

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET  
Institut za petrohemiju, gas, naftu i hemijsko inženjerstvo



mr Snežana Sinadinović

REAKCIJE EPOKSIDOVANJA PRIRODNIH  
NEZASIĆENIH MASNIH KISELINA  
I NJIHOVIH ESTARA

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 1989.

Čini mi posebno zadovoljstvo da se zahvalim dr Borislavu Tomiću  
na ideji, sugestijama i praćenju ovog rada.

Najsrdajnije se zahvaljujem dr Jelici Odavić-Josić za pokazano  
izuzetno interesovanje za izradu ovog rada i pruženu pomoć.

Posebnu zahvalnost dugujem mr Milovanu Jankoviću na  
angažovanju prilikom računске obrade eksperimentalnih rezultata.

Zahvaljujem se i radnoj organizaciji Sintelon, Bačka Palanka  
na izvršenim kontrolnim analizama.



## S A D R Ž A J

Strana

### UVOD

### TEORIJSKI DEO

1. REAKCIJA EPOKSIDOVANJA NEZASIĆENIH JEDINJENJA	1
1.1. Prirodne nezasićene masne kiseline i njihovi estri	3
2. METODE EPOKSIDOVANJA	6
3. EPOKSIDOVANJE ORGANSKIM PERKISELINAMA	8
3.1. Epoksidovanje prethodno formiranom perkiselinom	8
3.2. Epoksidovanje perkiselinom formiranom "in situ"	11
3.3. Katalizatori u procesima epoksidovanja organskim perkiselinama	12
3.4. Rastvarači u procesima epoksidovanja organskom perkiselinom	14
3.5. Sporedne reakcije u procesima epoksidovanja perkiselinom	15
3.6. Prednosti i nedostaci metoda epoksidovanja perkiselinom	16
4. PRIRODNI ESTRI NEZASIĆENIH MASNIH KISELINA KOJI PODLEŽU EPOKSIDOVANJU	19
4.1. Fizičko-hemijske osobine sojinog ulja	20
4.2. Fizičko-hemijske osobine ricinusovog ulja	22
5. EPOKSIDOVANJE NEKIH BILJNIH ULJA ORGANSKIM PERKISELINAMA	24

5.1. Epoksidovanje sojinog ulja	25
5.1.1. Epoksidovanje sojinog ulja prethodno pripremljenom perkiselinom	25
5.2.2. "In situ" epoksidovanje ricinusovog ulja	34
6. PRIMENA EPOKSIDOVANIH BILJNIH ULJA	35
EKSPERIMENTALNI DEO	
7. "IN SITU" EPOKSIDOVANJE BILJNIH ULJA	39
7.1. Reaktanti	40
7.1.1. Sójino ulje	40
7.1.2. Ricinusovo ulje	41
7.1.3. Organska kiselina	43
7.1.4. Oksidans	43
7.1.5. Katalizatori	43
7.1.6. Rastvarač	44
7.2. Postupak izvodjenja reakcije i ispitivani parametri	44
7.2.1. "In situ" epoksidovanje u prisustvu sumporne kiseline	44
7.2.2. "In situ" epoksidovanje u prisustvu jonoizmenjivačke smole	46
7.3. Praćenje reakcije i karakterisanje produkta	50
7.4. Metode karakterisanja	53
7.4.1. Određivanje koncentracije vodonik peroksida	53
7.4.2. Jodni broj	53
7.4.3. Sadržaj epoksi kiseonika	53
7.4.4. Kiselinski broj	54
7.4.5. Viskozitet	54
7.4.6. Gustina	54
7.4.7. Indeks refrakcije	55
7.4.8. Infracrvena spektroskopija	55
7.4.9. Termička stabilnost	55
7.5. Ispitivanje mogućnosti primene epoksidovanih ulja	55
7.5.1. Ispitivanje reoloških svojstava PVC-a sa epoksidovanim sojinim uljem	55
7.5.2. Ispitivanje termičke stabilnosti PVC-a sa epoksidovanim biljnim uljima	57

7.5.3. Ispitivanje svetlosne stabilnosti PVC-a sa epoksidovanim sojinim ili ricinusovim uljem	58
<b>REZULTATI RADA I DISKUSIJA</b>	
8. MEHANIZAM REAKCIJA "IN SITU" EPOKSIDOVANJA BILJNIH ULJA	59
9. UTICAJ ISPITIVANIH PARAMETARA NA "IN SITU" EPOKSIDOVANJE U PRISUSTVU SUMPORNE KISELINE	62
9.1. "In situ" epoksidovanje sojinog ulja	62
9.1.1. Uticaj količine vodonik peroksida	62
9.1.2. Efekat različitih molskih odnosa sirćetna kiselina: nezasićenost estra	66
9.1.3. Katalitički efekat sumporne kiseline	69
9.1.4. Uticaj temperature	71
9.1.5. Efekat rastvarača	74
9.1.6. Optimalni uslovi "in situ" epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline	76
9.1.7. Karakteristike epoksidovanog sojinog ulja	78
9.1.8. Termička stabilnost epoksidovanog sojinog ulja	79
9.2. "In situ" epoksidovanje ricinusovog ulja	80
9.3. Poredjenje efikasnosti "in situ" epoksidovanja različitih biljnih ulja u prisustvu sumporne kiseline	84
10. UTICAJ ISPITIVANIH PARAMETARA NA "IN SITU" EPOKSIDOVANJE U PRISUSTVU JONOIZMENJIVAČKE SMOLE	86
10.1. "In situ" epoksidovanje sojinog ulja	86
10.1.1. Količina vodonik peroksida	86
10.1.2. Efekat različitih molskih odnosa sirćetna kiselina : nezasićenost estra	88
10.1.3. Efekat koncentracije jonoizmenjivačke smole	90
10.1.4. Uticaj temperature	92
10.1.5. Uticaj rastvarača	94
10.1.6. Optimalni reakcioni uslovi za "in situ" epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole	96
10.1.7. Mogućnost upotrebe već korišćene jonoizmenjivačke smole	96
10.1.8. Uticaj vrste jonoizmenjivačke smole	97
10.1.9. Epoksidovano sojino ulje	
10.1.10. Termička stabilnost epoksidovanog sojinog ulja	101

10.2. "In situ" epoksidovanje ricinusovog ulja	102
10.2.1. Količina sirćetne kiseline	102
10.2.2. Uticaj količine vodonik peroksida	102
10.2.3. Katalitički efekat jonoizmenjivačke smole	105
10.2.4. Uticaj temperature	107
10.2.5. Uloga rastvarača	109
10.2.6. Optimalni reakcioni uslovi "in situ" epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole	109
10.2.7. Mogućnost reciklovanja jonoizmenjivačke smole	110
10.2.8. Epoksidovano ricinusovo ulje	112
10.2.9. Termička stabilnost epoksidovanog ricinusovog ulja	114
10.3. Poredjenje efikasnosti "in situ" epoksidovanja sojinog i ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole	116
11. POREDJENJE REZULTATA "IN SITU" EPOKSIDOVANJA BILJNIH ULJA U PRISUSTVU RAZLIČITIH TIPOVA KATALIZATORA	119
11.1. Poredjenje rezultata "in situ" epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu različitih tipova katalizatora	120
11.2. Poredjenje rezultata "in situ" epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu različitih tipova katalizatora	124
12. EPOKSIDOVANO BILJNO ULJE KAO KOSTABILIZATOR I PLASTIFIKATOR PVC-a	127
12.1. Termička stabilnost PVC-a sa epoksidovanim biljnim uljem kao kostabilizatorom	128
12.2. Svetlosna stabilnost PVC-a formulisanog sa epoksidovanim biljnim uljem	131
12.3. Uticaj epoksidovanog sojinog ulja na reološka svojstva transparentne paste PVC-a	134
13. ODREĐIVANJE KINETIČKOG MODELA ZA "IN SITU" EPOKSIDOVANJE PERKISELINOM U PRISUSTVU JONOIZMENJIVAČKE SMOLE	137
ZAKLJUČAK	145
PRILOG	
Prilog I	152
Prilog II	159
Prilog III	170
Prilog IV	171
LITERATURA	



## U V O D

Termički i svetlosni stabilizatori za poli(vinil hlorid) i kopolimere vinil hlorida, koji se danas tehnološki primenjuju, uglavnom su soli metala sposobni da reaguju sa vodonik hloridom, tj. labilnim hlorom koji potiče iz termički nestabilnog polimera. Kao sekundarni stabilizatori, odnosno kostabilizatori, mogu se koristiti, pored alkil i aril fosfita, i epoksi jedinjenja.

Epoksi jedinjenja se dobijaju reakcijom epoksidovanja koja predstavlja specifičnu oksidaciju olefinskih veza u nezasićenim organskim jedinjenjima.

Sirovi materijali koji podležu epoksidovanju treba da poseduju bar jednu, a ekonomičnost procesa zahteva i dve ili više olefinskih veza, koje će oksidovanjem dati željenu epoksi grupu - stabilnu pri uslovima izvodjenja reakcije. Ovakvi polazni nezasićeni supstrati za epoksidovanje mogu biti sintetički, ali i prirodni. Neka prirodna ulja, posebno biljna ulja, jedan su od takvih supstrata.

Po sastavu, biljna ulja uglavnom čine nezasićeni trigliceridi - triestri glicerola i mono- i polinezasićenih masnih kiselina. Ona poseduju dovoljan stepen nezasićenosti, koji epoksidovanjem obezbedjuje odgovarajući sadržaj epoksi kiseonika neophodan za adekvatnu kompatibilnost sa PVC-om i za efektivno delovanje ovih ulja kao stabilizatora protiv toplotne i ultravioletne degradacije PVC-a. U formulacijama polimernih materijala, epoksidovana biljna ulja deluju i kao odlični sekundarni omekšivači.

Prednost primene biljnih ulja kao sirovine za epoksidovanje je u tome što se u proizvodnju petrohemijskog proizvoda, epoksi plastifikatora i stabilizatora, uvodi prirodni, periodično obnovljivi olefinski resurs relativno niske cene.

Zato je kao cilj ovog rada postavljeno utvrđivanje optimalnih uslova izvodjenja reakcije epoksidovanja prirodnih biljnih ulja različitog strukturnog sastava, a sa aspekta primenljivosti rezultata, ukazivanje na mogućnost ekonomičnog sintetizovanja visokovrednog, malotonažnog, ali široko primenjivog proizvoda dobrih karakteristika iz domaćih sirovina.

Prema literaturnim podacima, reakciji epoksidovanja, uglavnom organskim perkiselinama - bilo prethodno, bilo "in situ" formiranim, podvrgnuta su mnoga biljna ulja i njihove mešavine. Najčešće su to ulja iz grupe oleinske i linolne kiseline (pamukovo, maslinovo, suncokretovo ulje), eruka kiselina (repičino ulje) i linolenske kiseline (laneno, sojino, konopljino ulje...), a vrlo retko ulja iz grupe konjugovanih kiselina (tungovo ulje) ili hidroksi-masnih kiselina (ricinusovo ulje).

U ovom radu su dati rezultati Ispitivanja uticaja reakcionih parametara na tok i prinos "in situ" izvodjenog procesa epoksidovanja perkiselinom dva biljna ulja: sojinog i ricinusovog.

Ispitani su uticaji molskih odnosa reaktanata, temperature, inertnog rastvarača i vrste, količine i mogućnosti reciklovanja katalizatora na tok i prinos epoksidovanja oba ulja, kao i na osobine i kvalitet dobijenog proizvoda. Sve to je poslužilo za utvrđivanje efikasnosti epoksidovanja primenjenih ulja i za određivanje optimalnih reakcionih uslova za "in situ" izvodjenje procesa.

Na osnovu eksperimentalnih podataka, dobijenih pri "in situ" epoksidovanju prirodnih polinezasićenih estara masnih kiselina perkiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora i opšteprihvaćenih reakcija koje se odvijaju pri "in situ" epoksidovanju perkiselinom, predložen je kinetički, i na osnovu njega matematički model, za sistem heterogeno katalizovanih reakcija, koji bi omogućio predviđanje uticaja različitih reakcionih parametara na tok i prinos procesa, odnosno optimizaciju "in situ" epoksidovanja.

Razjašnjenje postupka i optimizacija uslova "in situ" epoksidovanja prirodnog

olefinskog materijala, iz kojeg može da se dobije kostabilizator i plastifikator za PVC dobrih osobina, i predlaganje kinetičkog, odnosno matematičkog modela koji opisuje proces "in situ" epoksidovanja, su značajni za istraživanja ove problematike, pogotovo kada se uzmu u obzir rasprostranjenost primene epoksi kostabilizatora i realna mogućnost supstitucije ovog uvoznog proizvoda proizvodom dobijenim na bazi domaćih sirovina.

# 1. NERADNA KVADRATNA NEKONVENCIONALNA KONTAKTNA

U ovom radu razmatramo problem neradne kvadratne kontaktna u slučaju kada je jedna od površina neravna, a druga je ravna. Problem se formuliše kao jedna od nejednaka sa uslovima na granici. Za postojanje i jedinstvenost rešenja dajemo potrebne uslove i dokazujemo ih.

## TEORIJSKI DEO

Pretpostavimo da je jedna od površina neravna, a druga je ravna. Problem se formuliše kao jedna od nejednaka sa uslovima na granici. Za postojanje i jedinstvenost rešenja dajemo potrebne uslove i dokazujemo ih.



U ovom radu razmatramo problem neradne kvadratne kontaktna u slučaju kada je jedna od površina neravna, a druga je ravna. Problem se formuliše kao jedna od nejednaka sa uslovima na granici. Za postojanje i jedinstvenost rešenja dajemo potrebne uslove i dokazujemo ih.

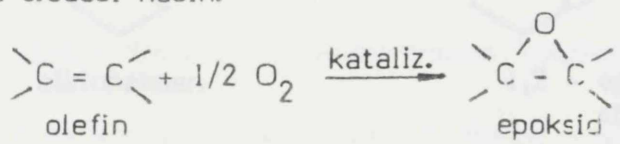
U ovom radu razmatramo problem neradne kvadratne kontaktna u slučaju kada je jedna od površina neravna, a druga je ravna. Problem se formuliše kao jedna od nejednaka sa uslovima na granici. Za postojanje i jedinstvenost rešenja dajemo potrebne uslove i dokazujemo ih.



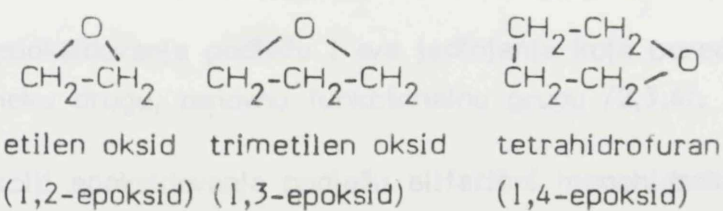
Reakcija epoksidiranja poliaro...  
na...  
u epoksidna grupa se...  
epoksidna grupa

### 1. REAKCIJA EPOKSIDOVANJA NEZASIĆENIH JEDINJENJA

Epoksidovanje je reakcija oksidacije nezasićenih organskih jedinjenja kojom nastaju tzv. epoksi - jedinjenja. Ova reakcija se najjednostavnije može prikazati na sledeći način:



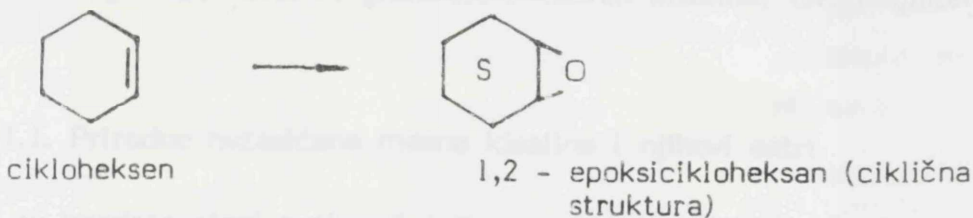
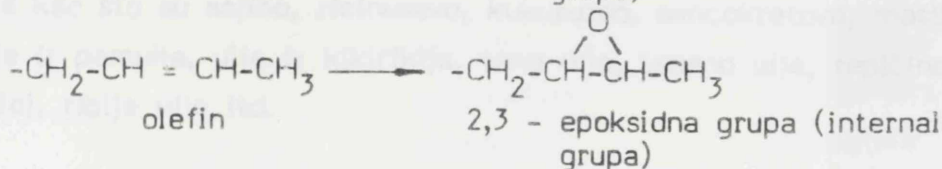
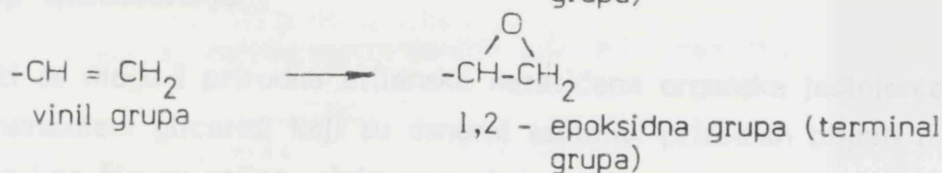
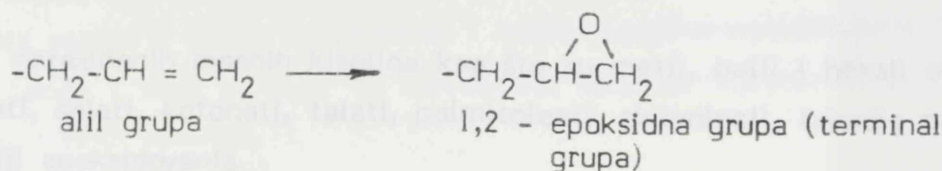
Epoksidi su jedinjenja koja sadrže karakterističnu funkcionalnu epoksidnu grupu. Ovu grupu čini atom kiseonika vezan za dva ugljenikova atoma. Neke od epoksidnih grupa date su niže:



Najjednostavnija epoksidna grupa je tročlani prsten u kome je kiseonik vezan za dva susedna atoma, a koja se naziva  $\alpha$ -epoksidna ili 1,2-epoksidna grupa (primer je etilen oksid).

