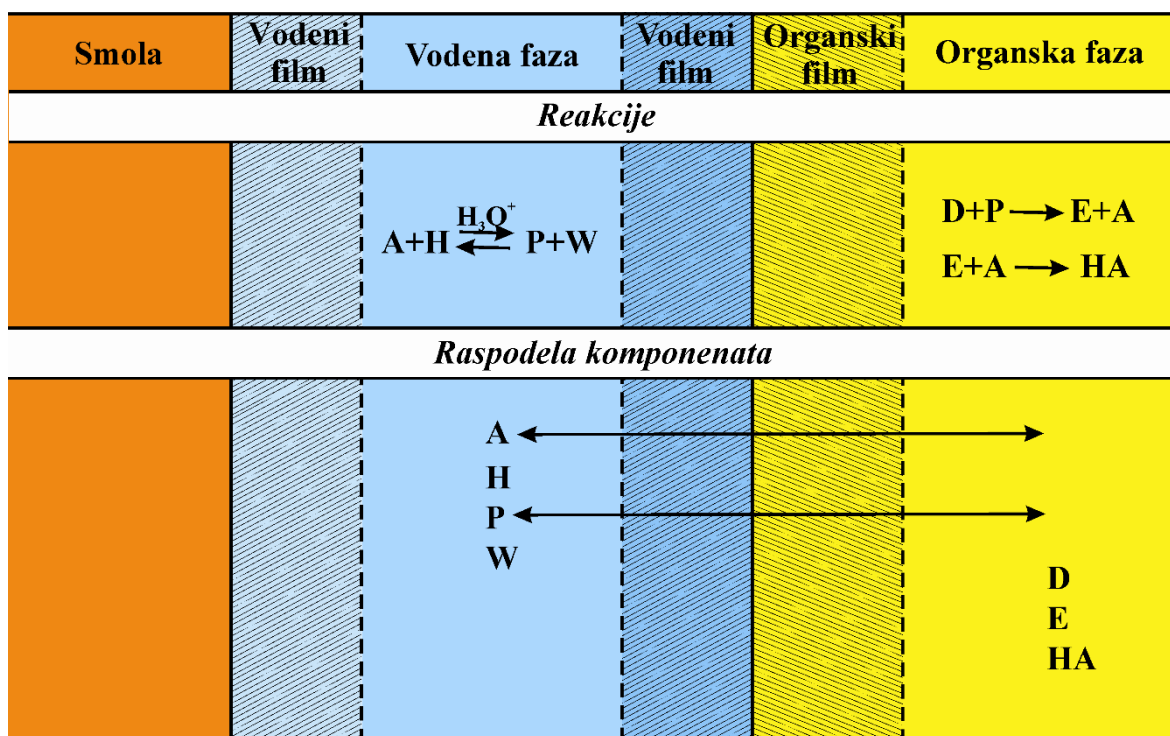
$$C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{aq}} = \frac{m_c C_s}{V^{\text{aq}}} \quad (3.30)$$

gde je:

m_c – masa katalizatora, g, i

C_s – broj molova sulfo grupa po 1 g katalizatora, mol/g katalizatora.

Na Slici 3.25 su prikazane reakcije, kao i raspodela komponenata između faza, koje su uzete u obzir pri predlaganju modela.



Slika 3.25. Reakcije i raspodela komponenata koje su uzete u obzir pri predlaganju matematičkog modela koji opisuje reakcioni sistem epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole.

Kako bi se u matematičkom modelu prikazanom jednačinama (3.22)-(3.29) količine komponenata u fazama izrazile brojem molova komponenata u odgovarajućoj fazi, a ne njihovim koncentracijama, primenjene su korelacije (3.16)-(3.19), te se dobija:

$$\left(\frac{dN_H}{dt} \right)_1 = - \frac{mC_s k_1}{V^{\text{aq}}} \left(\frac{N_A N_H}{V^{\text{aq}} + K_A V^o} - \frac{N_P N_W}{K_1 (V^{\text{aq}} + K_P V^o)} \right) \quad (3.31)$$

$$\frac{dN_H}{dt} = \left(\frac{dN_H}{dt} \right)_1 + F_H \quad (3.32)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \left(\frac{dN_H}{dt} \right)_1 + k_2 \frac{K_P N_P N_D}{V^{aq} + K_P V^o} - k_3 N_E \left(\frac{K_A N_A}{V^{aq} + K_A V^o} \right)^n \quad (3.33)$$

$$\frac{dN_P}{dt} = - \left(\frac{dN_H}{dt} \right)_1 - k_2 \frac{K_P N_P N_D}{V^{aq} + K_P V^o} \quad (3.34)$$

$$\frac{dN_W}{dt} = - \left(\frac{dN_W}{dt} \right)_1 + F_W \quad (3.35)$$

$$\frac{dN_D}{dt} = -k_2 \frac{K_P N_P N_D}{V^{aq} + K_P V^o} \quad (3.36)$$

$$\frac{dN_E}{dt} = k_2 \frac{K_P N_P N_D}{V^{aq} + K_P V^o} - k_3 N_E \left(\frac{K_A N_A}{V^{aq} + K_A V^o} \right)^n \quad (3.37)$$

$$\frac{dN_{HA}}{dt} = k_3 N_E \left(\frac{K_A N_A}{V^{aq} + K_A V^o} \right)^n \quad (3.38)$$

Konačno, model u kojem su brojevi molova komponentata i zapremine faza izražene po 100 g ulja je prikazan sledećem sistemom diferencijalnih jednačina (Model 1):

$$\left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 = - \frac{m_c C_s k_1}{v^{aq}} \left(\frac{[A][H]}{v^{aq} + K_A v^o} - \frac{[P][W]}{K_1 (v^{aq} + K_P v^o)} \right) \quad (3.39)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + F_H \quad (3.40)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + k_2 \frac{K_P [P][D]}{v^{aq} + K_P v^o} - k_3 [E] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.41)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = - \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 - k_2 \frac{K_P [P][D]}{v^{aq} + K_P v^o} \quad (3.42)$$

$$\frac{d[W]}{dt} = - \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + F_W \quad (3.43)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = -k_2 \frac{K_P [P][D]}{v^{aq} + K_P v^o} \quad (3.44)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_2 \frac{K_P [P][D]}{v^{aq} + K_P v^o} - k_3 [E] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.45)$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = k_3 [E] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.46)$$

gde je:

$[i]$ – broj molova komponente ili funkcionalne grupe i po 100 g ulja, mol/100 g ulja, i
 v^{aq}, v^o – zapremina vodene, odnosno uljne faze po 100 g ulja, L/100 g ulja.

3.3.1.1. Veličine i parametri modela

Kako bi se predloženim matematičkim modelom mogli fitovati eksperimentalni podaci dobijeni pri epoksidovanju biljnog ulja, potrebno je definisati načine izračunavanja veličina i parametara modela. Za temperaturnu zavisnost konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline (K_1) usvojen je izraz iz literature, dok su vrednosti zapremine vodene i uljne faze (v^{aq} i v^o) i koeficijenata raspodele sirćetne kiseline i persirćetne kiseline između uljne i vodene faze (K_A i K_P) aproksimirane u zavisnosti od sastava reakcione smeše. Detalji su dati u nastavku.

3.3.1.1.1. Konstanta hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline u vodenom rastvoru

Pored eksperimentalno određenih vrednosti konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline u vodenom rastvoru [173,174], u literaturi su dostupni i izrazi za temperaturnu zavisnost ove termodinamičke veličine [151,156,175,176]. Osim u jednom publikovanom radu [174], vrednosti ove konstante opadaju sa porastom temperature [151,156,175,176], što je i očekivano, pošto je reakcija peroksidacije sirćetne kiseline egzotermna. Predloženi izrazi za temperaturnu zavisnost konstante daju vrednosti istog reda veličine za određenu temperaturu. U ovom radu, za temperaturnu zavisnost konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline u vodenom rastvoru (K_1) usvojen je sledeći izraz [151]:

$$K_1 = \exp\left[12,2324 \ln T - 0,0229913T + 9,70452 \cdot 10^{-6} T^2 + 3045,76 / T - 72,8758\right] \quad (3.47)$$

3.3.1.1.2. Zapremine uljne i vodene faze

Zapremine vodene faze (v^{aq}) i uljne faze (v^o) su računane kao sume zapremina komponenata faza, čime nije uzeta u obzir promena zapremina usled mešanja. Pri tome je zanemaren i uticaj temperature na gustine komponenata. Za izračunavanje je usvojen postupak iz literature [123].

Zapremina vodene faze, izražena po 100 g ulja, je:

$$v^{aq} = v_W^{aq} + v_H^{aq} + v_A^{aq} + v_P^{aq} \quad (3.48)$$

gde je:

$v_W^{aq}, v_H^{aq}, v_A^{aq}, v_P^{aq}$ - zapremina vode, vodonik peroksida, sirćetne kiseline, odnosno persirćetne kiseline, L/100 g ulja.

Kada se zapremina komponente u vodenoj fazi po 100 g ulja izrazi kao odnos mase i gustine, a masa kao odnos molarne mase i količine, pri čemu je količina jednaka proizvodu koncentracije komponente i zapremine faze, jednačina (3.48) se transformiše u:

$$v^{aq} = \frac{[W]M_W}{\rho_W} + \frac{[H]M_H}{\rho_H} + \frac{C_A^{aq}v^{aq}M_A}{\rho_A} + \frac{C_P^{aq}v^{aq}M_P}{\rho_P} \quad (3.49)$$

gde je:

$\rho_W, \rho_H, \rho_A, \rho_P$ – gustina vode, vodonik peroksida, sirćetne kiseline, odnosno persirćetne kiseline, g/L.

Izražavanjem koncentracija sirćetne i persirćetne kiseline jednačinama (3.16) i (3.18), izraz za zapreminu vodene faze postaje:

$$v^{aq} = \frac{[W]M_W}{\rho_W} + \frac{[H]M_H}{\rho_H} + \frac{[A]v^{aq}M_A}{\rho_A(K_A v^o + v^{aq})} + \frac{[P]v^{aq}M_P}{\rho_P(K_P v^o + v^{aq})} \quad (3.50)$$

Kako je zanemarena promena gustina komponenata sa temperaturom, u proračunu su korišćene vrednosti gustine na 20°C za sve komponente, i to: $\rho_W=998$ g/L, $\rho_H=1438$ g/L, $\rho_A=1050$ g/L i $\rho_P=1309$ g/L.

Pri računanju zapremine uljne faze potrebno je uzeti u obzir da se zapremina ulja menja usled transformacije dvostrukih veza u epoksidnu grupu i delimično, dalje, u hidroksi acetatnu grupu:

$$v^o = \frac{C_A^o v^o M_A}{\rho_A} + \frac{C_P^o v^o M_P}{\rho_P} + \frac{100[D] + (100 + 76,054[D]_0)[HA] + (100 + 16[D]_0)[E]}{\rho_{oil}^o [D]_0} \quad (3.51)$$

gde je:

$[D]_0$ – nezasićenost lanenog ulja pre epoksidovanja, mol/100 g ulja i
 ρ_{oil}^o – gustina ulja u uljnoj fazi, g/L.

Uvođenjem smene na osnovu jednačina (3.17) i (3.19) u jednačinu (3.51), kako bi sve koncentracije bile izražene po 100 g ulja, zapremina uljne faze je:

$$v^o = \frac{[A]v^o M_A}{\rho_A \left(v^o + \frac{v^{aq}}{K_A} \right)} + \frac{[P]v^o M_P}{\rho_P \left(v^o + \frac{v^{aq}}{K_P} \right)} + \frac{100[D] + (100 + 76.054[D]_0)[HA] + (100 + 16[D]_0)[E]}{\rho_{oil}^o [D]_0} \quad (3.52)$$

Gustina ulja u uljnoj fazi je računata na osnovu gustine lanenog ulja na 20°C ($\rho_{LO}=928$ g/L) i gustine epoksidovanog lanenog ulja na 20°C ($\rho_{ELO}=1023$ g/L) sa sadržajem epoksi kiseonika (EO_{ELO}) od 8,3% na 20°C. Gustina je određena linearnom interpolacijom ovih vrednosti prema sadržaju epoksi kiseonika (EO) u ulju za dato reakciono vreme:

$$\rho_{\text{oil}}^{\circ} = \rho_{\text{LO}} + \frac{EO}{EO_{\text{ELO}}}(\rho_{\text{ELO}} - \rho_{\text{LO}}) \quad (3.53)$$

Sistem dve nelinearne jednačine, (3.50) i (3.52), sa dve nepoznate, v^{aq} i v° , se može rešiti odgovarajućim numeričkim metodama kao što je Newton-ova metoda simultanog rešavanja sistema nelinearnih jednačina. Međutim, kako bi proračun bio jednostavniji, u ovoj disertaciji je primenjeno sekvencijalno određivanje vrednosti nepoznatih primenom dvostrukog iterativnog ciklusa. Vrednost v° je određena u spoljašnjem ciklusu, dok je vrednost v^{aq} određena u unutrašnjem ciklusu za tekuću vrednost v° . Newton-ova metoda za rešavanje nelinearnih jednačina je primenjena u oba ciklusa. Vrednosti zapremina faza se određuju pri svakom koraku integracije diferencijalnih jednačina modela.

3.3.1.1.3. Koeficijenti raspodele sirćetne kiseline i persirćetne kiseline između uljne i vodene faze

Koeficijenti raspodele sirćetne kiseline (K_A) i persirćetne kiseline (K_P) između uljne i vodene faze predstavljaju odnose koncentracija odgovarajuće komponente u svakoj od tečnih faza (jednačine (3.11) i (3.12)), pri čemu su ovi koeficijenti funkcije konstanti fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline, odnosno persirćetne kiseline. Sledeći izrazi se dobijaju ako se koncentracije sirćetne, odnosno persirćetne kiseline, u svakoj od faza definišu kao odnosi moljskih udela odgovarajućih kiselina u fazama i molarnih zapremina tih faza:

$$K_A = \frac{C_A^{\circ}}{C_A^{\text{aq}}} = \frac{\frac{N_A^{\circ}}{V^{\circ}}}{\frac{N_A^{\text{aq}}}{V^{\text{aq}}}} = \frac{\frac{x_A^{\circ}}{v_m^{\circ}}}{\frac{x_A^{\text{aq}}}{v_m^{\text{aq}}}} = K_{f,A} \frac{v_m^{\circ}}{v_m^{\text{aq}}} \quad (3.54)$$

$$K_P = \frac{C_P^{\circ}}{C_P^{\text{aq}}} = \frac{\frac{N_P^{\circ}}{V^{\circ}}}{\frac{N_P^{\text{aq}}}{V^{\text{aq}}}} = \frac{\frac{x_P^{\circ}}{v_m^{\circ}}}{\frac{x_P^{\text{aq}}}{v_m^{\text{aq}}}} = K_{f,P} \frac{v_m^{\circ}}{v_m^{\text{aq}}} \quad (3.55)$$

gde je:

$x_A^{\circ}, x_A^{\text{aq}}, x_P^{\circ}, x_P^{\text{aq}}$ – moljski udeo sirćetne kiseline, odnosno persirćetne kiseline u uljnoj i vodenoj fazi

$v_m^{\circ}, v_m^{\text{aq}}$ – moljska zapremina uljne, odnosno vodene faze, L/mol, i

$K_{f,A}, K_{f,P}$ – konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline, odnosno persirćetne kiseline.

U ovom radu je koeficijent raspodele sirćetne kiseline izračunat na osnovu eksperimentalno određene konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline u sistemu laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda. Vrednosti konstante fazne ravnoteže sirćetne kiseline su određene za tri temperature i sedam sastava smeša komponenata sistema, primenom analitičkih metoda i postavljenih materijalnih

bilansa opisanih u Poglavlju 2.3. Dobijene vrednosti su prikazane u Tabeli 3.8, a eksperimentalni podaci na osnovu kojih su izračunate ove vrednosti su date u Tabeli P4 u Prilogu. Odgovarajuće vrednosti koeficijenta raspodele sirćetne kiseline su računane na osnovu jednačine (3.54), pretpostavljajući da nema promene zapremine pri mešanju, pa sledi da su molske zapremine faza:

$$v_m^o = \sum_{i=1}^{NC} v_{m,i} x_i^o \quad (3.56)$$

$$v_m^{aq} = \sum_{i=1}^{NC} v_{m,i} x_i^{aq} \quad (3.57)$$

pri čemu je:

$$v_{m,i} = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (3.58)$$

gde je:

x_i^o, x_i^{aq} – molski udeo komponente i u uljnoj, odnosno vodenoj fazi

$v_{m,i}$ – molska zapremina komponente i , L/mol

M_i – molska masa komponente i , g/mol, i

ρ_i – gustina komponente i , g/L.

Molske zapremine komponenata su zavisne od temperature, ali se može pretpostaviti da njihov odnos ostaje konstantan pri promeni temperature. U proračunima su korišćene prethodno navedene vrednosti gustina komponenata na 20°C. Molska masa lanenog ulja (M_{LO} , g/mol) je izračunata na osnovu masno-kiselinskog sastava ulja datog u Tabeli 3.2 primenom sledeće jednačine:

$$M_{LO} = 3 \sum_{i=1}^{NFA} M_{FA} x_{FA} + M_G - 3M_W \quad (3.59)$$

gde je:

NFA – ukupan broj masnih kiselina u biljnom ulju i

M_G – molska masa glicerola, g/mol,

dok je molska masa epoksidovanog lanenog ulja (M_{ELO} , g/mol) određena na osnovu bilansa dvostrukih veza lanenog ulja koje se tokom procesa transformišu u epoksidnu grupu, i delom, dalje u hidroksi acetatnu grupu [169]:

$$M_{ELO} = \frac{M_{LO} \left[1 + \frac{IN_{LO} (A_O + M_A)}{200 A_I} \right]}{1 + \frac{EO M_A}{100 A_O} + \frac{IN_{ELO} (A_O + M_A)}{200 A_I}} \quad (3.60)$$

Određena vrednost molske mase lanenog ulja je 874,06 g/mol, a epoksidovanog lanenog ulja 1000,2 g/mol.

Tabela 3.8. Vrednosti konstante fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline ($K_{f,A}$) i koeficijenta raspodele sirćetne kiseline (K_A) u sistemu laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda

Smeša ^a	Konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno sirćetne kiseline, $K_{f,A}$			Koeficijent raspodele sirćetne kiseline, K_A		
	35°C	50°C	65°C	35°C	50°C	65°C
L1	4,39	4,03	3,94	0,3159	0,3003	0,2833
L2	4,91	5,03	4,85	0,3086	0,3087	0,2930
L3	4,12	4,45	4,51	0,1988	0,2036	0,1959
L4	4,03	4,06	4,21	0,1649	0,1635	0,1565
L5	2,91	3,06	3,03	0,1627	0,1686	0,1639
L6	2,55	2,67	2,23	0,1001	0,1025	0,0900
L7	1,72	1,47	1,79	0,0712	0,0632	0,0705

^aSastavi smeša L1-L7 su dati u Tabeli P4 u Prilogu.

Za potrebe fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja predloženim pseudohomogenim modelom, određene vrednosti koeficijenta raspodele sirćetne kiseline su korelisane različitim empirijskim korelacijama. Najbolje slaganje je dala sledeća korelacija:

$$\begin{aligned}
 K_A = & -5,310641 - 2,435281 \cdot 10^{-4} T - 0,2306175 [D]^{0,5} - 0,1764297 [E]^{0,5} + \\
 & + 1,063314 [E] + 0,09120561 [A]^{0,5} + 0,7299278 [H]^{0,5} + \\
 & + 2,290652 [W]^{0,5}
 \end{aligned} \quad (3.61)$$

sa sumom kvadrata odstupanja računskih od eksperimentalnih podataka od $4,151 \cdot 10^{-4}$ i prosečnom relativnom greškom od 2,57%. Temperatura je izražena u jedinicama Kelvina. Međutim, pri fitovanju podataka epoksidovanja lanenog ulja sa ovom korelacijom, u nekim slučajevima su dobijene negativne vrednosti koeficijenta raspodele. Razlog je ekstrapolacija vrednosti po temperaturi, pošto opseg temperature u eksperimentima pri određivanju raspodele sirćetne kiseline u sistemu laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda nije bio isti kao u eksperimentima epoksidovanja lanenog ulja. Ispitivanje raspodele komponenata u ovom sistemu nije izvedeno na temperaturama višim od 65°C, pošto je isparavanje komponenata na ovim temperaturama, prilikom različitih koraka u analizi, unosilo grešku u ekperimentalni rad. Na to su ukazale veće vrednosti grešaka određivanja sadržaja sirćetne kiseline i vodonik peroksida u smeši, u odnosu na veličine grešaka određivanja sadržaja istih komponenata na temperaturama ispod 65°C, za istu smešu. Wu i saradnici [102] su zaključili da koeficijent raspodele mravlje kiseline u sistemu sojino ulje-epoksidovano sojino ulje-mravlja kiselina-voda najviše zavisi od sadržaja epoksidnih grupa u uljnoj fazi sistema, dok je uticaj temperature i koncentracije mravlje kiseline i vode manje izražen. Pri modelovanju reakcionog sistema epoksidovanja sojinog ulja permravljom kiselinom formiranom *in situ*, za računanje vrednosti koeficijenta

raspodele su koristili polinom drugog reda po koncentraciji epoksidne grupe u sistemu. Po ugledu na ovaj pristup, u ovoj disertaciji je koeficijent raspodele sirćetne kiseline korelisan samo sa količinom epoksidne grupe u reakcionom sistemu epoksidovanja polinomom drugog reda:

$$K_A = 0,0687415 + 0,1560979[E] + 0,5555464[E]^2 \quad (3.62)$$

pri čemu vrednost sume kvadrata odstupanja iznosi $2,913 \cdot 10^{-3}$, a prosečna relativna greška 5,52%. Ova korelacija je korišćena za izračunavanje vrednosti koeficijenta raspodele sirćetne kiseline pri fitovanju eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja modelom predloženim u ovom radu.

Koeficijent raspodele persirćetne kiseline (K_P) nije moguće izračunati na isti način kao koeficijent raspodele sirćetne kiseline u ispitivanom kvinarnom sistemu. Naime, konstanta fazne ravnoteže tačno-tečno persirćetne kiseline ($K_{f,P}$) se ne može odrediti eksperimentalno uravnotežavanjem komponenata, jer bi se ova kiselina trošila na epoksidovanje dvostrukih veza biljnog ulja. Zato je usvojena aproksimacija da je, bez obzira na temperaturu i sastav reakcione smeše, koeficijent raspodele persirćetne kiseline uvek 2,5 puta veći od koeficijenta raspodele sirćetne kiseline:

$$K_P = 2,5 K_A \quad (3.63)$$

3.3.1.1.4. Molski protoci vodonik peroksida i vode

Pre prikaza rezultata fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja predloženim modelom, treba napomenuti da su u modelu vrednosti molskih protoka vodonik peroksida (F_H) i vode (F_W) izjednačene sa nulom, pošto je u ovom radu epoksidovanje izvedeno šaržno. Diskusija o načinima uvođenja vodonik peroksida u reakcionu smešu je data u Potpoglavlju 3.1.1.

3.3.1.1.5. Koeficijenti brzina reakcija

Temperaturna zavisnost koeficijenata brzina reakcija, kinetičkih parametara modela, je definisana modifikovanom Arrhenius-ovom jednačinom:

$$k_j = \exp \left[k_{j,0} - \frac{k_{j,E_a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) \right] \quad (3.64)$$

gde je:

k_j - koeficijent brzine reakcije j

$k_{j,0}$ – konstanta modifikovane Arrhenius-ove jednačine koja se odnosi na predeksponencijalni faktor

k_{j,E_a} – konstanta modifikovane Arrhenius-ove jednačine koja se odnosi na energiju aktivacije

R – univerzalna gasna konstanta, 8,3143 J/mol K, i

T_a – prosečna temperatura sinteza, K.

Modifikovana forma Arrhenius-ove jednačine je primenjena kako bi se izbegao visok stepen korelacije među konstantama ove jednačine pri određivanju njihovih vrednosti fitovanjem eksperimentalnih podataka. Za eksperimentalne podatke epoksidovanja lanenog ulja, dobijenih pri izvođenju sinteza u ovom radu, usvojena je prosečna temperatura sinteza od 346 K.

3.3.1.2. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja razvijenim modelom

Temperaturna zavisnost koeficijenta brzina reakcija, odnosno konstante modifikovane Arrhenius-ove jednačine, kojom su ove zavisnosti definisane, su određene fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama količina dvostruke veze i epoksidne grupe sa reakcionim vremenom epoksidovanja lanenog ulja, dobijenih pri izvođenju dvanaest sinteza S1-S12. U Tabeli P1 u Prilogu su navedeni podaci za 96 eksperimentalnih tačaka koji su korišćeni za fitovanje. Broj molova dvostruke veze i broj molova epoksidne grupe, oba po 100 g ulja, su izračunati na osnovu eksperimentalno određenih vrednosti rezidualnog jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika u produktu sinteze na osnovu izraza $[D]^{\text{exp}}=IN/[2A_1]$ i $[E]^{\text{exp}}=EO/[100 A_0]$. Funkcija cilja (F), definisana kao minimizacija sume kvadrata razlike izračunatih (calc) i eksperimentalno određenih (exp) količina obe funkcionalne grupe, je data izrazom:

$$F = \sum_{i=1}^{\text{NRN}} \sum_{j=1}^{\text{NS}_i} \left[\left([D]_{i,j}^{\text{calc}} - [D]_{i,j}^{\text{exp}} \right)^2 + \left([E]_{i,j}^{\text{calc}} - [E]_{i,j}^{\text{exp}} \right)^2 \right] \quad (3.65)$$

gde je:

NRN – ukupan broj sinteza, i

NS_i – broj eksperimenata sa različitim reakcionim vremenom za sintezu *i*.

Levenberg-Marquardt-ov algoritam [158], prikazan u Potpoglavlju 2.5, je primenjen za fitovanje eksperimentalnih podataka, dok je za integraljenje sistema diferencijalnih jednačina korišćena metoda Runge-Kutta IV reda.