Molekuli mogu da sadrže jednu ili više  $\alpha$ -epoksidnih grupa raspoređenih unutar molekula na više načina. Mogu se nalaziti na kraju molekulskog lanca kada imamo tzv. terminalnu epoksidnu grupu, unutar molekulskog lanca kada se naziva internalna epoksidna grupa ili u cikličnoj strukturi.

Reakciji epoksidovanja podležu sva organska jedinjenja koja sadrže bar jednu duplu, olefinsku vezu. Različiti tipovi olefinske veze koji mogu biti konvertovani u epoksidne grupe su niže prikazani /1/:



Epoksidovati možemo olefine i poliolefine sa pravim ili razgranatim lancem; ciklične olefine, na primer diciklopentadien, vinilcikloheksen; polimere i kopolimere diena, na primer polibutadien, stiren - butadien kopolimer, itd. /2,3/.

Reakciji epoksidovanja podležu i sva jedinjenja koja pored olefinske veze sadrže i neku drugu, osnovnu funkcionalnu grupu /2,3,4/.

Tako, reakciji epoksidovanja podležu alifatični monohidroksi alkoholi sa 1 - 13 atoma ugljenika u ravnom ili razgranatom nizu; cikloalifatični monohidroksi alkoholi, na primer cikloheksanol; dihidroksi alifatični alkoholi kao 1,2 - etandiol, 1,2 - propandiol, 1,3 - propandiol; derivati oligomerizacije kao etilen oksid, propilen oksid sa stepenom oligomerizacije 2 - 10.

Epoksidovanju podležu i nezasićeni alkoholni estri, etri i nezasićeni ketoni, kao i nezasićeni poliamidi i amini.

Epoksiduju se i aromatični ugljovodonici kao što je npr. stiren.

Ovoj reakciji podležu i nezasićene organske kiseline dugog niza, kao što su linolna, linolenska, oleinska, ricinolna kiselina, kao i druge nezasićene kiseline, na primer vinilsirćetna, krotanska kiselina, itd.

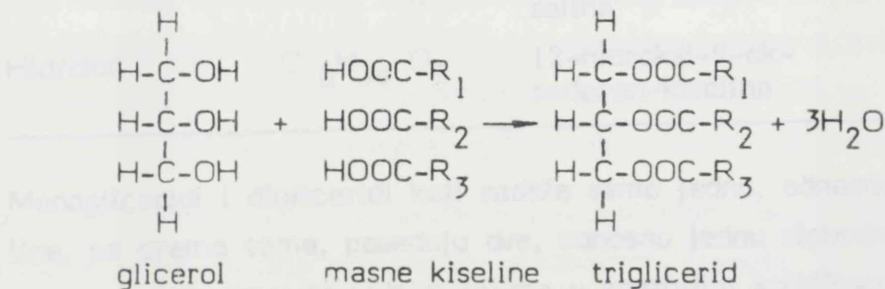
Alkil estri nezasićenih masnih kiselina kao što su metil, butil i heksil oleati, linoleati, sojati, kotonati, talati, palmitoleati, ricinoleati, takodje podležu reakciji epoksidovanja.

Epoksidovati se mogu i prirodna etilenska nezasićena organska jedinjenja gde spadaju i nezasićeni gliceridi koji su osnovni sastojak prirodnih biljnih i životinjskih ulja kao što su sojino, ricinusovo, kukuruzno, suncokretovo, maslinovo ulje, ulje iz pamuka, ulje iz kikirikija, tang ulje, laneno ulje, repičino ulje, zatim loj, riblje ulje, itd.

Ova ulja sadrže uglavnom triestre glicerola i masnih kiselina, tzv. trigliceride.

### 1.1. Prirodne nezasićene masne kiseline i njihovi estri

Trigliceridi su kondenzacioni proizvodi jednog molekula glicerola i tri molekula masnih kiselina, dakle triestri glicerola i viših masnih kiselina.



Kada su tri masne kiseline iste, proizvod je jednostavni triglicerid; kada su one različite, imamo mešoviti triglicerid koji se pojavljuje u različitim izomernim oblicima.

Mešoviti trigliceridi koji sadrže dve različite masne kiseline imaju četiri izomerna oblika, dok oni koji sadrže tri različite masne kiseline imaju tri izomerna oblika.

Masne kiseline najčešće prisutne u prirodnim trigliceridima su alifatične monobazne kiseline normalnog niza i to obično sa više od deset C-atoma u mo-



lekulu.

Biljna ulja uglavnom čine triestri mono- i polinezasićenih masnih kiselina, dok je sadržaj zasićenih masnih kiselina u uljima relativno mali. Neka prirodna ulja sadrže u obliku triglicerida i masne kiseline neuobičajene strukture. U tabeli 1 date su neke od najvažnijih, odnosno najrasprostranjenijih prirodnih masnih kiselina.

Tabela 1.1. Neke od najrasprostranjenijih prirodnih masnih kiselina

Tip kiseline	Formula	Sistematsko ime	Trivijalno ime
Zasićene	$C_{14}H_{30}O_2$	tetradekan-kiselina	miristinska
	$C_{16}H_{34}O_2$	heksadekan-	palmitinska
	$C_{18}H_{38}O_2$	oktadekan-	stearinska
Mono nezasićene	$C_{10}H_{18}O_2$	9-decen-kiselina	kaproleinska
	$C_{16}H_{30}O_2$	9-heksadecen-	palmitoleinska
	$C_{18}H_{34}O_2$	9-oktadecen-	oleinska
Polinezasićene	$C_{18}H_{32}O_2$	cis,cis-9,12-oktadekadien kiselina	linolna
	$C_{18}H_{30}O_2$	cis,cis,cis-9,12,15-oktadekatrien kiselina	linolenska
Hidroksi	$C_{18}H_{34}O_3$	12-hidroksi-9-oktadecen-kiselina	ricinolna

Monogliceridi i digliceridi koji sadrže samo jednu, odnosno dve masne kiseline, pa prema tome, poseduju dve, odnosno jednu slobodnu hidroksilnu grupu, ne nalaze se u prirodnim uljima u znatnijim količinama.

Masno-kiselinski sastav prirodnih ulja se može odrediti sa dve osnovne hromatografske metode /5,6/.

Standardna, danas već potpuno razvijena, je metoda gas - tečne hromatografije (GLC) koja omogućava istovremeno, po formiranju i separaciju odgovarajućih metil estara masnih kiselina na bazi stepena nezasićenosti i broja C atoma.

Pripremanje metil estara masnih kiselina se izvodi metilovanjem, odnosno esterifikovanjem glicerida bilo diazometanom /7/, bilo metanolom u kiseloj sredini, najčešće primenom metanol - HCl /8-10/, metanol -  $H_2SO_4$  /11/, metanol -  $BF_3$  /12/, natrijum metoksid - metanol /13,14/ ili NaOH - metanol /15/ sistema. Rezultati poredjenja efikasnosti ovih sistema, njihove prednosti i nedostaci, dati su u literaturi /16-18/.

Visokonezasićene masene kiseline i njihovi trigliceridi mogu se uspešno prevesti u alkil estre i alkoholizom u prisustvu  $C_1-C_6$  alkohola i zatim identifikovati GLC metodom /19/.

Novija istraživanja u gas-tečnoj hromatografiji, pored klasičnih kolona sa punjenjem, uključuju i kapilarne kolone koje omogućuju i separaciju trans/cis izomera metil estara masnih kiselina /20-24/.

Identifikacijom pikova u gas-tečnoj hromatografiji, odnosno utvrđivanjem broja, položaja i geometrije duplih veza, moguće je pretpostaviti i strukturu nepoznatih molekula /25/.

Ima pokušaja da se metil estri masnih kiselina odredjuju i primenom masene spektrometrije (MS) u prisustvu trideuterometil ( $CO_3$ ) estara masnih kiselina kao internal standarda predložene metode /26/.

Druga metoda utvrđivanja maseno-kiselinskog sastava biljnih ulja zasniva se na direktnoj separaciji individualnih triglicerida prema dužini lanca i stepenu nezasićenosti, primenom tečne hromatografije (HPLC) sa reversnom fazom (HPRC) /27,28/, odnosno kombinovanjem HPLC i GC tehnika /29/.

Pored utvrđivanja sadržaja zasićenih i nezasićenih masnih kiselina u trigliceridima prirodnih ulja pomenutim metodama, moguće je, prethodnim separisanjem sa HPLC i zatim primenom UV spektrofotometrije, odrediti i udeo konjugovanih diena u polinezasićenim estrima masnih kiselina /30,31/.

Za reakciju epoksidovanja biljnih ulja važna osobenost je njihova nezasićenost. Veći stepen nezasićenosti triglicerida omogućava i postizanje većeg prinosa epoksi jedinjenja.

Stepen nezasićenosti biljnih ulja može se utvrditi bilo titracionom metodom (jodni broj), bilo već pomenutom analitičkom instrumentalnom metodom (UV spektrofotometrijom).

Epoksi dobijati iz prirodnih nevezanih izvora masnih kiselina, glicerol, životinjskih ili biljnih ulja, uglavnom se primenjuje kao plastifikatori i stabilizatori, mada se, nakon pogodnih modifikacija, mogu upotrebiti i u tehnologiji konverzije olefina u epoksi smola.

Epoksidovanje prirodnih ulja se obično izvodi organskim peroksidinama, bilo prethodno pripremljenim (formirane peroksidine, bilo primenom "in situ" metoda).

## 2. METODE EPOKSIDOVANJA

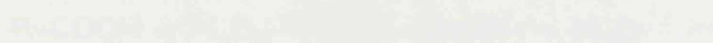
Metode konverzije olefina u najčešće 1,2 - epoksidi se mogu grupisati na sledeći način /1/:

1. Epoksidovanje organskim peroksidinama i njihovim derivatima
  - prethodno pripremljenom peroksidinom
  - peroksidinom formiranim tokom reakcije u reakcionoj smesi (tzv. "in situ" metoda)
2. Epoksidovanje neorganskim peroksidinama
3. Epoksidovanje preko halogenidhidrina i njihovih derivata
  - molekularnim halogenima
  - prethodno formiranim hipohalogenim kiselinama
  - estrima hiploraste kiseline
4. Epoksidacija alkalnim vodonik peroksidom
5. Epoksidovanje različitim neorganskim jedinjenjima
  - kiseonikom
  - ozonom
  - permanganatima
6. Biološka epoksidacija

Epoksi jedinjenja dobijena iz olefina epoksidovanjem nekom od pomenutih metoda se mogu, posmatrajući komercijalno - sa stanovišta njihove primene, grupisati u dve osnovne kategorije; ona koja su prvenstveno pogodna za vinil stabilizatore /plastifikatore, i ona koja se na razne načine koriste u tehnologiji epoksi smola.

Epoksidi dobijeni iz prirodnih nezasićenih estara masnih kiselina, dakle iz životinjskih ili biljnih ulja, uglavnom se primenjuju kao plastifikatori i stabilizatori, mada se, nakon pogodnih modifikacija, mogu upotrebiti i u industriji konvencionalnih epoksi smola.

Epoksidovanje prirodnih ulja se obično izvodi organskih perokselinama, bilo primenom prethodno formirane perokseline, bilo primenom "in situ" tehnike.



### 1. EPOKSIDOVANJE ORGANISMAI PEROKSELINAMA

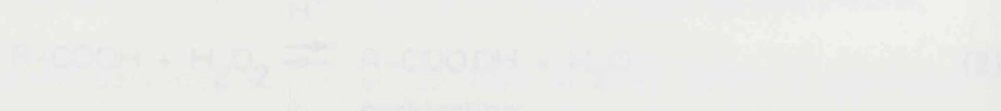
#### 1.1. Epoksidovanje prethodno formiranom perokselinom

Organisku perokselinu ispoljena iz organske kiseline i radikal perokselne pri- put je koristio Pillerchojow za epoksidovanje nezasićenih jedinjenja još pre četom dvadesetog veka. Priprejena je perokselna kiselina.

Epoksidovanje prethodno formiranom perokselinom (32) može se primeniti jednako (1):



Organisku perokselinu se obično dobija iz organske kiseline jednako (2):



Konverzija estara nezasićenih masnih kiselina prethodno formiranom epoksidom pokazala konverzijske reakcije, što omogućava dobijanje epoksida.

Vzemenom su linolinske i nogalinske kiseline i njihovi organski perokselini (33).

Reakcija epoksidacije može se sprovesti jednako iz tehnike polimerne reakcije dostatek ekonomski lakše graditi. To je isto tako moguće, pa ostane po-



lečno postrojenje.

Kao komercijalna najprikladnija perokselina is epoksidovanja postala je perbenzojeva kiselina. I zbog prisutnosti kiselosti zbog toga nisu druge kiseline.

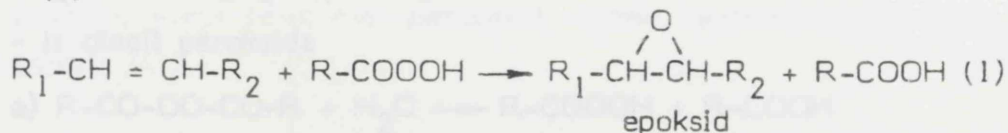
Ipak, organske perokseline se mogu dobiti iz različitih izvora organskih jedinjenja /32/.

### 3. EPOKSIDOVANJE ORGANSKIM PERKISELINAMA

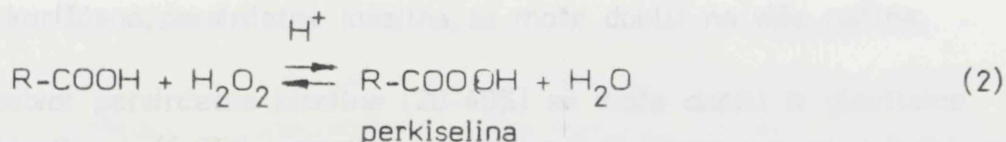
#### 3.1. Epoksidovanje prethodno formiranom perokselinom

Organsku perokselinu dobijenu iz organske kiseline i vodonik peroksida prvi put je koristio Prileschajew za epoksidovanje nezasićenih jedinjenja još početkom dvadesetog veka. Primenjena je perbenzojeva kiselina.

Epoksidovanje prethodno formiranom perokselinom /32/ može se prikazati jednačinom (1):



a formiranje perokseline u prisustvu nekog kiselog katalizatora jednačinom (2):



Konverzija estara nezasićenih masnih kiselina perbenzojevom kiselinom se pokazala komercijalno neatraktivnom, zbog skupoće benzojeve kiseline.

Vremenom su iznađene i mogućnosti sinteze drugih organskih perokselina /33/.

Permravlja kiselina, koja se sledeća koristila, je takodje pokazala neke nedostatke s ekonomske tačke gledišta, jer je vrlo korozivna, pa zahteva po-

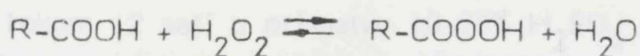


sebna postrojenja.

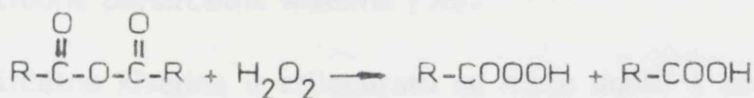
Kao komercijalno najprihvatljivija perkiselina za epoksidovanje postala je persirćetna kiselina, i zbog pristupačnosti i zbog niže cene sirćetne kiseline.

Inače, organske perkiseline se mogu dobiti iz različitih tipova organskih jedinjenja /34/:

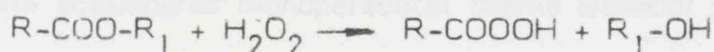
- karbonska kiselina + vodonik peroksid



- anhidrid karbonske kiseline + vodonik peroksid



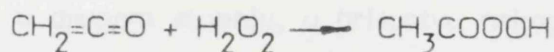
- estar karbonske kiseline + vodonik peroksid



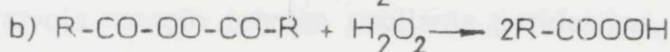
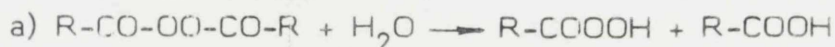
- hlorid kiseline + vodonik peroksid (ili neorganski peroksid)



- keten + vodonik peroksid

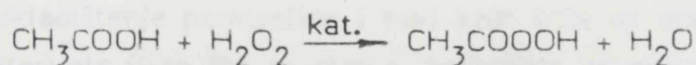


- iz diacil peroksida

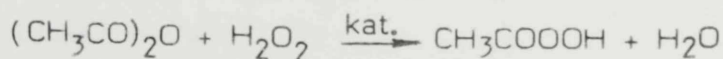


Najčešće korišćena, persirćetna kiselina, se može dobiti na više načina.

Vodeni rastvor persirćetne kiseline (20-40%) se može dobiti iz glacijalne sirćetne kiseline i 35-90% vodonik peroksida pri molskom odnosu 1,5-2:1 na 25°C tokom 12 do 20 sati, a u prisustvu 1-3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili kisele jonoizmenjivačke smole kao katalizatora /32,35,36/.