Eksperimentalni podaci su fitovani sa pretpostavkom da reakcija otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom može biti prvog ili drugog reda (*n*) u odnosu na sirćetnu kiselinu. Kako bi se proverilo odstupanje rezultata fitovanja predloženim modelom od eksperimentalnih podataka, određena je standardna devijacija modela (SD):

$$SD = \sqrt{\frac{F}{2 \sum_{i=1}^{\text{NRN}} \text{NS}_i}} \quad (3.66)$$

prosečna apsolutna devijacija količine dvostruke veze ($AAD_{[D]}$):

$$AAD_{[D]} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NRN} NS_i} \sum_{i=1}^{NRN} \sum_{j=1}^{NS_i} \left| [D]_{i,j}^{calc} - [D]_{i,j}^{exp} \right| \quad (3.67)$$

i prosečna apsolutna devijacija količine epoksidne grupe ($AAD_{[E]}$):

$$AAD_{[E]} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NRN} NS_i} \sum_{i=1}^{NRN} \sum_{j=1}^{NS_i} \left| [E]_{i,j}^{calc} - [E]_{i,j}^{exp} \right| \quad (3.68)$$

Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka predloženim modelom su dati u Tabeli 3.9. Za pretpostavljeni prvi i drugi red sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, izračunate vrednosti broja molova po 100 g ulja svih reaktanata i produkata tokom epoksidovanja imaju pozitivnu vrednost, što ukazuje na to da model adekvatno opisuje proces epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom u ispitivanom opsegu procesnih uslova. Za oba pretpostavljena reda sporedne reakcije, određene temperaturne zavisnosti koeficijenata brzina svih razmatranih reakcija imaju pravilan trend, odnosno porast njihovih vrednosti sa porastom temperature.

Na osnovu vrednosti funkcije cilja za Model 1 zaključeno je da je bolje slaganje izračunatih vrednosti sa eksperimentalnim podacima dobijeno za pretpostavljeni drugi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, pri čemu funkcija cilja ima za 2,6% nižu vrednost nego za pretpostavljeni prvi red iste reakcije. Takođe, Model 1 bolje opisuje promenu količine dvostruke veze u reakcionom sistemu sa reakcionim vremenom od promene količine epoksidne grupe, kada se usvoji drugi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu. To se zaključuje na osnovu niže vrednosti $AAD_{[D]}$ od $AAD_{[E]}$ za 26,5% (Tabela 3.9).

Tabela 3.9. Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja podataka za 96 eksperimentalnih tačaka epoksidovanja lanenog ulja persirčetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole i izračunati kinetički parametri tri modela predložena u ovoj disertaciji i modela preuzetog iz literature [111]

	Model 1		Model 2		Model 3		Model 0 [111]	
	Red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirčetnu kiselinu, n							
	1	2	1	2	1	2	1	2
Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka								
F	0,14923	0,14540	0,10853	0,11628	0,07928	0,08780	0,17288	0,17481
SD	0,02788	0,02752	0,02377	0,02461	0,02032	0,02138	0,03001	0,03017
AAD _[D]	0,01762	0,01765	0,01594	0,01535	0,01467	0,01456	0,02409	0,02364
AAD _[E]	0,02429	0,02401	0,02084	0,02241	0,01654	0,01656	0,02168	0,02284
Konstanta modifikovane Arrhenius-ove jednačine								
$(k_1C_s)_0$	-11,26090	-11,27830	-11,24792	-11,27606	-11,19054	-11,21664	-6,493611	-6,474359
$(k_1C_s)_{Ea}$	20363,88	20874,90	25434,78	24613,50	28011,62	28290,59	18106,68	19282,52
$k_{2,0}$	-2,348414	-2,237783	-2,804210	-2,683130	-2,517945	-2,425249	-1,699694	-1,658309
$k_{2,Ea}$	82545,72	88859,48	72062,35	79309,40	25855,45	29212,45	72578,17	74847,27
$k_{3,0}$	-6,608386	-5,744459	-6,748089	-5,918189	-8,862275	-8,141294	-6,194227	-4,713839
$k_{3,Ea}$	35396,85	40086,05	42023,49	47300,69	259946,5	288552,5	51323,85	58855,34
$k_{2T,0}$	-	-	0,06607519	0,001519991	-0,4956121	-0,5929095	-	-
$k_{2T,Ea}$	-	-	143776,2	142682,3	258483,3	250211,4	-	-
$k_{3T,0}$	-	-	-	-	-4,589497	-3,492517	-	-
$k_{3T,Ea}$	-	-	-	-	-221842,0	-289156,8	-	-

3.3.1.3. Primena razvijenog modela za opisivanje reakcionog sistema epoksidovanja sojinog ulja

Kako bi se ispitala primenljivost Modela 1 i na epoksidovanje drugih biljnih ulja, fitovani su eksperimentalni podaci o promenama jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom dobijeni pri epoksidovanju sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H kao katalizatora, a koji su preuzeti iz literature [123]. Procesni uslovi koji su primenjeni pri epoksidovanju sojinog ulja su navedeni u Tabeli 3.10.

Tabela 3.10. Procesni uslovi epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora [123]

Sinteza	Temperatura (°C)		Molski odnos dvostruka veza: sirćetna kiselina: vodonik peroksid	Količina katalizatora (mas%) ^a	Brzina mešanja (o/min)
	Ukapavanje vodonik peroksida, T_{aqH}	Reakcija, T_r			
SO1	50	50	1:0,5:1,35	3,92 [4,21]	1000
SO2	50	50	1:0,5:1,35	3,92 [4,21]	1000
SO3	50	75	1:0,5:1,35	3,92 [4,21]	1000
SO4	50	80	1:0,5:1,35	3,92 [4,21]	1000
SO5	50	50	1:0,5:1,35	4,04 [4,27]	1100
SO6	50	50	1:0,5:1,35	3,91 [4,45]	1000
SO7	50	50	1:0,5:1,35	4,04 [4,23]	900
SO8	50	80	1:0,5:1,35	1,98 [2,19]	1100
SO9	50	50	1:0,5:1,35	7,86 [8,65]	1100

^aKoličina katalizatora je izražena kao procenat mase sojinog ulja. Vrednost u uglastoj zagradi odgovara količini katalizatora izraženoj kao procenat u odnosu na ukupnu masu sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida.

Epoksidovanje sojinog ulja je izvedeno polu-šaržno, ukapavanjem 30% vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu konstantnim protokom tokom definisanog vremenskog intervala (t_{aqH} , min) [123]. Vrednosti molskih protoka vodonik peroksida (F_H) i vode (F_W) su, u oba primenjena modela, aproksimirane sledećim funkcijama [111]:

$$F_H = \begin{cases} \frac{m_{aqH} \omega_H^{aqH}}{M_H t_{aqH}} & t \leq t_{aqH} \\ 0 & t > t_{aqH} \end{cases} \quad (3.69)$$

$$F_W = \begin{cases} \frac{m_{aqH} (1 - \omega_H^{aqH})}{M_W t_{aqH}} & t \leq t_{aqH} \\ 0 & t > t_{aqH} \end{cases} \quad (3.70)$$

Većina sinteza epoksidovanja sojinog ulja nije izvedena izotermiski, već pri kontrolisanoj promeni temperature. Temperatura je bila konstantna tokom ukupavanja vodenog rastvora vodonik peroksida (T_{aqH} , K), zatim je ujednačenom brzinom tokom definisanog vremenskog intervala (t_{TI} , min) podignuta do zadate temperature (T_r , K), koja je održavana konstantnom do kraja procesa [123]. Pri fitovanju eksperimentalnih podataka primenom oba modela, to je matematički opisano sledećom funkcijom [111]:

$$T = \begin{cases} T_{aqH} & t \leq t_{aqH} \\ T_{aqH} + \frac{(T_r - T_{aqH})(t_{aqH} + t_{TI} - t)}{t_{TI}} & t_{aqH} < t \leq (t_{aqH} + t_{TI}) \\ T_r & (t_{aqH} + t_{TI}) < t \end{cases} \quad (3.71)$$

Vrednosti koeficijenta raspodele sirćetne kiseline (K_A) u reakcionom sistemu epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom, potrebne za primenu Modela 1, su izračunate na osnovu vrednosti koeficijenata raspodele sirćetne kiseline u sistemima sojino ulje (SO)-sirćetna kiselina-voda i epoksidovano sojino ulje (ESO)-sirćetna kiselina-voda [123]. Vrednosti koeficijenta raspodele za oba sistema, izračunate na osnovu eksperimentalnih podataka preuzetih iz literature [170,172], su date u Tabeli 3.11. Kako bi se izračunao koeficijent raspodele sirćetne kiseline u reakcionom sistemu, vrednosti iz Tabele 3.11 su dvostruko interpolisane, po temperaturi i po sadržaju dvostrukih veza i epoksi kiseonika u ulju, za određeno reakciono vreme [123]:

$$K_{A,SO} = K_{A,SO,p} + \frac{K_{A,SO,p+1} - K_{A,SO,p}}{T_{p+1} - T_p} (T - T_p) \quad (3.72)$$

$$K_{A,ESO} = K_{A,ESO,p} + \frac{K_{A,ESO,p+1} - K_{A,ESO,p}}{T_{p+1} - T_p} (T - T_p) \quad (3.73)$$

$$K_A = \frac{K_{A,SO} [D] + K_{A,ESO} [E]}{[D] + [E]} \quad (3.74)$$

gde je:

$K_{A,SO}$, $K_{A,SO,p}$, $K_{A,SO,p+1}$ – koeficijent raspodele sirćetne kiseline između sojinog ulja i vode na temperaturama T , T_p i T_{p+1}

$K_{A,ESO}$, $K_{A,ESO,p}$, $K_{A,ESO,p+1}$ – koeficijent raspodele sirćetne kiseline između epoksidovanog sojinog ulja i vode na temperaturama T , T_p i T_{p+1} i

T_p , T_{p+1} – temperatura najbliža vrednosti temperature reakcione smeše data u Tabeli 3.11, K.

Za koeficijent raspodele persirćetne kiseline (K_P) je usvojeno da je 2,5 puta veći od koeficijenta raspodele sirćetne kiseline, pošto njegovu vrednost nije moguće odrediti eksperimentalno, što je prethodno objašnjeno u Potpoglavlju 3.3.1.1.3.

Tabela 3.11. Vrednosti koeficijenata raspodele sirćetne kiseline u sistemima sojino ulje (SO)-sirćetna kiselina-voda ($K_{A,SO}$) i epoksidovano sojino ulje (ESO)-sirćetne kiselina-voda ($K_{A,ESO}$)

Temperatura (°C)	Koeficijent raspodele sirćetne kiseline	
	$K_{A,SO}$	$K_{A,ESO}$
50	0,04255	0,1647
65	0,04568	0,1620
80	0,04867	0,1860

Zapremine vodene i uljne faze, koje figurišu u Modelu 1, su računane na osnovu jednačina (3.50) i (3.52), čije je izvođenje prethodno objašnjeno.

Temperaturna zavisnost konstante hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline (K_1), kao i temperaturna zavisnost koeficijenata brzine reakcija (k_i), su definisane kao i pri fitovanju podataka za epoksidovanje lanenog ulja, jednačinama (3.47) i (3.64). Prosečna temperatura eksperimenata (T_a) je 338 K.

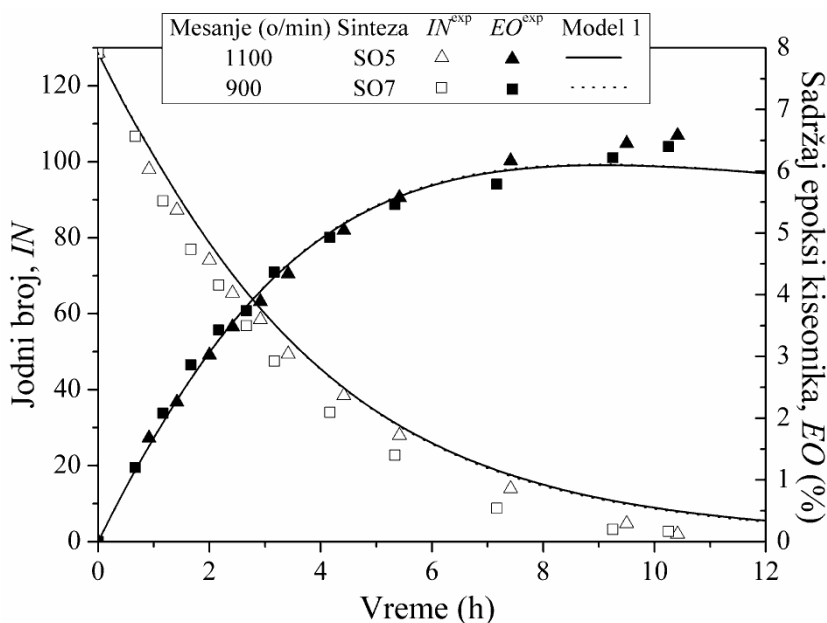
Eksperimentalni podaci epoksidovanja sojinog ulja su fitovani istom funkcijom cilja koja je korišćena i pri fitovanju eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja (3.65). Rezultati fitovanja dobijeni za pretpostavljeni prvi i drugi red reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom (3.5) su prikazani u Tabeli 3.12.

Tabela 3.12. Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka preuzetih iz literature [123] za epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole i kinetički parametri izračunati Modelom 1 predloženim u ovoj disertaciji i Modelom 0 preuzetim iz literature [111]

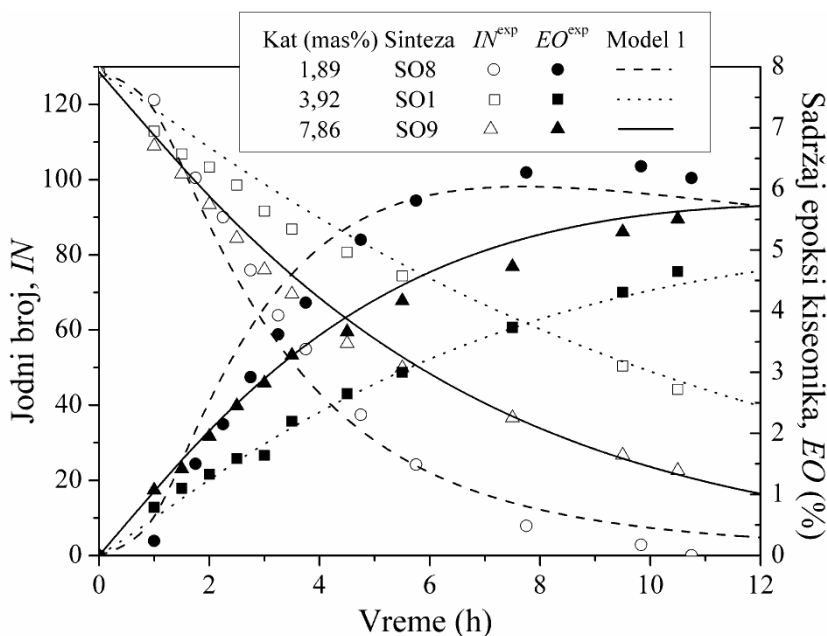
	Model 1		Model 0 [111]	
	Red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, n			
	1	2	1	2
	Statistički pokazatelj			
F	0,06519	0,06764	0,12250	0,11800
SD	0,01788	0,01821	0,02451	0,02405
AAD _[D]	0,01258	0,01275	0,01999	0,01953
AAD _[E]	0,01530	0,01556	0,01937	0,01879
	Konstanta modifikovane Arrhenius-ove jednačine			
$(k_1C_s)_0$	-10,15365	-10,20897	-5,171507	-5,172997
$(k_1C_s)_{Ea}$	83959,13	82829,17	79854,73	79039,30
$k_{2,0}$	-2,564719	-2,501162	-1,332284	-1,282917
$k_{2,Ea}$	1425,418	-1040,259	-11635,34	-13083,98
$k_{3,0}$	-6,143859	-4,765239	-5,737784	-4,010654
$k_{3,Ea}$	6873,391	300,7545	-3704,474	-3174,165

Primenom Modela 1, niža vrednost funkcije cilja od 0,06519 je dobijena kada se pretpostavi prvi red reakcije formiranja hidroksi acetatne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu. Vrednosti prosečnih apsolutnih devijacija ukazuju da model bolje opisuje promenu količine dvostrukih veza nego promenu količine epoksidne grupe sa reakcionim vremenom i procesnim uslovima. Na slikama 3.26-3.28 su, pored eksperimentalnih tačaka, prikazane i krive promena jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionom vremenom pri

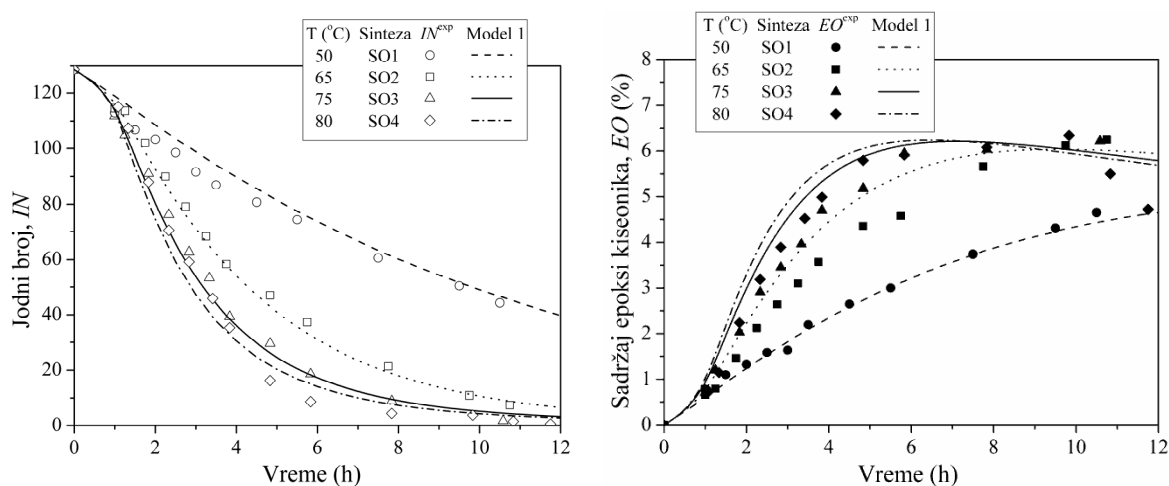
epoksidovanju sojinog ulja koje su dobijene na osnovu jednačina Modela 1 za prvi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirčetnu kiselinu.



Slika 3.26. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje sojinog ulja persirčetnom kiselinom na 65°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirčetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,35 u prisustvu 4,04 mas% Amberlite IR120H pri brzinama mešanja od 900 i 1100 o/min.



Slika 3.27. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje sojinog ulja persirčetnom kiselinom na 50°C (Sinteze SO1 i SO9) i 80°C (Sinteza SO8) pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirčetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,35 u prisustvu 1,89, 3,92 i 7,86 mas% Amberlite IR120H.



Slika 3.28. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom na 50, 65, 75 i 80°C pri moljskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,35 u prisustvu 3,92 mas% Amberlite IR120H.

3.3.1.4. Poređenje razvijenog modela sa modelom preuzetim iz literature

U pseudohomogenim modelima koji su u literaturi primenjeni za opisivanje reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja *in situ* formiranom persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, zanemareno je prisustvo dve tečne faze [86,111,112]. Kako bi se proverilo da li se uzimanjem u obzir raspodele komponentata između tečnih faza reakcionog sistema u pseudohomogenom modelu zaista postiže bolje slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja, eksperimentalni podaci epoksidovanja lanenog i sojinog ulja su fitovani i modelom preuzetim iz literature [111]. Model (Model 0) koji je prikazan sistemom diferencijalnih jednačina (1.17)-(1.24) u Teorijskom delu je izabran za poređenje jer uzima u obzir kinetiku istih reakcija kao i predloženi Model 1.

Pri fitovanju eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja Modelom 0 moljski protoci vodonik peroksida (F_H) i vode (F_W) pri postepenom dodavanju vodenog rastvora vodonik peroksida u reakcionu smešu su izjednačeni sa nulom, jer je epoksidovanje lanenog ulja izvedeno šaržno. Funkcija cilja za fitovanje podataka je ista kao funkcija cilja definisana za Model 1 i data je jednačinom 3.65.

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka dobijenih za epoksidovanje lanenog ulja Modelom 0 su prikazani u Tabeli 3.9. Niža vrednost funkcije cilja za 1,1% (0,17288 u odnosu na 0,17481) ukazuje da je sa pretpostavkom o prvom redu reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, dobijeno bolje slaganje izračunatih vrednosti količina dvostrukih veza i epoksidnih grupa sa eksperimentalnim podacima, nego kada je pretpostavljen drugi red iste sporedne reakcije. Vrednosti prosečnih apsolutnih devijacija ukazuju da Model 0 preciznije opisuje promenu količine epoksidne grupe u reakcionoj smeši sa reakcionim vremenom, nego promenu količine dvostrukih veza.

Kada se uporede vrednosti funkcija cilja dobijene za predloženi Model 1 i za Model 0 preuzet iz literature (Tabeli 3.9), pri čemu je vrednost za Model 1 (0,14540 za $n=2$) niža za

15,9% nego za Model 0 (0,17288 za $n=1$), može se zaključiti da predloženi model bolje fituje eksperimentalne podatke.

Pri fitovanju eksperimentalnih podataka epoksidovanja sojinog ulja Modelom 0, za opisivanje molskih protoka vodonik peroksida (F_H) i vode (F_W) su usvojene jednačine (3.69) i (3.70). Funkcija cilja za fitovanje podataka je ista kao funkcija cilja definisana za Model 1 (jednačina 3.65). Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka Modelom 0 i izračunate vrednosti konstanti modifikovane Arrhenius-ove jednačine su prikazane u Tabeli 3.12. Bolje slaganje izračunatih vrednosti sa eksperimentalnim podacima o promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom se dobija kada se pretpostavi drugi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu.

Poređenjem rezultata dobijenih primenom ispitivanih pseudohomogenih modela, za pretpostavke reda sporedne reakcije pri kojem se postiže bolje fitovanje eksperimentalnih podataka, funkcija cilja za Model 1 ima 1,81 puta manju vrednost od vrednosti funkcije cilja dobijene za Model 0 (0,06519, u odnosu na 0,11800, Tabela 3.12). Ovo pokazuje da Model 1, koji uzima u obzir raspodelu sirćetne kiseline i persirćetne kiseline između dve tečne faze reakcionog sistema, kako se i očekivalo, bolje fituje eksperimentalne podatke epoksidovanja sojinog ulja u odnosu na Model 0.

Na osnovu rezultata fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja i lanenog i sojinog ulja, može se zaključiti da primena lokalnih količina sirćetne i persirćetne kiseline u fazama, umesto njihovih ukupnih količina, u izrazima za brzine reakcija u modelu, doprinosi boljem slaganju izračunatih vrednosti sa eksperimentalno određenim vrednostima promena jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja.

3.3.2. Modeli koji uzimaju u obzir raspodelu komponenata između faza tečno-tečno i masno-kiselinski sastav ulja

Reaktivnost dvostruke veze prema epoksidovanju zavisi od stepena nezasićenosti masno-kiselinskog lanca glicerida biljnog ulja u kojem se dvostruka veza nalazi. Pri epoksidovanju različitih biljnih ulja permravljom kiselinom je uočeno da je reaktivnost dvostrukih veza trinezasićene linoleinske kiseline tri puta veća od reaktivnosti dvostrukih veza mononezasićene oleinske i dinezasićene linolne kiseline. Reaktivnosti dvostrukih veza u oleinskoj i linolnoj kiselini su međusobno jednake [131]. Huang i saradnici [120] su utvrdili da je reaktivnost trinezasićenog masno-kiselinskog lanca najveća i pri epoksidovanju metil estara ovih kiselina permravljom, ali i persirćetnom kiselinom, pri čemu je ipak postojala razlika u reaktivnosti između mono- i di-ena u korist više nezasićenog lanca. Razlika u kinetici epoksidovanja mono-, di- i tri-ena je uzeta u obzir pri modelovanju dvofaznog tečno-tečno reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja permravljom kiselinom formiranom *in situ* [28,91]. Međutim, u publikovanim matematičkim modelima reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom, razlika u reaktivnosti dvostrukih veza je zanemarivana, bez obzira na vrstu primenjenog katalizatora [94,95,105,111,113,114,117,142].

U ovoj disertaciji je predložen matematički model sa pretpostavkom da dvostruka veza koja prva reaguje u linoleinskoj kiselini, tj. trienska dvostruka veza (T), ima različitu

reaktivnost prema epoksidovanju od reaktivnosti ostalih dvostrukih veza u tri- di- i monoenskim masno-kiselinskim lancima glicerida biljnog ulja (Model 2). Predložen Model 2 uzima u obzir raspodelu sirćetne i persirćetne kiseline između uljne i vodene faze reakcionog sistema kao i predložen Model 1. Pored pseudohomogenosti, i druga uprošćenja usvojena za Model 1 su primenjena i na Model 2. Opravdanost ovih uprošćenja pri modelovanju, koja se odnose na broj reakcija i broj faza, kao i na zanemarivanje uticaja prenosa mase na kinetiku epoksidovanja biljnog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, je obrazložena pri izvođenju Modela 1 u Potpoglavlju 3.3.1. Model 2 je prikazan sledećim sistemom diferencijalnih jednačina prvog reda:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = -\frac{m_c C_s k_1}{v^{aq}} \left(\frac{[A][H]}{v^{aq} + K_A v^o} - \frac{[P][W]}{K_1(v^{aq} + K_P v^o)} \right) \quad (3.75)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 + F_H \quad (3.76)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 + \frac{K_P [P]}{v^{aq} + K_P v^o} (k_2 [D^*] + k_{2T} [T]) - k_3 [E] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.77)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = -\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 - \frac{K_P [P]}{v^{aq} + K_P v^o} (k_2 [D^*] + k_{2T} [T]) \quad (3.78)$$

$$\frac{d[W]}{dt} = -\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 + F_W \quad (3.79)$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = -k_2 \frac{K_P [P][D^*]}{v^{aq} + K_P v^o} \quad (3.80)$$

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_{2T} \frac{K_P [P][T]}{v^{aq} + K_P v^o} \quad (3.81)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{K_P [P]}{v^{aq} + K_P v^o} (k_2 [D^*] + k_{2T} [T]) - k_3 [E] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.82)$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = k_3 [E] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.83)$$

gde je:

$[D^*]$ – broj molova dvostruke veze isključujući po jednu dvostruku vezu u trienima po 100 g ulja, mol (100 g ulja)⁻¹

k_{2T} – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja dvostruke veze koja prva reaguje u trienima, mol⁻¹min⁻¹.