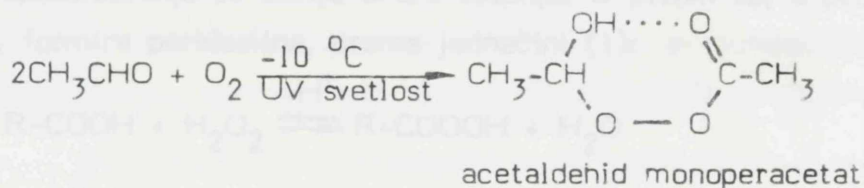
Persirćetna kiselina niske koncentracije (14-16%) se može dobiti ako se umesto sirćetne kiseline upotrebi njen anhidrid /36-39/:



Pri ovom načinu sinteze persirćetne kiseline, koja se odvija na 30-40°C u prisustvu kiselog katalizatora, može se upotrebiti vodonik peroksid koncentracije najviše do 40% kada se postiže najniža koncentracija vrlo eksplozivnog nusprodukta diacetilperoksida.

Koncentrovani rastvor persirćetne kiseline (50-60%) u vodi, tzv. azeotropna persirćetna kiselina, se može dobiti vakuum destilacijom (5,3 - 8 kPa) iz sirćetne kiseline i 50% vodonik peroksida pri molskom odnosu 0,5 - 2:1 na 45-50°C tokom 12 sati u prisustvu 10-20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /3,36/. Azeotropnom dehidracijom ovako dobijene persirćetne kiseline etilacetatom, može se dobiti i bezvodna persirćetna kiselina /36/.

30% persirćetna kiselina u etilacetatu se može dobiti i acetaldehid oksidacijom /1,40/ koja se odvija u dva stupnja. U prvom se, pri određenim uslovima, dobija acetaldehid monoperacetat prema sledećoj jednačini:



da bi se, u drugom stupnju, u prisustvu nekog kiselog katalizatora i pri sniženom pritisku, acetaldehid monoperacetat raspao na persirćetnu kiselinu i acetadlehid /41/.

I pored razvoja mnogih tehnika dobijanja perkiseline, peroksidacija sirćetne kiseline vodonik peroksidom je ostala nedovoljno efikasna, osim pri visokim molskim odnosima sirćetna kiselina/vodonik peroksid. Medjutim, pri ovom visokom odnosu, potrebno je uklanjati velike količine sirćetne kiseline, što, pored troškova upotrebljenog viška kiseline, dodatno poskupljuje proces.

Drugi problem je siguran transport i skladištenje perkiseline. Naime, rezervoari za skladištenje perkiseline i cevi kroz koje se ona provodi, treba da su od materijala (kao što su staklo, keramika, plastika...) koji ne katalizuju njen raspad.

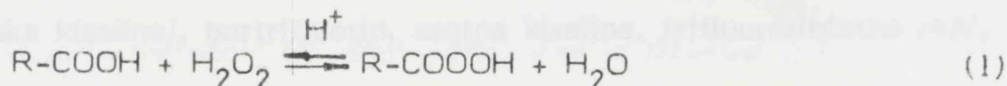
### 3.2. Epoksidovanje perkiselinom formiranom "in situ"

Danas češće korišćena metoda za dobijanje epoksida primenom organske perkiseline je metoda "in situ". Ova metoda podrazumeva epoksidovanje nezasićenih jedinjenja aorganskom perkiselinom formiranom u reakcionoj smeši, kao rezultat reakcije organske kiseline i vodonik peroksida, u prisustvu nekog kiselog katalizatora, koja se odmah iskorišćava i za proizvodnju epoksida.

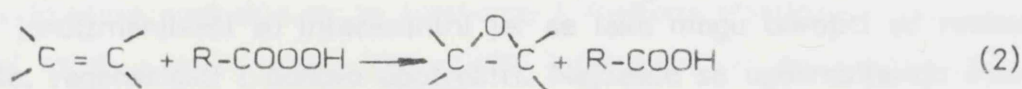
Prvu epoksidaciju "in situ" izveli su Niederhouser i Koroly, 1949. Oni su koristili mravlju kiselinu kao prekursor za perkiselinu /42/.

Gall i Greenspan su 1955. godine izveli "in situ" epoksidovanje olefinskih jedinjenja koristeći sirćetnu kiselinu, koja sa pokazala kao najkomercijalnija /43/.

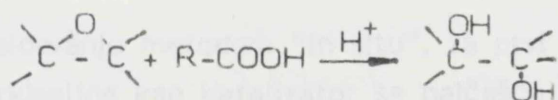
"In situ" epoksidovanje se odvija u dva stupnja. U prvom se, u prisustvu katalizatora, formira perkiselina, prema jednačini (1):



koja odmah epoksiduje olefinsko jedinjenje, prema jednačini (2), što se smatra drugim stupnjem procesa epoksidovanja:



Ove osnovne reakcije, pri određenim uslovima, prati i sporedna reakcija otvaranja epoksi prstena:



Pored ove, prisutne su i druge sporedne reakcije, npr. reakcija stvaranja odgovarajućih hidroksiestara, zatim dolazi do polimerizacije proizvoda preko epoksidne grupe, itd.

Ovakvi sporedni proizvodi smanjuju prinos epoksida, utiču na njegov viskozitet i tačku zgušnjavanja, smanjuje se stabilnost i kvalitet proizvoda pri skladištenju, te treba pronaći takve uslove epoksidovanja da do neželjenih reakcija dodje što redje. U tom cilju razvijeno je više tehnika izvođenja procesa epoksidovanja metodom "in situ".



### 3.3. Katalizatori u procesima epoksidovanja organskim perokselinama

Reakcija epoksidovanja nekog olefinskog jedinjenja je nekatalizovan proces. Medjutim, posmatrajući epoksidovanje kao dvostepen proces u kom je prvi stupanj formiranje perokseline, bilo da se on odvija kao poseban, bilo "in situ", što je kiselo katalizovana reakcija, to možemo govoriti o katalizatorima u procesima epoksidovanja.

Dakle, reakcija formiranja perokseline se odigrava u prisustvu kiselog katalizatora, a kao katalizatori se upotrebljavaju jake mineralne ili organske kiseline, ili katjonske jonoizmenjivačke smole.

Kao katalizatori za prethodno formiranje persirćetne kiseline koriste se jake kiseline čije su tačke ključanja iznad  $150^{\circ}\text{C}$  na atmosferskom pritisku, kao što su sumporna kiselina /2,3,32,36,37,39,44/, fosforna, ortofosforna, metafosforna kiselina, alkil ili arilsulfonska kiselina (npr. p-toulsulfonska, e-tansulfonska kiselina), bortrifluorid, azotna kiselina, trifluorosirćetna /43/, itd.

Kao kiseli jonoizmenjivački katalizatori pri formiranju perokselina koriste se jako kisele, katjonske smole sa aktivnom sulfo ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) grupom. Ovi sulfo katjonski jonoizmenjivači su interesantni jer se lako mogu odvojiti od reakcione smeše, regenerisati i ponovo upotrebiti. Najčešće se upotrebljavaju smole sa stirolnom bazom kao što su Amberlite IR-120, Chempro C-20, Dowex 50X, Nalcite HCR, Permutit Q, Dowex 50W /45,46/.

Pri epoksidovanju metodom "in situ", za prvi stupanj reakcije tj. za formiranje perokseline kao katalizator se najčešće upotrebljava sumporna kiselina /4,38,43,45,47,51,52/, mada se mogu upotrebiti različite soli alkalnih metala /53-55/ i druge jake kiseline kao što su mravlja kiselina /56/, amino-trimetilen fosforna /57/ i fosforna kiselina /51,58,59/.

Kao katjonski jonoizmenjivači najbolji su već pobrojani sulfonati, u obliku stirolnih smola /38,43,45,59-61/, jer se njihovom upotrebom postiže najveća konverzija i lako se izdvajaju posle završetka reakcije. Dobru aktivnost su pokazale i neke prirodne jonoizmenjivačke smole /62/.

Katalizatori reakcije stvaranja perkiseline su istovremeno i katalizatori sporednih reakcija, kao što su raspad epoksidne grupe ili njena polimerizacija, te ih treba koristiti u optimalnim količinama.

#### Prednosti i nedostaci različitih vrsta katalizatora

Uloga katalizatora u procesima epoksidovanja je katalizovanje reakcije stvaranja perkiseline.

U procesima prethodnog formiranja perkiselina, kako je već rečeno, mogu se primeniti mineralne kiseline ili katjonske jonoizmenjivačke smole kao katalizatori. Prednost primene jonoizmenjivačkih smola pri formiranju perkiselina pre epoksidovanja je ta što se nakon njihovog uklanjanja, sintetisana perkiselina ne mora neutralisati. Neutralizacija perkiseline pre primene za epoksidovanje je, inače, neophodna kada se kao katalizator primeni neka mineralna kiselina, jer tragovi zaostale jake kiseline katalizuju spordne reakcije raspada epoksi prstena.

Pri epoksidovanju metodom "in situ" katalizator je direktno u kontaktu sa reaktantima i produktom. Ovde katalizator može biti mineralna kiselina ili jonoizmenjivačka smola.

Mineralne kiseline, najčešće su to sumporna i fosforna kiselina, se dodaju reakcionoj smeši u optimalnim, minimalnim količinama jer one, pored osnovne, katalizuju i sporedne reakcije. Ove kiseline se teško izdvajaju iz reakcionog smeše, a utiču i na povećanje korozivnosti reakcionog sistema.

Jonoizmenjivačke smole kao katalizatori u "in situ" procesima imaju mnoge prednosti nad mineralnim kiselinama. One u manjoj meri katalizuju reakcije stvaranja sporednih proizvoda, naročito ako se kao sirovina za epoksidovanje koriste materijali velike molekulske mase. Tada se mogu upotrebiti i veće količine smola, bez uticaja na prinos epoksida. Ovo je u vezi sa poroznom strukturom jonoizmenjivačkih smola. Naime, sirćetna kiselina i vodonik peroksid, kao mali molekuli, prodiru u strukturu katalizatora i reaguju na kiselim aktivnim centrima unutar porozne strukture dajući persirćetnu kiselinu, koja dalje reaguje sa olefinskim jedinjenjem. Ako su molekuli epoksidovanog jedinjenja veći, oni ne mogu lako da prodru unutar porozne strukture

katalizatora, te epoksid nije u neposrednom kontaktu sa kiselim centrima i smanjena je mogućnost katalizovanog otvaranja epoksi prstena ili polimerizacije. Dakle, stepen umreženosti stiren sulfonske kisele smole, kao i odsustvo metalnih nečistoća (npr. gvoždje) koje katalizuju raspad persirćetne kiseline, su važni za efikasnost konverzije sirćetne kiseline u persirćetnu i za smanjenje mogućnosti odvijanja sporednih reakcija pri epoksidovanju "in situ".

Upotreba veće količine katalizatora automatski dovodi do smanjenja vremena reagovanja, što je sa ekonomske strane, velika prednost.

Kako su jonoizmenjivačke smole skupe, one se mogu izdvojiti iz reakcione smeše, regenerisati i ponovo upotrebiti. Njihova visoka aktivnost se može održavati periodičnim dodavanjem malih količina sveže smole u tok reciklovane smole.

Optimizacija jonoizmenjivačkih procesa je efikasnija, a proces teče uz manji udeo stvaranja sporednih produkata.

### 3.4. Rastvarači u procesima epoksidovanja organskom perkiselinom

Reakcija epoksidovanja se može izvesti u, ili bez prisustva inertnog rastvarača.

Uloga rastvarača je višestruka. Oni omogućuju smanjenje viskoznosti reakcione smeše i omogućuju lakše razdvajanje faza posle epoksidovanja. Smatra se da prisustvo rastvarača smanjuje udeo sporednih reakcija otvaranja epoksi prstena. Pri nekim tehnikama epoksidovanja uloga rastvarača je i u tome da gradi azeotrop sa vodom nastalom tokom reakcije, da bi se na taj način otklanjala iz sistema /51/.

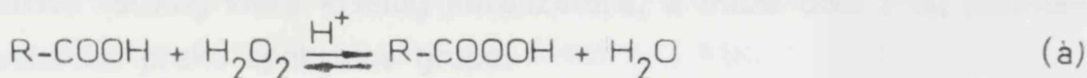
Kao rastvarači se koriste benzen /4,36,43,50/, toluen, ksilen, heksan /3,44/, heptan, ugljentetrahlorid i drugi /44,63/.



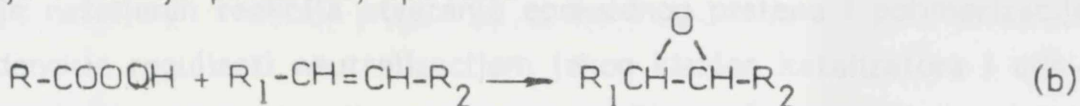
### 3.5. Sporedne reakcije u procesima epoksidovanja perkiselinom

U procesima epoksidovanja organskim perkiselinama pored osnovnih reakcija:

- reakcije formiranja perkiseline

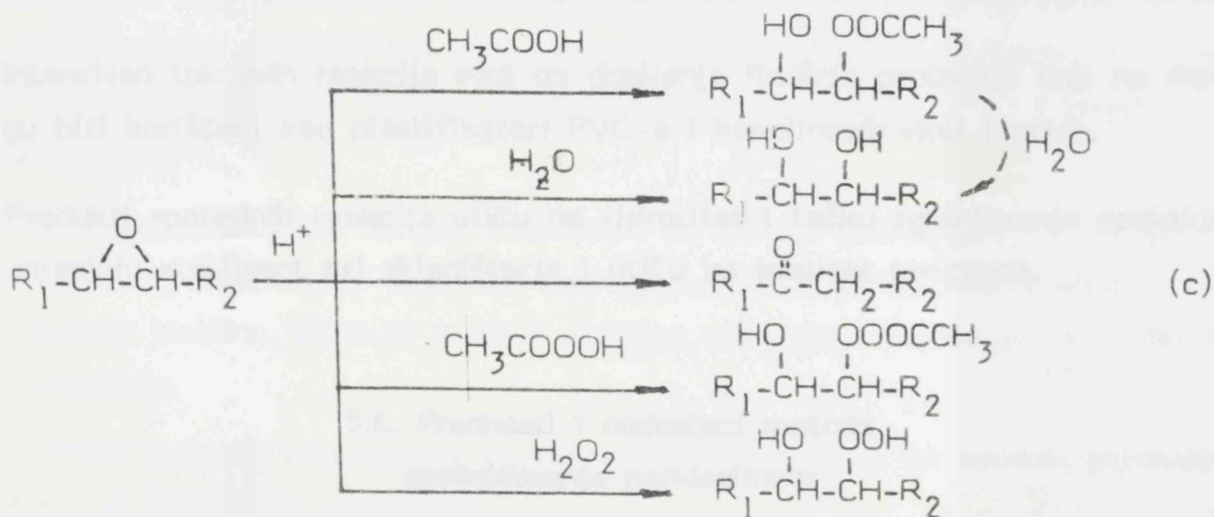


- i reakcije stvaranja proizvoda, epoksida



dolazi i do sporednih reakcija,

- reakcija otvaranja epoksi prstena



Reakcija (b) je nekatalizovana reakcija. Ujedno, ona je i najbrža reakcija od ove tri [61]. Reakcije (a) i (c) su kiselo katalizovane reakcije.

Na udeo sporednih reakcija utiču parametri procesa, prvenstveno temperatura, katalizator, količina organske kiseline u odnosu na količinu upotrebljenog nezasićenog supstrata, količina izdvojene i unete vode u reakcioni sistem, vreme reagovanja i drugi faktori.

Visoka temperatura i velika koncentracija karbonskih kiselina, ne vode samo velikoj brzini reakcije epoksidovanja, već u istoj meri utiču i na otvaranje epoksidnih prstenova, tj. utiču na povećanje udela sporednih reakcija.

Otvaranje epoksi prstena i formiranje sporednih produkata se može smanjiti upotrebom manje od 1 mola organske kiseline, prekursora perkiseline, po molu nezasićene veze epoksidovanog materijala.

Tokom reakcije epoksidovanja može doći do polimerizacije polaznog jedinjenja u prisustvu velikog viška kiselog katalizatora, a može doći i do polimerizacije proizvoda preko epoksidne grupe.

Sprečavanje neželjenih reakcija otvaranja epoksidnog prstena i polimerizacije se može donekle regulisati neutralizacijom jakog kiselog katalizatora i udaljavanjem vode iz reakcionog sistema. Zato naročitu pažnju treba obratiti da sirovina za epoksidovanje ne sadrži vodu.

Prisustvo inertnog rastvarača takodje doprinosi smanjenju sporednih produkata.

Intenzivan tok ovih reakcija vodi do dobijanja finalnih proizvoda koji ne mogu biti korišćeni kao plastifikatori PVC-a i kopolimera vinil hlorida.

Produkti sporednih reakcija utiču na viskozitet i tačku zgušnjavanja epoksida, smanjuju stabilnost pri skladištenju i utiču na kvalitet proizvoda.

### **3.6. Prednosti i nedostaci metoda epoksidovanja perkiselinom**

Poredjenjem metoda epoksidovanja prethodno formiranom perkiselinom i tehnikom "in situ", može se reći da je ova poslednja i tehnološki i komercijalno prihvatljivija i efikasnija. No i jedna i druga metoda epoksidovanja perkiselinama pokazuju, pored prednosti, i veće ili manje nedostatke.

Kod metode epoksidovanja prethodno formiranom perkiselinom, osnovni problem je što je pri koncentracijama persirćetne kiseline iznad 40-45% u sirćetnoj kiselini, kada se postižu veći prinosi epoksida, perkiselina eksplozivna na temperaturama epoksidovanja. Da bi se eksplozivnost umanjila, odnosno da bi se primenile niže koncentracije perkiseline, a postigao zadovoljavajući prinos, proces epoksidovanja zahteva proizvodnju u velikim zapreminama. Kontinualnost procesa, pak, zahteva sigurno skladištenje većih količina perkiseline čija zaštita od katalizovanog raspadanja traži rezervoare od posebnih ma-



terijala, što sve poskupljuje proizvodnju epoksida.