Pošto efekat doniranja elektrona iz dvostruke veze masno-kiselinskog lanca glicerida biljnog ulja može imati uticaj i na reaktivnost epoksidne grupe prema adiciji nukleofila iz reakcione smeše [120], predložen je i model koji uzima u obzir da epoksidna grupa koja je

nastala iz triena (ET) ima različitu reaktivnost od ostalih epoksidnih grupa prema reakciji otvaranja sa sirćetnom kiselinom (Model 3). Druge pretpostavke pri opisivanju reakcionog sistema epoksidovanja biljnog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora su iste kao i kod Modela 2. Model 3 je definisan sledećim sistemom diferencijalnih jednačina prvog reda:

$$\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 = -\frac{m_c C_s k_1}{v^{aq}} \left(\frac{[A][H]}{v^{aq} + K_A v^o} - \frac{[P][W]}{K_1(v^{aq} + K_P v^o)} \right) \quad (3.84)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 + F_H \quad (3.85)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 + \frac{K_P [P]}{v^{aq} + K_P v^o} (k_2 [D^*] + k_{2T} [T]) - (k_3 [E^*] + k_3 [T]) \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.86)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = -\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 - \frac{K_P [P]}{v^{aq} + K_P v^o} (k_2 [D^*] + k_{2T} [T]) \quad (3.87)$$

$$\frac{d[W]}{dt} = -\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_1 + F_W \quad (3.88)$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = -k_2 \frac{K_P [P][D^*]}{v^{aq} + K_P v^o} \quad (3.89)$$

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_{2T} \frac{K_P [P][T]}{v^{aq} + K_P v^o} \quad (3.90)$$

$$\frac{d[E^*]}{dt} = k_2 \frac{K_P [P][D^*]}{v^{aq} + K_P v^o} - k_3 [E^*] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.91)$$

$$\frac{d[ET]}{dt} = k_{2T} \frac{K_P [P][T]}{v^{aq} + K_P v^o} - k_{3T} [ET] \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.92)$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = (k_3 [E^*] + k_{3T} [ET]) \left(\frac{K_A [A]}{v^{aq} + K_A v^o} \right)^n \quad (3.93)$$

gde je:

$[E^*]$ – broj molova epoksidne grupe isključujući epoksidnu grupu nastalu iz triena po 100 g ulja, mol (100 g ulja)⁻¹

k_{3T} – koeficijent brzine reakcije adicije sirćetne kiseline na epoksidnu grupu nastalu iz triena, mol⁻ⁿmin⁻¹.

Na osnovu masno-kiselinskog sastava lanenog ulja, datog u Tabeli 3.2, određeno je da udeo trienskih veza u ukupnoj nezasićenosti lanenog ulja, epoksidovanog u ovoj disertaciji, iznosi 0,2535. Kako je u sojinom ulju, koje je korišćeno kao sirovina za epoksidovanje, udeo trienskih veza u ukupnoj količini dvostrukih veza oko 6 puta manji [123], u ovoj disertaciji razvijeni Model 2 i Model 3 nisu primenjeni na eksperimentalnim podacima epoksidovanja

sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, već samo na eksperimentalnim podacima epoksidovanja lanenog ulja.

3.3.2.1. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja razvijenim modelima

Za model koji uzima u obzir razliku u reaktivnosti dvostruke veze triena koja prva reaguje prema epoksidovanju u odnosu na ostale dvostruke veze u masno-kiselinskim lancima glicerida lanenog ulja (Model 2), funkcija cilja je:

$$F = \sum_{i=1}^{NRN} \sum_{j=1}^{NS_i} \left[\left([D^*]_{i,j}^{calc} + [T]_{i,j}^{calc} - [D]_{i,j}^{exp} \right)^2 + \left([E]_{i,j}^{calc} - [E]_{i,j}^{exp} \right)^2 \right] \quad (3.94)$$

dok za model koji uzima u obzir i razliku u reaktivnosti epoksidne grupe nastale iz triena prema reakciji otvaranja sa sirćetnom kiselinom u odnosu na ostale epoksidne grupe (Model 3), funkcija cilja je formulisana izrazom:

$$F = \sum_{i=1}^{NRN} \sum_{j=1}^{NS_i} \left[\left([D^*]_{i,j}^{calc} + [T]_{i,j}^{calc} - [D]_{i,j}^{exp} \right)^2 + \left([E^*]_{i,j}^{calc} + [ET]_{i,j}^{calc} - [E]_{i,j}^{exp} \right)^2 \right] \quad (3.95)$$

Prosečna apsolutna devijacija količine dvostruke veze za Model 2 i Model 3 se računaju prema izrazu:

$$AAD_{[D]} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NRN} NS_i} \sum_{i=1}^{NRN} \sum_{j=1}^{NS_i} \left| [D^*]_{i,j}^{calc} + [T]_{i,j}^{calc} - [D]_{i,j}^{exp} \right| \quad (3.96)$$

Prosečna apsolutna devijacija epoksidne grupe za Model 2 se računa prema izrazu (3.68), dok je za Model 3 uzeta u obzir i izračunata količina epoksidne grupe nastale iz triena:

$$AAD_{[E]} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{NRN} NS_i} \sum_{i=1}^{NRN} \sum_{j=1}^{NS_i} \left| [E^*]_{i,j}^{calc} + [ET]_{i,j}^{calc} - [E]_{i,j}^{exp} \right| \quad (3.97)$$

Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka predloženim Modelom 2 i Modelom 3 su dati u Tabeli 3.9. Za oba modela i oba reda reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom, izračunate vrednosti količina svih reaktanata i produkata tokom epoksidovanja imaju pozitivnu vrednost, što ukazuje na to da modeli adekvatno opisuju proces epoksidovanja lanenog ulja u ispitivanom opsegu procesnih uslova.

Primenom Modela 2 je dobijeno bolje slaganje izračunatih i eksperimentalno određenih podataka, suprotno od predloženog Modela 1, kada je pretpostavljen prvi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu. Funkcija cilja ima za 6,7% nižu

vrednost u poređenju sa funkcijom cilja kad je pretpostavljen drugi red iste reakcije. Korišćenjem Model 2 dobija se niža vrednost funkcije cilja nego kada je korišćen Model 1, bez obzira na pretpostavljeni red reakcije otvaranja epoksidne grupe u reakciji sa sirćetnom kiselinom. Uočljivo je da je uzimanjem u obzir razlike u reaktivnosti trienske u odnosu na ostale dvostruke veze u masno-kiselinskim lancima lanenog ulja u Modelu 2 (za $n=1$), funkcija cilja umanjena za 25,4%, a standardna devijacija modela za 13,6%, u odnosu na Model 1 (za $n=2$) (Tabela 3.9). Vrednosti prosečnih apsolutnih devijacija (AAD) ukazuju da Model 2 bolje opisuje promenu količine dvostrukih veza u reakcionom sistemu sa vremenom u odnosu na promenu količine epoksidnih grupa.

Najniže vrednosti funkcije cilja su postignute pri fitovanju eksperimentalnih podataka korišćenjem Modela 3, bez obzira na red reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom (Tabela 3.9). Model 3 bolje fituje eksperimentalne podatke kada je pretpostavljen prvi red reakcije otvaranja epoksidne grupe (vrednost funkcije cilja je 0,07928) u poređenju sa pretpostavljenim drugim redom ove reakcije u odnosu na sirćetnu kiselinu (vrednost funkcije cilja je 0,08780). U poređenju sa Modelom 2, dobijena je za 27,0% niža vrednost funkcije cilja i za 14,5% niža vrednost standarne devijacije, kada se za oba modela pretpostavi prvi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu (Tabela 3.9). U poređenju sa Modelom 1 (za $n=2$), vrednost funkcije cilja Modela 3 (za $n=1$) je niža za 45,6%, a standardna devijacija za 26,2%. Kao i kod Modela 1 i Modela 2, primenom Modela 3 su dobijene niže vrednosti prosečnih apsolutnih devijacija za promenu količine dvostruke veze u reakcionom sistemu sa vremenom nego za promenu količine epoksidne grupe, bez obzira na pretpostavljen red reakcije otvaranja epoksidne grupe.

Na osnovu dobijenih rezultata fitovanja eksperimentalnih podataka predloženim pseudohomogenim modelima i prethodne diskusije, može se zaključiti da je pri modelovanju reakcionog sistema epoksidovanja biljnog ulja sa visokim sadržajem triena potrebno uzeti u obzir razliku u reaktivnosti trienske dvostruke veze prema epoksidovanju u poređenju sa ostalim dvostrukim vezama, ali i razliku u reaktivnosti epoksidne grupe nastale iz triena prema adiciji sirćetne kiseline u poređenju sa ostalim epoksidnim grupama. Matematički model koji uzimaju u obzir ove fenomene pri opisivanju procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora je Model 3.

Konstante u modifikovanoj Arrhenius-ovoj jednačini za koeficijente brzina razmatranih reakcija su jedini parametri modela čije su vrednosti određene fitovanjem eksperimentalnih podataka. Vrednosti ovih konstanti dobijene primenom Modela 2 i Modela 3 su prikazane u Tabeli 3.9. Za Model 3, čijom se primenom dobija najbolje slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja, temperaturne zavisnosti kinetičkih parametara koje se dobijaju kada se pretpostavi prvi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu su date sledećim jednačinama:

$$k_1 C_s = \exp \left[-11,19054 - \frac{28011,62}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{346} \right) \right] \quad (3.98)$$

$$k_2 = \exp \left[-2,517945 - \frac{25855,45}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{346} \right) \right] \quad (3.99)$$

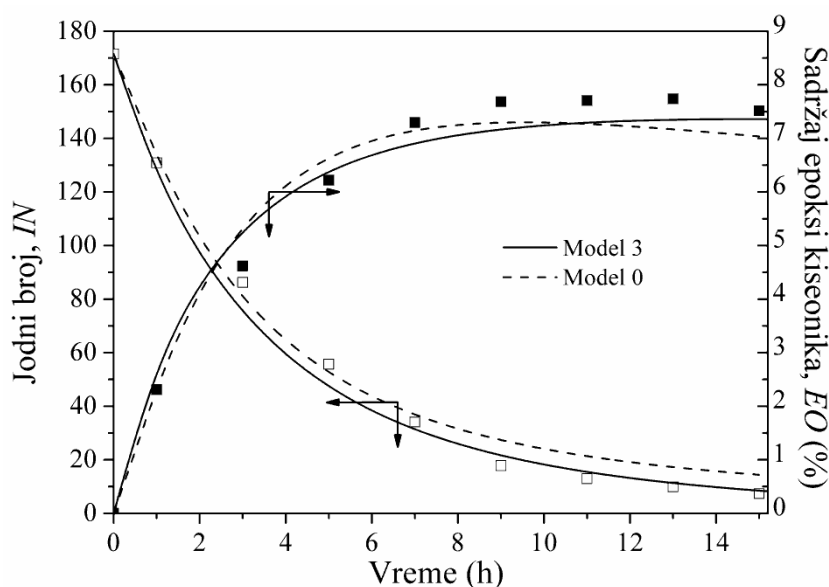
$$k_{2T} = \exp \left[-0,4956121 - \frac{258483,3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{346} \right) \right] \quad (3.100)$$

$$k_3 = \exp \left[-8,862275 - \frac{259946,5}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{346} \right) \right] \quad (3.101)$$

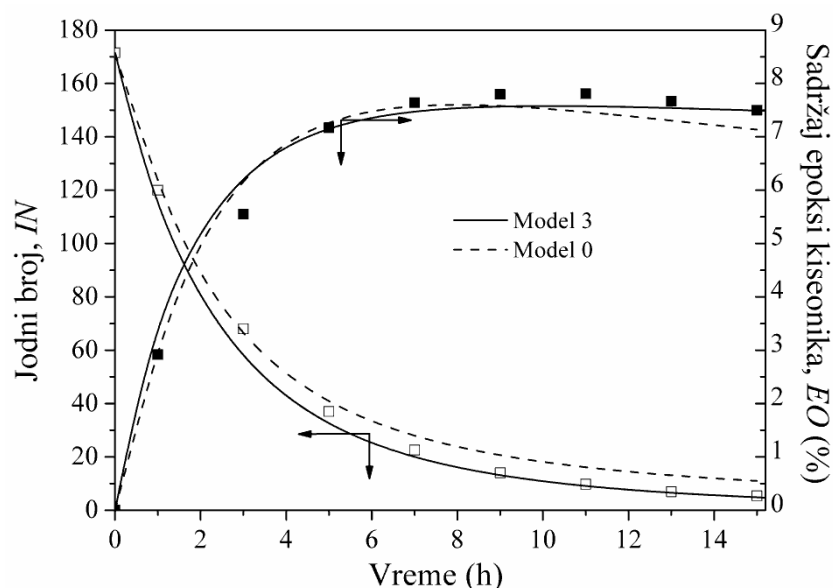
$$k_{3T} = \exp \left[-4,589497 - \frac{-221842,0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{346} \right) \right] \quad (3.102)$$

Treba napomenuti da određena temperaturna zavisnost koeficijenta brzine reakcije otvaranja epoksidne grupe nastale iz triena sa sirćetnom kiselinom nije adekvatna. Naime, vrednost koeficijenta brzine reakcije treba da raste sa porastom temperature. Uzrok obrnutom trendu je verovatno to što u ovom modelu figurišu, ne stvarni, već prividni koeficijenti brzina reakcija, pošto su pri modelovanju zanemareni prisustvo čvrste faze i otpor prenosu mase.

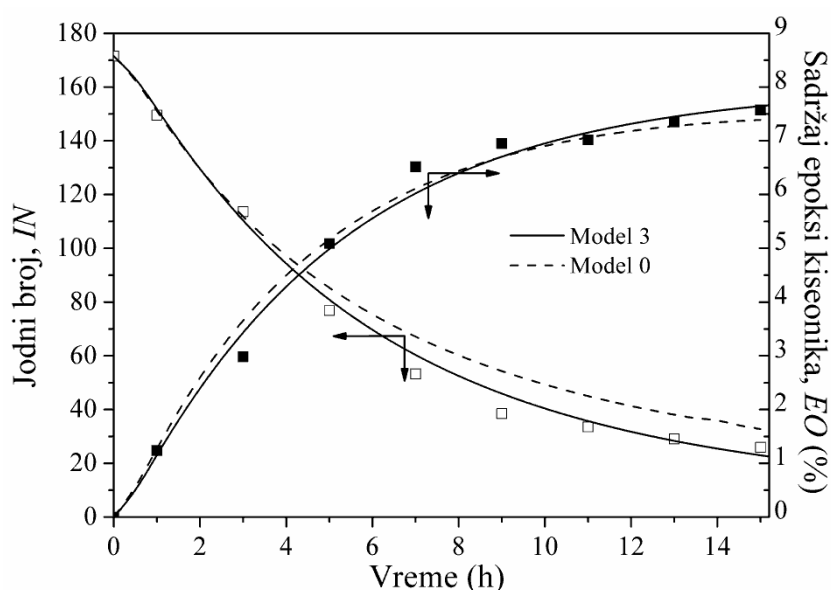
Na slikama 3.29-3.40 su, pored 96 eksperimentalnih tačaka određenih pri izvođenju sinteza S1-S12, prikazane i krive promena jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionom vremenom koje su izračunate na osnovu sistema diferencijalnih jednačina Modela 3.



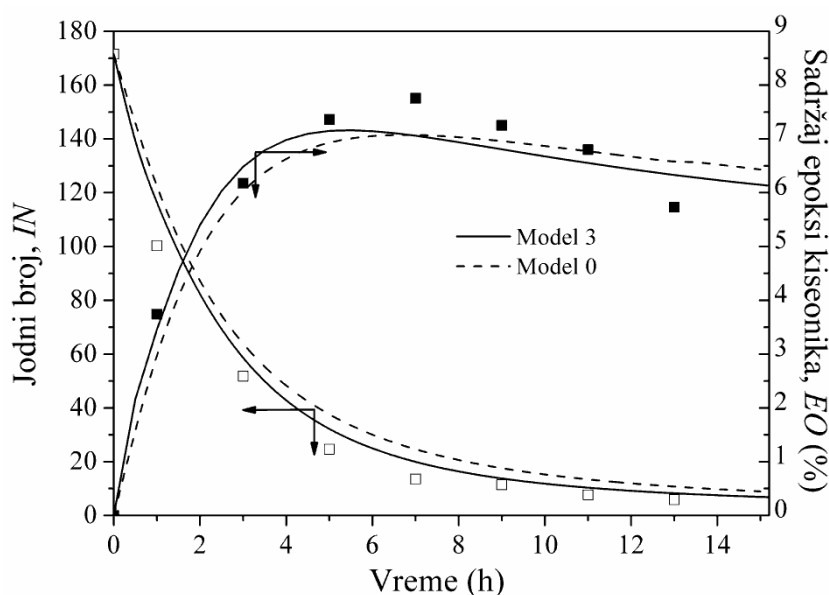
Slika 3.29. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 1).



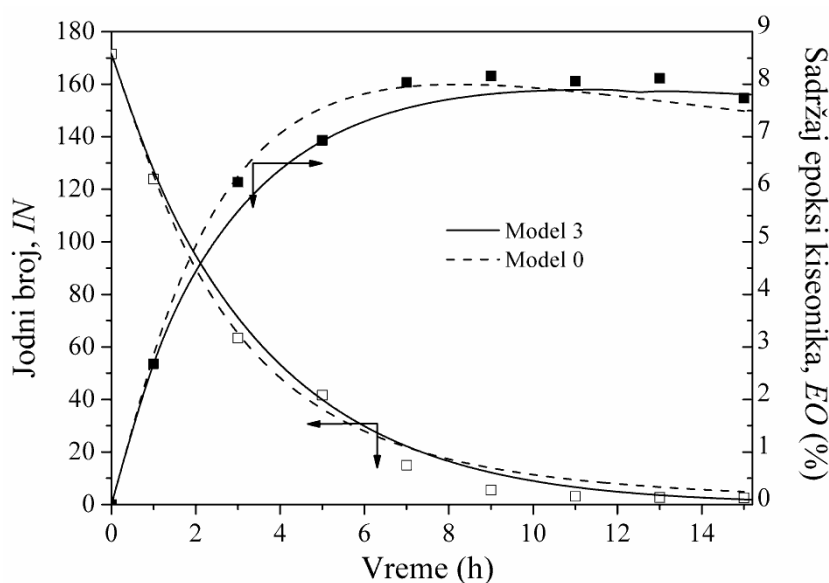
Slika 3.30. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 u prisustvu 15 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 2).



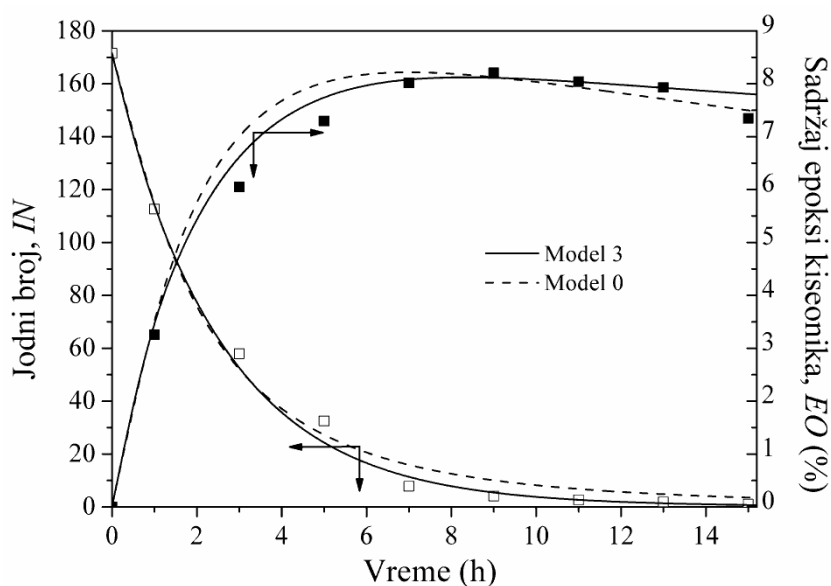
Slika 3.31. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 60°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 3).



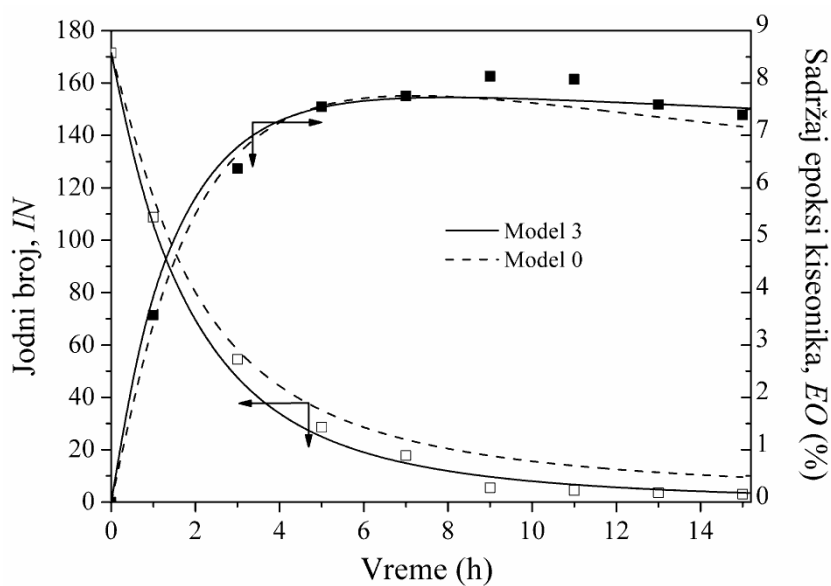
Slika 3.32. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirčetnom kiselinom na 85°C pri molskom odnosu dvostruka veza:sirčetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 4).



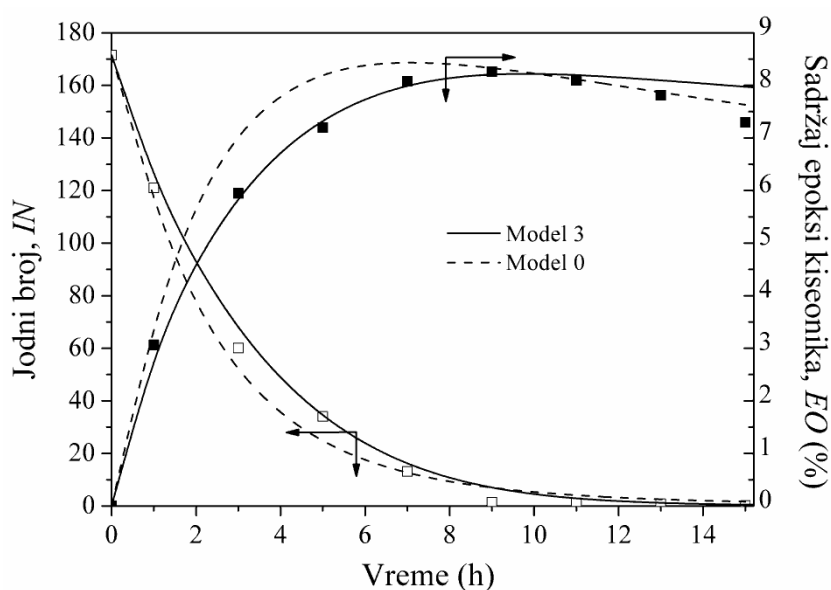
Slika 3.33. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirčetnom kiselinom na 75°C pri molskom odnosu dvostruka veza:sirčetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,3 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 5).



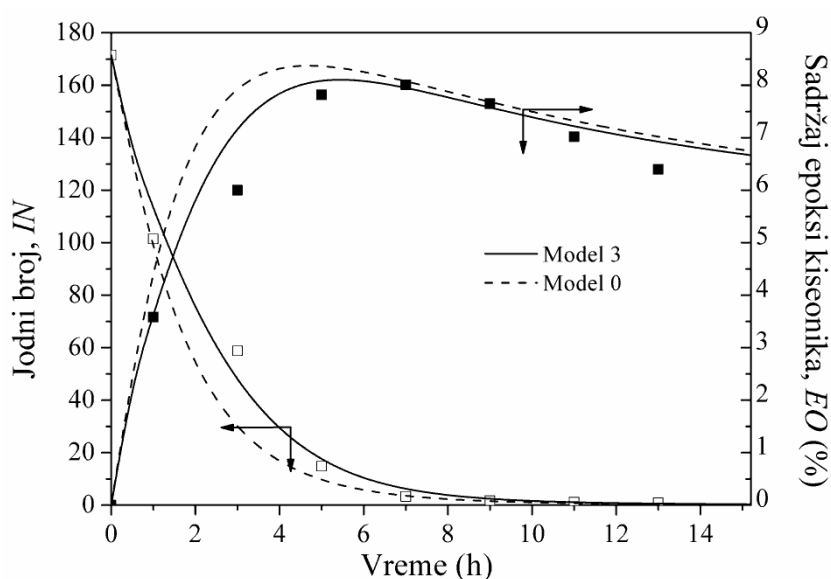
Slika 3.34. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,3 u prisustvu 15 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 6).



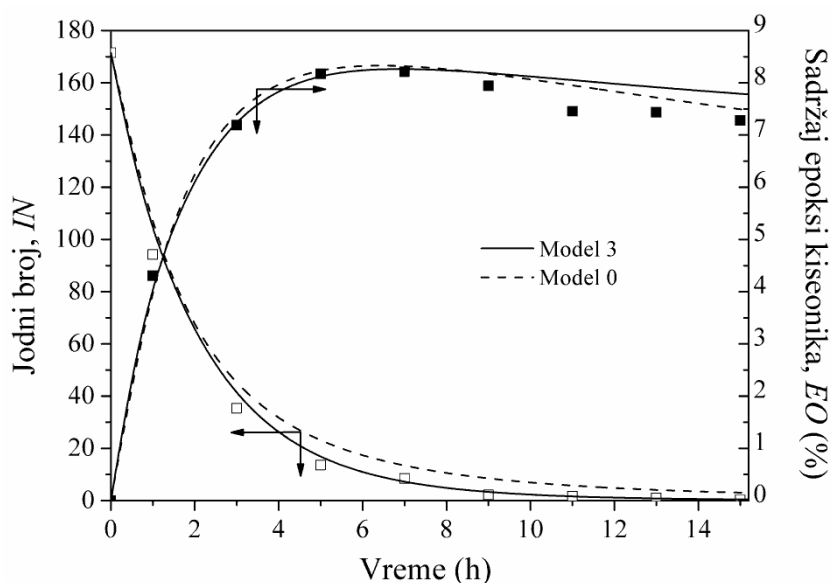
Slika 3.35. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,1 u prisustvu 20 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 7).



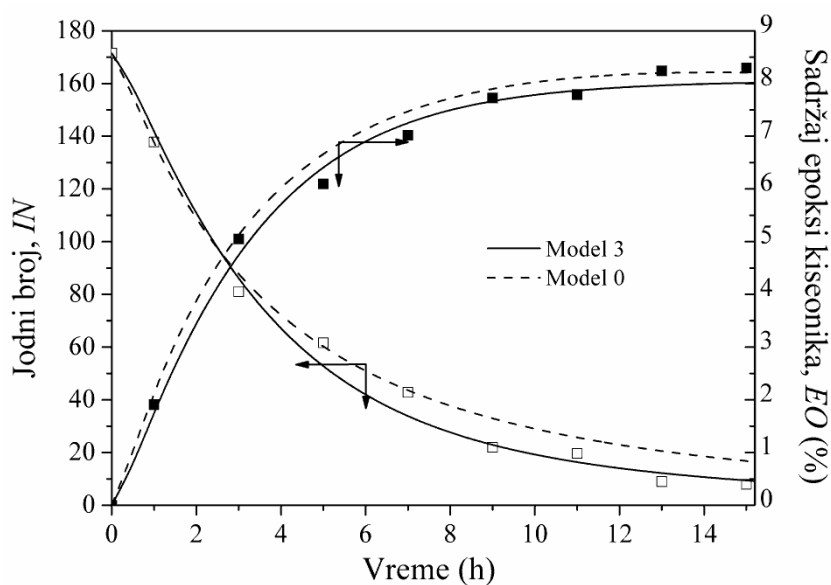
Slika 3.36. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 8).



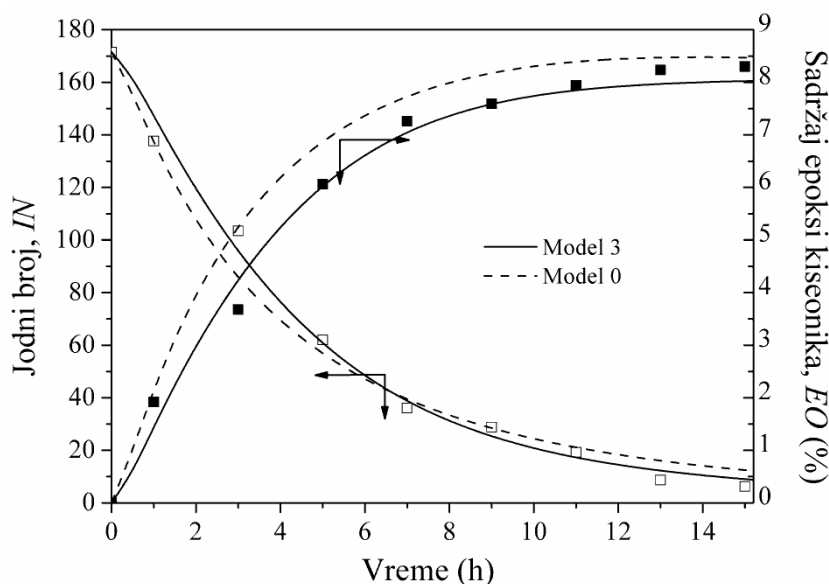
Slika 3.37. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 85°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 u prisustvu 10 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 9).



Slika 3.38. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 75°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,3 u prisustvu 20 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 10).



Slika 3.39. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 60°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,3 u prisustvu 20 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 11).



Slika 3.40. Eksperimentalno određene (tačke) i izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 60°C pri molaskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 u prisustvu 15 mas% Amberlite IR120H (Sinteza 12).

3.3.2.2. Poređenje razvijenih modela sa modelom preuzetim iz literature

Uzimanjem u obzir prisustva dve tačne faze u sistemu pri modelovanju reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom postiže se bolje slaganje izračunatih sa eksperimentalnim vrednostima jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika, što je pokazano u Potpoglavlju 3.3.1.4 poređenjem rezultata fitovanja Modelom 0 preuzetog iz literature sa rezultatima fitovanja Modelom 1 razvijenim u ovoj disertaciji. Poređenjem rezultata fitovanja predloženim Modelom 1, Modelom 2 i Modelom 3 zaključeno je da je potrebno uzeti u obzir uticaj masno-kiselinskog sastava ulja na kinetiku procesa, opisujući razlike u kinetikama epoksidovanja između dvostruke veze u trienima koja prva reaguje i ostalih dvostrukih veza triglicerida biljnog ulja, kao i razlike u kinetikama otvaranja epoksidne grupe između epoksidne grupe nastale iz triena i ostalih epoksidnih grupa.

Za poređenje uspešnosti fitovanja podataka za 96 eksperimentalnih tačaka (S1-S12) epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole sa Modelom 2 i Modelom 3, predloženim u ovoj disertaciji, i sa Modelom 0, preuzetim iz literature, koristiće se statistički pokazatelji prikazani u Tabeli 3.9. Vrednost funkcije cilja za Model 2 je za 37,2% manja od vrednosti funkcije cilja za Model 0, kada se u oba modela usvoji da je reakcija otvaranja epoksidne grupe prvog reda u odnosu na sirćetnu kiselinu. Vrednost funkcije cilja za Model 3 ($n=1$), u kojem su uzeti u obzir i raspodela komponenata između tečnih faza reakcionog sistema i oba razmatrana uticaja masno-kiselinskog sastava ulja na kinetike reakcija epoksidovanja i otvaranja epoksidne grupe adicijom sirćetne kiseline, je 2,18 puta manja od vrednosti funkcije cilja za Model 0 ($n=1$) preuzet iz literature. Poređenjem istih modela, uočava se da je vrednost standardne devijacije niža za 32,3%. Na Slikama 3.29-3.40 je dato grafičko poređenje simulacija promena jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja lanenog ulja Modelom 0 i Modelom 3.

3.4. ODREĐIVANJE OPTIMALNIH VREDNOSTI PROCESNIH USLOVA EPOKSIDOVANJA LANENOG ULJA PERSIRČETNOM KISELINOM KORIŠĆENJEM KINETIČKIH MODELA

Za određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja persirčetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole korišćeni su kinetički modeli reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja predloženi u ovom radu, kao i model preuzet iz literature [111]. Prva tri pseudohomogena modela uzimaju u obzir prisustvo dve tečne faze u reakcionom sistemu, a međusobno se razlikuju po usvojenim pretpostavkama o uticaju masno-kiselinskog sastava ulja na kinetiku procesa. Model 1, koji je razvijen sa pretpostavkom da su sve dvostruke veze u masno-kiselinskim lancima glicerida ulja jednako reaktivne prema epoksidovanju, je prikazan u Potpoglavlju 3.3.1. Model 2, u kojem je uzeto u obzir da je kinetika epoksidovanja dvostruke veze triena koja prva reaguje drugačija od kinetike epoksidovanja drugih dvostrukih veza, je dat u Potpoglavlju 3.3.2. U istom Potpoglavlju je dat i Model 3 u kojem je dodatno, u odnosu na Model 2, uzeto u obzir da kinetika otvaranja epoksidne grupe nastale iz triena sa sirčetnom kiselinom nije ista kao i kinetika otvaranja ostalih epoksidnih grupa u masno-kiselinskim lancima glicerida ulja.

Pseudohomogeni Model 0, preuzet iz literature [111] i prikazan u Potpoglavlju 1.5.2.1 ove disertacije, ne uzima u obzir ni prisustvo dve tečne faze, niti uticaj masno-kiselinskog sastava ulja na kinetiku procesa epoksidovanja. Vrednosti kinetičkih parametara svih korišćenih modela su određene fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom epoksidovanja lanenog ulja persirčetnom kiselinom. Vrednosti parametara su date u Tabeli 3.9, dok su podaci za 96 eksperimentalnih tačaka dobijenih u sintezama S1-S12 dati u Tabeli P1 u Prilogu.

Pri optimizaciji je kao tehnološka funkcija cilja izabran relativni prinos epoksida. Za pronalaženje njegovog maksimuma primenjena je numerička *Complex* metoda za optimizaciju funkcije više promenljivih u prisustvu ograničenja. Metoda je opisana u Potpoglavlju 2.6 u Eksperimentalnom i računskom delu ove disertacije. Kao nezavisno promenljive su izabrane reakciona temperatura, molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid i količina katalizatora. Usvojeno je da je početni molski odnos dvostruka veza:sirčetna kiselina konstantan, i da je njegova vrednost 1:0,5. Eksplicitna ograničenja vrednosti nezavisno promenljivih odgovaraju graničnim vrednostima procesnih promenljivih koja su korišćena u sintezama S1–S12 i koja su data u Tabeli 2.1 u Eksperimentalnom i računskom delu. Dozvoljene vrednosti za temperaturu su u opsegu od 60 do 85°C, za molski odnos dvostrukih veza lanenog ulja i vodonik peroksida u opsegu od 1:1,1 do 1:1,5 i za količinu katalizatora u opsegu od 10 do 20 mas% u odnosu na ukupnu masu sirčetne kiseline i 30% vodonik peroksida. Implicitna ograničenja ne postoje.

Za lociranje pozicije optimuma, korišćen je *Complex* sa duplo većim brojem tačaka ($k=6$) od broja nezavisno promenljivih. Pri pomeranju tačaka refleksijom u ispitivanom prostoru, usvojeno je da je koeficijent $\alpha=1,3$. Za one tačke koje su zadovoljile postavljena eksplicitna ograničenja, računata je vrednost funkcije cilja sa odgovarajućim vrednostima tri izabrane nezavisno promenljive. Jednačine kinetičkog modela su integraljene po reakcionom vremenu dok relativni prinos epoksida ne počne da opada. Najviša vrednost relativnog prinosa epoksida koja je dobijena pri integraljenju se usvaja kao vrednost funkcije cilja za datu tačku u kompleksu.

Rezultati izračunavanja optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja, korišćenjem svih predloženih kinetičkih modela i onog preuzetog iz literature, prikazanih u Tabeli 3.13, ukazuju da je za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida potrebno primeniti molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5 i količinu katalizatora od 20 mas% u odnosu na ukupnu masu sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida. Međutim, optimalne vrednosti temperature se razlikuju u zavisnosti od kinetičkog modela korišćenog za njihovo izračunavanje, pa je samim tim i vreme potrebno za postizanje najvećeg relativnog prinosa epoksida drugačije. Optimalne vrednosti temperature, takođe prikazane u Tabeli 3.13, su u opsegu od 71,3 do 85°C, dok se reakciono vreme kreće od 3,29 do 7,20 h. Za sve korišćene kinetičke modele, dobijaju se niže optimalne vrednosti temperature kada se pretpostavi drugi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, osim za Model 1 za koji je i za prvi i za drugi red reakcije otvaranja epoksidne grupe najviša ispitivana temperatura od 85°C optimalna. Razlika između optimalnih vrednosti temperature za prvi i drugi red sporedne reakcije nije veća od 1,7°C za pseudohomogene modele predložene u ovoj disertaciji, dok je ova razlika 14,7°C za Model 0 preuzet iz literature.

Na osnovu statističkih pokazatelja uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka o promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom koji su prikazani u Tabeli 3.9 i diskutovani u Potpoglavlju 3.3.2.2, među modelima razvijenim u ovom radu i modelom preuzetim iz literature [111], Model 3 ($n=1$) najbolje fituje eksperimentalne podatke epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom sa prosečnom apsolutnom devijacijom količine epoksidne grupe od 0,01654. Korišćenjem ovog modela za određivanje optimalnih procesnih uslova je izračunato da se maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida od 93,26% postiže pri reakcionoj temperaturi od 80,1°C, molskom odnosu etilenske nezasićenosti lanenog ulja i vodonik peroksida od 1:1,5 i primenom količine katalizatora od 20 mas%, dok je potrebno vreme 4 h 51 min. U kontrolnom eksperimentu, izvedenom pri navedenim procesnim uslovima, dobijen je relativni prinos epoksida od 81,03%. Razlika u očekivanoj i eksperimentalno određenoj vrednosti relativnog prinosa epoksida je 13,1%. Ova razlika bi mogla biti posledica neadekvatnog trenda promene koeficijenta brzine reakcije otvaranje epoksidne grupe nastale iz triena sa sirćetnom kiselinom sa promenom temperature. Međutim, ni drugi kinetički modeli nisu bolje predvideli optimalne procesne uslove jer su njihovim korišćenjem izračunate suviše visoke vrednosti optimalne temperature. Moguće je da na odstupanje utiče neadekvatna raspodela eksperimentalnih tačaka u ispitivanom prostoru procesnih uslova.

Tabela 3.13. Optimalne vrednosti procesnih uslova za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida pri epoksidovanju lanenog ulja persirčetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu Amberlite IR120H izračunate korišćenjem modela čiji su kinetički parametri određeni fitovanjem podataka za 96 eksperimentalnih tačaka

	Model 1		Model 2		Model 3		Model 0 [111]	
	Red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirčetnu kiselinu, <i>n</i>							
	1	2	1	2	1	2	1	2
Izračunate vrednosti maksimalnog relativnog prinosa epoksida i optimalnih procesnih uslova ^a								
Relativni prinos epoksida (%)	92,72	90,72	90,96	89,64	93,26	92,69	89,45	87,92
Sadržaj epoksi kiseonika (%)	9,071	8,852	8,875	8,746	9,099	9,043	8,728	8,579
Rezidualni jodni broj	5,97	6,11	8,45	8,33	6,95	6,99	10,85	11,13
Temperatura (°C)	85,0	85,0	85,0	83,3	80,1	79,6	85,0	71,3
Molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5
Količina katalizatora (mas%)	20	20	20	20	20	20	20	20
Vreme (h)	3,45	3,29	3,79	3,85	4,85	4,65	3,53	7,20

^aZa opsege temperature od 60 do 85°C, molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,1 do 1:1,5 i količine katalizatora od 10 do 20 mas%.

S obzirom na dobijene rezultate, određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom korišćenjem kinetičkih modela je ponovljeno, sa novim vrednostima kinetičkih parametara predloženih modela i modela preuzetog iz literature. Parametri su izračunati fitovanjem proširenog seta eksperimentalnih podataka kojim je obuhvaćeno 113 eksperimentalnih tačaka. Proširen set eksperimentalnih tačaka je upotrebljen sa ciljem da se postigne ujednačeniji raspored tačaka u ispitivanom eksperimentalnom prostoru i time uticalo na novoizračunate vrednosti kinetičkih parametara modela. U prošireni set su uključeni podaci za još 17 eksperimentalnih tačaka Box-Behnken plana korišćenog za optimizaciju procesa epoksidovanja u okviru metodologije odzivne površine, a koje se ne podudaraju sa 96 eksperimentalnih tačaka dobijenih pri izvođenju sinteza S1–S12. Ovih 17 eksperimentalnih tačaka je označeno u Tabeli P3 u Prilogu. Opsezi variranih vrednosti molskog odnosa reaktanata i količine katalizatora su isti za oba seta podataka, dok su izabrani opsezi temperature i reakcionog vremena uži u Box-Behnken planu. Podatke dobijene za 27 eksperimentalnih tačaka Box-Behnken plana, koji su prikazani u Tabeli P3 u Prilogu, nije moguće zasebno fitovati kinetičkim modelima, jer ne sadrže eksperimentalne tačke u oblasti kratkih reakcionih vremena, koja su od značaja za praćenje kinetike procesa epoksidovanja, s obzirom da se tada osnovne reakcije odvijaju najbrže.

Vrednosti statističkih pokazatelja uspešnosti fitovanja proširenog seta podataka od 113 eksperimentalnih tačaka i izračunate vrednosti kinetičkih parametara ispitivanih modela su date u Tabeli 3.14. Poređenjem vrednosti standardnih devijacija modela navedenih u Tabeli 3.9 i Tabeli 3.14, može se zaključiti da svi kinetički modeli, bez obzira na red sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, lošije fituju prošireni set podataka od 113 eksperimentalnih tačaka u odnosu na fitovanje seta podataka od 96 eksperimentalnih tačaka. Primenom sva četiri modela sa novim vrednostima kinetičkih parametara datim u Tabeli 3.14, izračunate vrednosti količina svih reaktanata i produkata imaju pozitivnu vrednost u ispitivanom opsegu procesnih uslova. Najbolje slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima količine dvostruke veze i epokside grupe tokom epoksidovanja dobijeno je pri fitovanju proširenog seta eksperimentalnih podataka Modelom 3 (za $F=0,10637$, Tabela 3.14), kao i pri fitovanju osnovnog seta eksperimentalnih podataka, u oba slučaja za niži red sporedne reakcije. Ipak, trend promene vrednosti koeficijenta brzine reakcije otvaranja epoksidne grupe nastale iz triena sa temperaturom je i dalje, kao i pri fitovanju osnovnog seta eksperimentalnih podataka, ostao u suprotnosti sa kinetičkim pravilom da koeficijent brzine svake reakcije raste sa porastom temperature (jednačina (3.102) u Potpoglavlju 3.3.2.1). Isti trend je prisutan i kada se pretpostavi drugi red sporedne reakcije otvaranja ove epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu. Treba napomenuti da su u korišćenim pseudohomogenim modelima koeficijenti brzina reakcija prividni, a ne stvarni, jer je u svim modelima zanemareno prisustvo heterogenog katalizatora, odnosno čvrste faze reakcionog sistema, a zanemaren je i uticaj brzine prenosa mase na kinetiku procesa. Iako Model 3, od svih ispitanih kinetičkih modela, najbolje fituje eksperimentalne podatke o promenama jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom, rezultati korišćenja ovog modela za određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja ukazuju na njegovu neadekvatnost za opisivanje procesa. Iz tog razloga,

Model 3 nije dalje korišćen za određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja.

U Tabeli 3.15 su navedene optimalne vrednosti procesnih uslova izračunate korišćenjem Modela 1, Modela 2 i Modela 0 čiji su kinetički parametri dobijeni fitovanjem proširenog seta podataka od 113 eksperimentalnih tačaka epoksidovanja lanenog ulja. Optimalne vrednosti su izračunate pri ograničenjima temperature od 60 do 85°C, molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,1 do 1:1,5 i količine katalizatora od 10 do 20%. Kako bi se određivanje optimalnih uslova korišćenjem pseudohomogenih modela i primenom metodologije odzivne površine moglo uporediti, u Tabeli 3.15 su dati i statistički pokazatelji uspešnosti izračunavanja relativnog prinosa epoksida korišćenjem odgovarajućih kinetičkih modelima, kao i njima izračunate optimalne vrednosti procesnih uslova dobijene za uže opsege temperature od 65 do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h. Radi potpunijeg poređenja, u Tabeli 3.16 su, pored odabranih optimalnih vrednosti procesnih uslova izračunatih korišćenjem kinetičkih modela i RSM regresione jednačine, odnosno određenih pri izvođenju sinteza S1–S12, navedeni i kvantitativni pokazatelji napredovanja procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom, kao i rezultati kontrolnih eksperimenata.

Za širi opseg temperature od 60 do 85°C izračunate su iste optimalne vrednosti molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5 i količine katalizatora od 20 mas% za Model 1, Model 2 i Model 0, koje su prikazane u Tabeli 3.15, kao i kada je fitovan set podataka od 96 eksperimentalnih tačaka (Tabela 3.13). Korišćenjem kinetičkih parametara izračunatih na osnovu proširenog seta eksperimentalnih podataka, za sve modele su izračunate niže optimalne vrednosti temperature i to najmanje za 3,3 (81,7°C u odnosu na 85,0°C za Model 1 i $n=1$) a najviše za 23,3°C (60°C u odnosu na 83,3°C za Model 2 i $n=2$). Cilj određivanja optimalnih uslova epoksidovanja u ovom širem opsegu eksperimentalnih uslova je da se pronađe kombinacija procesnih uslova pri kojima bi se dobio relativni prinos epoksida veći od 85,55% što je najveći prinos postignut pri izvođenju sinteza S1–S12. Vrednosti procesnih uslova primenjenih za sintezu S12, pri kojima je postignut pomenuti najveći relativni prinos epoksida, su prikazane u uporednoj Tabeli 3.16.

Tabela 3.14. Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja podataka za 113 eksperimentalnih tačaka epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole i izračunati kinetički parametri tri modela predložena u ovoj disertaciji i modela preuzetog iz literature [111]

	Model 1		Model 2		Model 3		Model 0 [111]	
	Red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, n							
	1	2	1	2	1	2	1	2
Statistički pokazatelji uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka								
F	0,19139	0,18703	0,15221	0,16071	0,10637	0,11743	0,21961	0,22421
SD	0,02910	0,02877	0,02595	0,02667	0,02169	0,02279	0,03117	0,03150
AAD _[D]	0,01705	0,01691	0,01588	0,01539	0,01462	0,01463	0,02339	0,02308
AAD _[E]	0,02640	0,02623	0,02374	0,02476	0,01804	0,01964	0,02473	0,02595
Konstanta modifikovane Arrhenius-ove jednačine								
$(k_1C_s)_0$	-11,24944	-11,26508	-11,27010	-11,29464	-11,18304	-11,21104	-6,129823	-6,477094
$(k_1C_s)_{Ea}$	22422,82	23282,15	26373,32	26194,85	28932,57	30349,2	18941,81	21261,64
$k_{2,0}$	-2,36223	-2,246444	-2,714087	-2,578260	-2,508529	-2,398478	-1,652554	-1,61103
$k_{2,Ea}$	81983,43	88403,88	77879,39	86167,5	36903,82	37394,68	75911,83	77936,36
$k_{3,0}$	-6,538905	-5,641514	-6,668977	-5,798172	-8,820539	-8,128005	-6,129823	-4,625134
$k_{3,Ea}$	45806,82	54437,69	53975,13	63710,88	251433,6	298595,6	62363,38	72438,72
$k_{2T,0}$	-	-	0,1792806	0,2031001	-0,7967974	-0,8672074	-	-
$k_{2T,Ea}$	-	-	144529,7	149008,5	235733,4	233001,0	-	-
$k_{3T,0}$	-	-	-	-	-4,821131	-3,790763	-	-
$k_{3T,Ea}$	-	-	-	-	-87066,13	-115603,5	-	-

Tabela 3.15. Statistički pokazatelji uspešnosti izračunavanja relativnog prinosa epoksida korišćenjem modela čiji su kinetički parametri izračunati fitovanjem podataka za 113 eksperimentalnih tačaka i korišćenjem regresione jednačine dobijene pri primeni metodologije odzivne površine (RSM), i izračunate optimalne vrednosti procesnih uslova za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida pri epoksidovanju lanenog ulja persircetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu Amberlite IR120H

	Pseudohomogeni modeli						RSM regresiona jednačina
	Model 1		Model 2		Model 0 [111]		
	1	2	1	2	1	2	
Statistički pokazatelji uspešnosti izračunavanja relativnog prinosa epoksida							
SD _{REY}	5,3641	5,3567	4,9212	5,1612	5,3439	5,4827	0,5773
AAD _{REY}	4,3289	4,3019	3,8928	4,0610	4,0553	4,2547	0,6435
ARE _{REY} (%)	7,20	7,10	6,22	6,45	6,59	6,93	0,8325
Izračunate maksimalne vrednosti relativnog prinosa epoksida i optimalne vrednosti procesnih uslova pri ograničenju temperature od 60 do 85°C ^a							
Relativni prinos epoksida (%)	90,78	89,03	89,53	89,29	88,52	88,77	-
Sadržaj epoksi kiseonika (%)	8,858	8,687	8,736	8,712	8,637	8,662	-
Rezidualni jedni broj	7,5	9,32	10,26	11,18	12,93	11,44	-
Temperatura (°C)	81,7	68,7	72,1	60	66,7	60	-
Molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	-
Količina katalizatora (mas%)	20	20	20	20	20	20	-
Vreme (h)	3,79	6,57	6,34	12,66	8,90	14,74	-
Izračunate maksimalne vrednosti relativnog prinosa epoksida i optimalne vrednosti procesnih uslova pri ograničenjima temperature od 65 do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h ^a							
Relativni prinos epoksida (%)	90,62	89,03	89,53	89,17	88,52	88,28	87,60
Sadržaj epoksi kiseonika (%)	8,842	8,687	8,736	8,700	8,637	8,613	8,547
Rezidualni jedni broj	8,47	9,32	10,26	10,60	12,93	11,42	-
Temperatura (°C)	75,2	68,7	72,1	65,0	66,7	65,0	70,60
Molski odnos dvostruka veza:vodonik peroksid	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5
Količina katalizatora (mas%)	20	20	20	20	20	20	20
Vreme (h)	5,00	6,57	6,34	9,08	8,90	10,42	7,00

^aZa opsege molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,1 do 1:1,5 i količine katalizatora od 10 do 20%.

Tabela 3.16. Optimalne vrednosti procesnih uslova i kvantitativni pokazatelji napredovanja procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom određeni pri izvođenju sinteza S1–S12, odnosno izračunati korišćenjem RSM regresione jednačine i kinetičkog Modela 2 i rezultati kontrolnih eksperimenata

		Optimalna vrednost procesnog uslova				Kvantitativni pokazatelji napredovanja epoksidovanja									
Temperatura (°C)		Molski odnos dvostrukog veza: vodonik peroksid ^a		Količina katalizatora (%)		Vreme (h)		Jodni broj, IN		Sadržaj epoksi kiseonika, EO		Relativni prinos epoksida, REY (%)			
calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp		
Sinteza															
S12 ^b		-	60	-	1:1,5	-	15	-	17	-	5,20	-	8,35	-	85,55
Model korišćen za optimizaciju															
RSM															
regresiona jednačina ^c	70,6	71	1:1,5	1:1,5	20	20	20	7	7	-	4,27	8,55	8,27	87,60	84,73
Model 2 ^{d,e} (n=2)	60,0	60,0	1:1,5	1:1,5	20	20	20	12,66	-	11,2	-	8,71	-	89,29	-
									13	9,99	4,69	8,71	8,25	89,29	84,55
									15	6,77	3,01	8,66	8,32	88,76	85,27
									17	4,70	0,14	8,57	8,34	87,83	85,52
Model 2 ^{c,d} (n=2)	65	65	1:1,5	1:1,5	20	15	15	9,08	9	10,6	7,86	8,70	8,22	89,17	84,26

^aMolski odnos dvostrukog veza:sirćetna kiselina je za sve sinteze 1:0,5.