Naime, pri skladištenju i epoksidovanju perkiselinama, površine rezervoara i aparatura koje su u neposrednom dodiru sa njom, treba da budu napravljene od inertnog materijala, jer izvesni metali, kao što su aluminijum, bakar, olovo, gvoždje, cink, kobalt i srebro, već pri malim količinama jako katalizuju raspad persirćetne kiseline na sirćetnu kiselinu i kiseonik. Pogodni konstrukcioni materijali su keramika, staklo, kvarc, neki tipovi plastičnih materijala, cirkonijum, kalaj, tantal i neki tipovi legiranih čelika.

Pored toga, metoda epoksidovanja prethodno formiranom perkiselinom se odvija na višim temperaturama i pri dužem reakcionom vremenu. Kod ove metode veći je utrošak organske kiseline, a manje iskorišćenje aktivnog kiseonika. Ako se pazi pri nabavci sirovine za epoksidovanje da ona ne sadrži vodu, udeo sporednih reakcija kod epoksidovanja ovom metodom je manji, jer epoksi produkt ne dolazi u kontakt sa većim količinama  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  i kiselim katalizatorom.

Metoda epoksidovanja "in situ" tehnikom se smatra ekonomičnijom metodom u oksidaciji nezasićenih organskih jedinjenja, jer se koristi manja količina organske kiseline, čime se troškovi sirovina smanjuju nasuprot porastu obima proizvodnje.

Utrošak aktivnog kiseonika je maksimalan, jer se skoro sav vodonik peroksid troši za formiranje perkiseline.

Još jedna od prednosti je ušteda u troškovima opreme, jer ova metoda uključuje samo jednu operaciju umesto dve.

Pogodnost je i što se izbegava eksplozivnost reakcione smeše, odnosno persirćetne kiseline. Persirćetna kiselina koja nastaje u reakcionom sistemu odmah i proreaguje, pa se ona ne nagomilava u sistemu. Njeno nastajanje i utrošak mogu se regulisati brzinom uvođenja vodonik peroksida. Što se vodonik peroksid sporije uvodi, to se sporije formira perkiselina i kvantitativno dalje reaguje. Ovako se postiže i smanjenje udela sporednih reakcija.

Kontinualni procesi za obe metode epoksidovanja perkiselinom su ekonomski rentabilniji od šaržnih procesa, posebno u industrijskim razmerama.

U kontinualnim procesima pri dobro kontrolisanim temperaturama može se smanjiti broj nepoželjnih reakcija pri kraćem vremenu reagovanja.

Ukoliko u kontinualnim "in situ" procesima dve nemešljive faze teku protivstrujno, mogu se ostvariti i dodatne prednosti. Ukupna brzina reakcije i vreme - zapremina, odnosno produktivnost se povećavaju, jer je jedan od reaktanata prisutan u relativno velikoj koncentraciji tokom cele reakcije.

Ako proizvod reaguje sa reakcionom sredinom, sporedne reakcije se smanjuju skraćanjem vremena i načinom kontakta.

Osnovna zamerka "in situ" tehnici je što je tokom cele reakcije kiseli katalizator u kontaktu sa osnovnim proizvodom. Da bi se ovo donekle eliminisalo i dobio proizvod boljeg kvaliteta, u reakcionu smešu se rastvor katalizatora dozira paralelno ili zajedno sa rastvorom vodonik peroksida, tako da koncentracija katalizatora u reakcionoj smeši raste paralelno sa koncentracijom vodonik peroksida /4/.

#### 4. PRIRODNI ESTRI NEZASIĆENIH MASNIH KISELINA KOJI PODLEŽU EPOKSIDOVANJU

Sirovi materijali koji podležu epoksidovanju treba da poseduju bar jednu, a ekonomičnost procesa zahteva i dve ili više olefinskih veza, koje će oksidovanjem dati željenu epoksi grupu - stabilnu pri uslovima izvodjenja reakcije. Ovakvi polazni nezasićeni supstrati za epoksidovanje mogu biti sintetički, ali i prirodni. Neka prirodna ulja, posebno biljna ulja, su jedan od takvih supstrata.

Kako je već rečeno, biljna ulja uglavnom čine trigliceridi, tj. triestri glicerola i mono- i polinezasićenih masnih kiselina, koja epoksidovanjem daju stabilna epoksi ulja koja se mogu primeniti kao omekšivači i kostabilizatori poli (vinilhloridnih) materijala.

Prednost primene ovih ulja kao sirovine za epoksidovanje je u tome, što se u proizvodnju visokovrednog petrohemijskog proizvoda, epoksi plastifikatora i stabilizatora, uvodi prirodni, periodično obnovljivi resurs, relativno niske cene.

Reakciji epoksidovanja, uglavnom organskim perkiselinama - bilo prethodno, bilo "in situ" formiranim, podvrgnuta su mnoga biljna ulja i njihove mešavine. Najčešće su to ulja iz grupe oleinske i linolne kiseline (pamukovo, arašidovo, maslinovo, suncokretovo, sezamovo ulje, ulje kukuruznih klica, duvan-skog semena, sirka, itd), eruka kiseline (repičino ulje) i linolenske kiseline (laneno, sojino, perila, konopljino ulje, idr), a vrlo retko ulja iz grupe konjugovanih kiselina (tungovo ulje) ili hidroksi-masnih kiselina (ricinusovo ulje).





Ovde će biti date fizičko-hemijske osobine i literaturni podaci o epoksidovanju dva biljna ulja: sojinog - koje se i komercijalno epoksiduje, i ricinusovog - čije je epoksidovanje čak i laboratorijski vrlo retko.

#### 4.1. Fizičko-hemijske osobine sojinog ulja

Sojino ulje se dobija iz semenki leguminoze Soja max presovanjem ili metodom solventne ekstrakcije. Sirovo sojino ulje se posle rafinacije, dekoloracije i dezodoracije koristi u prehrambenoj industriji, industriji boja i lakova i u proizvodnji šorteninga.

Ovo sirovo ulje dobrog kvaliteta je svetlo ćilibarne boje, koja nakon alkalnog prečišćavanja prelazi u svetlo žutu boju.

Sirovo ulje, naročito ako je dobijeno solventnom ekstrakcijom, sadrži relativno velike količine (1.5-2.5%) negliceridnog materijala koji se uglavnom sastoji od fosfatida i koji se pranjem vodom lako uklanja.

U dobrom sirovom ulju ima svega oko 0.5% slobodnih masnih kiselina.

Jodni broj koji definiše nezasićensot sojinog ulja se obično kreće u granicama od 125 do 130, mada su publikovani i radovi u kojima su naznačeni i viši jodni brojevi, do 151 i niži, čak 103.

U literaturi /64,65/ su dati uobičajeni opsezi sledećih karakteristika sojinog ulja:

- gustina na 25/25 <sup>0</sup>	0.917 - 0.921
- gustina na 4/15 <sup>0</sup>	0.922 - 0.928
- jodni broj	120 - 141
- saponifikacioni broj	189 - 195
- nesaponifikacioni broj	najviše 1.5%
- indeks refrakcije na 25 <sup>0</sup> C	1.470 - 1.476

Jodni broj sojinog ulja zavisi od masno-kiselinskog sastava. Udeo zasićenih masnih kiselina u sojinom ulju se kreće od 11 do 26% i on ne utiče na jodni broj. Promene jodnog broja su posledice promene odnosa oleinska/linolna kiselina.

Modernim metodama analitičke spektroskopije i usavršenim GLC metodama se došlo do saznanja da sojino ulje obično sadrži 5-9% linolenske kiseline, do 25% oleinske i 43-56% linolne kiseline.

Vrste i udeo masnih kiselina u sojinom ulju različitog jodnog broja prikazani su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Masno-kiselinski sastav sojinog ulja u zavisnosti od jodnog broja /66/

Organske kiseline	Jodni broj ulja					Uobičajeni opseg vrednosti	Vrednosti dobijene GLC metodom
	102.9	124.0	132.6	135.8	151.4		
<u>Zasićene kiseline (%mas.)</u>							
miristinska (C <sub>14</sub> ) i niže	-	-	0.4	-	-	tr.-0.5	tr.
palmitinska (C <sub>16</sub> )	-	-	10.6	-	-	7-11	11
stearinska (C <sub>18</sub> )	-	-	2.4	-	-	2-6	4
C <sub>20</sub> i više	-	-	2.4	-	-	0.3-3	tr.
Ukupno	10.2	13.2	15.8	14.0	13.5	11-20	15
<u>Nezasićene kiseline (%mas.)</u>							
C <sub>16</sub> i niže	-	-	1.0	-	-	tr.-1	-
oleinska (C <sub>18</sub> :1)	60.0	34.0	23.0	22.9	11.5	15-33	25
linolna (C <sub>18</sub> :2)	25.0	49.1	51.2	55.2	63.1	43-56	51
linolenska (C <sub>18</sub> :3)	2.9	3.6	8.5	7.9	12.1	5-11	9
Ukupno	87.9	86.7	84.2	86.0	86.7	83-90	85

Prirodna ulja su, inače, triestri glicerola i nezasićenih kiselina dugih nizova, obično C<sub>16</sub> i C<sub>20</sub> tipa.

Uglavnom svi trigliceridi sojinog ulja sadrže dve nezasićene masne kiseline. Trizasićeni i dizasićeni gliceridi su odsutni, ili prisutni samo u tragovima.

Sastav i struktura glicerida sojinog ulja su određivani klasičnom kristalizacijom, oksidacionim procesima ili metodama razgradnje masti, a danas

GLC i HPLC hromatografskim metodama. Gunstone i Padly /67/ su GLC metodom našli da 57% glicerida sojinog ulja sadrži dve ili tri linolne kisle grupe i identifikovali su ukupno 16 osnovnih vrsta triglicerida koje su definisali preko broja duplih veza u svakoj kiselini gliceridnog lanca. Molski procenti pojedinih triglicerida prisutnih u sojinom ulju su: 16% 221,15% 222,13% 220,12% 210,8% 211,7% 322,5% 321,5% 110,4% 320.

#### 4.2. Fizičko-hemijske osobine ricinusovog ulja

Ricinusovo ulje se dobija iz semena ricinusovog stabla, *Ricinus communis*, hladnim presovanjem semena ili toplim presovanjem i solventnom ekstrakcijom. U prvom slučaju se dobija bezbojno ulje i služi za medicinske svrhe, a u drugom slučaju se dobija obojeno, svetlo žuto ulje koje se upotrebljava samo u industriji.

Standardne vrednosti fizičko-hemijskih osobina ricinusovog ulja su /9, 64, 65, 68/:

- gustina	na 25/25 <sup>0</sup> C	0.945-0.965
- jodni broj		81-91
- saponifikacioni broj		176-187
- nesaponifikacioni broj		do 0.1%
- hidroksilni broj		144-150
- indeks refrakcije na 25 <sup>0</sup> C		1.473-1.477

Ricinusovo ulje se razlikuje od drugih ulja sa sličnim jodnim brojem svojom velikom specifičnom masom. Za razliku od drugih ulja, ono je topivo u alkoholu, a nerastvorno u nepolarnim rastvaračima. Viskoznije je od ostalih ulja. Ricinusovo ulje je optički aktivno jedinjenje, jer ricinolna kiselina (trans-12-hidroksi-9,10-oktadecen kiselina), njegova glavna kiselinska komponenta, ima asimetričan ugljenikov atom u položaju 12. Od ove kiseline potiče i visok acetilni ili hidroksilni broj ricinusovog ulja.

Ricinusovo ulje sadrži sledeće masne kiseline /69/: ricinolnu 85-95%, linolnu 4,5-5.0%, oleinsku u tragovima i zasićene kiseline 1%.

U malim količinama prisutan je optički aktivan izomer 9,10-dihidroksiste-arinske kiseline.



No novije analize masno-kiselinskog sastava ricinusovog ulja pomoću GLC metode, ukazuju na sastav dat u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Masno-kiselinski sastav ricinusovog ulja

Organske kisljine	Vrednosti dobijene GLC metodom prema literaturi			Uobičajeni opseg vrednosti
	/8/	/9/	/68,70/	/7/
<b>Zasićene kisljine (% mas.)</b>				
palmitinska (C <sub>16</sub> ) i niže	0.9-1.2	1.7	1.0	0.8-1.1
stearinska (C <sub>18</sub> )	0.12-1.2	1.5	1.0	0.7-1.0
arahinska (C <sub>20</sub> )	0.2-0.3	0.4	0.3	0.3-0.8
dihidroksi-ste- arinska (C <sub>20</sub> )	1.3-1.4	0.3	0.7	0.6-1.1
Ukupno:	2.52-4.1	3.9	3.0	2.4-4.0
<b>Nezasićene kisljine (% mas.)</b>				
palmitinska (C <sub>16:1</sub> )	0.2	0.2	-	tragovi
oleinska (C <sub>18:1</sub> )	3.2-3.3	4.9	3.0	2.0-3.3
linolna (C <sub>18:2</sub> )	3.4-3.7	4.5	4.2	4.1-4.7
linolenska (C <sub>18:3</sub> )	0.2	0.9	0.3	0.5-0.7
ricinolna (C <sub>18:1-OH</sub> )	89.0-89.4	85.6	89.5	87.7-90.4
Ukupno:	96.0-96.8	96.1	97.0	94.3-99.1

Klasičnom metodom hidrolize masti /71/ i GLC metodom /8/ utvrđen je gliceridni sastav ricinusovog ulja. Prema ovim analizama ricinusovo ulje čini 68.2% mol. triglicerida i sve tri kisljine su ricinolne, 28.0% mol. ima di-ricinoleina, 2.9% mono-ricinoleina i 0.9% mol glicerida bez ricinolne kisljine u svojoj strukturi /72/.

Šest godina kasnije, Galt i Graesspan primenjuju jednostavniju metodu za oksidovanje estera nezasićenih masnih kiselina persirčetnom kiselinom uz mrazom "in situ" /43/.

Četiri proizvoda iz epoksidacionih tehnologija su aplikovani masi i oni su dobijeni iz prirodnih ulja. Ovi proizvodi su primenjeni kao epoksidacioni plastifikatori za PVC i kapilarni vili. Njihova primena je široka, uključujući toplotno i svetlosno stabilnost. Njihovostabilnost je prvi uslov za plastifikatore i stabilizatore u celini epoksidovanih ulja /44/.

### 5. EPOKSIDOVANJE NEKIH BILJNIH ULJA ORGANSKIM PERKISELINAMA

Epoksidovanje biljnih ulja je reakcija oksidovanja estera nezasićenih masnih kiselina, odnosno prirodnih glicerida - najčešće triglicerida, uglavnom organskim perkiselinama.

Prvo epoksidovanje nekog nezasićenog jedinjenja organskom perkiselinom dobijenom iz vodonik peroksida i organske kiseline je izveo Prileschajew 1909. godine primenjujući perbenzojevu kiselinu.

Zbog skupoće perbenzojeve kiseline, iznalažene su mogućnosti sinteze perkiselina iz drugih organskih kiselina koje su komercijalno interesantnije.

Tokom godina, razvijeno je i epoksidovanje nezasićenih masnih kiselina i njihovih estara, i napredovalo je od laboratorijskih kuriozитета do komercijalnog hemijskog procesa.

Findley i njegovi saradnici su izveli prvu praktičnu sintezu epoksida iz estera nezasićenih masnih kiselina, primenjujući prethodno pripremljenu persirčetnu kiselinu /37/, da bi, 1949. g., u General Mills-u, Terry i Wheeler razvili proces dobijanja epoksi estara prethodno pripremljenom perkiselinom. Te godine je persirčetna kiselina, dobijena iz sirčetne kiseline i vodonik peroksida, prvi put upotrebljavana u komercijalnom postrojenju za epoksidovanje nezasićenih biljnih ulja.

U isto vreme, Rohm i Hass razvijaju proces epoksidovanja nezasićenih ulja "in situ" tehnikom primenjujući permravlju kiselinu kao oksidans /42/.



Šest godina kasnije, Gall i Greenspan primenjuju jednostavniju metodu epoksidovanja estara nezasićenih masnih kiselina persirćetnom kiselinom formiranom "in situ" /43/.

Osnovni proizvodi ovih epoksidacionih tehnologija su epoksidovani masni estri dobijeni iz prirodnih ulja. Ovi proizvodi se prvenstveno koriste kao sekundarni plastifikatori za PVC i kopolimere vinil hlorida, kojima prenose spektar svojstava, uključujući toplotnu i svetlosnu stabilnost. Niederhauser je prvi ukazao na plastifikatorske i stabilizacione osobine epoksidovanog biljnog ulja /42/.

Biljna ulja se mogu epoksidovati i primenom prethodno pripremljene organske perkiseline i perkiselinom formiranom "in situ". U patentnoj i stručnoj literaturi su, za poslednjih 40-ak godina razvoja ovog procesa od laboratorijskog do komercijalnog, publikovani podaci o raznim, bilo hemijskim, bilo tehnološkim varijantama dobijanja epoksida iz biljnih ulja.

## 5.1. Epoksidovanje sojinog ulja

### 5.1.1. Epoksidovanje sojinog ulja prethodno pripremljenom perkiselinom

Findley, Swern i Scanlen su prvi ispitivali proces epoksidovanja sojinog ulja prethodno pripremljenom perkiselinom /37/. Upotrebili su persirćetnu kiselinu.

Epoksidovanje sojinog ulja prethodno pripremljenom persirćetnom kiselinom je nekatalizovana reakcija koja se odvija pri temperaturi od 30-60°C.

U zavisnosti od načina dobijanja persirćetne kiseline ovaj peroksidans se pri epoksidovanju koristi kao vodeni rastvor, najčešće 30%-ni /32,36/, odnosno azeotrop voda-persirćetna kiselina /3/, ili kao bezvodni /36/.