^bUslovi primenjeni za sintezu S12 pri kojima je postignut najveći relativni prinos epoksida u poređenju sa prinosima postignutim pri izvođenju sinteza S1–S12.

^cUslovi su izračunati pri ograničenjima temperature od 65 do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h.

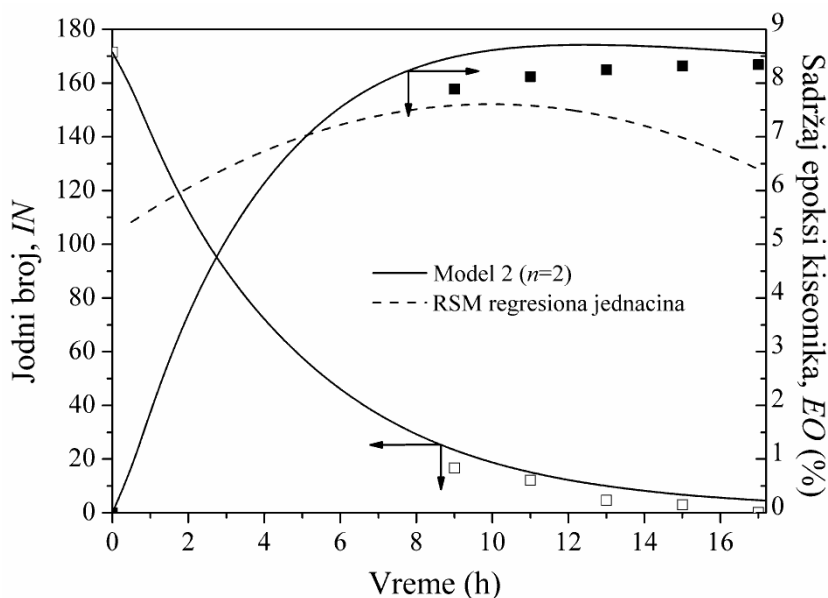
^dKinetički parametri Modela 2 su izračunati fitovanjem podataka za 113 eksperimentalnih tačaka.

^eUslovi su izračunati pri ograničenjima temperature od 60 do 85°C.

Najmanja suma kvadrata odstupanja izračunatih od eksperimentalno određenih vrednosti promena jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa reakcionim vremenom ($F=0,15221$ u Tabeli 3.14), među neeliminiranim modelima, je postignuta korišćenjem Modela 2 kada se pretpostavi prvi red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu. Korišćenjem ovog modela, za širi opseg procesnih uslova, izračunate su optimalne vrednosti temperature od $72,1^{\circ}\text{C}$, molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5, količine katalizatora od 20 mas% i reakcionog vremena od 6,34 h (Tabela 3.15). Izračunata maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida za ove procesne uslove iznosi 89,53%. Za pomenuti set optimalnih vrednosti procesnih uslova, kao rezultat kontrolnog eksperimenta su usvojeni rezultati dobijeni izvođenjem kontrolnog eksperimenta za proveru optimalnih vrednosti procesnih uslova izračunatih korišćenjem regresione jednačine u okviru metodologije odzivne površine, jer su vrednosti procesnih uslova u ova dva seta slične. Na temperaturi od 71°C i pri molskom odnosu dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5, korišćenjem katalizatora u količini od 20 mas%, nakon 7 h eksperimentalno je dobijen relativni prinos epoksida od 84,73%, što je prikazano u Tabeli 3.16. Ova vrednost je niža od relativnog prinosa epoksida od 85,55%, eksperimentalno postignutog pri izvođenju sinteze S12, koji je najveći prinos od svih prinosa postignutih pri izvođenju svih 113 eksperimenata epoksidovanja lanenog ulja. Kako je već pomenuti cilj optimizacije da se odredi kombinacija procesnih uslova pri kojima će se postići maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida, to se vrednosti procesnih uslova izračunate korišćenjem Modela 2, uz pretpostavku da je $n=1$, ne mogu prihvatiti kao optimalne.

Sledeći model koji najbolje fituje podatke za 113 eksperimentalnih tačaka sa vrednošću funkcije cilja od 0,16071 (Tabela 3.14), je Model 2 kada se usvoji drugi red sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu. Korišćenjem ovog modela, za širi opseg procesnih uslova, izračunato je da se maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida od 89,29% postiže na temperaturi od 60°C , pri molskom odnosu dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5, količini katalizatora od 20 mas% i reakcionom vremenu od 12,66 h, što je dato u Tabeli 3.15. Pri navedenim procesnim uslovima su praćene promene jednog broj i sadržaja epoksi kiseonika u opsegu reakcionog vremena od 9 do 17 h, što je grafički prikazano na Slici 3.41. Vrednosti postignutih relativnih prinosa epoksida nakon odgovarajućih reakcionih vremena za ovu sintezu su navedene u Tabeli 3.16. Maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida od 85,52%, uz potpunu konverziju dvostrukih veza ($IN=0,14$), je postignuta nakon 17 h, što je za 4,34 h duže vreme od izračunate optimalne vrednosti reakcionog vremena. Ova vrednost relativnog prinosa epoksida je manja za samo 0,035% od najveće vrednosti postignute pri izvođenju sinteza S1–S12 (Tabela 3.3) i dobijene pri uslovima pri kojima je izvedena sinteza S12 (Tabela 3.16). Procesni uslovi pri kojima su dobijene ove dve najveće vrednosti relativnog prinosa epoksida se razlikuju samo u količini katalizatora, pri čemu je prinos od 85,52% postignut primenom 20 mas%, a 85,55% primenom 15 mas% katalizatora. Kako je primenjen molski odnos dvostruka veza ulja:vodonik peroksid u obe sinteze 1:1,5, dobijeni rezultati potvrđuju zaključak iz Potpoglavlja 3.1.6 i Potpoglavlja 3.2 da količina katalizatora, pri većem stehiometrijskom višku vodonik peroksida u odnosu na dvostruku vezu, ne utiče značajnije na relativni prinos epoksida. Zbog zanemarljive razlike u vrednostima relativnog prinosa epoksida, oba postignuta pri vremenu od 17 h, pri uslovima Sinteze S12 i pri optimalnim uslovima na koje

ukazuje Model 2 ($n=2$), to se uslovi temperature od 60°C , molski odnos dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 i količina Amberlite IR120H od 15-20 mas% mogu smatrati onima pri kojima se postiže maksimum relativnog prinosa epoksida lanenog ulja.



Slika 3.41. Eksperimentalno određene (tačke) i korišćenjem Modela 2 ($n=2$) izračunate (krive) vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika i izračunate vrednosti sadržaja epoksi kiseonika korišćenjem regresione jednačine metodologije odzivne površine (kriva), za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na 60°C pri molskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 u prisustvu 20 mas% Amberlite IR120H.

Ako se pogledaju podaci u Tabeli 3.15 za ograničenje temperature od 60 do 85°C , korišćenjem Modela 0 ($n=2$), koji najlošije fituje podatke za 113 eksperimentalnih tačaka ($F=0,22421$ u Tabeli 3.14), izračunate su iste optimalne vrednosti temperature, molskog odnosa rektanata i količine katalizatora kao i korišćenjem Modela 2 ($n=2$), s tim što je očekivano reakciono vreme postizanja maksimuma relativnog prinosa epoksida nešto duže i iznosi 14,74 h. Iako je ovo vreme bliže reakcionom vremenu pri kojem se eksperimentalno postiže maksimum relativnog prinosa epoksida od 85,52%, izračunate optimalne vrednosti reakcionog vremena korišćenjem i Modela 0 i Modela 2 su značajno manje od ekperimentalno određene vrednosti koja iznosi 17 h.

Optimizacija primenom *Complex* metode i korišćenjem kinetičkih modela je potvrdila rezultate ispitivanja uticaja procesnih uslova na epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom, prikazane u Potpoglavlju 3.1, da je za postizanje najvećeg relativnog prinosa epoksida potrebna najniža izabrana temperatura od 60°C . Zbog sporijeg odvijanja reakcija, potrebno vreme reagovanja je 17 h, čak i pri najvećem izabranom molskom odnosu dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5 i količini katalizatora od 20% (Tabela 3.16, kontrolni eksperiment za Model 2 ($n=2$)). Kako je dugo reakciono vreme nepoželjno pri izvođenju procesa, kinetički modeli su, u daljim istraživanjima u okviru ove doktorske disertacije, korišćeni da se odrede optimalni uslovi i pri užim opsezima temperature od 65

do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h, što je bio cilj i pri primeni metodologije odzivne površine za optimizaciju procesa epoksidovanja lanenog ulja (Potpoglavlje 3.2). Kako bi se mogle uporediti uspešnosti izračunavanja relativnog prinosa epoksida pseudohomogenim modelima i regresionom jednačinom korišćenom u okviru metodologije odzivne površine, određene su vrednosti standardne devijacije relativnog prinosa epoksida (SD):

$$SD_{REY} = \sqrt{\frac{F_{REY}}{2 \cdot NEP}} \quad (3.103)$$

prosečne apsolutne devijacije relativnog prinosa epoksida:

$$AAD_{REY} = \frac{1}{NEP} \sum_{i=1}^{NEP} |REY_i^{calc} - REY_i^{exp}| \quad (3.104)$$

i prosečne relativne greške relativnog prinosa epoksida:

$$ARE_{REY} = \frac{100}{NEP} \sum_{i=1}^{NEP} \left| \frac{REY_i^{calc} - REY_i^{exp}}{REY_i^{exp}} \right| \quad (3.105)$$

gde je:

$$F_{REY} = \sum_{i=1}^{NEP} (REY_i^{calc} - REY_i^{exp})^2$$

REY_i^{calc} , REY_i^{exp} – izračunata, odnosno eksperimentalno određena vrednost relativnog prinosa epoksida, %, i
NEP – broj eksperimentalnih tačaka.

Vrednosti ovih statističkih pokazatelja su date u Tabeli 3.15. Treba napomenuti da su kinetički parametri pseudohomogenih modela određeni fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika sa vremenom epoksidovanja za 113 eksperimentalnih tačaka, za razliku od koeficijenata regresione jednačine korišćene u okviru metodologije odzivne površine koji su određeni fitovanjem eksperimentalnih podataka o promeni relativnog prinosa epoksida za 27 eksperimentalnih tačaka.

Optimalne vrednosti procesnih uslova izračunate za uže opsege temperature i reakcionog vremena korišćenjem kinetičkih Modela 1, Modela 2 i Modela 0 su prikazane u Tabeli 3.15. Uočava se da korišćenjem svih modela, bez obzira na pretpostavljeni red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, izračunate optimalne vrednosti molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid i količine katalizatora, odgovaraju najvećim izabranim vrednostima pomenutih procesnih uslova. U poređenju sa rezultatima optimizacije dobijenim pri širem opsegu temperature, izračunate vrednosti maksimalnog relativnog prinosa epoksida i optimalnih procesnih uslova se nisu promenile ako su vrednosti temperature i reakcionog vremena već bile u užem opsegu. Takav primer je model sa kojim je dobijeno najbolje slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima

količina dvostrukih veza i epoksidnih grupa među neeliminiranim modelima tj. Model 2 sa pretpostavljenim prvim redom reakcije otvaranja epoksidne grupe ($F=0,15221$, Tabela 3.14). Iako je standardna devijacija relativnog prinosa epoksida za ovaj model veća oko 8,9 puta od standardne devijacije za regresionu jednačinu metodologije odzivne površine, izračunate optimalne vrednosti procesnih uslova su im slične (Tabela 3.15). Modelom 2 ($n=1$) je izračunata optimalna vrednost temperature od $72,1^{\circ}\text{C}$ i reakcionog vremena od 6,34 h. Očekivana vrednost relativnog prinosa epoksida od 89,53% je veća u odnosu na eksperimentalno određenu vrednost od 84,73% koja je postignuta na temperaturi nižoj za 1°C i pri reakcionom vremenu od 7 h u kontrolnom eksperimentu izvedenom za metodologiju odzivne površine (Tabela 3.16). Kako je optimalno reakciono vreme izračunato korišćenjem Modela 2 kraće za 40 min od reakcionog vremena u kontrolnom eksperimentu, može se pretpostaviti da bi relativni prinos epoksida pri optimalnim procesnim uslovima izračunatim Modelom 2 bio manji od 84,73%, odnosno da bi bio manji za više od za 5,67% od očekivane izračunate vrednosti.

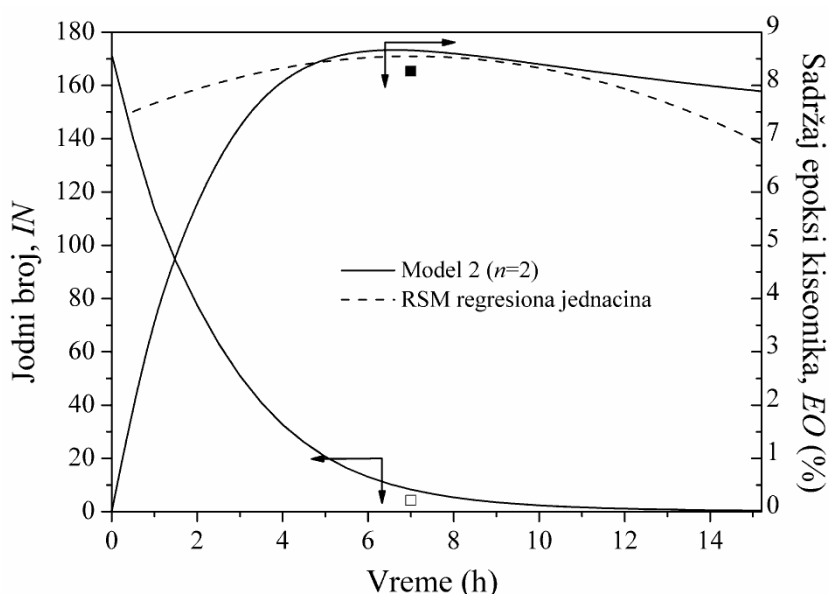
Slične optimalne vrednosti procesnih uslova su izračunate i korišćenjem Modela 1 sa pretpostavljenim drugim redom reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, iako je za ovaj model dobijena viša vrednost funkcije cilja pri fitovanju podataka za 113 eksperimentalnih tačaka ($F=0,18703$, Tabela 3.14) nego za Model 2, a standardna devijacija relativnog prinosa epoksida je veća oko 9,27 puta od standardne devijacije pri korišćenju regresione jednačine metodologije odzivne površine. Vrednost relativnog prinosa epoksida od 89,03% izračunata korišćenjem Modela 1 ($n=2$) je za 4,83% veća od eksperimentalno određene vrednosti od 84,73% postignute u kontrolnom eksperimentu izvedenom za metodologiju odzivne površine (Tabela 3.16). Kako je korišćenjem Modela 1 izračunata temperatura niža za $2,3^{\circ}\text{C}$, a predviđeno reakciono vreme kraće za oko 26 min u odnosu na uslove primenjene u kontrolnom eksperimentu, može se pretpostaviti da bi relativni prinos epoksida na optimalnim uslovima izračunatim korišćenjem Modela 1 bio manji od 84,73%, odnosno da bi bio manji za više od 4,83% od očekivane izračunate vrednosti.

Korišćenjem Modela 2 uz pretpostavku o drugom redu otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu, pri ograničenjima temperature od 65 do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h, izračunato je da je optimalna vrednost temperature 65°C , a reakcionog vremena 9,08 h (Tabela 3.15). Za ovo vreme se očekuje postizanje relativnog prinosa epoksida od 89,17% pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:vodonik peroksid od 1:1,5 i primeni katalizatora u količini od 20%. Kao i za širi opseg procesnih uslova, izračunato je da je optimalna vrednost temperature najniža vrednost u izabranom opsegu. Pošto je utvrđeno da količina katalizatora ne utiče značajno na relativni prinos epoksida pri vrednosti molskog odnosa dvostruka veza ulja:vodonik peroksid od 1:1,5, kao kontrolni eksperiment je usvojena eksperimentalna tačka 20 iz Box-Behken plana (Tabela 3.4). Eksperimentalno određeni relativni prinos epoksida od 84,26% je za oko 0,55% manji od eksperimentalno određene maksimalne vrednosti prinosa od 84,73% (Tabela 3.16).

Komentarišući dalje rezultate u Tabeli 3.15 treba napomenuti da je ista optimalna vrednost temperature izračunata i Modelom 2 ($n=2$) i Modelom 0 ($n=2$), što je slučaj kao i kada je analizirano korišćenje kinetičkih modela za optimizaciju epoksidovanja pri širem opsegu vrednosti temperature. Izračunato vreme za postizanje maksimuma relativnog

prinosa epoksida je opet duže kada se koristi Model 0 ($n=2$), međutim, u slučaju užih opsega procesnih uslova, to vreme je udaljenije od reakcionog vremena od 7 h pri kojem je eksperimentalno određen maksimum relativnog prinosa epoksida lanenog ulja (Tabela 3.16).

Za vrednost temperature od $70,6^{\circ}\text{C}$, određenu kao optimalnu primenom metodologije odzivne površine, korišćenjem Modela 2 ($n=2$) su izračunate slične vrednosti sadržaja epoksi kiseonika kao i primenom regresione jednačine korišćene u okviru metodologije odzivne površine u oblasti reakcionog vremena od 5 do 13 h, što je prikazano na Slici 3.42. Pri optimalnom reakcionom vremenu od 7 h odstupanje vrednosti sadržaja epoksi kiseonika, izračunate primenom Modela 2, od eksperimentalno određene vrednosti je neznatno veće od odstupanja vrednosti izračunate korišćenjem regresione jednačine. Međutim, Model 2 predviđa drugačije optimalne vrednosti procesnih uslova u opsegu temperature od 65 do 85°C i reakcionog vremena 5 do 13 h (Tabela 3.16). Poređenje izračunatih vrednosti sadržaja epoksi kiseonika, korišćenjem i Modela 2 i regresione jednačine, je prikazano i na Slici 3.41, za optimalne vrednosti procesnih uslova određenih primenom Modela 2 u širem opsegu temperature i reakcionog vremena. Za optimalnu vrednost temperature od 60°C , koja je za 5°C niža od granične vrednosti temperature, kriva izračunatih vrednosti sadržaja epoksi kiseonika primenom regresione jednačine znatno odstupa od eksperimentalnih vrednosti, naročito u oblasti u kojoj je i reakciono vreme izvan izabranog opsega. Time je potvrđeno da primena regresione jednačine, korišćene u okviru metodologije odzivne površine, nije moguća izvan graničnih vrednosti procesnih uslova koje su izabrane pri planiranju eksperimenata.



Slika 3.42. Određene u kontrolnom eksperimentu (tačka) i izračunate vrednosti jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika korišćenjem Modela 2 ($n=2$) (krive) i izračunate vrednosti sadržaja epoksi kiseonika korišćenjem regresione jednačine metodologije odzivne površine (kriva), za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom na $70,6^{\circ}\text{C}$ pri molskom odnosu dvostruka veza:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 u prisustvu 20 mas% Amberlite IR120H.

Na osnovu izloženih rezultata fitovanja može se zaključiti da se korišćenjem predloženih kinetičkih modela postiže dobro slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim

vrednostima količina dvostrukih veza i epoksidnih grupa tokom epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole. Međutim, rezultati određivanja optimalnih vrednosti procesnih uslova korišćenjem predloženih kinetičkih modela pokazuju da se modelom, kojim se postiže najbolje slaganje izračunatih sa ekperimentalno određenim podacima epoksidovanja, ne predviđaju najbolje i optimalne vrednosti procesnih uslova. Neslaganje izračunate sa eksperimentalnom vrednošću relativnog prinosa epoksida, određenom u kontrolnom eksperimentu izvedenom pri izračunatim optimalnim procesnim uslovima, je posledica neuzimanja u obzir svih fenomena koji su prisutni u reakcionom sistemu epoksidovanja biljnih ulja pri predlaganju modela. Pored već pomenutih zanemarivanja postojanja čvrste faze i prenosa mase, problem je i u modelovanju sporedne reakcije otvaranja epokside grupe sa sirćetnom kiselinom, za koju nije dovoljno uzeti u obzir samo kinetiku kao za reakciju epoksidovanja dvostruke veze. Na to ukazuju vrednosti funkcije cilja pri fitovanju eksperimentalnih podataka predloženim modelima, koje su niže za pretpostavljeni prvi red, nego za drugi red reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom u odnosu na sirćetnu kiselinu. To je u suprotnosti sa navodima u literaturi da je ova reakcija drugog reda u odnosu na sirćetnu kiselinu. Da je za opisivanje kinetike otvaranja epoksidne grupe potrebno uzeti u obzir dodatne fenomene u reakcionom sistemu, može se zaključiti i na osnovu promena vrednosti apsolutne devijacije količine dvostruke veze i apsolutne devijacije količine epoksidne grupe. Dok prva postepeno opada sa usavršavanjem modela tj. uzimanjem u obzir raspodele komponenata između tečnih faza sistema i uticaja masno-kiselinskog sastava ulja na kinetiku reakcija, apsolutna devijacija količine epoksidne grupe se uglavnom ne menja za Model 1, Model 2 i Model 0. Istina, za Modela 3 apsolutna devijacija količine epoksidne grupe opada, ali uporedo se menja i trend temperaturne zavisnosti koeficijenta brzine reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom i njegova vrednost počne da opada sa porastom temperature. To se može tumačiti time da u reakcionom sistemu postoji fenomen čija je promena sa temperaturom značajnija od promene brzine reakcije sa temperaturom. Moguće je da je uzrok odvijanje reakcije otvaranja epoksidne grupe na međufaznoj površini. Za očekivati je da se veličina međufazne površine menja, kako sa stepenom konverzije dvostrukih veza tokom epoksidovanja, tako i sa temperaturom pri kojoj se proces izvodi. Promena veličine međufazne površine je uzrokovana zavisnošću gustine i viskoznosti faza od sastava i temperature reakcionog sistema.

Do sada, prema saznanjima iz dostupne literature, autori matematičkih modela reakcionog sistema epoksidovanja masnih kiselina i njihovih derivata organskim perkiselinama nisu koristili predložene modele za određivanje optimalnih procesnih uslova, pa se tako ne može doći do zaključka da li je primena drugih modela publikovanih u literaturi u navedenu svrhu uspešnija. Pouzdan matematički model koji opisuje trofazni multireakcioni sistem, u slučaju epoksidovanja biljnih ulja *in situ* formiranom organskom perkiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, bi trebalo da opiše samo relevantne fenomene reakcionog sistema, kako bi se izbeglo postavljanje složenog matematičkog modela sa velikim brojem parametara čije bi određivanje unosilo grešku pri korišćenju modela u optimizaciji procesa. Pri daljem predlaganju složenijih matematičkih modela koji opisuju reakcioni sistema epoksidovanja biljnih ulja organskom perkiselinom, trebalo bi proveriti i

uspešnost određivanja optimalnih vrednosti procesnih uslova njihovim korišćenjem, a ne samo statističke pokazatelje uspešnosti fitovanja eksperimentalnih podataka odvijanja procesa.

REZIME I ZAKLJUČCI

Proizvodnja epoksidovanih biljnih ulja sa visokim sadržajem epoksi kiseonika zahteva primenu takvih procesnih uslova epoksidovanja pri kojima će se postići što potpunija konverzija dvostrukih veza u trigliceridima biljnih ulja i što veća selektivnost procesa u odnosu na epoksidnu grupu. Zato je osnovni motiv istraživanja izvedenih u okviru ove doktorske disertacije bio određivanje optimalnih procesnih uslova kako bi se postigao maksimalan prinos epoksida pri epoksidovanju lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u reakciji sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. Određivanje je izvedeno primenom metodologije odzivne površine, kao i korišćenjem u ovoj disertaciji razvijenih kinetičkih modela ispitivanog reakcionog sistema. Na osnovu teorijskih postavki, eksperimentalnih rezultata i izračunatih vrednosti, prikazanih u ovoj disertaciji, mogu se izdvojiti sledeći rezime i zaključci.

Ispitivanje uticaja procesnih uslova na kinetiku procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom je bilo osnov za definisanje graničnih vrednosti procesnih uslova unutar kojih je tražen maksimum prinosa epoksida pri određivanju optimalnih procesnih uslova. Uticaj procesnih uslova na epoksidovanje lanenog ulja je ispitano u opsezima brzine mešanja od 1600 do 2000 o/min, molskog odnosa dvostruka veza ulja:vodonik peroksid od 1:1,1 do 1:1,5, temperature od 60 do 85°C i količine katalizatora od 10 do 20 mas% u odnosu na ukupnu masu sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida. Primenjen je stalni molski odnos dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina od 1:0,5. Epoksidovanje je izvedeno izotermno i šaržno, suprotno uobičajnom postupku postepenog dodavanja vodonik peroksida u reakcionu smešu, čime je pokazano da se, uz efikasno hlađenje reakcione smeše, može sprečiti porast temperature usled egzoternosti reakcije formiranja persirćetne kiseline. Povećanjem brzine mešanja do 1800 o/min, porasli su konverzija dvostrukih veza lanenog ulja i relativni prinos epoksida. Dalje povećanje nema uticaj na kinetiku epoksidovanja, što se tumači time da je iznad pomenute vrednosti brzine mešanja, brzina prenosa mase komponenata u reakcionoj smeši značajno veća od brzine reakcija. Sa porastom količine vodonik peroksida u reakcionoj smeši dolazi do porasta relativnog prinosa epoksida, dok se porast selektivnosti procesa epoksidovanja i skraćanje reakcionog vremena potrebnog za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida postižu samo do određenog povećanja količine vodonik peroksida, koje odgovara molskom odnosu dvostruka veza ulja:vodonik peroksid od 1:1,3. Sa porastom temperature reakcione smeše, očekivano se skraćuje reakciono vreme potrebno za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida. Međutim, skraćanje reakcionog vremena, pri istim inkrementima temperature, se razlikuje i zavisi od drugih procesnih uslova. Upotreba veće količine katalizatora u reakcionoj smeši skraćuje reakciono

vreme potrebno za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida, što je za posledicu, u najvećem broju slučajeva, imalo povećanje selektivnosti procesa. U ispitivanom opsegu procesnih uslova, poređenjem rezultata dobijenih za 113 eksperimentalnih tačaka, najveći relativni prinos epoksida, u odnosu na maksimalni teorijski, od 85,55% je postignut na temperaturi od 60°C pri molskom odnosu dvostruka veza ulja:sirćetna kiselina:vodonik peroksid od 1:0,5:1,5 i u prisustvu 15 mas% katalizatora, nakon reakcionog vremena od 17 h.