Koncentracija persirćetne kiseline iznad 40-45% mas. u sirćetnoj kiselini su eksplozivne pri temperaturama epoksidovanja.

Pre epoksidovanja prethodno formiranom perkiselinom neophodno je neutralisati jaku mineralnu kiselinu, ako je ona upotrebljena kao katalizator za sintezu perkiseline, jer prisustvo ove kiseline katalizuje otvaranje epoksi

prstena, te smanjuje prinos epoksida.

Prve reakcije epoksidovanja sojinog ulja su izvodjene pri najmanje ekvimolarnom odnosu, a često i primenom 10-20% molova više perkiseline po molu nezasićenosti ulja /36, 73/. No višak persirćetne kiseline ubrzava formiranje nusprodukata, pa je optimalna količina perkiseline po molu nezasićenosti čak manja od ekvimolarne /32/.

Publikovane su razne tehnike izvodjenja procesa peroksidovanja sojinog ulja ovom metodom. Procesi se mogu izvoditi šaržno ili kontinualno.

Kod šaržnog postupka, prethodno formirana persirćetna kiselina se kontinualno uvodi u reaktor u kom se nalazi sojino ulje i rastvarač (najčešće se koriste benzen ili heksan). Vreme trajanja epoksidovanja je 7-10 sati /32, 36/.

Dobijeni proizvod, epoksidovano sojino ulje, se, kao uljasti sloj, odvaja od vodeno sloja, izdvaja iz rastvarača i suši.

Razvijen je i ciklični postupak epoksidovanja sojinog ulja u kom se etape formiranja persirćetne kiseline, njeno izdvajanje kao azeotropa sa vodom, zatim korišćenje za epoksidovanje, izdvajanje epoksi proizvoda od vodene faze sa regenerisanom sirćetnom kiselinom i ponovna upotreba ove faze za formiranje perkiseline, odvijaju kontinualno u dva reaktora /3/. U cilju lakšeg razdvajanja faza, po završetku epoksidovanja se dodaje neka neutralna so - NaCl ili  $\text{CaCl}_2$ . Ovim postupkom vreme epoksidovanja se skraćuje na 4 sata, a dobija se epoksid dobrog kvaliteta.

Poboljšanje ovog cikličnog postupka epoksidovanja sojinog ulja prethodno formiranom persirćetnom kiselinom je postignuto izdvajanjem dela vode iz vodene, tzv. taložne faze, u kojoj se nalazi regenerisana sirćetna kiselina i koja se vraća na sintezu nove perkiseline /44/.

Patentiran je i postupak epoksidovanja sojinog ulja parama prethodno formirane persirćetne kiseline /2/. Pare 50% persirćetne kiseline, dobijene u generatoru iz glacialne sirćetne kiseline i 30% vodonik peroksida pri  $55^\circ\text{C}$  i 6 kPa, dovedene u kontakt sa sojinim uljem tokom 75 minuta, daju produkt čiji je sadržaj epoksi kiseonika 6.9% i jodni broj 4.4, u odnosu na početni 134.

### 5.1.2. Epoksidovanje sojinog ulja perkiselinom formiranom "in situ"

Sojino ulje se može epoksidovati i "in situ" metodom bilo u prisustvu mineralnih kiselina, bilo u prisustvu jonoizmenjivačkih smola kao katalizatora za formiranje perkiseline.

#### Mineralne soli kao katalizatori

"In situ" proces epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom i sumpornom kiselinom kao katalizatorom izveli su 1955. Gall i Greenspan /43/.

Osnove postupka se sastoje u uvodjenju sirovine za epoksidovanje, rastvarača i stabilizatora, ako se koristi, u reakcionu sud opremljen mešalicom. U ovu smešu se, uz mešanje, dodaje i organska kiselina. Pri određenoj temperaturi kontrolisano se uvodi u reakcionu smešu smeša vodonik peroksida i katalizatora /4, 49, 54-57/. U nekim postupcima mineralna kiselina kao katalizator se uvede u reaktor nakon uvodjenja nezasićenog jedinjenja, rastvarača i organske kiseline, a ukopava se samo vodonik peroksid /43, 48, 50/. Pri ovom ukapavanju na određenoj temperaturi, reakcionu smešu je potrebno hladiti zbog egzotermnosti reakcije.

Za formiranje perkiseline u ovoj metodi epoksidovanja najčešće se upotrebljavaju, od organskih kiselina, sirćetna kiselina, mravlja kiselina i anhidrid sirćetne kiseline. Količina glacijalne sirćetne kiseline upotrebijene za epoksidovanje se kreće od 0,1 do 1,6 mola po molu etilenske nezasićenosti sojinog ulja, optimalno od 0,4 do 0,9 mola /4, 43, 47-50, 57, 58/. Mravlja kiselina, kao polazno jedinjenje za formiranje perkiseline, se upotrebljava u količinama od 0,2 do 1,2 mola po molu nezasićenosti sojinog ulja, a optimalne količine se kreću između 0,2 i 0,9 mola /51, 54, 58/. Anhidrid sirćetne kiseline se uzima u količinama od 0,6 do 2 mola po molu nezasićenosti sojinog ulja /45, 55/.

U tehnici "in situ" epoksidovanja sojinog ulja upotrebljavaju se inertni organski rastvarači. Najviše se upotrebljavaju heptan /45/ i benzen /4, 43, 50/ i to u količinama od 20 do 50% mas. u odnosu na težinu upotrebijenog sojinog ulja.



Takodje su objavljeni radovi u kojima se u reakcionu smešu dodaje i stabilizator, npr. Na-tripolifosfat, koji umanjuje egzotermnost postupka. On se dodaje u količini od 0.1 do 2% mas. u odnosu na vodenu fazu /50/.

Katalizatori koji se dodaju u vodeni rastvor vodonik peroksida, ili direktno u reakcionu smešu, mogu biti mineralne kiseline ili soli alkalnih i zemnoalkalnih metala.

Od mineralnih kiselina najčešće se upotrebljavaju sumporna i fosforna kiselina. Kada je sumporna kiselina 96.5% koristi se u količini od 0,001 do 0,01 mol po molu nezasićenog sojinog ulja /51, 57, 58/, a kada nije koncentrovana uporebljava se u količini od 2-5% u odnosu na težinu sojinog ulja /4/. Potrebna količina sumporne kiseline se nekad daje i kao 0.5-5% mas. u odnosu na težinu korišćene sirćetne kiseline i vodonik peroksida /43, 45, 47-50/. Fosforna kiselina se obično upotrebljava kao 85% i to u količini od 0.001 do 0.01 mol po molu nezasićenosti sojinog ulja /51, 58/.

Soli alkalnih metala, kao što je npr. natrijumova so dietilentriamino-pentacetatne kiseline, se koriste u količini od 5 do 100 mg/kg sojinog ulja, optimalno 30 mg /54/, ili 0.5% mas. u odnosu na težinu upotrebljenog vodonik peroksida /55/.

U literaturi je publikovan i slučaj katalizovanja mravljom kiselinom, kada se koristi kao 85%-na u količini od 0.01 do 5 mas. u odnosu na težinu sojinog ulja /56/.

Vodonik peroksid potreban za epoksidovanje se koristi uglavnom u višku, jer se time skraćuje vreme reagovanja. Koristi se vodeni rastvor vodonik peroksida koncentracije od 35 do 50%, u količini od 1 do 1.5 mola po molu duple veze u sojinom ulju. Primenjivane su i više koncentracije  $H_2O_2$ , od 60 do 90% /49,50/.

Smeša vodonik peroksida i pogodnog katalizatora se uvodi u reakcionu smešu na temperaturama od 50°C do 60°C u toku 60 do 120 minuta.

Posle dodavanja smeše vodonik peroksida i katalizatora, odnosno vodonik peroksida, reakciona smeša se održava na temperaturama od 50°C do 110°C, optimalno je oko 70°C.



Reakcija epoksidovanja se prekida kad jodni broj opadne do željene vrednosti, otprilike posle 6 do 14 časova, pri šaržnom epoksidovanju u reaktoru. Ovo vreme trajanja reakcije varira od tehnike do tehnike izvodjenja procesa. Kod kolonskog izvodjenja procesa, vreme reagovanja se skraćuje na oko 10 do 100 minuta /45, 51/.

Kod kontinualnog suprotnostrunog procesa epoksidovanja sojinog ulja, vreme reagovanja je 3 do 6 časova /58/. U ovom postupku nezasićeno ulje, koje se kreće na gore kroz kolonu sa punjenjem, je kontinualna faza, dok diskontinualnu fazu, koja struji na dole kroz uljanu fazu, čini vodeni rastvor vodonik peroksida. Sa strane kolone se uvodi karbonska kiselina sa katalitičkim količinama mineralne kiseline. Formiranjem perkarbonske kiseline u vodenoj fazi i epoksidovanjem ulja pri suprotnostrujnom kontaktu vodene i uljaste faze, regeneriše se karbonska kiselina u vodenoj fazi, koja dalje služi za sintezu perkiseline, tako da se proces u koloni kontinuirano nastavlja.

Po završetku reakcije epoksidovanja, vodeni sloj se odvaja od uljastog u kojem se nalazi proizvod. Ovaj poslednji se nekoliko puta pere vodom sve dok se ne ukloni zaostala sirćetna kiselina, a zatim neutrališe, radi uklanjanja tragova mineralne kiseline. Dobijeni epoksid se odvaja od prisutnog rastvarača stripovanjem pod vakuumom.

Efikasnost šaržnog postupka epoksidovanja sojinog ulja može se povećati, i postupak prevesti u kontinualan, reciklovanjem, po završetku epoksidovanja, izdvojenog vodenog sloja, koji obično sadrži 25-30% sirćetne kiseline i koja se može ponovo koristiti za epoksivoanje sveže sirovine /47, 51/.

Epoksidovano sojino ulje obično ima jodni broj 3 do 10. Pri tome se postiže konverzija duplih veza od 90-94% i prinos epoksida od 70% do 87%, računat u odnosu na maksimalno moguć, odnosno na početni jodni broj sojinog ulja.

#### Jonoizmenjivačke smole kao katalizator

Jonoizmednjivačke smole su već 1956. godine laboratorijski korišćene za epoksidovanje nezasićenih masnih kiselina i njihovih estara sirćetnom kiselinom metodom "in situ" /32/, da bi krajem 50-tih godina firma Du Pont dala informacije o primeni katjonskih jonoizmenjivačkih smola umesto mineralnih kiselina kao katalizatora procesa epoksidovanja sojinog ulja "in situ" /45/.

Pri šaržnom "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, u reakcionu sud se uvode sojino ulje, organska kiselina, rastvarač i jonoizmenjivačka smola istovremeno, a uz stalno mešanje se, pri određenoj temperaturi, uvodi vodonik peroksid.

Za formiranje perokseline pri ovoj metodi najčešće se koristi glacijalna sirćetna kiselina u količinama od 0.5 do 0.9 mola po molu nezasićene veze u sojinom ulju /60-62/.

Epoksidovanje se može izvesti u, ili bez prisustva rastvarača. U tu svrhu se koriste benzen ili heksan. Pri epoksidovanju bez rastvarača, kao rezultat dobijamo proizvod sa većim udelom sporednih proizvoda /43/.

Jonoizmenjivačke smole koje se primenjuju su jako kisele polisitren sulfonskog tipa, kao što su Amberlite IR - 120, Lewatit S100 i druge. Publikovani su radovi u kojima je količina upotrebljenog katalizatora od 1.2% mas. pa do 60% mas. suve smole u odnosu na težinu sojinog ulja koje se epoksiduje /43, 45, 59-61/. Kao visokoaktivni katalizatori pokazale su se i neke prirodne jonoizmenjivačke smole /62/.

Vodonik peroksid se uvodi obično u količinama od 1.1 do 1.5 mola po molu nezasićenosti epoksidovanog ulja, i to najčešće kao 50%-ni vodeni rastvor. Veća količina vodonik peroksida utiče na smanjenje trajanja epoksidovanja /43, 51, 61/.

Rastvor vodonik peroksida se obično uvodi u reakcionu smešu na temperaturama između 50 i 60°C u vremenu od 30 minuta pa i do 2 sata.

Posle uvođenja rastvora vodonik peroksida, reakciona temperatura se obično poveća na 60 do 80°C i to ili sama, zbog egzoternosti reakcije, ili uz blago spoljašnje zagrevanje, što sve zavisi od pažljivosti uvođenja vodonik peroksida.

Uobičajeno vreme epoksidovanja je oko 10 do 14 časova, mada se ono primenom odgovarajućih, drastičnih uslova, može i smanjiti.

Produkt epoksidovanja se, nakon izdvajanja katalizatora, odvoji od vodenog slojaa, neutrališe sa 1% NaCl ili NaOH i potom se pod vakuumom otparava rastvarač, odnosno voda.



Dobijeno epoksidovano sojino ulje obično ima jodni broj 5-12 i sadržaj epoksi kiseonika 5.1-7.8%.

U literaturi su publikovane razne tehnike izvodjenja epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole.

Klasičan šaržni proces, koji je obezbedjivao visoku konverziju nezasićenog ulja, pri optimalnoj količini jonoizmenjivačke smole od 25% mas. u odnosu na težinu ulja je, zbog skupoće katalizatora, bio neekonomičan. Pokušaji reciklovanja jonoizmenjivača rezultirali su blepljivanjem, lomljenjem, degradacijom smole nakon nekoliko uzastopnih upotreba, što je otežavalo njeno izdvajanje nakon svake sinteze i izazivalo smanjenje prinosa epoksida /73/.

Izvodjenjem epoksidovanja sojinog ulja u koloni sa fiksiranim slojem jonoizmenjivačke smole, uz kontinualan protok reaktanata, nakon 7 do 9 ciklusa, dolazi do značajnog redukovanja protoka reaktanata, što je opet izazvano mehaničkom degradacijom katalizatora, iako je njegova aktivnost ostala visoka /60/.

Kaskadni proces epoksidovanja, kao varijanta kontinualnog postupka, koji se odvija u reaktorima sa mešanjem u kojima je jonoizmenjivačka smola i kroz koje cirkulišu reaktanti, dao je bolje rezultate od kolonskog procesa /60, 61/.

Povećanje ekonomičnosti procesa je izvedeno upotrebom minimalnih količina jonoizmenjivačke smole (1% do 2% mas. suve smole u odnosu na težinu ulja) koja je za svaku sintezu menjana i upotrebljavana sveža /43, 60, 61/. No, smanjivanje količine katalizatora nužno je vodilo povećanju temperature i dužini reagovanja.

Ekonomičnost i zadovoljavajuća produktivnost postižu se u šaržnom procesu epoksidovanja sa optimalnom količinom katalizatora (10-15% mas. suve smole u odnosu na težinu ulja) čiji se deo (obično 10-20% težine katalizatora) nakon svakog ciklusa zamenjuje istom količinom svežeg /45, 61/.

## 5.2. Epoksidovanje ricinusovog ulja

Gliceride ricinusa gotovo 90% čini 12-hidroksi-9,10-oktadecen, tzv. ricinolna kiselina, koja zbog prisustva tri funkcionalne grupe - estarske, olefinske

i hidroksilne - podleže velikom broju reakcija. Šematski prikaz ovih reakcija dat je na slici 5.1.

Veliki broj derivata ricinusovog ulja dobijen na neki od prikazanih načina može se ili direktno primeniti, ili predstavlja važne intermedijere u hemijskoj industriji i ima vrlo širok spektar primene - od industrije boja i lakova, gumarske i tekstilne industrije, kozmetike, pa do proizvodnje uretana, najlona, premaza, lubrikanata, disperzanata, itd. /68, 70, 75, 76/.

Kako se i samo ricinusovo ulje, bez hemijskih konverzija, koristi u relativno velikim količinama u medicini i kozmetici, i uzimajući u obzir široku lepezu derivata dobijenih drugim hemijskim reakcijama, razumljivo je zašto je zapostavljeno epoksidovanje ricinusovog ulja u cilju dobijanja epoksi ulja, koje bi se koristilo kao epoksi plastifikator/stabilizator, kada za ovu primenu stoje na raspolaganju mnoga druga biljna ulja manje iskorišćena.

Literatura ipak beleži par pokušaja epoksidovanja ricinusovog ulja /37, 38, 77/ ili njegovih derivata /53, 79/.

No, mogućnost primene epoksidovanog ricinusovog ulja kao komponente za polimerizaciju preko epoksi i hidroksi grupe i dobijanja poliestarskih ili poliuretanskih interpenetracionih mreža, može da da značaj epoksidovanju i ricinusovog ulja.

I ovo ulje, kao i druga, se epoksiduje organskim perkiselinama, bilo prethodno pripremljenim, bilo formiranim u samoj reakcionoj smeši epoksidovanja.

#### 5.2.1. Epoksidovanje ricinusovog ulja prethodno pripremljenom perkiselinom

Epoksidovanje ricinusovog ulja prethodno pripremljenom persirćetnom kiselinom se odvija na sobnoj temperaturi tokom 4 do 6 časova, kada se uz stalno mešanje, u ricinusovo ulje uvodi 1.1 - 1.2 mola perkiseline po molu duple veze ulja. Po završetku reakcije, reakciona smeša se izruči u rashlađenu vodu i uljasti sloj, koji se separiše od vodenog, se ekstrahuje u etru. Etarski rastvor ulja se pere vodom do neutralisanja, a zatim suši i otparavanjem oslobadja rastvarača. Dobija se žuto epoksidovano ulje jednog broja do 12 i prinosa epoksi ulja do 73% /37/.



Slika 1. Hemijske reakcije tri funkcionalne grupe (estarske, olefinske i hidroksi) ricinusovog ulja /70/

Triglicerid ricinusovog ulja	Hemijske reakcije ulja		
	Reakcija	Reaktanti	Tip produkta
	(1) Hidroliza	Kiselina, enzim	Masne kiseline Glicerol
	(2) Esterifikacija	Monohidroksilni alkoholi	Estri
	(3) Alkoholiza	Glicerol, glikoli, pentaeritritol	Mono- i digliceridi, monoglikoli,...
	(4) Sapnifikacija	Alkalije Alkalije+soli metala	Nerastvorni sapuni
	(5) Redukcija	-	Alkoholi
	(6) Amidovanje	Alkilamini, alkanolamini,...	Amino soli Amidi
	(7) Halogenovanje	$\text{SOCl}_2$	Halogenovane masne kiseline
	(8) Oksidativna polimerizacija	Toplota, vazduh, kiseonik	Polimerizovano ulje
	(9) Hidrogenovanje	Vodonik	Hidroksistearati
	(10) Epoksidovanje	Vodonik peroksid	Epoksidovano ulje
	(11) Halogenovanje	$\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$	Halogenovano ulje
	(12) Reakcije adicije	S, Maleins.kiselina	Polimerizovano ulje
	(13) Sulfonovanje	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sulfonovano ulje
	(14) Dehidratacija	Katalizator	Dehidratirano ricinusovo ulje
	(15) Kaustična fuzija	$\text{NaOH}$	Sebacinska kiselina Kapril alkohol
	(16) Proliza	-	Undecilen-kiselina Heptaldehid
	(17) Halogenovanje	$\text{PCl}_5, \text{POCl}_3$	Halogenovano ricinusovo ulje
	(18) Alkoksilovanje	Etilen i/ili propilen oksid	Alkoksilovano ricinusovo ulje
	(19) Esterifikovanje	Acetil-,meleinski-ftalni anhidrid	Alkilovano ricinusovo ulje
	(20) Aminacija	Oksidovanje+ $\text{NH}_3$	12-amino oleat
	(21) Sulfonovanje	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sulfonovano ulje (Tursko crveno ulje)
	(22) Uretan reakcija	Toluendiizocijanat	Polimeri

Primenom jače persirćetne kiseline dobija se i veći prinos epoksidovanog ricinusovog ulja, 82%, u toku dužeg vremena reagovanja (6 sati) /38/.

### 5.2.2. "In situ" epoksidovanje ricinusovog ulja

"In situ" epoksidovanje ricinusovog ulja je moguće izvesti u prisustvu ili mineralne kiseline /38, 77/ ili katjonske jonoizmenjivačke smole sulfo tipa /38/ kao katalizatora za formiranje persirćetne kiseline.

Pri primeni sumporne kiseline kao katalizatora koristi se njen vodeni rastvor (30%-na) u količinama do 2% mas. u odnosu na težinu ulja koje se epoksiduje.

Jonoizmenjivačka smola se koristi u količini od 15-20% mas. u odnosu na težinu ricinusovog ulja.

Bez obzira na vrstu primenjenog katalizatora, količina sirćetne kiseline iz koje nastaje persirćetna kiselina se kreće od 0,5-1 mol po molu etilenske nezasićenosti ricinusovog ulja.

Za peroksidaciju se koristi 40-60%-ni vodonik peroksid u višku, obično od 1,5-1,9 mola po molu duplih veza u ulju.

Epoksidovanje ricinusovog ulja se uvek izvodi u prisustvu benzena kao inertnog rastvarača /37, 38, 77/ i to u ekvimolarnoj zapremini sa zapreminom ricinusovog ulja koje se epoksiduje.

Reakcija se izvodi pri temperaturi od 50-70°C tokom 4-10 sati, kada se postižu maksimalni prinosi.

Produkt epoksidovanja se izdvaja iz reakcione smeše na isti način kao i pri epoksidovanju prethodno pripremljenom perkiselinom, ekstrakcijom etrom.

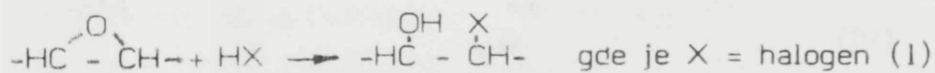
Prinos epoksi ulja računat na polaznu nezasićenost se kreće od 41%, (sa  $H_2SO_4$ ) do 88% (pri primeni 60%-nog vodonik peroksida i jonoizmenjivačke smole).

## 6. PRIMENA EPOKSIDOVANIH BILJNIH ULJA

Epoksidovani estri alifatičnih karbonskih kiselina, kao i epoksidovani mono- ili polihidroksi alkoholi ili njihove mešavine, a posebno epoksidovana biljna ulja, su poznati i široko primenjivani kao epoksi omekšivači /80-83/ i stabilizatori poli(vinil hlorida), kopolimera vinil hlorida i drugih veštačkih proizvoda sa nestabilnim hlorom /84-85/.

Stepen nezasićenosti (jodni broj u granicama između 90 i 200) biljnih ulja, koja epoksidovanjem daju komercijalno prihvatljive i funkcionalno pogodne plastifikatore i stabilizatore, je dovoljan da se epoksidovanjem obezbedi odgovarajući sadržaj epoksi kiseonika neophodan za adekvatnu kompatibilnost sa vinil hloridnim materijalima i za efektivno delovanje ovih ulja kao stabilizatora protiv toplotne i svetlosne (ultravioletne) degradacije polimernih proizvoda.

Kako je osnovna funkcija stabilizatora da "reaguje" sa vodonik hloridom koji se oslobadja iz PVC-a pri njegovom termičkom tretiranju, to u primeni epoksidovanih biljnih ulja kao stabilizatora, dolazi do izražaja kiseloprijemna osobina epoksi grupe:



Empirija i teorijske osnove na polju termičke poli(vinil hlorid) stabilizacije se i dalje razvijaju tražeći odgovore za sam stabilizacioni mehanizam i njegovu kinetiku /87, 88/. Tome doprinose i prethodna razjašnjenja termičke i

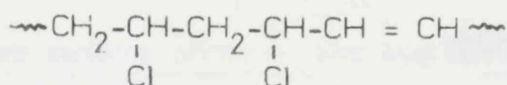


fotohemijske razgradnje poli(vinil hloridnih) materijala /89/.

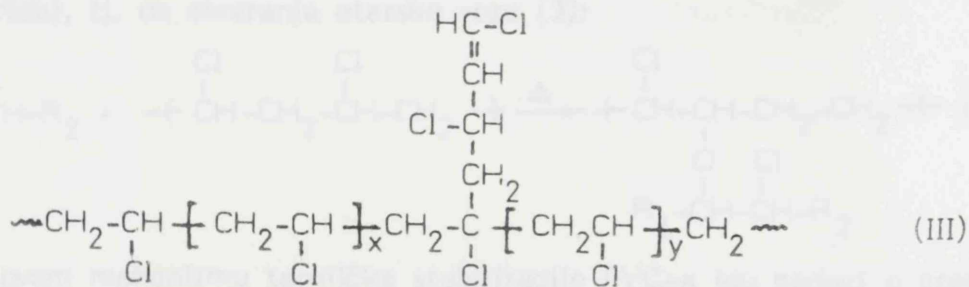
Idealno linearno gradjen poli(vinil hlorid) sadrži samo sekundarne Cl-atome (I) i termički je stabilan:



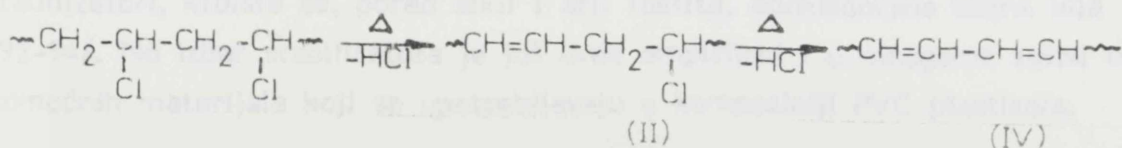
No pri polimerizaciji hlorida po tipu slobodnih radikala dobija se polimer koji karakteriše prisustvo alil hlora (II), koji je mnogo labilniji od sekundarnog Cl-atoma :



Kod tehničkog poli(vinil hlorida) pojavljuju se, medjutim, i razgranati lanci (III) i molekul sadrži i vrlo nestabilne tercijarne C-Cl veze:



Postojanje C-Cl labilnih veza u strukturi PVC-a, koja nastaju kao uzrok strukturne neregularnosti, polazne su tačke za termičku razgradnju mase; jer kao što je poznato, zagrevanjem nestabilizovanog PVC-a na preko 100°C, počinje iz zagrejane mase da se razvija sonda kiseline, pri čemu se u strukturi molekula formiraju veze alilnog tipa (II):

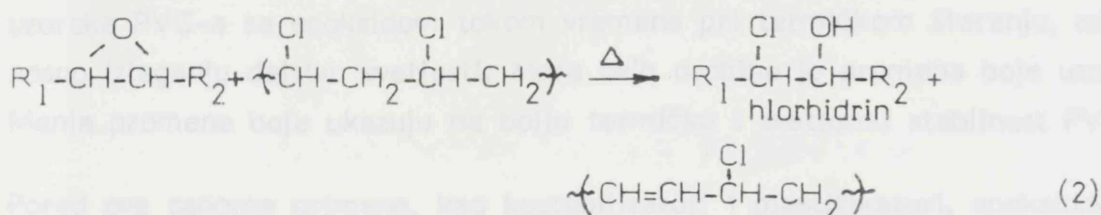


a zatim i konjugovana struktura (IV) koja dalje polimerizuje, što se manifestuje u prelazu PVC mase iz žutog, preko crvenog i mrkog, u crno obojene i gubitku potrebnih karakteristika.

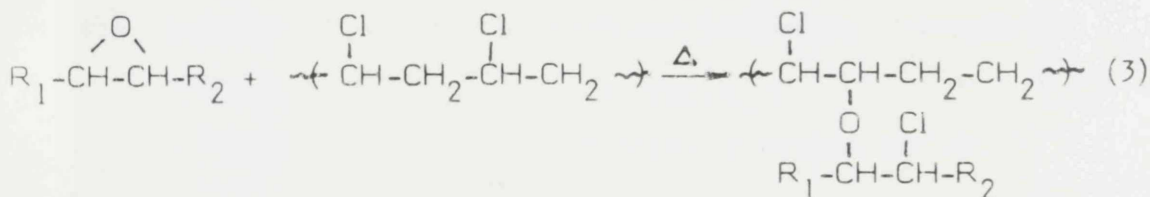


Uloga epoksi jedinjenja pri termičkoj stabilizaciji poli(vinil hlorida), kako je već rečeno, se zasniva na činjenici da je u epoksidnom prstenu veza C-O polarizovana, lako se raskida, tako da se formira karbokatjon koji zatim lako reaguje sa nukleofilnim reagensom.

Teorija da epoksi jedinjenje reaguje sa jednim takvim nukleofilom, sa HCl oslobođenim pri zagrevanju PVC-a, dajući odgovarajući hlorhidrin /45,89/, po reakciji (2):



pri čemu se sistem stabilizuje jer nestaje vodonik hlorid čije bi prisustvo dalje katalizovalo degradaciju PVC-a, danas se napušta, a prednost dobija pretpotavka da dolazi do formiranja "mosta" između epoksi prstena i poli(vinil hlorida), tj. do stvaranja etarske veze (3):



U prilog ovom mehanizmu termičke stabilizacije PVC-a idu podaci o postojanju etarske, a ne hidroksi veze pri infracrvenoj, maseno spektralnoj i NMR analizi stabilizovanog modela PVC-a sa epoksi jedinjenjem /90,91/.

Termički stabilizatori za poli(vinil hlorid) koji se danas tehnološki primenjuju su uglavnom soli metala, najčešće kadmijuma, cinka i stroncijuma, sposobne da reaguju sa vodonik hloridom. Kao sekundarni stabilizatori, odnosno kostabilizatori, kroiste se, pored alkil i aril fosfita, epoksidovana biljna ulja /92-94/. No izbor stabilizatora je još uvek empirijski i u mnogome zavisi od pomoćnih materijala koji se upotrebljavaju u kompoziciji PVC plastisola.

Pogodnost primene stabilizatora sintetizovanih epoksidovanjem biljnih ulja je ta što se koriste i kao sekundarni omekšivači (primarni je 2-etilheksitalat), i kao kostabilizator, dakle imaju dvojaku funkciju.

Ne da bi se epoksidovano jedinjenje moglo da koristi kao stabilizator za poli(vinil hlorid) i samo mora biti termički stabilno. Zato se ispituje termička stabilnost epoksidovanog jedinjenja, najčešće praćenjem promene njegovog viskoziteta pre i posle izlaganja određenoj temperaturi. Najbolju termičku stabilnost poseduje onaj epoksid koji podleže najmanjoj promeni viskoziteta.

Efikasnost epoksi jedinjenja primenjenog kao stabilizator za PVC utvrđuje se ispitivanjem termo osobina i otpornosti na dejstvo svetlosti formulisanih uzoraka PVC-a sa epoksidom tokom vremena pri termičkom starenju, odnosno izlaganju dejstvu svetlosti. Mera ovih osobina je promena boje uzorka. Manje promene boje ukazuju na bolju termičku i svetlosnu stabilnost PVC-a.

Pored ove osnovne primene, kao kostabilizatori i plastifikatori, epoksidovana biljna ulja se koriste u sintezi i formulaciji antikorozivnih prevlaka, adheziva, laminarnih produkata, uretanskih pena, alkidnih smola i drugih jedinjenja za livenje i kalupiranje /95-97/, ali u manjoj meri.

## EKSPERIMENTALNI DEO

## 2. "IN SERUP" EPOKSIDIVANJE BELJINI ULJA

Epoksidovanje uljnih ulja koja sadrže visok procenat glicerida, odnosno visok sadržaj nezasićenih masnih kiselina, je izvršeno primenom peroksidne kiseline (peroksid "in situ" iz glicolne sredine) i vodenoj rastvoru epoksidnog katalizatora u prisustvu kiselog katalizatora.

### EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu katalizator potreban za formiranje peroksidne kiseline je:

- sumporna kiselina, u jednom slučaju,
- kalijeva formaldehidna sredina, u drugom slučaju.

U radu je opisano postupak koji je korišćen kao osnovni postupak u epoksidovanju ulja. U ovom radu je izvršeno epoksidovanje ulja, pri atmosferskom pritisku i na sobnoj temperaturi.

U cilju utvrđivanja uticaja različitih faktora na epoksidovanje ulja izvršeno je epoksidovanje ulja u prisustvu peroksidne kiseline i katalizatora u prisustvu kiselog katalizatora, izvršeno je:

- uticaj upotrebljene količine peroksidne kiseline,
- uticaj mase kiselog sredstva u odnosu na masu ulja (u odnosu na nezasićene masne kiseline) i glicolne sredine kiselina,
- uticaj količine i koncentracije katalizatora,
- uticaj temperature.

U ovom radu je izvršeno epoksidovanje ulja u prisustvu peroksidne kiseline i katalizatora u prisustvu kiselog katalizatora.

## 7. "IN SITU" EPOKSIDOVANJE BILJNIH ULJA

Epoksidovanje biljnih ulja koja uglavnom čine gliceridi, odnosno prirodni estri nezasićenih masnih kiselina, je izvršeno primenom persirćetne kiseline formirane "in situ" iz glacijalne sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu kiselog katalizatora.

Kao kiseli katalizator potreban za formiranje perkiseline korišćena je

- sumporna kiselina, u jednom slučaju, i
- katjonska jonoizmenjivačka smola, u drugom slučaju.

U nekim reakcijama upotrebljavan je benzen kao inertni rastvarač.

Epoksidovanje je izvodjeno šaržno, pri atmosferskom pritisku i blago povišenoj temperaturi.

U cilju utvrđivanja efikasnosti izvodjenja reakcije epoksidovanja i definisanja optimalnih uslova za postizanje zadovoljavajućeg prinosa epoksida dobrih karakteristika, ispitani su:

- uticaj upotrebjene količine vodonik peroksida,
- uticaj molskog odnosa sojinog ulja (u odnosu na njegovu etilensku nezasićenost) i korišćene sirćetne kiseline,
- uticaj količine i koncentracije upotrebjenog katalizatora,
- uticaj temperature i
- uticaj rastvarača

na dužinu i tok reakcije i prinos epoksida.



Pri upotrebi jonoizmenjivačke smole kao katalizator pri "in situ" epoksidovanju, ispitani su još i

- uticaj vrste jonoizmenjivačke smole i
- mogućnost ponovnog korišćenja već upotrebljene smole nakon njene regeneracije.

Kao prirodne olefinske sirovine pogodne za epoksidovanje upotrebljena su dva biljna ulja: sojino i ricinusovo.