Oblast dugih vremena reagovanja, koja nije od interesa za industriju, je izbegnuta adekvatnim izborom opsega temperature pri određivanju optimalnih vrednosti procesnih uslova za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida pri epoksidovanju lanenog ulja. Pri ostalim istim opsezima primenjenim tokom pomenutog ispitivanja uticaja procesnih uslova na kinetiku epoksidovanja, u oblasti reakcionih temperatura od 65°C do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h određene su optimalne vrednosti procesnih uslova korišćenjem regresione jednačine razvijene u okviru metodologije odzivne površine. Primenjena jednačina je dobijena regresijom 27 eksperimentalnih tačaka određenih prema Box-Behnken planu za četiri promenljive, i to za temperaturu, molski odnos vodonik peroksid:dvostruka veza ulja, količinu katalizatora i reakciono vreme. Vrednosti statističkih pokazatelja, odnosno korigovanog koeficijenta determinacije R^2 od 0,9895 i F-vrednosti nedostatka fitovanja od 1,11, kao i nepostojanje eksperimentalnih tačaka sa značajnim odstupanjem izračunatih od eksperimentalnih vrednosti, ukazuju da je dobijena pouzdana regresiona jednačina za ispitivani opseg procesnih uslova. Na osnovu ove jednačine su izračunate optimalne vrednosti temperature od 70,6°C, molskog odnosa vodonik peroksid:dvostruka veza ulja od 1,5 i količine katalizatora od 20 mas%, pri kojima bi se postigao maksimalni relativni prinos epoksida od 87,60% nakon reakcionog vremena od 7 h. U kontrolnom eksperimentu je postignut relativni prinos epoksida od 84,73%, za 3,28% niži od očekivane vrednosti. U odnosu na maksimalni relativni prinos epoksida od 85,55%, dobijen pri primeni šireg opsega temperature, postignuta vrednost relativnog prinosa epoksida je niža za samo 0,96%. Vreme reagovanja za postizanje maksimuma relativnog prinosa epoksida je, međutim, skraćeno za 10 h, što je od velikog značaja za industriju.

Za fenomenološko opisivanje reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora razvijen je pseudohomogeni model koji, pored kinetike, uzima u obzir i raspodelu sirćetne i persirćetne kiseline između tečnih faza sistema (Model 1). Modelom je opisana kinetika osnovnih reakcija formiranja persirćetne kiseline i epoksidovanja dvostrukih veza biljnog ulja, kao i kinetika sporede reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom. Model predstavlja sistem diferencijalnih jednačina prvog reda koji opisuje promene količina komponenata i funkcionalnih grupa sa vremenom izvođenja procesa epoksidovanja. Primenjivost razvijenog Modela 1 je proverena na eksperimentalnim podacima dobijenim pri epoksidovanju lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, kao i na eksperimentalnim podacima preuzetim iz literature, a dobijenim pri epoksidovanju sojinog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu istog katalizatora.

Za potrebe određivanja koeficijenta raspodele sirćetne kiseline između tečnih faza reakcionog sistema epoksidovanja lanenog ulja, koji nije dostupan u literaturi, određene su vrednosti konstante fazne ravnoteže tačno-tečno sirćetne kiseline na osnovu eksperimentalnih

rezultata raspodele ove kiseline u sistemu laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda. Vrednosti konstante se kreću od 1,44 do 4,58 za opsege temperature i sastava smeše koji su od interesa za epoksidovanje lanenog ulja persirćetnom kiselinom. Koristeći i vrednosti gustina komponenata, izračunate su vrednosti koeficijenta raspodele sirćetne kiseline u pomenutom sistemu. Ove vrednosti su korelisane sa količinom epoksidne grupe u sistemu polinomom drugog reda koji je korišćen za izračunavanje koeficijenta raspodele sirćetne kiseline pri primeni razvijenog kinetičkog modela, pri čemu je ostvarena prosečna relativna greška od 5,52%. Koeficijent raspodele sirćetne kiseline u reakcionom sistemu epoksidovanja sojinog ulja je preuzet iz literaturi. Koeficijent raspodele persirćetne kiseline u posmatranom sistemu je aproksimiran fiksnim odnosom ovog koeficijenta sa koeficijentom sirćetne kiseline.

Konstante reparametrizovane Arrhenius-ove zavisnosti koeficijenata brzina reakcija od temperature su određene fitovanjem eksperimentalnih podataka o promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja ulja. Pozitivne vrednosti količina svih reaktanata i produkata, izračunate primenom razvijenog modela, ukazuju da Model 1 adekvatno opisuje procese epoksidovanja i lanenog i sojinog ulja u ispitivanom opsegu procesnih uslova. Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka predloženim Modelom 1 su upoređeni sa rezultatima fitovanja pseudohomogenim modelom publikovanim u literaturi koji zanemaruje prisustvo dve tečne faze u reakcionom sistemu epoksidovanja biljnih ulja. Bolje slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima količina dvostruke veze i epoksidne grupe je postignuto primenom Modela 1 za opisivanje epoksidovanja i sojinog i lanenog ulja.

U doktorskoj disertaciji su razvijeni i pseudohomogeni modeli reakcionog sistema epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora koji, pored raspodele sirćetne i persirćetne kiseline između tečnih faza sistema, uzimaju u obzir i masno-kiselinski sastav ulja. Dok je u Modelu 1 prepostavljeno da sve dvostruke veze u masno-kiselinskim lancima ulja imaju istu reaktivnost, u Modelu 2 je prepostavljeno da dvostruka veza u trienima koja prva reaguje ima različitu reaktivnost prema epoksidovanju u poređenju sa ostalim dvostrukim vezama. U Modelu 3 je prepostavljeno i da epoksidna grupa koja nastaje iz trienske veze ima različitu reaktivnost prema sporednoj reakciji otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom od reaktivnosti ostalih epoksidnih grupa prema istoj reakciji. Primenom oba modela za opisivanje epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom izračunate su pozitivne vrednosti količina svih reaktanata i proizvoda tokom epoksidovanja. Najbolje slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima količina dvostrukih veza i epoksidnih grupa je postignuto primenom Modela 3 kada je prepostavljen prvi red reakcije otvaranja epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom u odnosu na sirćetnu kiselinu.

Predloženi kinetički modeli, kao i model preuzet iz literature, su korišćeni, primenom *Complex* metode, za određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom. Optimalne vrednosti procesnih uslova za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida su određene u opsezima molskog odnosa dvostruka veza ulja:vodonik peroksid od 1:1,1 do 1:1,5, temperature od 60 do 85°C i količine katalizatora od 10 do 20 mas%. Treba napomenuti da su kinetički parametri modela određeni fitovanjem podataka za 96 eksperimentalnih tačaka dobijenih pri ispitivanju uticaja pojedinih

procesnih uslova na kinetiku epoksidovanja lanenog ulja. Korišćenjem svih kinetičkih modela izračunate su kao optimalne vrednosti 1:1,5 za molski odnos dvostruka veza ulja:vodonik peroksid i 20 mas% za količinu katalizatora. Korišćenjem Modela 3, koji najbolje fituje eksperimentalne podatke o promenama jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja, izračunata je maksimalna vrednost relativnog prinosa epoksida od 93,26% koja bi trebalo da se postigne epoksidovanjem na temperaturi od 80,1°C i pri reakcionom vremenu od 4 h 51 min. U kontrolnom eksperimentu, izvedenom pri navedenim procesnim uslovima, dobijen je relativni prinos epoksida niži za 13,1%. Odstupanje bi moglo biti posledica neadekvatne temperaturne zavisnosti koeficijenta brzine sporedne reakcije otvaranja epoksidne grupe nastale iz triena sa sirćetnom kiselinom koja je određena fitovanjem eksperimentalnih podataka epoksidovanja lanenog ulja i prema kojoj vrednost koeficijenta brzine pomenute reakcije opada sa porastom temperature. Međutim, ni drugi kinetički modeli nisu bolje predvideli optimalne procesne uslove jer su njihovim korišćenjem izračunate suviše visoke vrednosti optimalne temperature. Moguće je da na odstupanje utiče neadekvatna raspodela eksperimentalnih tačaka u ispitivanom prostoru procesnih uslova. Zato je određivanje optimalnih vrednosti procesnih uslova ponovljeno, sa novim vrednostima kinetičkih parametara modela koje su određene fitovanjem proširenog seta podataka od 113 eksperimentalnih tačaka u koji su uvrštene i neke eksperimentalne tačke Box-Behnken plana, korišćenog pri primeni metodologije odzivne površine. Kako je temperaturna zavisnost koeficijenta brzine reakcije otvaranja epoksidne grupe nastale iz triena sa sirćetnom kiselinom određena Modelom 3 ostala neadekvatna, ovaj model nije dalje korišćen za optimizaciju. Sa novim vrednostima kinetičkih parametara, primenom ostalih kinetičkih modela je postignuto bolje slaganje očekivanih relativnih prinosa epoksida sa eksperimentalno određenim vrednostima u kontrolnim eksperimentima. Svi modeli daju kao optimalne granične vrednosti molskog odnosa dvostruka veza:vodonik peroksid od 1:1,5 i količine katalizatora od 20 mas%, dok se optimalne vrednosti temperature i reakcionog vremena razlikuju i prate trend da je na višoj temperaturi potrebno kraće vreme reagovanja za postizanje maksimalnog prinosa epoksida. Rezultati kontrolnih eksperimenata pokazuju, međutim, da je za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida potrebna temperature od 60 °C i vreme reagovanja od 17 h.

Optimalne vrednosti procesnih uslova za postizanje maksimalnog relativnog prinosa epoksida pri epoksidovanju lanenog ulja persirćetnom kiselinom su zato, korišćenjem kinetičkih modela, određene i za uže opsege temperature od 65 do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h. Primenom preostala dva modela i modela preuzetog iz literature, izračunate su iste optimalne vrednosti za molski odnos dvostruka veza ulja:vodonik peroksid od 1:1,5 i za količinu katalizatora od 20 mas% kao i za širi opseg temperature. Korišćenjem Modela 2, koji uzima u obzir različitu reaktivnost dvostruke veze u trieni koja prva reaguje prema epoksidovanju u odnosu na ostale dvostruke veze, izračunate su optimalne vrednosti temperature od 65°C i reakcionog vremena od 9,08 h pri kojima je u kontrolnom eksperimentu postignuta vrednost relativnog prinosa epoksida od 84,26%, za 5,51% niža od očekivane vrednosti od 89,17%. Eksperimentalno određena vrednost je za 0,555% niža od relativnog prinosa epoksida određenog pri optimalnim uslovima izračunatim primenom metodologije odzivne površine.

Bolje slaganje predviđene sa eksperimentalno određenom vrednošću relativnog prinosa epoksida u kontrolnom eksperimentu je dobijeno primenom metodologije odzivne površine u poređenju sa korišćenjem kinetičkih modela pri određivanju optimalnih vrednosti procesnih uslova. To je i očekivano, s obzirom da regresiona jednačina korišćena u okviru metodologije odzivne površine bolje fituje relativni prinos epoksida. Standardna devijacija relativnog prinosa epoksida za regresionu jednačinu je 8,9 puta niža od one izračunate za kinetički model koji najbolje predviđa optimalne procesne uslove epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom.

Na osnovu izloženih rezultata može se zaključiti da se primenom razvijenih pseudohomogenih modela postiže zadovoljavajuće slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima količina dvostrukih veza i epoksidnih grupa tokom epoksidovanja biljnih ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora. Predloženim pseudohomogenim modelima se postižu bolja fitovanja eksperimentalnih podataka epoksidovanja od postojećih pseudohomogenih modela publikovanih u literaturi. Kako, prema dostupnim podacima iz literature, određivanje optimalnih procesnih uslova epoksidovanja biljnih ulja do sada nije izvedeno korišćenjem kinetičkih modela, dobijeni rezultati se mogu smatrati osnovom za dalje razvijanje fenomenoloških modela koji bi se koristili u te svrhe. Rezultati ukazuju da model koji najbolje fituje eksperimentalne podatke epoksidovanja, nije nužno i najpouzdaniji pri optimizaciji procesa. Pouzdan model bi trebalo da opisuje dovoljan broj relevantnih fenomena u reakcionom sistemu epoksidovanja, ali sa što manjim brojem podešljivih parametara. Za razliku od kinetičkih modela, primena metodologije odzivne površine, sa odgovarajućim eksperimentalnim planom u ispitivanom opsegu odabranih procesnih uslova, zadovoljavajuće predviđa optimalne uslove izvođenja procesa epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom.

OZNAKE

$[D]_0$	– nezasićenost lanenog ulja pre epoksidovanja, mol (100 g ulja) ⁻¹
$[D^*]$	– broj molova dvostruke veze isključujući po jednu dvostruku vezu u trienima po 100 g ulja, mol (100 g ulja) ⁻¹
$[E^*]$	– broj molova epoksidne grupe isključujući epoksidnu grupu nastalu iz triena po 100 g ulja, mol (100 g ulja) ⁻¹
$[i]$	– broj molova komponente ili funkcionalne grupe i po 100 g ulja, mol (100 g ulja) ⁻¹
a	– međufazna površina, m ² ili m ² m ⁻³
A	– atomska masa
AAD	– prosečna apsolutna devijacija
ARE	– prosečna relativna greška, %
C_i	– koncentracija komponente ili funkcionalne grupe i u reakcionoj smeši, mol L ⁻¹
$C_{i,0}$	– početna koncentracija komponente ili funkcionalne grupe i u reakcionoj smeši, mol L ⁻¹
C_i^{aq}	– koncentracija komponente i u vodenoj fazi, mol L ⁻¹
C_i°	– koncentracija komponente ili funkcionalne grupe i u uljnoj fazi, mol L ⁻¹
$C_i^{\text{o*}}$	– koncentracija komponente i u uljnom filmu na međufaznoj površini, mol L ⁻¹
C_s	– koncentracija sulfo grupa u katalizatoru, mol/g katalizatora
Cat	– količina katalizatora u odnosu na masu sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida, mas%
E_i	– masa gram ekvivalenta titracionog sredstva, g gE ⁻¹
EO	– sadržaj epoksi kiseonika, %
EO_t	– teorijski maksimalan sadržaj epoksi kiseonika, %
f	– faktor titracionog rastvora
F	– funkcija cilja
F_i	– molski protok komponente i pri ukapavanju u reakcionu smešu, mol min ⁻¹
F_{REY}	– suma kvadrata odstupanja izračunate od eksperimentalno određene vrednosti relativnog prinosa epoksida
g_{FAME}	– maseni udeo metil estra masne kiseline
$G_{i,j}$	– relativna greška određivanja komponente i za eksperimentalnu tačku j , %
$h_{\text{ELO}}^{\text{KMnO}_4}$	– eksperimentalno određena vrednost korekcije pri titrisanju epoksidovanog lanenog ulja, mL KMnO ₄ (g ulja) ⁻¹

- $h_{\text{ELO}}^{\text{NaOH}}$ – eksperimentalno određena vrednost korekcije pri titrisanju epoksidovanog lanenog ulja, mL NaOH (g ulja)⁻¹
- $h_{\text{LO}}^{\text{KMnO}_4}$ – eksperimentalno određena vrednost korekcije pri titrisanju lanenog ulja, mL KMnO₄ (g ulja)⁻¹
- $h_{\text{LO}}^{\text{NaOH}}$ – eksperimentalno određena vrednost korekcije pri titrisanju lanenog ulja, mL NaOH (g ulja)⁻¹
- HD – molski odnos vodonik peroksida prema 1 molu dvostruke veze
- Ia – kiselinški broj biljnog ulja, mg KOH (g ulja)⁻¹
- IN – jodni broj tj. rezidualni jodni broj
- IN_0 – jodni broj lanenog ulja pre epoksidovanja tj. početni jodni broj
- k_1 – koeficijent brzine reakcije formiranja persirćetne kiseline, mol⁻¹min⁻¹
- $k_{1,\text{PF}}$ – koeficijent brzine reakcije formiranja permravljje kiseline, mol⁻²min⁻¹
- $k_{1,\text{sr}}$ – koeficijent brzine površinske reakcije sirćetne kiseline i vodonik peroksida, mol⁻¹min⁻¹
- k_2 – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja, mol⁻¹min⁻¹
- k_{2D} – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja dvostruke veze linolne kiseline, mol⁻¹min⁻¹
- k_{2DI} – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja dvostruke triena mol⁻¹min⁻¹
- k_{2M} – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja dvostruke veze oleinske kiseline, mol⁻¹min⁻¹
- k_{2T} – koeficijent brzine reakcije epoksidovanja dvostruke veze koja prva reaguje u trienima, mol⁻¹min⁻¹
- k_3 – koeficijent brzine reakcije epoksidne grupe sa sirćetnom kiselinom, mol⁻ⁿmin⁻¹
- k_{3T} – koeficijent brzine reakcije adicije sirćetne kiseline na epoksidnu grupu nastalu iz triena, mol⁻ⁿmin⁻¹
- k_5 – koeficijent reakcije epoksidne grupe sa vodom, mol⁻¹min⁻¹
- k_6 – koeficijent brzine reakcije reakcije epoksidne grupe sa hidronijum jonom, mol⁻¹min⁻¹
- k_7 – koeficijent brzine reakcije raspada vodonik peroksida, mol^{-1.5}min⁻¹
- k_8 – koeficijent brzine reakcije raspada permravljje kiseline, min⁻¹
- k_9 – koeficijent brzine reakcije raspada permravljje kiseline do mravlje kiseline i kiseonika, min⁻¹
- k_{10} – koeficijent brzine reakcije raspada permravljje kiseline do ugljen dioksida i vode, min⁻¹
- k_j – koeficijent brzine reakcije j
- $k_{j,0}$ – konstanta modifikovane Arrhenius-ove jednačine koja se odnosi na predeksponencijalni faktor
- k_{j,E_a} – konstanta modifikovane Arrhenius-ove jednačine koja se odnosi na energiju aktivacije
- $k_{L,i}$ – koeficijent brzine prenosa mase komponente i , m min⁻¹
- K_1 – konstanta hemijske ravnoteže reakcije formiranja persirćetne kiseline
- $K_{1,\text{PF}}$ – konstanta hemijske ravnoteže reakcije formiranja permravljje kiseline

$K_{D,FA}$	– konstanta disocijacije mravlje kiseline
$K_{f,i}$	– konstanta fazne ravnoteže tečno-tečno komponente i
K_i	– koeficijent raspodele komponente i između uljne i vodene faze
$K_{S,i}$	– konstanta sorpcije komponente i
m^{aq}	– masa vodene faze, g
m_c	– masa katalizatora, g
m_i	– masa komponente i u sistemu, g
m_i^{aq}	– masa komponente i u vodenoj fazi, g
m_i^o	– masa komponente i u uljnoj fazi, g
$m_{i,j}^{aq,exp}$	– eksperimentalno određena masa komponente i za eksperimentalnu tačku j u vodenoj fazi, g
$m_{i,j}^{o,exp}$	– eksperimentalno određena masa komponente i za eksperimentalnu tačku j u uljnoj fazi, g
$m_{i,j}^{weig}$	– odmerena masa komponente i za eksperimentalnu tačku j , g
m^o	– masa uljne faze, g
m_s	– masa uzorka, g
m_s^{aq}	– masa uzorka vodene faze, g
m_s^o	– masa uzorka uljne faze, g
M_{FAME}	– molska masa metil estra masne kiseline, g mol ⁻¹
M_i	– molska masa komponente i , g mol ⁻¹
n	– red reakcije otvaranja epoksidne grupe u odnosu na sirćetnu kiselinu
na	– broj alikvota uzorka
N	– normalitet titracionog rastvora, gE L ⁻¹
N_i	– broj molova reaktanta ili produkta i , mol
N_i^{aq}	– broj molova komponente ili funkcionalne grupe i u vodenoj fazi, mol
N_i^o	– broj molova komponente ili funkcionalne grupe i u fazi uljnoj fazi, mol
NEP	– ukupan broj eksperimentalnih tačaka
NF	– ukupan broj variranih procesnih uslova
NFA	– ukupan broj različitih masno-kiselinskih lanaca u biljnom ulju
NK	– ukupan broj komponenata u smeši
NR	– ukupan broj reakcija u sistemu
NRN	– ukupan broj sinteza
NS_i	– broj eksperimenata sa različitim reakcionim vremenom za sintezu i
P_{FAME}	– površina zahvaćena pikom odgovarajućeg metil estra masne kiseline
r_j	– brzina reakcije j
R	– univerzalna gasna konstanta, 8,3143 J mol ⁻¹ K ⁻¹
REY	– relativni prinos epoksida, %
SD	– standardna devijacija modela
SD_{REY}	– standardna devijacija relativnog prinosa epoksida
SE	– selektivnost procesa epoksidovanja

SV	– saponifikacioni broj, mg KOH (g ulja) ⁻¹
t	– reakciono vreme, h ili min
t_{TI}	– dužina vremenskog intervala od kraja ukapavanja do dostizanje zadate temperature, min
T	– reakciona temperatura, °C ili K
T_a	– prosečna temperatura sinteza, K
T_{aqH}	– temperatura tokom ukapavanja vodenog rastvora vodonik peroksida, K
T_r	– zadata reakciona temperatura nakon ukapavanja rastvora vodonik peroksida, K
v^{aq}	– zapremina vodene faze po 100 g ulja, L (100 g ulja) ⁻¹
$v_{m,i}$	– molska zapremina komponente i , L mol ⁻¹
v_i^{aq}	– zapremina komponente i u vodenoj fazi, mL (100 g ulja) ⁻¹
v_i^o	– zapremina komponente i u uljnoj fazi, mL (100 g ulja) ⁻¹
v_m^{aq}	– molska zapremina vodene faze, L mol ⁻¹
v_m^o	– molska zapremina uljne faze, L mol ⁻¹
v^o	– zapremina uljne faze po 100 g ulja, L (100 g ulja) ⁻¹
V	– zapremina reakcione smeše, L
V^{aq}	– zapremina vodene faze, L
V^o	– zapremina uljne faze, L
V_{bs}	– zapremina titracionog rastvora utrošena za titrisanje slepe probe, mL
$V_{KMnO_4,cor}^o$	– utrošak vodenog rastvora KMnO ₄ za titrisanje uzorka uljne faze za oksidaciju minornih sastojaka ulja, mL
$V_{NaOH,cor}^o$	– utrošak vodenog rastvora NaOH za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u ulju, mL
V_s	– zapremina titracionog rastvora utrošena za titrisanje uzorka, mL
V_s^{aq}	– utrošak titracionog rastvora za titrisanje uzorka vodene faze, mL
V_s^o	– utrošak titracionog rastvora za titrisanje uzorka uljne faze, mL
x_i^{aq}	– molski udeo komponente i u vodenoj fazi
x_i^o	– molski udeo komponente i u uljnoj fazi
X	– konverzija dvostrukih veza, %
y_{FA}	– molski udeo masno-kiselinskog lanca u biljnom ulju

Grčka slova

$\alpha_{i,j}$	– stehiometrijski koeficijent reaktanta ili produkta i u reakciji j
β_i^{aq}	– proizvod koeficijenta prenosa mase komponente i i relativne međufazne površine u odnosu na vodenu fazu
β_i^o	– proizvod koeficijenta prenosa mase komponente i i relativne međufazne površine u odnosu na uljnu fazu
Δm	– gubitak mase, g
ρ_i	– gustina komponente i , g L ⁻¹

ρ_{oil}^o	– gustina ulja u uljnoj fazi, g L ⁻¹
φ	– udeo vodene faze u sistemu
ω_W	– maseni udeo vlage i isparljivih materija u ulju
ω_H^{aqH}	– maseni udeo vodonik peroksida u njegovom vodenom rastvoru
ω_i^{aq}	– maseni udeo komponente <i>i</i> u vodenoj fazi
ω_i^o	– maseni udeo komponente <i>i</i> u uljnoj fazi
ω_{VM}^o	– udeo isparljivih materija u uljnoj fazi
ω_W^{ELO}	– udeo vlage u epoksidovanom lanenom ulju
ω_W^{LO}	– udeo vlage u lanenom ulju

Indeks

[D]	– broj molova dvostruke veze po 100 g ulja
[E]	– broj molova epoksidne grupe po 100 g ulja
aqH	– vodeni rastvor vodonik peroksida
A	– sirćetna kiselina
D	– dvostruka veza
E	– epoksidna grupa
ELO	– epoksidovano laneno ulje
ESO	– epoksidovano sojino ulje
FA	– mravlja kiselina
G	– glicerol
H	– vodonik peroksid
HA	– hidroksi acetatna grupa
LO	– laneno ulje
P	– persirćetna kiselina
PF	– permravljja kiselina
REY	– relativni prinos epoksida
SO	– sojino ulje
W	– voda

EkspONENT

aq	– vodena faza
aqH	– vodeni rastvor vodonik peroksida
calc	– izračunata vrednost
exp	– eksperimentalno određena vrednost
o	– uljna faza

SPISAK SKRAĆENICA

A	– sirćetna kiselina
AOCS	– Američko društvo za hemiju ulja

D	– dvostruka veza
E	– epoksidna grupa
ELO	- epoksidovano laneno ulje
ESO	- epoksidovano sojino ulje
FA	– mravlja kiselina
FAMES	– metil estri masnih kiselina
FTIR	– infracrvena spektroskopija sa Furijeovim transformacijama
G	– glicerol
GC-MS	– gasna hromatografija spregnuta sa masenom spektrometrijom
GC-FID	– gasna hromatografija sa plameno-jonizujućim detektorom
GPC	– gel permeativna hromatografija
H	– vodonik peroksid
HA	– hidroksi acetatna grupa
LO	– laneno ulje
P	– persirćetna kiselina
PF	– permravlja kiselina
RSM	– metodologija odzivne površine
S	– α -glikoli
SO	– sojino ulje
W	– voda