## 7.1. Reaktanti

### 7.1.1. Sojino ulje

Kao sirovina za reakciju epoksidovanja korišćeno je rafinisano sojino ulje iz uljare "Servo Mihalj", Zrenjanin, sa sledećim karakteristikama odredjenim standardnim metodama:

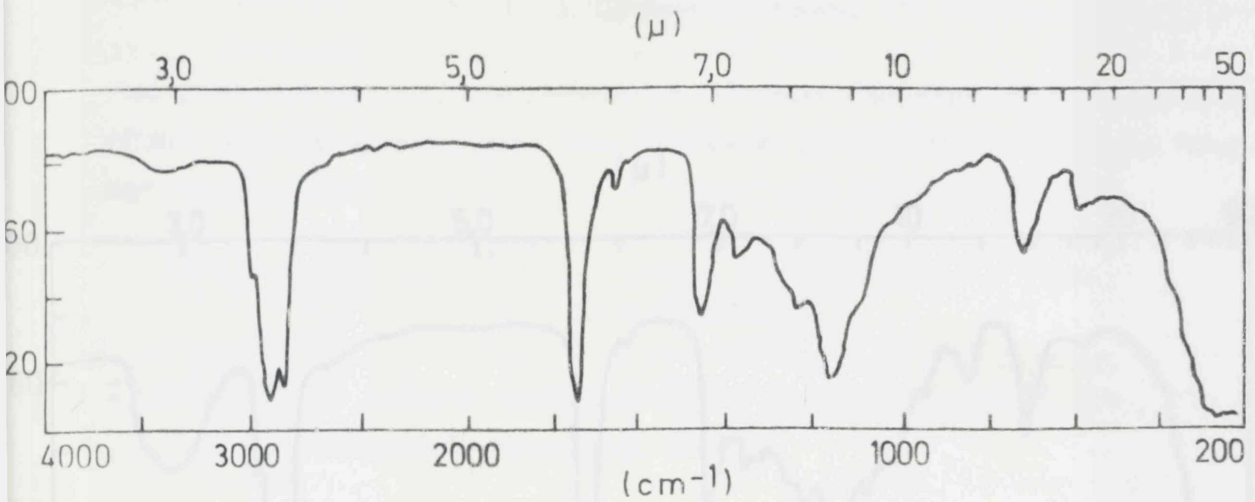
jodni broj (po Hanušu)	130
kiselinski broj (mg KOH/g)	0.7
gustina na 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.9255
viskozitet na 20°C (mPa·s)	195,43
indeks refrakcije na 20°C	1,4728

Jodnom broju sojinog ulja od 130 ekvivalentno je 0.5122 molova etilenskih nezasićenih veza u 100 g ulja.

Postojanje duplih, olefinskih veza je uočljivo i na IR spektru rafinisanog sojinog ulja čiji je snimak dat na slici 7.1.

Sa spektrograma se vidi da se olefinska C-H valencionna vibracija, kao karakteristična traka za nezasićena jedinjenja, nalazi na 3000 cm<sup>-1</sup> (3.33 μ). Oštra traka C-H valencionne vibracije metil (-CH<sub>3</sub>) grupe uočava se na 2920 cm<sup>-1</sup> (3.42 μ) i na nju je superponirana vrlo izražena traka C-H valencionne vibracije metilenske (-CH<sub>2</sub>-) grupe sa maksimumom na 2850 cm<sup>-1</sup> (3.51 μ). Na 1745 cm<sup>-1</sup> (5.73 μ) oštra traka definiše C=O valencionu vibraciju estarske grupe. C=C vibraciju olefinske veze (C=C) karakteriše traka na 1650 cm<sup>-1</sup> (6.10 μ). C-H deformacione vibracije metilenske (-CH<sub>2</sub>-) i metil (CH<sub>3</sub>) grupe definisane su trakom čiji

su maksimumi na  $1465\text{ cm}^{-1}$  ( $6,83\mu$ ) i  $1385\text{ cm}^{-1}$  ( $7,25\mu$ ), respektivno. U oblasti "otiska prsta" prisutna je na  $1165\text{ cm}^{-1}$  ( $8,65\mu$ ) i C-O vibracija estarske ( $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$ ) grupe.  $-(\text{CH}_2)_n$ -grupu, gde je  $n \geq 4$ , definiše traka na  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $13,9\mu$ ) /98-100/.



Slika 7.1. IR snimak rafinisanog sojinog ulja

### 7.1.2. Ricinusovo ulje

Ricinusovo ulje podvrgnuto epoksidovanju je uvozno, dobijeno iz Industrije boja i lakova "Duga", Beograd, oznake Š 00040103, sledećih karakteristika odredjenih standardnim metodama:

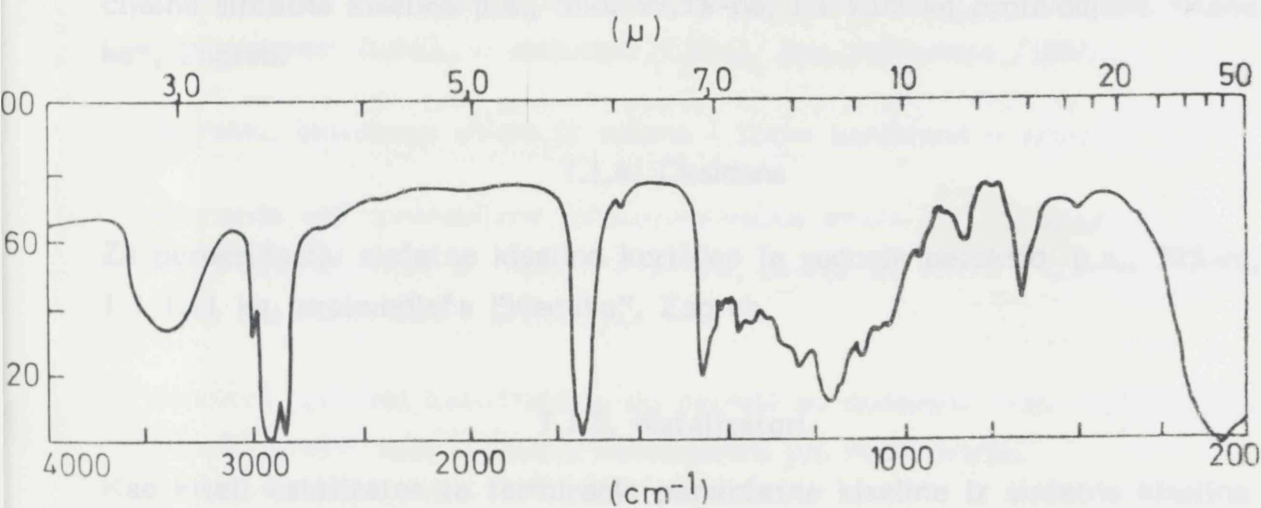
jodni broj (po Hanušu)	81.5
kiselinski broj (mgKOH/g)	0.36
gustina na $20^{\circ}\text{C}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.9654
viskozitet na $20^{\circ}\text{C}$ (mPa.s)	1283.51
indeks refrakcije na $20^{\circ}\text{C}$	1.4779

Jodnom broju ricinusovog ulja od 81.5 ekvivalentno je 0.3212 molova etilen-

skih nezasićenih veza u 100 g ulja.

IR spektar ricinusovog ulja, prikazan na slici 7.2, ukazuje na postojanje nezasićenih veza u njegovoj strukturi /101-103/.

C-H valenciona vibracija koja potiče iz (-CH=CH-) grupe je uočljiva na  $3010\text{ cm}^{-1}$  ( $3.32\mu$ ). C=C vibraciju iste grupe definiše traka na  $1655\text{ cm}^{-1}$  ( $6.1\mu$ ), dok C-H vibraciju trans (-CH=CH-) grupe definiše traka na  $968\text{ cm}^{-1}$  ( $10.3\mu$ ).



Slika 7.2. IR spektar ricinusovog ulja

Polazeći od kratkih talasnih dužina, spektrogram ricinusovog ulja karakterišu i sledeće trake: traka O-H valencione vibracije primarne (-OH) grupe na  $3410\text{ cm}^{-1}$  ( $2.95\mu$ ), oštra traka C-H valencione vibracije metil (-CH<sub>3</sub>) grupe i na nju superponirana traka iste vibracije metilenske (-CH<sub>2</sub>) grupe sa maksimumima na  $2920\text{ cm}^{-1}$  ( $3.4\mu$ ) i  $2855\text{ cm}^{-1}$  ( $3.5\mu$ ). C-H deformacione vibracije metilenske (-CH<sub>2</sub>-) i metil (-CH<sub>3</sub>) terminalne grupe u alifatskom lancu definisane su trakama u oblasti "otiska prsta" sa maksimumima na  $1465\text{ cm}^{-1}$  ( $6.8\mu$ ) i  $1380\text{ cm}^{-1}$  ( $7.25\mu$ ), respektivno.



Estarsku strukturu ulja potvrđuje vrlo oštra traka C=O vibracije na  $1745\text{ cm}^{-1}$  ( $5.74\mu$ ) i C-O vibracija, koja potiče iz estarske grupe, na  $1170\text{ cm}^{-1}$  ( $8.67\mu$ ). Na  $850\text{ cm}^{-1}$  ( $11.5\mu$ ) prisutna je traka koja je karakteristika karbonske kiseline u jednoj polimorfnoj modifikaciji.

$-(\text{CH}_2)_n$ -grupu u alifatičnom lancu sa  $n \geq 4$  definiše traka na  $725\text{ cm}^{-1}$  ( $13.85\mu$ ).

### 7.1.3. Organska kiselina

Kao prekursor za dobijanje perkiseline tehnikom "in situ" upotrebljena je glacijalna sirćetna kiselina p.a., min. 99.5%-na, 1 l 1.05 kg, proizvođača "Kemika", Zagreb.

### 7.1.4. Oksidans

Za peroksidaciju sirćetne kiseline korišćen je vodonik peroksid p.a., 30%-ni, 1 l 1.11 kg, proizvođača "Kemika", Zagreb.

### 7.1.5. Katalizatori

Kao kiseli katalizator za formiranje persirćetne kiseline iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida upotrebljavana je, u jednom slučaju, sumporna kiselina kao mineralna kiselina, a u drugom slučaju, katjonska jonoizmenjivačka smola.

Korišćena je sumporna kiselina p.a., 96%-na, 1 l 0.876 kg proizvođača "Zorka", Šabac.

Za epoksidovanje sa jonoizmenjivačkom smolom kao katalizatorom upotrebijene su jako kisele jonoizmenjivačke smole sa aktivnom sulfo ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) grupom na stirolnoj bazi, trgovačkog naziva Amberlite IR-120, proizvođača Rohm & Hass Co. i Dowex 50X, proizvođača Dow Chem. Co., obe komercijalnog stepena čistoće.

Jonoizmenjivačka smola je u reakciji upotrebljavana u svojoj aktivnoj  $\text{H}^+$  formi. Aktivacija je izvođena sa 7.5%-nom HCl /104/. Pre tretiranja sa HCl,

smola je, smeštena u koloni, ostavljena da stoji u destilovanoj vodi 24 sata. Po ispuštanju vode, na vrh kolone je uvedena 7,5% HCl, a na dnu hvatan izlazni tok i praćena promena koncentracije HCl. Jonoizmenjivačka smola se tretira sa HCl sve dok se u izlaznom toku kolone ne postigne ulazna koncentracija HCl.

Promena koncentracije rastvora HCl praćena je merenjem gustine izlaznog toka. Koncentraciji HCl od 7,5% odgovara specifična masa  $d_{20}^4 = 1.035 \text{g/cm}^3$ .

Nakon postizanja iste koncentracije HCl na vrhu i dnu kolone, smola je ispirana destilovanom vodom do nestanka  $\text{Cl}^-$  jona.

Prisustvo  $\text{Cl}^-$  jona je praćeno titracijom vode zaostale po ispiranju smole 0,1 N rastvorom  $\text{AgNO}_3$  u prisustvu  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  kao indikatora /105/.

Po ispiranju, aktivirana smola je sušena i zatim korišćena u reakciji.

Regeneracija već upotrebljene jonoizmenjivačke smole kao katalizatora je, nakon izdvajanja smole iz reakcione smeše, pranja sa etrom i sušenja, izvođena na isti način kao i aktivacija.

Pri ponovnoj upotrebi katalizatora, po potrebi su dodavane male količine (do 10%) sveže smole, zbog gubitaka katalizatora pri reciklovanju.

#### 7.1.6. Rastvarač

U nekim reakcijama epoksidovanja, kao inertni rastvarač upotrebljen je benzen, p.a.,  $d_4^{20} = 0.876-0.880$ , proizvođača "Alkaloid", Skopje.

### 7.2. Postupak izvođjenja reakcije i ispitivani parametri

#### 7.2.1. "In situ" epoksidovanje u prisustvu sumporne kiseline

Biljno ulje, rastvoreno u benzenu i glacijalnoj sirćetnoj kiselini, sipano je u trogrli (po potrebi četvorogrli) balon opremljen povratnim hladnjakom, termometrom i levkom za ukapavanje i postavljenim u vodenom kupatilu na magnetnoj mešalici. Uz mešanje, po uvođjenju sumporne kiseline, reakciona smeša je zagrevana na  $50^\circ\text{C}$  i tokom jednog sata ukapavan je vodonik per-

oksid, pri održavanju temperature na  $50^{\circ}\text{C}$ , što je postizano spoljašnjim hladjenjem. Nakon ukapavanja, temperatura je održavana na željenom stepenu, i uz dalje mešanje, reakcija je nastavljena potrebno vreme.

Po završetku reakcije, ohladjena reakciona smeša je u levku za odvajanje raslojavana na vodeni i uljasti sloj.

Bolje raslojavanje pri epoksidovanju ricinusovog ulja je postizano ako je reakciona smeša izlivena u ledom rahladjenu vodu.

Uljasti sloj dobijen pri epoksidovanju sojinog ulja je nekoliko puta ispiran destilovanom vodom zagrejanom na  $30-35^{\circ}\text{C}$  radi uklanjanja zaostale sirćetne kiseline, a zatim je neutralisan 1%-nim vodenim rastvorom NaOH. Otparavanjem u vakuumu (3-4 kPa) pri  $60^{\circ}\text{C}$  uklanjani su iz uljastog sloja tragovi vode i benzen. Žutom bistrom ostatku, epoksidovanom sojinom ulju, određivane su zatim fizičko-hemijske karakteristike.

Izdvajanje produkta epoksidovanja ricinusovog ulja je izvodjeno ekstrakcijom sa etrom (uljasti sloj je rastvaran u etru), nakon čega je etarski rastvor nekoliko puta pran destilovanom vodom radi uklajnajna kiseline, i zatim sušen anhidrovanim  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Po filtriranju, otpareni su, pri vakuumu od 3-4 kPa, na  $60^{\circ}\text{C}$  etar, benzen i zaostala voda, a dobijenom viskoznom bledo žutom ulju određivane su karakteristike.

Pri epoksidovanju sojinog ulja ispitani su uticaji niže pobrojanih parametara na tok reakcije:

- Uticaj količine 30%-nog vodenog rastvora vodonik peroksida na tok reakcije i prinos epoksida ispitani su primenom 1, 1.5, 5 i 1.1 mola vodonik peroksida po molu etilenske nezasićenosti sojinog ulja.

- Efekat molskog odnosa sirćetna kiselina:etilenska nezasićenost sojinog ulja na epoksidovanje utvrdjen je primenom 1, 1.62 i 0.46 mola sirćetne kiseline po molu olefinske veze.

- Katalitički efekat sumporne kiseline na tok reakcije praćen je korišćenjem 96%-ne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 50%-ne  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u količinama od 2, 5 i 1% mas. u odnosu na težinu upotrebljene sirćetne kiseline i vodonik peroksida.



- Uticaj temperature na epoksidovanje ispitan je izvođenjem reakcije na 30, 60 i 70°C ± 2°.

- Efekat primene inertnog rastvarača utvrđen je izvođenjem epoksidovanja u prisustvu 100, 50, 40 i 20% mas. benzena u odnosu na težinu epoksidovanog ulja i bez prisustva benzena.

Promene svih ispitanih parametara pri epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline date su u tabeli 7.1.

Pri "In situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, koje je izvođeno pri molskom odnosno rektanata utvrđenom kao optimalan pri epoksidovanju sojinog ulja, nisu ispitivani uticaji posmatranih parametara na tok reakcije, zbog njenog neefikasnog izvođenja.

Izmenom načina uvođenja sumporne kiseline kao katalizatora, pokušano je da se poveća efikasnost izvođenja reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja. Naime, sumporna kiselina nije dodavana reakcionoj smeši pre uvođenja vodonik peroksida, već je ukapavana paralelno sa vodonik peroksidom. No, ni ovo, ni povećanje količine upotrebljenog 30%-nog vodonik peroksida i povećanje razblaženja katalizatora, nisu dala povoljne rezultate.

Uslovi pri kojima je izvođeno "in situ" epoksidovanje ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline, dati su u tabeli 7.2.

#### 7.2.2. "In situ" epoksidovanje u prisustvu jonoizmenjivačke smole

U trogrli balon od 500 cm<sup>3</sup> postavljen u vodenom kupatilu na magnetnoj mešalici, a opremljen povratnim hladnjakom, kapalicom i termometrom, unošena je aktivirana jonoizmenjivačka smola i zatim biljno ulje rastvoreno u benzenu (ako je upotrebljen) i glacijalnoj sirćetnoj kiselini. Uz mešanje, u sistem je tokom jednog sata ukapavan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri temperaturi od 50°C. Zbog egzotermnosti, temperatura reakcione smeše je kontrolisana i po potrebi snižavana. Po prestanku ukapavanja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, temperatura reakcionog sistema je postavljana na željeni stepen i održavana tokom 8 do 24 sata, kada je epoksidovanje završavano.

Tabela 7.1. Promene reakcionih uslova pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Sinteza	Molski odnos		Katalizator (% mas.)		T (°C)	Benzen (% mas.)	t (sati)
	etilenska nezasićenost sojinog ulja	: CH <sub>3</sub> COOH	: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
S1	1	:	1	:	1	50	3
S2	1	:	1	:	1	100	5
S3	1	:	1	:	1	50	12
S4	1	:	1	:	1.5	50	12
S5	1	:	1	:	5	50	10
S6	1	:	1	:	1.1	40	12
S7	1	:	1	:	1.1	20	12
S8	1	:	1.62	:	1.1	20	8
S9	1	:	0.46	:	1.1	20	12
S10	1	:	0.46	:	1.1	20	24
S11	1	:	0.46	:	1.1	20	12
S12	1	:	0.46	:	1.1	20	12
S13	1	:	0.46	:	1.1	20	24
S14	1	:	0.46	:	1.1	-	12

Tabela 7.2. Promene reakcionih uslova pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Sinteza	Molski odnos etienska nezasićenost ricinusovog ulja : $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$	Katalizator (%mas.) $50\%\text{H}_2\text{SO}_4$ $30\%\text{H}_2\text{SO}_4$	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Benzen (%mas.)	t (sati)
RS1	1 : 0.5 : 1.1	2 -	50	100	1
RS2	1 : 0.5 : 1.5	2 -	40	100	2
RS3	1 : 0.5 : 1.5	2(ukapavano) -	50	100	4
RS4	1 : 0.5 : 1.5	- 2(ukapavano)	50	100	8



Po završetku reakcije epoksidovanja, ohladjena reakciona smeša je odvajana od jonoizmenjivačke smole filtracijom i izlivana u separacioni levak gde su razdvojeni vodeni (donji) i uljasti (gornji) sloj.