LITERATURA

1. <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/> (pristupljeno 08. januar 2017.)
2. <http://soystats.com/international-world-vegetable-oil-consumption/> (pristupljeno 08. januar 2017.)
3. A. Behr, A. Westfechtel, J. Pérez Gomes, Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils, *Chemical Engineering and Technology* 31 (2008) 700-714
4. K. Hill, Fats and oils as oleochemical raw materials, *Journal of Oleo Science* 7 (2000) 1255-1265
5. A. Behr, J. Pérez Gomes, The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol, *European Journal of Lipid Science and Technology* 112 (2010) 31-50
6. C.M. Scrimgeour, J.L. Harwood, Fatty Acid and Lipid Structure, in "The lipid handbook" eds. F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra, CRC Press, Boca Raton, 2007.
7. F.D. Gustone, J.L. Harwood, Occurrence and Characterisation of Oils and Fats, in "The lipid handbook" eds. F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra, CRC Press, Boca Raton, 2007.
8. F.D. Gustone, "The chemistry of oils and fats", CRC Press, Boca Raton, 2004.
9. G. Knot, J.A. Kenar, F.D. Gunstone, Chemical Properties, in "The lipid handbook" eds. F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra, CRC Press, Boca Raton, 2007.
10. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2411-2502
11. F.D. Gunstone, J. Alander, S.Z. Erhan, B.K. Sharma, T.A. McKoen, J.-T. Lin, Nonfood uses of oils and fats, in "The lipid handbook" eds. F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra, CRC Press, Boca Raton, 2007.
12. G. Wypych, "PVC Degradation & Stabilization", ChemTec Publishing, Toronto, 2015.
13. F. Seniha Guner, Y. Yagci, A. Tuncer Erciyas, Polymers from triglyceride oils, *Progress in Polymer Science* 31 (2006) 663-670
14. A. Biswas, B.K. Sharma, J.L. Willett, S.Z. Erhan, S.Z., H.N. Cheng, Soybean oil as a renewable feedstock for nitrogen-containing derivates, *Energy & Environment Science* 1 (2008) 639-644
15. Z. Petrović, Polymers from biological oils, *Contemporary Materials* 1 (2010) 39-50
16. S. Miao, P. Wang, Z. Su, S. Songping, Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia* 10 (2014) 1692-1704

17. M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin, From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products, *Polymer Reviews* 52 (2012) 38-79
18. A. Biswas, A. Adhvaryu, S.H. Gordon, S.H. Erhan, J.L. Willett, Synthesis of diethylamine-functionalized soybean oil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 9485-9490
19. M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad, Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article, *Arabian Journal of Chemistry* 7 (2014) 469-479
20. T.S. Omonov, J.M. Curtis, Plant-oil based epoxy intermediates for polymers, in "Bio-based oil polymers and composites" eds. S.A. Madbouly, C. Zhang, M.R. Kesser, Elsevier, Toronto, 2015.
21. M.A.R. Meier, J.O. Metzger, U. Schubert, Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chemical Society Reviews* 36 (2007) 1788-1802
22. L. Montero De Espinosa, M.A.R. Meier, Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science, *European Polymer Journal* 47 (2011) 837-852
23. J. Salimon, N. Salih, E. Yousif, Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals, *Arabian Journal of Chemistry* 5 (2012) 135-145
24. S. Ted Oyama, "Mechanisms in homogeneous and heterogeneous epoxidation catalysis", Elsevier, Amsterdam, 2008.
25. S-Chea Chua, X. Xu, Z. Guo, Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers, *Process Biochemistry* 47 (2012) 1439-1451
26. S. Rebsdatt, D. Mayer, Ethylene oxide, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" eds. M. Bohnet, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
27. D. Kahlich, U. Wiechern, J. Lindner, Propylene oxide, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" eds. M. Bohnet, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
28. J. Zheng, J. Wärnå, T. Salmi, F. Burel, B. Taouk, S. Leveneur, Kinetic modeling strategy for an exothermic multiphase reactor system: Application to vegetable oils epoxidation using Prileschajew method, *AIChE Journal* 62 (2016) 726-741
29. A. Debal, G. Rafaralahitsimba, E. Ucciani, Epoxidation of fatty acid methyl esters with organic hydroperoxides and molybdenum oxide, *Fat Science and Technology* 95 (1993) 236-239
30. J.M. Sobczak, J.J. Ziólkowski, Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides, *Applied Catalysis A: General* 248 (2003) 261-268
31. M. Farias, M. Martinelli, D. Bottega Pagliocchi, Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex, *Applied Catalysis A: General* 384 (2010) 213-219
32. E. Poli, J.M. Clacens, J. Barrault, Y. Pouilloux, Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst, *Catalysis Today* 140 (2009) 19-22
33. W. Cheng, G. Liu, X. Wang, X. Liu, L. Jing, Kinetics of the epoxidation of soybean oil with H₂O₂ catalyzed by phosphotungstic heteropoly acid in the presence of polyethylene glycol, *European Journal of Lipid Science and Technology* 117 (2015) 1185-1191

34. A. Behr, N. Tenhumberg, A. Wintzer, An efficient reaction protocol for the ruthenium-catalysed epoxidation of methyl oleate, *European Journal of Lipid Science and Technology* 114 (2012) 905-910
35. G. Du, A. Tekin, E. Hammond, L. Keith Wood, Catalytic epoxidation of methyl linoleate, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81 (2004) 477-480
36. M.M. Cecchini, F. De Angelis, C. Iacobucci, S. Reale, M. Crucianelli, Mild catalytic oxidations of unsaturated fatty acid methyl esters (FAMES) by oxovanadium complexes, *Applied Catalysis A: General* 517 (2016) 120-128
37. M. Di Serio, R. Turco, P. Pernice, A. Aronne, F. Sannino, E. Santacesaria, Valuation of Nb₂O₅-SiO₂ catalysts in soybean oil epoxidation, *Catalysis Today* 192 (2012) 112-116
38. M. Guidotti, C. Palumbo, Catalytic Epoxidation of Organics from Vegetable Sources, in "Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry", John Wiley and Sons, 2011-2016.
39. A.O. Bouh, J.H. Espenson, Epoxidation reactions with urea-hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium(VII) on niobia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200 (2003) 43-47
40. A. Campanella, M.A. Baltanás, M. C. Capel-Sánchez, J.M. Campos-Martín, J.L.G. Fierro, Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst, *Green Chemistry* 6 (2004) 330-334
41. L.A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich, Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 19-26
42. M. Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, E. Gianotti, L. Marchese, S. Coluccia, Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas, *Green Chemistry* 5 (2003) 421-424
43. M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: Important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve, *Chemical Communications* 8 (1997) 795-796
44. M. Guidotti, R. Psaro, N. Ravasio, M. Sgobba, E. Gianotti, S. Grinberg, Titanium-silica catalysts for the production of fully epoxidised fatty acid methyl esters, *Catalysis Letters* 122 (2008) 53-56
45. M. Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, E. Gianotti, S. Coluccia, L. Marchese, Epoxidation of unsaturated FAMES obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250 (2006) 218-225
46. M. Guidotti, E. Gavrilova, A. Galarneau, B. Coq, R. Psaro, N. Ravasio, Epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide. The use of Ti-containing silica solids as efficient heterogeneous catalysts, *Green Chemistry* 13 (2011) 1806-1811
47. N. Wilde, C. Worch, W. Suprun, R. Gläser, Epoxidation of biodiesel with hydrogen peroxide over Ti-containing silicate catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 182-189
48. J. Sepulveda, S. Teixeira, U. Schuchardt, Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 213-217

49. J.K. Satyarthi, D. Srinivas, Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General* 401 (2011) 189-198
50. S. Saranarayanan, A. Sarma, K. Sinivasan, CoCuAl layered double hydroxides – efficient solid catalysts for the preparation of industrially important fatty epoxides, *Catalysis Science & Technology* 5 (2015) 1187-1197
51. P. Khatri, M. Aila, J. Porwal, S. Kaul, J. Suman, Industrial resin “INDION 130” modified with vanadyl cations as highly efficient heterogeneous catalyst for epoxidation of fatty compounds with TBHP as oxidant, *New Journal of Chemistry* 39 (2015) 5960-5965
52. P.E. Sonnet, T.A. Foglia, Epoxidation of natural triglycerides with ethylmethyldioxirane, *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 73 (1996) 461-464
53. E. Milchert, K. Malarczyk, M. Kłos, Technological aspects of chemoenzymatic epoxidation of fatty acids, fatty acid esters and vegetable oils: A review, *Molecules* 20 (2015) 21481-21493
54. M. Rüschen Klaas, S. Warwel, Chemoenzymatic Epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 73 (1996) 1453-1457
55. C. Orellana-Coca, S. Camocho, D. Adlercreutz, B. Mattiasson, R. Hatti-Kaul, Chemoenzymatic epoxidation of linoleic acid: Parameters influencing the reaction, *European Journal of Lipid Science and Technology* 107 (2005) 864-870
56. C. Aouf, E. Durand, J. Lecomte, M-C. Figueroa-Espinoza, E. Dubreucq, H. Fulcrand, P. Villeneuve, The use of lipases as biocatalysts for the epoxidation of fatty acids and phenolic compounds, *Green Chemistry* 16 (2014) 1740-1754
57. T. Vlček, Z.S. Petrović, Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 83 (2006) 247-252
58. S. Sun, G. Yang, Y. Bi, H. Liang, Enzymatic epoxidation of corn oil by perstearic acid, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 88 (2011) 1567-1571
59. W. Liu, J. Chen, R. Liu, Y. Bi, Revisiting the enzymatic epoxidation of vegetable oils by perfatty acid: Perbutyric acid effect on the oil with low acid value, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 96 (2016) 1479-1486
60. M. Rüschen Klaas, S. Warwel, Complete and partial epoxidation of oils by lipase-catalyzed perhydrolysis, *Industrial Crops and Products* 9 (1999) 125-132
61. S. Sun, X. Ke, L. Cui, G. Yang, Y. Bi, F. Song, Enzymatic epoxidation of *Sapindus mukorossi* seed oil by perstearic acid optimized using response surface methodology, *Industrial Crops and Products* 9 (2011) 676-682
62. M.T. Taghizadeh, N. Nalbandi, A. Bahadori, Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as a secondary stabilizer for Ca/Hg stabilized PVC, *Express Polymer Letters* 2 (2008) 65-76
63. P. Karmalm, T. Hjertberg, A. Jansson, R. Dahl, Thermal stability of poly (vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 2275-2281
64. T.F. Parreira, M.M.C Ferreira, H.J.S. Sales, W.B. de Almeida, Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration, *Applied Spectroscopy* 56 (2002) 1607-1614
65. F. Galli, S. Nucci, C. Pirola, C.L. Bianchi, Epoxy methyl soyate as bio-plasticizer: Two different preparation strategies, *Chemical Engineering Transactions* 37 (2014) 601-606

66. J.M. Pin, N. Sbirrazzuoli, A. Mija, From epoxidized linseed oil to bioresin: An overall approach of epoxy/anhydride cross-linking, *ChemSusChem* 8 (2015) 1232-1243
67. R. Wang, T. Schuman, Towards green: a review of recent developments in bio-renewable epoxy resins from vegetable oils, in "Green Materials from Plant Oils" eds. Z. Liu, G. Kraus, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
68. P. Muturi, D. Wang, S. Dirlikov, Epoxidized vegetable oils as reactive diluents I. Comparison of vernonia, epoxidized soybean and epoxidized linseed oils, *Progress in Organic Coatings* 25 (1994) 85-94
69. X. Wu, X. Zhang, S. Yang, H. Chen, D. Wang, The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant, *Journal of the American Oil Chemists Society* 77 (2000) 561-563
70. A. Adhvaryu, S.Z. Erhan, Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, *Industrial Crops and Products* 15 (2002) 247-254
71. G. Chandrasekara, M.K. Mahanama, D.G. Edirisinghe, L. Karunanyake, Epoxidized vegetable oils as processing aids and activators in carbon-black filled natural rubber compounds, *Journal of National Science Foundation Sri Lanka* 2011 39:243-250
72. P.S. Lathi, B. Mattiasson, Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil, *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 207-212
73. L.A. Rios, P.P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich, Resin catalyzed alcoholysis of epoxidized fatty esters: Effect of the alcohol and the resin structures, *Applied Catalysis A: General* 284 (2005) 155-161
74. G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective, *Materials Today* 16 (2013) 337-343
75. M. Bähr, R. Mülhaupt, Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion, *Green Chemistry* 14 (2012) 483-489
76. H.S. Hwang, S.Z. Erhan, Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols, *Industrial Crops and Products* 23 (2006) 311-317
77. B.K. Sharma, A. Adhvaryu, Z. Liu, S.Z. Erhan, Chemical modification of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83 (2006) 129-136
78. S.Z. Erhan, B.K. Sharma, Z. Liu, A. Adhvaryu, Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (2008) 8919-8925
79. G. Fogassy, P. Ke, F. Figueras, P. Cassagnau, S. Rouzeau, V. Courault, G. Gelbard, Georges, C. Pinel, Catalyzed ring opening of epoxides: Application to bioplasticizers synthesis, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 1-8
80. M.E. Abraham, R.F. Benenati, Kinetics and mechanism of the epoxidation of unsaturated fatty acids, *AIChE Journal* 18 (1972) 807-811
81. K.D. Carlson, S.P. Chang, Chemical epoxidation of 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
82. K.D. Carlson, R. Kleiman, M.O. Babgy, Epoxidation of Lesquerella and Limnanthes (Meadowfoam) oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71 (1994) 175-182

83. S. Leveneur, A. Ledoux, L. Estel, B. Taouk, T. Salmi, Epoxidation of vegetable oils under microwave irradiation, *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 1495-1502.
84. S. Dinda, V. Ravisankar, P. Puri, Development of bio-epoxide from nahor (*Mesua ferrea Linn*) oil, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 65 (2016) 399-404
85. B. Rangarajan, A. Havey, E.A. Grulke, P.D. Culnan, 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
86. Z.S. Petrović, A. Zlatanić, C.C. Lava, S. Sinadinović-Fišer, Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids- kinetics and side reactions, *European Journal of Lipid Science and Technology* 104 (2002) 293-299
87. R. Mungroo, N. Pradhan, V. Goud, A. Dalai, Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (2008) 887-896
88. E.M. Monono, J.A. Bahr, S.W. Pryor, D.C. Webster, D.P. Wiesenborn, Optimizing process parameters of epoxidized sucrose soyate synthesis for industrial scale production, *Organic Process Research & Development* 19 (2015) 1683-1692
89. A.K.R. Somidi, R.V. Sharma, A.K. Dalai, Synthesis of epoxidized canola oil using a sulfated-SnO₂ Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 18668-18677
90. C. Shuangfei, W. Lisheng, Epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters in the presence of SO₃H-functional Brønsted acidic ionic liquid as catalyst, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19 (2011) 57-63
91. E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, R. Turco, V. Russo, D. Verde, A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch reactor, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 198-209
92. S. Dinda, A.V. Patwardhan, V.V. Goud, N.C. Pradhan, Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3137-3744
93. V.V. Goud, A.V. Patwardhan, N.C. Pradhan, Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide, *Bioresource Technology* 97 (2006) 1365-1371
94. V.V. Goud, A.V. Patwardhan, S. Dinda, N. Pradhan, Epoxidation of karanja (*Pongamia Glabra*) oil catalyzed by acidic ion exchange resin, *European Journal of Lipid Science and Technology* 109 (2007) 575-584
95. S. Dinda, V.V. Goud, A.V. Patwardhan, N. Pradhan, Selective epoxidation of natural triglycerides using acidic ion exchange resin as catalyst. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 6 (2011) 870-878
96. L.A. Rios, D.A. Echeverri, A. Franco, Epoxidation of jatropha oil using heterogeneous catalysts suitable for Prileschajew reaction: Acidic resins immobilized lipase, *Applied Catalysis, A: General* 394 (2011) 132-137
97. A. Campanella, M.A. Baltanás, Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid-liquid-solid heterogeneous reaction system, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46 (2007) 210-221

98. S. Leveneur, D. Yu. Murzin, T. Salmi, J-P. Mikkola, N. Kumar, K. Eränen, L. Estel, Synthesis of peroxypropionic acid from propionic acid and hydrogen peroxide over heterogeneous catalysts, *Chemical Engineering Journal* 147 (2009) 323-329
99. S. Leveneur, C.A. de Araujo Filho, L. Estel, T. Salmi, From kinetic study to thermal safety assessment: application to peroxyformic acid synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 189-201
100. K. Dorfner, Synthetic ion exchange resins, in "Ion Exchangers" ed. K. Dorfner Ed., Walter de Gruyter Berlin, New York, 1991.
101. S. Leveneur, J. Zheng, B. Taouk, F. Burel, J. Warna, Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxydicarboxylic acid, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 1449-1458
102. Z. Wu, Y. Nie, W. Chen, L. Wu, P. Chen, M. Lu, F. Yu, J. Ji, Mass transfer and reaction kinetics of soybean oil epoxidation in a formic acid-autocatalyzed reaction system, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94 (2016) 1576-1582
103. R. Turco, R. Vitiello, V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio, Selective epoxidation of soybean oil with performic acid catalyzed by acidic ionic exchange resins, *Green Processing and Synthesis* 2 (2015) 427-434
104. J.V. de Quadros Jr., R. Guidici, Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants, *Chemical Engineering and Processing* 100 (2016) 87-93
105. S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Z. Petrović, 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
106. S. Sinadinović, Reakcije epoksidovanja prirodnih nezasićenih masnih kiselina i njihovih estara, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 1989.
107. E. Monono, D. Hagenson, D. Wiesenborn, Characterizing the epoxidation process conditions of canola oil for reactor scale-up, *Industrial Crops and Products* 67 (2015) 364-372
108. R. Mungroo, V. Goud, S.N. Naik, A. Dalai, Utilization of green seed canola oil for *in situ* epoxidation, *European Journal of Lipid Science and Technology* 113 (2011) 768-774.
109. R. Mungroo, V.V. Goud, N.C. Pradhan, A.K. Dalai, Modification of epoxidized canola oil, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 6 (2011) 11-14
110. E. Milchert, A. Smagowicz, The influence of reaction parameters on the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid, *Journal of American Oil Chemists' Society* 86 (2009) 1227-1233
111. S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, O. Borota, 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
112. V. Goud, A.V. Patwardhan, N.C. Pradhan, Strongly acidic cation exchange resin of sulphonated polystyrene type as catalyst for epoxidation of castor oil with peracetic and performic acid, *Solid State Science and Technology* 14 (2006) 62- 68

113. V.V. Goud, A.V. Patwardhan, N. Pradhan, Kinetics of *in situ* epoxidation of natural unsaturated triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin, *European Journal of Lipid Science and Technology* 46 (2007) 3078-3085
114. V.V. Goud, A.V. Patwardhan, S. Dinda, N. Pradhan, Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalyzed by acidic ion exchange resin, *European Journal of Lipid Science and Technology* 62 (2007) 4065-4076
115. V.V. Goud, N.C. Pradhan, A.V. Patwardhan, Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83 (2006) 635-640.
116. A. Campanella, C. Fontanini, M.A. Baltanás, High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 466-475
117. V.V. Goud, A.V. Patwardhan, N. Pradhan, Kinetics of *in situ* epoxidation of natural unsaturated triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin, *European Journal of Lipid Science and Technology* 46 (2007) 3078-3085
118. C. Cai, H. Dai, R. Chen, C. Su, X. Xu, S. Zhang, L. Yang, Studies on the kinetics of *in situ* epoxidation of vegetable oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2008) 341-346
119. E. Monono, D. Webster, D. Wiesenborn, Pilot scale (10 kg) production and characterization of epoxidized sucrose soyate, *Industrial Crops and Products* 74 (2015) 987-997
120. Y-B. Huang, M-Y. Yao, P-P. Xin, M-C. Zhou, T. Yan, H. Pan, Influence of alkenyl structures on the epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters and vegetable oils, *RSC Advances* 5 (2015) 74783-74789
121. E. Milchert, K. Malarczyk-Matusiak, M. Musik, Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: a review, *Polish Journal of Chemical Technology* 18 (2016) 128-133
122. L.H. Gan, S.H. Goh, K.S. Ooi, Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (1992) 347-351
123. M. Janković, Matematički model reakcionog sistema za *in situ* epoksidovanje sojinog ulja persiréetnom kiselinom, doktorska teza, Univerzitet u Novom Sadu, 2013
124. E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski, Optimization of epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid, *Organic Process Research & Development* 14 (2010) 1094-1101
125. V.B. Borugadda, V. Goud, Response surface methodology for optimization of bio-lubricant basestock synthesis from high free fatty acids castor oil, *Energy Science and Engineering* 3 (2015) 371-381
126. E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski, Optimization of the reaction parameters of epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid, *Journal of Chemical and Biochemical Technology* 85 (2010) 1099-1107
127. A. Campanella, M.A. Baltanás, 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

128. A. Campanella, M.A. Baltanás, Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 208-214
129. A.F. Aguilera, P. Tolvanen, K. Eränen, S. Leveneur, T. Salmi, Epoxidation of oleic acid under conventional heating and microwave radiation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 102 (2016) 70-87
130. A. P. Chavan, P.R. Gogate, Ultrasound assisted synthesis of epoxidized sunflower oil and application as plasticizer, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 842-850
131. J. La Scala, R.P. Wool, Effect of FA composition on epoxidation kinetics of TAG, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (2002) 59-63
132. G.E.P. Box, K.B. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions, *Journal of the Royal Statistical Society, Series B* 13 (1951) 1-45
133. A. Dean, D. Voss, *Design and analysis of experiments*, Springer-Verlag New York, Inc., 1999.
134. K. Hinkelmann, O. Kempthorne, *Design and analysis of experiments, Volume 1: Introduction to experimental design*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008.
135. Ž.R. Lazic, *Design of experiments in chemical engineering A Practical Guide*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
136. A.I. Khuri, *Response surface methodology and related topics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006.
137. G.E.P. Box, N.R. Draper, *Response surfaces, mixtures, and ridge analyses*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2007.
138. J. Lawson, *Design and analysis of experiments with SAS*, Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, 2010.
139. B.A. Ogunnaike, *Random phenomena fundamentals and engineering applications of probability & statistics*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
140. M. Mushtaq, I.M. Tan, M. Nadeem, C. Devi, S.Y.C. Lee, M. Sagir, U. Rashid, Epoxidation of methyl esters from *Jatropha* oil: An optimization study, *Graces y Aceites* 64 (2013) 103-114
141. F.E. Okieimen, O.I. Bakare, C.O. Okieimen, Studies on the epoxidation of rubber seed oil, *Industrial Crops and Products*, 15 (2002) 139-144
142. M.R. Janković, S.V. Sinadinović-Fišer, O.M. Govedarica, Kinetics of the epoxidation of castor oil with peracetic acid formed *in situ* in the presence of an ion-exchange resin, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 9357-9364
143. J. Wisniak, E. Navarrete, Epoxidation of fish oil, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* 9 (1970) 33-41
144. F.A. Zaher, S.M. El-Shami, M.H. El-Mallah, Studies on the kinetics of *in situ*-epoxidation of vegetable oils, *Seifen-Öle-Fette-Wachse*-111. Jg. - Nr. 19 (1985) 605-608
145. A. Campanella, M.A. Baltanás, 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

146. A. Campanella, M.A. Baltanás, 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
147. A. Campanella, M.A. Baltanás, Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems, *Chemical Engineering Journal*, 118 (2006) 141-152
148. T. Chou, J. Chang, Acetic acid as an oxygen carrier between two phases for epoxidation of oleic acid, *Chemical Engineering Communications*, 41 (1986) 253-266
149. P. De Filipi, M. Scarsella, N. Verdone, Performic acid formations: a kinetic study, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2009) 1372-1375
150. <http://www.archemcalc.com/sparc.html> (pristupljeno 08. januar 2017.)
151. M. Janković, S. Sinadinović-Fišer, Prediction of chemical equilibrium constant for peracetic acid formation by hydrogen peroxide, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82 (2005) 301-303
152. A.J. Dijkstra, W.W. Christie, G. Knoth, Analysis, in "The lipid handbook" eds. F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra, CRC Press, Boca Raton, 2007.
153. M. Srbinoska, N. Hrabovski, V. Rafajlovska, S. Sinadinović-Fišer, Characterization of the seed and seed extracts of the pumpkins *Cucurbita maxima D.* and *Cucurbita pepo L.* from Macedonia, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 31 (2012) 65-78
154. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society, Ed. R.C. Walker, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1987.
155. T.F. Bradley, U.S. Patent 2,500,600, 1950.
156. S. Leveneur, J. Zheng, B. Taouk, F. Burel, J. Warna, Interaction of intrinsic kinetics and internal mass transfer in porous ion-exchange catalysts: Green synthesis of peroxy-carboxylic acids, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 4101-4114
157. Z.P. Xu, K.T. Chuang, Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid, *Chemical Engineering Science* 52 (1997) 3011-3017
158. D.W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (1963) 431-441
159. M.J. Box, A new method of constrained optimization and a comparison with other methods, *Computer Journal* 8 (1965) 42-52
160. S.A. Lesik, Applied statistical inference with MINITAB, CRC Press, Boca Raton, 2010.
161. P. Goos, B. Jones, Optimal design of experiments: A case study approach, John Wiley & Sons, Ltd. Hoboken, 2011.
162. J.P. Marques de Sá, Applied statistics using SPSS, STATISTICA, MATLAB and R, Springer Berlin Heidelberg New York, 2007.
163. R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009.
164. H. J. Seltman, Experimental Design and Analysis, Carnegie Mellon University, 2015.
165. J.N. Miller, J.C. Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Pearson Education Limited, Harlow, 2005.

166. R.D. Cook, Detection of influential observations in linear regression, *Technometrics*, 19 (1977) 15-18
167. R.D. Cook and S. Weisberg, *Residuals and influence in regression*, Chapman and Hall, New York, London, 1982.
168. G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde, *Chemical reactor analysis and design*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2011.
169. M. Janković, O. Govedarica, S. Sinadinović-Fišer, J. Pavličević, V.B. Teofilović, N.R. Vukić Liquid-liquid equilibrium constant for acetic acid in an olive oil-epoxidized olive oil-acetic acid-hydrogen peroxide-water system, *Hemijska Industrija* 70 (2016) 165-175
170. S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Prediction of partition coefficient for acetic acid in a two phase system soybean oil-water, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84 (2007) 669-674
171. A. Campanella, B.A. Mandagarán, E.A. Campanella, Partitioning of carboxylic acid between oil and water phases. Experimental, correlation and prediction, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86 (2009) 513-519
172. M. Janković, S. Sinadinović-Fišer, 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
173. L.V. Dul'neva, A.V. Moskvina, Kinetics of formation of peroxyacetic acid, *Russian Journal of General Chemistry* 75 (2005) 1125
174. R.L. Musante, R.J. Grau, M.A. Baltanás, 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
175. X. Zhao, T. Zhang, Y. Zhou, D. Liu, 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
176. X. Zhao, T. Zhang, Y. Zhou, D. Liu, Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide: experimental and modeling, *Chinese Journal of Process Engineering* 8 (2008) 35

PRILOG

Tabela P1. Procesni uslovi i kvantitativni pokazatelji napredovanja epoksidovanja lanenog ulja persirćetnom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H kao katalizatora

Sinteza	Temperatura (°C)	Molski odnos		Količina katalizatora (mas%) ^a	Brzina mešanja (o/min)	Vreme (h)	Jodni broj	Sadržaj epoksi kiseonika (%)	Konverzija dvostrukih veza (%)	Relativni prinos epoksida (%)	Selektivnost procesa
		dvostruka veza ulja:	sirćetna kiselina: vodonik peroksid								
S1	75	1:0,5:1,1	10 [10,5]	2000	1	130,9	2,311	23,69	23,68	0,9996	
					3	86,20	4,617	49,74	47,31	0,9512	
					5 ^b	55,72	6,219	67,51	63,72	0,9438	
					7 ^b	34,12	7,296	80,11	74,75	0,9332	
					9 ^b	17,83	7,684	89,60	78,73	0,8787	
S2	75	1:0,5:1,1	15 [15,6]	2000	11 ^b	12,99	7,704	92,43	78,94	0,8541	
					13 ^b	9,905	7,736	94,22	79,30	0,8416	
					15	7,389	7,516	95,69	77,01	0,8048	
					1	120,0	2,919	30,02	29,91	0,9963	
					3	68,03	5,549	60,33	56,85	0,9423	
S3	60	1:0,5:1,1	10 [10,5]	2000	5 ^b	37,04	7,171	78,40	73,47	0,9371	
					7 ^b	22,57	7,641	86,84	78,29	0,9016	
					9 ^b	14,04	7,798	91,81	79,89	0,8702	
					11 ^b	9,714	7,809	94,34	80,02	0,8482	
					13 ^b	6,929	7,669	95,96	78,57	0,8188	
S3	60	1:0,5:1,1	10 [10,5]	2000	15	5,408	7,500	96,85	76,84	0,7935	
					1	149,5	1,239	12,81	12,68	0,9899	
					3	113,7	2,982	33,72	30,55	0,9060	
					5	76,87	5,088	55,18	52,13	0,9447	
					7	53,31	6,517	68,91	66,78	0,9690	
S3	60	1:0,5:1,1	10 [10,5]	2000	9	38,53	6,949	77,54	71,20	0,9182	
					11	33,58	7,019	80,42	71,91	0,8942	
					13	29,10	7,350	83,03	75,31	0,9070	
					15	25,95	7,573	84,87	77,56	0,9139	

Nastavak Tabele P1.

Sinteza	Temperatura (°C)	Molski odnos dvostruka veza ulja: sirćetna kiselina: vodonik peroksid	Količina katalizatora (mas%) ^e	Brzina mešanja (o/min)	Vreme (h)	Jodni broj	Sadržaj epoksi kiseonika (%)	Konverzija dvostrukih veza (%)	Relativni prinos epoksida (%)	Selektivnost procesa
S4	85	1:0,5:1,1	10 [10,5]	2000	1	100,3	3,741	41,50	38,33	0,9237
					3	51,81	6,177	69,79	63,29	0,9068
					5 ^b	24,64	7,361	85,63	75,42	0,8807
					7 ^b	13,55	7,755	92,10	79,51	0,8633
					9 ^b	11,42	7,253	93,34	74,31	0,7962
					11 ^b	7,646	6,802	95,54	69,69	0,7294
13 ^b	5,879	5,732	96,57	58,73	0,6081					
S5	75	1:0,5:1,3	10 [12,0]	2000	1	123,9	2,677	27,74	27,43	0,9885
					3	63,38	6,137	63,04	62,88	0,9974
					5 ^b	41,66	6,931	75,71	71,01	0,9380
					7 ^b	14,93	8,037	91,29	82,34	0,9020
					9 ^b	5,498	8,160	96,79	83,61	0,8638
					11 ^b	3,098	8,057	98,19	82,56	0,8408
13 ^b	2,664	8,116	98,45	83,15	0,8446					
15	2,529	7,736	98,53	79,26	0,8044					
S6	75	1:0,5:1,3	15 [18,0]	2000	1	112,6	3,257	34,33	33,37	0,9721
					3	57,90	6,049	66,24	61,98	0,9358
					5 ^b	32,48	7,296	81,06	74,75	0,9222
					7 ^b	7,841	8,018	95,43	82,15	0,8609
					9 ^b	4,093	8,209	97,61	84,12	0,8618
					11 ^b	2,695	8,042	98,43	82,39	0,8371
13 ^b	1,862	7,932	98,91	81,27	0,8216					
15	1,006	7,346	99,41	75,27	0,7571					
S6a	75	1:0,5:1,3	15 [18,0]	1600	7 ^c	14,51	7,533	91,55	77,18	0,8430
S6b	75	1:0,5:1,3	15 [18,0]	1800	7 ^c	5,803	8,122	96,62	83,22	0,8613

Nastavak Tabele P1.

Sinteza	Temperatura (°C)	Molski odnos dvostruka veza ulja: sirčetna kiselina: vodonik peroksid	Količina katalizatora (mas%) ^a	Brzina mešanja (o/min)	Vreme (h)	Jodni broj	Sadržaj epoksi kiseonika (%)	Konverzija dvostrukih veza (%)	Relativni prinos epoksida (%)	Selektivnost procesa
S7	75	1:0,5:1,1	20 [20,9]	2000	1	108,8	3,567	36,58	36,55	0,9992
					3	54,52	6,368	68,21	65,24	0,9565
					5 ^b	28,63	7,548	83,31	77,34	0,9284
					7 ^b	17,83	7,753	89,61	79,43	0,8865
					9 ^b	5,470	8,130	96,81	83,30	0,8604
11 ^b	4,467	8,074	97,40	82,72	0,8494					
13 ^b	3,622	7,589	97,89	77,76	0,7943					
15	3,031	7,393	98,23	75,75	0,7711					
S8	75	1:0,5:1,5	10 [13,5]	2000	1	121,1	3,064	29,41	31,39	1,0674
					3	60,10	5,948	64,96	60,94	0,9382
					5 ^b	34,10	7,195	80,12	73,72	0,9201
					7 ^b	13,12	8,078	92,35	82,77	0,8962
					9 ^b	1,462	8,258	99,15	84,63	0,8536
11 ^b	1,177	8,092	99,31	82,91	0,8349					
13 ^b	0,8280	7,813	99,52	80,05	0,8044					
15	0,1387	7,297	99,92	74,77	0,7483					
S9	85	1:0,5:1,5	10 [13,5]	2000	1	101,5	3,584	40,84	36,73	0,8992
					3	58,82	6,000	65,71	61,48	0,9356
					5 ^b	14,85	7,818	91,34	80,10	0,8769
					7 ^b	3,294	8,007	98,08	82,07	0,8368
					9 ^b	1,681	7,648	99,36	78,36	0,7886
11 ^b	1,098	7,019	100,00	71,92	0,7192					
13 ^b	0,9289	6,395	99,02	65,53	0,6618					

Nastavak Tabele P1.

Sinteza	Temperatura (°C)	Molski odnos dvostruka veza ulja: sirćetna kiselina: vodonik peroksid	Količina katalizatora (mas%) ^a	Brzina mešanja (o/min)	Vreme (h)	Jodni broj	Sadržaj epoksi kisonika (%)	Konverzija dvostrukih veza (%)	Relativni prinos epoksida (%)	Selektivnost procesa
S10	75	1:0,5:1,3	20 [24,0]	2000	1	94,22	4,308	45,06	44,14	0,9796
					3	35,36	7,193	79,38	73,70	0,9284
					5 ^b	13,61	8,171	92,07	83,72	0,9094
					7 ^b	8,474	8,213	95,06	84,14	0,8852
					9 ^b	2,227	7,943	98,70	81,39	0,8246
S11	60	1:0,5:1,3	20 [24,0]	2000	11 ^b	1,654	7,455	99,04	76,38	0,7712
					13 ^b	0,9666	7,438	99,44	76,21	0,7664
					15	0,2760	7,278	99,84	74,57	0,7469
					1	137,80	1,907	19,65	19,54	0,9947
					3	81,00	5,050	52,77	51,74	0,9806
S12	60	1:0,5:1,5	15 [20,3]	2000	5	61,63	6,094	64,06	62,43	0,9746
					7	42,85	7,016	75,02	71,89	0,9583
					9	20,93	7,725	87,79	79,15	0,9016
					11	19,69	7,789	88,52	79,81	0,9016
					13	8,952	8,241	94,78	84,44	0,8909
S12	60	1:0,5:1,5	15 [20,3]	2000	15	7,894	8,294	95,40	84,98	0,8908
					17	5,039	8,019	97,06	82,16	0,8465
					1	137,6	1,917	19,74	19,65	0,9954
					3	103,5	3,676	39,65	37,67	0,9499
					5	62,03	6,064	63,83	62,13	0,9734
S12	60	1:0,5:1,5	15 [20,3]	2000	7	36,06	7,257	78,97	74,35	0,9415
					9	28,78	7,591	83,22	77,78	0,9346
					11	19,22	7,944	88,79	81,39	0,9166
					13	8,670	8,235	94,94	84,37	0,8886
					15	6,248	8,300	96,36	85,04	0,8826
S12	60	1:0,5:1,5	15 [20,3]	2000	17	5,196	8,348	96,97	85,53	0,8820

^aKoličina katalizatora je izražena kao procenat ukupne mase sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida. Vrednost u uglastoj zagradi odgovara količini katalizatora izraženoj kao procenat mase lanenog ulja.

^bEksperimentalne tačke koje pripadaju užim opsezima temperature od 65 do 85°C i reakcionog vremena od 5 do 13 h koji su korišćeni pri određivanju optimalnih vrednosti procesnih uslova epoksidovanja.

^cEksperimentalne tačke koje nisu uzete u obzir pri izračunavanju kinetičkih parametara modela reakcionog sistema.

Tabela P2. Gustina i viskoznost lanenog ulja (LO) i epoksidovanog lanenog ulja (ELO) na temperaturama od 20 do 90°C

Temperatura (°C)	Gustina (g/L)		Viskoznost (mm ² /s)	
	LO	ELO	LO	ELO
20	927,91	1022,9	45,56	663,9
30	921,08	1015,7	33,57	415,8
40	914,29	1008,7	24,68	152,3
50	907,53	1001,7	21,83	84,19
60	900,80	994,67	17,33	72,79
70	894,11	987,69	13,47	54,29
80	887,42	980,77	11,15	37,03
90	880,76	973,87	9,637	27,05

Tabela P3. Procesni uslovi i kvantitativni pokazatelji napredovanja epoksidovanja lanenog ulja persirćenom kiselinom formiranom *in situ* u prisustvu jonoizmenjivačke smole Amberlite IR120H kao katalizatora za eksperimentalne tačke Box-Behnken plana

Br. eksp.	Temperatura (°C)	Molski odnos		Količina katalizatora (mas%) ^a	Brzina mešanja (o/min)	Vreme (h)	Jodni broj	Sadržaj epoksi kiseonika (%)	Konverzija dvostrukih veza (%)	Relativni prinos epoksida (%)	Selektivnost procesa
		dvostruka veza ulja:	sirćetna kiselina: vodonik peroksid								
1	75	1:0,5:1,5		10 [13,5]	2000	9	1,462	8,258	99,15	84,61	0,8534
2 ^b	65	1:0,5:1,1		15 [15,6]	2000	9	18,94	7,340	88,95	75,23	0,8457
3 ^b	65	1:0,5:1,3		15 [18,0]	2000	5	44,58	6,759	74,01	69,27	0,9360
4	75	1:0,5:1,3		10 [12,0]	2000	5	41,66	6,931	75,71	71,01	0,9380
5 ^b	65	1:0,5:1,3		10 [12,0]	2000	9	33,22	7,168	80,63	73,47	0,9112
6 ^b	85	1:0,5:1,3		15 [18,0]	2000	5	19,90	6,473	88,40	66,34	0,7505
7	75	1:0,5:1,3		15 [18,0]	2000	9	4,093	8,209	97,61	84,11	0,8617
8 ^b	75	1:0,5:1,5		15 [20,3]	2000	5	9,669	8,055	94,36	82,55	0,8748
9 ^b	85	1:0,5:1,3		15 [18,0]	2000	13	2,140	5,548	98,75	56,86	0,5758
10	75	1:0,5:1,3		10 [12,0]	2000	13	2,664	8,116	98,45	83,15	0,8446
11 ^b	85	1:0,5:1,1		15 [15,6]	2000	9	5,125	6,185	97,01	63,39	0,6535
12 ^b	75	1:0,5:1,5		15 [20,3]	2000	13	2,361	7,655	98,62	78,46	0,7955
13	75	1:0,5:1,1		20 [20,9]	2000	9	5,470	8,130	96,81	83,30	0,8604
14	75	1:0,5:1,1		15 [15,6]	2000	13	6,929	7,669	95,96	78,57	0,8188
15 ^b	75	1:0,5:1,3		15 [18,0]	2000	9	2,671	7,981	98,44	81,80	0,8309
16 ^b	65	1:0,5:1,3		20 [24,0]	2000	9	15,81	7,998	90,78	81,97	0,9029
17 ^b	75	1:0,5:1,5		20 [27,0]	2000	9	3,617	8,012	97,89	82,11	0,8388
18 ^b	85	1:0,5:1,3		20 [24,0]	2000	9	3,222	6,09	98,12	62,40	0,6359
19	75	1:0,5:1,3		20 [24,0]	2000	13	0,9666	7,438	99,44	76,21	0,7664
20 ^b	65	1:0,5:1,5		15 [20,3]	2000	9	7,858	8,222	95,42	84,26	0,8831
21	75	1:0,5:1,1		15 [15,6]	2000	5	37,04	7,171	78,40	73,47	0,9371
22	75	1:0,5:1,1		10 [10,5]	2000	9	17,83	7,684	89,60	78,73	0,8787
23 ^b	75	1:0,5:1,3		15 [18,0]	2000	9	4,404	8,112	97,44	83,14	0,8533
24	75	1:0,5:1,3		20 [24,0]	2000	5	13,61	8,171	92,07	83,72	0,9094
25 ^b	85	1:0,5:1,3		10 [12,0]	2000	9	0,8389	6,649	99,51	68,15	0,6848
26 ^b	85	1:0,5:1,5		15 [20,3]	2000	9	2,884	6,461	98,32	66,21	0,6735
27 ^b	65	1:0,5:1,3		15 [18,0]	2000	13	4,949	8,017	97,11	82,17	0,8461

^aKoličina katalizatora je izražena kao procenat ukupne mase sirćetne kiseline i 30% vodenog rastvora vodonik peroksida. Vrednost u uglastoj zagradi odgovara količini katalizatora izraženoj kao procenat mase lanenog ulja.

^bEksperimentalne tačke koje se ne podudaraju sa eksperimentalnim tačkama sinteza SI-S12.

Tabela P4. Sastav uravnoteženih smeša laneno ulje-epoksidovano laneno ulje-sirćetna kiselina-vodonik peroksid-voda, eksperimentalno određeni udeo isparljivih materija (ω_{VM}^o) u uljnoj fazi, maseni udeli sirćetne kiseline (ω_A^o) i vodonik peroksida (ω_H^o) u uljnoj fazi i maseni udeli sirćetne kiseline (ω_A^{aq}) i vodonik peroksida (ω_H^{aq}) u vodenoj fazi, i izračunati udeo vode (ω_W^o) u uljnoj fazi, greške određivanja sirćetne kiseline (G_A) i vodonik peroksida (G_H), konstanta fazne ranoteže sirćetne kiseline ($K_{f,A}$) i njena prosečna vrednost ($\bar{K}_{f,A}$)

Smeša	T (°C)	Ođmerena masa ^a				ω_{VM}^o	ω_A^o	ω_H^o	ω_A^{aq}	ω_H^{aq}	ω_W^o	G_A (%)	G_H (%)	$K_{f,A}$	$\bar{K}_{f,A}$	
		LO	ELO	A	aqH ^b											W
L1	35	0,00	34,32	8,52	9,20	21,70	0,06720	0,0468	$3,78 \cdot 10^{-3}$	0,185	0,0719	0,0166	0,951	3,98	4,29	
								0,0465	$3,43 \cdot 10^{-3}$	0,176	0,0693	0,0173	-4,21	-1,56	4,47	4,39
								0,0470	$3,52 \cdot 10^{-3}$	0,181	0,0698	0,0167	-1,43	-0,0255	4,42	
L1	50	0,00	34,36	8,54	9,20	21,70	0,06758	0,0457	$3,23 \cdot 10^{-3}$	0,186	0,0698	0,0187	0,300	0,0488	4,04	
								0,0456	$3,55 \cdot 10^{-3}$	0,189	0,0694	0,0184	1,74	0,244	3,97	4,03
								0,0457	$2,69 \cdot 10^{-3}$	0,184	0,0702	0,0192	-0,578	-0,394	4,07	
L1	65	0,00	34,35	8,54	9,20	21,70	0,06393	0,0432	$3,67 \cdot 10^{-3}$	0,187	0,0708	0,0171	0,0050	2,35	3,95	
								0,0429	$3,00 \cdot 10^{-3}$	0,187	0,0683	0,0180	-0,669	-2,37	3,91	3,94
								0,0437	$2,57 \cdot 10^{-3}$	0,188	0,0728	0,0177	0,904	4,05	3,96	
L2	35	0,00	34,35	4,88	18,38	13,81	0,05463	0,0296	$6,66 \cdot 10^{-3}$	0,105	0,143	0,0184	-2,73	-2,73	5,03	
								0,0282	$7,63 \cdot 10^{-3}$	0,104	0,141	0,0188	-5,17	-5,17	4,83	4,91
								0,0290	$6,94 \cdot 10^{-3}$	0,107	0,144	0,0187	-2,18	-2,18	4,87	
L2	50	0,00	34,36	4,87	18,40	13,81	0,05328	0,0284	$6,34 \cdot 10^{-3}$	0,103	0,148	0,0185	-5,30	-0,505	5,01	
								0,0296	$6,92 \cdot 10^{-3}$	0,107	0,149	0,0168	-0,421	1,86	5,11	5,03
								0,0281	$7,69 \cdot 10^{-3}$	0,103	0,149	0,0175	-4,50	2,06	4,96	
L2	65	0,00	34,37	4,89	18,37	13,81	0,05149	0,0274	$6,40 \cdot 10^{-3}$	0,107	0,141	0,0177	-3,86	-5,10	4,77	
								0,0278	$6,91 \cdot 10^{-3}$	0,106	0,142	0,0168	-3,81	-3,72	4,93	4,85
								0,0275	$6,25 \cdot 10^{-3}$	0,105	0,141	0,0177	-4,90	-5,19	4,85	

Nastavak Tabele P4.

Smeša	T (°C)	Odmjerena masa ^a				ω_{VM}^o	ω_A^o	ω_H^o	ω_A^{aq}	ω_H^{aq}	ω_W^o	G_A (%)	G_H (%)	$K_{f,A}$	$\bar{K}_{f,A}$
		LO	ELO	A	aqH ^b										
L3	35	7,49	25,76	4,87	9,20	21,70	0,03529	0,0211	$2,03 \cdot 10^{-3}$	0,122	0,0796	0,0122	2,10	5,17	4,06
		7,53	25,75	4,87	9,20	21,70	0,03351	0,0209	$2,30 \cdot 10^{-3}$	0,118	0,0785	0,0121	-1,57	3,34	4,17
								0,0212	$2,39 \cdot 10^{-3}$	0,121	0,0766	0,0117	1,37	1,24	4,14
L3	50						0,0214	$1,85 \cdot 10^{-3}$	0,121	0,0748	0,0103	1,29	-1,74	4,37	
							0,0213	$2,19 \cdot 10^{-3}$	0,120	0,0766	0,0100	0,214	1,04	4,41	
							0,0213	$2,03 \cdot 10^{-3}$	0,116	0,0751	0,0102	-2,78	-1,68	4,56	
L3	65						0,0207	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,119	0,0760	0,00825	-0,592	0,49	4,58	
							0,0200	$2,37 \cdot 10^{-3}$	0,115	0,0792	0,00881	-3,66	4,55	4,51	
							0,0205	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,120	0,0770	0,00845	0,372	1,94	4,45	
L4	35	14,99	17,22	4,88	18,38	13,84	0,02745	0,0175	$3,48 \cdot 10^{-3}$	0,115	0,150	0,00647	-2,89	2,57	4,01
							0,0179	$3,52 \cdot 10^{-3}$	0,116	0,145	0,00603	-2,26	-1,45	4,11	
							0,0177	$3,20 \cdot 10^{-3}$	0,117	0,148	0,00655	-1,31	1,41	3,98	
L4	50						0,0177	$3,15 \cdot 10^{-3}$	0,121	0,149	0,00596	2,66	2,24	3,93	
							0,0181	$3,18 \cdot 10^{-3}$	0,118	0,149	0,00553	-0,0687	1,55	4,16	
							0,0176	$3,27 \cdot 10^{-3}$	0,115	0,148	0,00594	-2,40	1,03	4,09	
L4	65						0,0171	$3,55 \cdot 10^{-3}$	0,117	0,147	0,00321	-1,29	0,874	4,29	
							0,0168	$3,50 \cdot 10^{-3}$	0,117	0,147	0,00358	-1,20	0,672	4,15	
							0,0166	$3,33 \cdot 10^{-3}$	0,114	0,149	0,00391	-3,67	1,60	4,20	
L5	35	15,13	17,30	12,28	9,27	21,88	0,04254	0,0343	$1,62 \cdot 10^{-3}$	0,259	0,0640	0,00662	-2,36	-0,0875	2,88
							0,0344	$1,53 \cdot 10^{-3}$	0,262	0,0655	0,00661	-0,884	2,79	2,86	
							0,0349	$1,82 \cdot 10^{-3}$	0,257	0,0668	0,00582	-2,80	4,63	3,00	
L5	50						0,0356	$1,67 \cdot 10^{-3}$	0,263	0,0659	0,00561	-0,0816	3,76	2,99	
							0,0363	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,262	0,0660	0,00507	0,0473	3,74	3,09	
							0,0358	$1,67 \cdot 10^{-3}$	0,257	0,0660	0,00541	-2,63	3,16	3,10	
L5	65						0,0352	$1,46 \cdot 10^{-3}$	0,259	0,0631	0,00486	-2,32	-1,67	3,10	
							0,0346	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,264	0,0633	0,00508	-0,0397	-0,132	2,96	
							0,0347	$1,63 \cdot 10^{-3}$	0,259	0,0626	0,00519	-2,31	-2,24	3,03	

Nastavak Tabele P4

Smeša	T (°C)	Ođmerena masa ^a (g)			ω_{VM}°	ω_A°	ω_{H}°	ω_A^{aq}	ω_{H}^{aq}	ω_W°	G_A (%)	G_H (%)	$K_{f,A}$	$\bar{K}_{f,A}$	
		LO	ELO	A											
L6	35	27,18	10,36	9,83	33,30	7,15	0,02169	0,0162	$2,43 \cdot 10^{-3}$	0,179	0,205	0,00306	-3,48	4,82	2,46
		27,18	10,36	9,83	33,30	7,15	0,02169	0,0167	$3,03 \cdot 10^{-3}$	0,177	0,199	0,00196	-5,23	0,658	2,64
		27,18	10,36	9,83	33,30	7,15	0,02169	0,0166	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,179	0,199	0,00243	-3,92	1,14	2,56
	50	22,50	8,60	8,51	27,49	5,92	0,02147	0,0179	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,185	0,199	0,000910	-4,11	2,13	2,77
	50	22,50	8,60	8,51	27,49	5,92	0,02147	0,0174	$3,00 \cdot 10^{-3}$	0,187	0,197	0,00107	-3,23	1,33	2,64
	50	22,50	8,60	8,51	27,49	5,92	0,02147	0,0171	$2,71 \cdot 10^{-3}$	0,185	0,193	0,00166	-5,62	-2,24	2,61
L7	65	22,50	8,55	8,55	27,49	5,92	0,02143	0,0160	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,190	0,193	0,00277	-3,25	-1,37	2,30
		22,50	8,55	8,55	27,49	5,92	0,02143	0,0156	$2,71 \cdot 10^{-3}$	0,191	0,194	0,00312	-2,17	-0,24	2,21
		22,50	8,55	8,55	27,49	5,92	0,02143	0,0154	$2,76 \cdot 10^{-3}$	0,190	0,190	0,00327	-3,79	-2,99	2,19
	35	30,01	0,00	12,17	34,43	0,00	0,01977	0,0164	$1,95 \cdot 10^{-3}$	0,251	0,223	0,00145	-0,590	2,01	1,70
	35	30,01	0,00	12,17	34,43	0,00	0,01977	0,0171	$1,85 \cdot 10^{-3}$	0,254	0,216	0,00087	0,00445	-1,92	1,78
	35	30,01	0,00	12,17	34,43	0,00	0,01977	0,0162	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,249	0,223	0,00184	-2,28	1,37	1,69
65	30,00	0,00	12,17	12,17	34,43	0,00	0,01937	0,0142	$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,248	0,217	0,00368	-4,36	-2,45	1,44
	30,00	0,00	12,17	12,17	34,43	0,00	0,01937	0,0146	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,252	0,214	0,00294	-2,56	-3,54	1,47
	30,00	0,00	12,17	12,17	34,43	0,00	0,01937	0,0148	$1,27 \cdot 10^{-3}$	0,247	0,221	0,00330	-4,24	-0,456	1,51
65	30,00	0,00	12,17	12,17	34,47	0,00	0,01829	0,0158	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,249	0,213	0,000650	-3,58	-4,45	1,74
	30,00	0,00	12,17	12,17	34,47	0,00	0,01829	0,0159	$2,03 \cdot 10^{-3}$	0,248	0,213	0,000360	-3,99	-4,88	1,75
	30,00	0,00	12,17	12,17	34,47	0,00	0,01829	0,0166	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,246	0,221	0,000310	-3,41	-0,0177	1,88

^aLaneno ulje (LO), epoksidovano laneno ulje (ELO), sirćetna kiselina (A), vodeni rastvor vodonik peroksida (aqH) i voda (W)

^bEksperimentalno određen udeo vodonik peroksida u vodenom rastvoru je 0,294.