Pri epoksidovanju sojinog ulja, uljasti sloj je, radi uklanjanja zaostale sirćetne kiseline, ispiran ekvimolarnim količinama destilovane vode zagrejane do  $35^{\circ}\text{C}$  do neutralne sredine, a zatim je iz njega izdvajan rastvarač (ako je upotrebljen) i zaostala voda otparavanjem u vakuumu (2.7-4.0 kPa) na  $60^{\circ}\text{C}$ .

Pri izdvajanju produkta epoksidovanja ricinusovog ulja razdvojen uljasti sloj je, pre ispiranja vodom, rastvoren u etru, a zatim je nastali rastvor ispiran do pH 7 i nakon toga podvrgnut otparavanju pod vakuumom.

Dobijenim produktima, epoksidovanim biljnim uljima, određivane su zatim fizičko-hemijske karakteristike standardnim metodama.

Pri epoksidovanju sojinog ulja, kada je količina upotrebljenog 30%-nog vodonik peroksida iznosila 10% više u odnosu na teorijski potrebnu količinu kiseonika za epoksidovanje, dakle 1.1 mol po molu etilenske nezasićenosti sojinog ulja, ispitani su uticaji sledećih parametara:

- Uticaj količine sirćetne kiseline na tok reakcije i prinos epoksida ispitivan je primenom 0.5, 1 i 5 molova ove kiseline po molu etilenske nezasićenosti sojinog ulja.

- Katalitički efekat jonoizmenjivačke smole praćen je korišćenjem 2%, 5% i 15% mas. suve smole u odnosu na težinu upotrebljene sirćetne kiseline i vodonik peroksida. Uticaj vrste jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje praćen je primenom dve smole različitih proizvođača.

- Efekat temperature na epoksidovanje praćen je izvođenjem reakcije na  $30^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  i  $75^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ .

- Uticaj rastvarača na prinos epoksida utvrđen je izvođenjem reakcije u prisustvu i bez prisustva benzena. Količina benzena je iznosila 20% mas. u odnosu na težinu ulja.

- Mogućnosti i efikasnost upotrebe već korišćene jonoizmenjivač-

ke smole utvrđena je izvođenjem 5 reakcija epoksidovanja, pri optimalnim uslovima, sa regenerisanom smolom.

Promene svih praćenih parametara date su u tabeli 7.3.

Epoksidovanje ricinusovog ulja je izvedeno pri reakcionim uslovima utvrđenim kao optimalni za epoksidovanje sojinog ulja, da bi se potom korigovali radi postizanja većeg, odnosno optimalnog prinosa epoksida. Pri tome su ispitane promene sledećih parametara:

- Uticaj količine 30%-nog vodonik peroksida na prinos epoksida ispitano je primenom 1.1 i 1.5 mola ovog oksidansa po molu etilenske nezasićenosti ricinusovog ulja.

- Katalitički efekat jonoizmenjivačke smole na tok i prinos reakcije utvrđen je primenom 5%, 10% i 15% mas. suve smole u odnosu na težinu upotrebljene sirćetne kiseline i vodonik peroksida.

- Efekat temperature na epoksidovanje praćen je izvođenjem reakcije na  $30^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$  i  $75^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ .

- Mogućnost i efikasnost reciklovanja jonoizmenjivačke smole ispitano je izvođenjem 4 reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja, pri optimalnim uslovima, sa regenerisanom smolom.

Sve reakcije su izvođene u prisustvu 100% mas. benzena u odnosu na težinu ricinusovog ulja.

Promene svih praćenih parametara tokom epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, prikazane su u tabeli 7.4.

### 7.3. Praćenje reakcije i karakterisanje produkta

Tok reakcije epoksidovanja, odnosno promena koncentracije neizreagovanog  $\text{H}_2\text{O}_2$ , promena izreagovanih duplih veza i promena prinosa epoksida sa vremenom, su praćeni određivanjem koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$ , jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika u uzorcima uzimanim u određenim vremenskim intervalima tokom sinteze. Svaki uzorak je podvrgavan opisanim procedurama izdvajanja produkta.

Produktima sinteza određivani su jodni broj, sadržaj epoksi kiseonika, kise-

Tabela 7.3. Promene reakcionih uslova pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Molski odnos		Katalizator (%mas)		T (°C)	Benzen (% mas.)	t (sati)
	etilenska nezasićenost sojinog ulja	CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Amberlite IR 120	Dowex 50X			
J1	1	1 : 1.1	5	-	75	20	12
J2	1	5 : 1.1	5	-	75	20	5
J3	1	0.5 : 1.1	5	-	75	20	24
J4	1	0.5 : 1.1	5	-	60	-	24
J5	1	0.5 : 1.1	5	-	30	-	24
J6	1	0.5 : 1.1	15	-	75	-	12
J7	1	0.5 : 1.1	2	-	75	-	24
J8	1	0.5 : 1.1	5	-	75	-	24
J9	1	0.5 : 1.1	5	-	75	-	12
J10	1	0.5 : 1.1	5 (2 puta korišćen)	-	75	-	24
J11	1	0.5 : 1.1	- (5 puta korišćen)	5	75	-	24



Tabela 7.4. Promene reakcionih uslova pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Molski odnos etilenska nezasi- ćenost ricinuso- : $\text{CH}_3\text{COOH}$ : $\text{H}_2\text{O}_2$ vog ulja			Katalizator (% mas.) Amberlit IR-120	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Benzen (% mas.)	$t$ (sati)
RJ1	1	: 0.5	: 1.1	5	50	100	12
RJ2	1	: 0.5	: 1.5	5	50	100	24
RJ3	1	: 0.5	: 1.5	10	50	100	24
RJ4	1	: 0.5	: 1.5	15	50	100	12
RJ5	1	: 0.5	: 1.5	10	75	100	12
RJ6	1	: 0.5	: 1.5	10	30	100	24
RJ7	1	: 0.5	: 1.5	10 (2x)	50	100	12
RJ8	1	: 0.5	: 1.5	10 (4x)	50	100	12

linski broj, viskozitet, gustina i indeks refrakcije. Snimani su i IR spektri svih produkata.

Produktima reakcija, vodjenim pri utvrđenim optimalnim uslovima, određivana je termička stabilnost, kao jedna od osnovnih potrebnih osobina epoksi stabilizatora.

Sa termički stabilnim produktima epoksidovanja, formulisani su PVC uzorci kojima je određivana termička i svetlosna stabilnost. No pre toga, ispitan je i uticaj epoksidovanog sojinog ulja na reološka svojstva transparentne PVC paste.

## 7.4. Metode karakterisanja

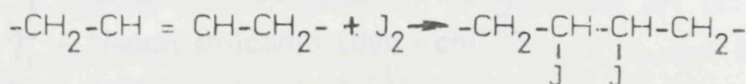
### 7.4.1. Odredjivanje koncentracije vodonik peroksida

Koncentracija neproreagovanog vodonik peroksida određivana je u vodenom sloju uzoraka Greenspan i Mac Keller (cerik sulfatnom) metodom /106/.

### 7.4.2. Jodni broj

Jodni broj koji označava broj grama joda ili nekog drugog halogena, preračunatog na jod, koji može da veže 100 g ulja, mera je nezasićenosti jedinjenja. Manji jodni broj ukazuje na manji stepen nezasićenosti.

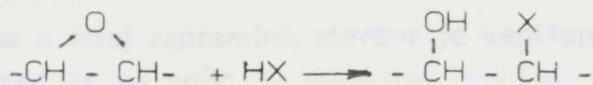
Za određivanje jodnog broja postoji više standardnih metoda, koje se zasnivaju na adiciji halogena na olefinsku vezu:



U ovom radu je korišćena Hanus-ova metoda /107, 108/.

### 7.4.3. Sadržaj epoksi kiseonika

Za određivanje sadržaja epoksi kiseonika u epoksidima koristi se reakcija adicije nekog halogena na epoksidnu grupu uz otvaranje prstena i obrazovanje halogenhidrina:



Razlika između neutrošene i utrošene hidrohlogene kiseline, utvrđena titracijom sa standardnom bazom, je mera epoksi sadržaja.

Sadržaj epoksi kiseonika je određivan ili HCl - piridin metodom /109/ ili HBr - sirćetna kiselina metodom /180/.

#### 7.4.4. Kiselinski broj

Kiselinski broj je definisan kao broj miligrama kalijum hidroksida koji se troši na gram uzorka epoksidovanog jedinjenja i određuje količinu kalijum hidroksida potrebnu za neutralisanje slobodnih kiselina. Određivan je metodom opisanom u literaturi /111, 112/.

#### 7.4.5. Viskozitet

Viskozitet je određivan na rotacionom viskozimetru Rheotest 2, primenom cilindričnih N i SI rotacionih tela. Pri određenoj brzini smicanja i broju obrtaja od  $15 \text{ min}^{-1}$ , viskozitet je određivan na sobnoj temperaturi.

Za određenu brzinu smicanja u rotacionom viskozimetru, viskozitet se određuje prema obrascu:

$$\eta = \frac{\tau_r}{D_r} \cdot 100 \quad \tau_r = Z \cdot \mathcal{L} \quad \text{gde je}$$

$\eta$  - dinamički viskozitet ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )

$\tau_r$  - Napon smicanja ( $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

$D_r$  - brzina smicanja ( $\text{s}^{-1}$ )

$Z$  - konstanta rotacionog tela ( $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Skt}^{-1}$ )

$\mathcal{L}$  - ugao skretanja skale instrumenta (Skt)

Za broj obrtaja  $15 \text{ min}^{-1}$ ,  $D_r$  iznosi  $81 \text{ s}^{-1}$ , a za merna tela N i SI  $Z$  je  $5.76 (\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Skt}^{-1})$ .

#### 7.4.6. Gustina

Specifična masa definisana kao masa jedinjenja u datoj zapremini prema



masi vode u istoj zapremini, merena je kapilarnim digitalnim gustinomerom PAAŘ DMA 46 na 20°C.

#### 7.4.7. Indeks refrakcije

Indeks refrakcije je definisan kao odnos izmedju brzine svetlosti date talasne dužine u vakuumu i brzine svetlosti iste talasne dužine u supstanci čiji se indeks refrakcije odredjuje.

Za sve uzroke indeks refrakcije je odredjivan na refraktometru pri sobnoj temperaturi.

#### 7.4.8. Infracrvena spektroskopija

Za odredjivanje (ili verifikovanje) strukture epoksi jedinjenja korišćena je infracrvena spektroskopija koja se zasniva na merenju absorpcije infracrvene enerije od strane različitih funkcionalnih grupa u molekulu, a kao funkcije talasnih dužina.

IR spektri uzorka su snimani na infracrvenom spektrofotometru Perkin-Elmer model 457, upotrebom KBr pločice.

#### 7.4.9. Termička stabilnost

Termička stabilnost epoksidovanog sojinog i ricinusovog ulja utvrdjivana je praćenjem promene viskoziteta nakon izlaganja propisanoj temperaturi odredjeno vreme.

Odredjenoj količini uzorka utvrdjivan je viskozitet pri odredjenoj brzini smicanja, pre i nakon izlaganja temperaturi od 200°C tokom 8 sati /54/.

Mera termičke stabilnosti je veličina promene viskoziteta.

### 7.5. Ispitivanje mogućnosti primene epoksidovanih ulja

#### 7.5.1. Ispitivanje reoloških svojstava PVC-a sa epoksidovanim sojinim uljem

Uticao epoksidovanog sojinog ulja na reološka svojstva transparentne paste poli(vinil hlorida) ispitan je u Kombinatuu podova "Sintelon", OOUR PVC,

Bačka Palanka.

Transparentna pasta, čiji je viskozitet ispitivan, je formulisana prema sledećoj recepturi:

PVC prah "Juvinil" K=70	120 delova
omekšivači	50 delova
epoksidovano sojino ulje	6 delova
regulator viskoziteta	2 dela
Sn stabilizator	1 deo

Kao epoksi ulje upotrebljeno je epoksidovano sojino ulje dobijeno epoksidovanjem u prisustvu sumporne kiseline, u jednom slučaju, epoksi ulje dobijeno izvodjenjem sinteze u prisustvu joniizmenjivačke smole, u drugom slučaju, i u trećem, komercijalno epoksidovano sojino ulje proizvođača VEB Chemiewerk, Greiz-Dölv, DDR.

Dobijeni rezultati su komparirani sa onim dobijenim za PVC pastu namešanu po istoj recepturi, ali bez epoksidovanog sojinog ulja.

Viskozitet uzoraka je odredjivan po Brookfield-u i Severs-u.

Vrednosti viskoziteta na Brookfield-ovom viskozimetru, instrumentu sa rotirajućom iglom, odredjivane su za brzine smicanja D od 2, 4, 10 i 20 ( $s^{-1}$ ). Na osnovu ugla skretanja skale instrumenta, iz odgovarajućih tablica očitavane su vrednosti viskoziteta.

Viskozitet po Svers-u, utvrđivan na viskozimetru sa diznom, izračunavan je prema obrascu /113/:

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{1127.28}{D} \cdot \frac{P}{6.894757} \cdot 100 \quad (cP \equiv mPa \cdot s)$$

gde je P(kPa) - pritisak

D( $s^{-1}$ ) - brzina smicanja

$$D = \frac{4 m}{\pi R^3 \rho_{sm} \cdot T}$$

m(g) - masa uzorka

$\pi R^3 (cm^3) = 0.0138$  - karakteristika viskometra

$\rho_{sm} (g/cm^3) = 1.25$  - gustina smeše

T(s) - vreme

### 7.5.2. Ispitivanje termičke stabilnosti PVC-a sa epoksidovanim biljnim uljem

Termička stabilnost PVC sa epoksidovanim sojinim i ricinusovim uljem, primenjenim kao kostabilizator, ispitana je u Kombinatoru podova "Sintelon", OOUR PVC, Bačka Palanka.

Ispitivanja na termičku stabilnost PVC folija dobijenih izvlačenjem PVC formulacije određenog sastava, izvodjena su u uređaju "Mathis" pri temperaturi od 200°C. Primenjen je postupak premazivanja. Debljina izvučenih uzoraka je iznosila 0,3 mm.

Kako je mera termičke stabilnosti PVC folija promena njihove boje sa vremenom, pri izlaganju definisanoj temperaturi, to je praćena promena boje uzoraka izlaganih 2, 3, 5, 8, 15 i 20 minuta pri temperaturi od 200°C.

PVC sa epoksidovanim biljnim uljem primenjenim kao kostabilizator, čija je termička stabilnost ispitana, je bio sledećeg sastava:

PVC "Juvinil" K=70	120 delova
omekšivači	50 delova
epoksidovano biljno ulje	6 delova
regulator viskoziteta	2 dela
Sn stabilizator	1 deo

Kao epoksi stabilizator primenjeno je epoksidovano sojino ulje dobijeno u prisustvu sumporne kiseline, u jednom slučaju, i epoksidovano sojino ili ricinusovo ulje dobijeno u prisustvu jonoizmenjivačke smole, u druga dva slučaja. Kao komparativno, upotrebljeno je komercijalno epoksidovano sojino ulje proizvođača VEB Chemiewerk Greiz-Dölvau, DDR.

Efikasnost primene epoksi stabilizatora na termičku stabilnost PVC-a utvrđena je poredjenjem dobijenih rezultata za PVC folije sa epoksi uljem i PVC folije bez epoksi kostabilizatora, čiji je sastav:

PVC "Juvinil" K-70	120 delova
omekšivači	50 delova
regulator viskoziteta	2 dela
Sn stabilizator	1 deo



### 7.5.3. Ispitivanje svetlosne stabilnosti PVC-a sa epoksidovanim biljnim uljem

Ispitivanja uticaja svetlosti na stabilnost PVC-a sa epoksidovanim sojinim i ricinusovim uljem primenjenim kao kostabilizator, izvodjena su u Kombinatoru podova "Sintelon" - OOUR PVC, Bačka Palanka.

Postojanost PVC uzoraka na dejstvo svetlosti je utvrđivana prema standardnoj metodi DIN 54004, a u aparatu Xenotest 150 (filter 6 IR, 1 UV), pri sledećim radnim uslovima:

vlažnost	50-55%
temperatura	39 <sup>0</sup> C
temp.crnog tela	51 <sup>0</sup> C

Merilo svetlosne stabilnosti PVC-a je stepen promene njegove boje tokom izlaganja odredjeni period vremena dejstvu svetlosti.

Vreme osvetljavanja PVC uzoraka sa epoksidovanim sojinim i ricinusovim uljem u Xenotest aparatu je iznosilo 136, odnosno 200 časova.

Ocena postojanosti uzoraka na svetlost prema plavoj skali je izvršena nakon 92, odnosno 76 sasti osvetljavanja.

Epoksidovana sojina ulja dobijena u prisustvu sumporne kiseline, odnosno jonoizmenjivačke smole (a epoksidovano ricinusovo ulje dobijeno samo u prisustvu jonoizmenjivačke smole), su ugradjena u recepturu transparentne paste u količini od 5% mas. računato na PVC prah, pri pripremanju PVC podne obloge (bez štampe) čija je svetlosna stabilnost ispitivana.

Kao komparativni epoksi stabilizator upotrebljeno je komercijalno epoksidovano sojino ulje proizvođača VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, DDR.

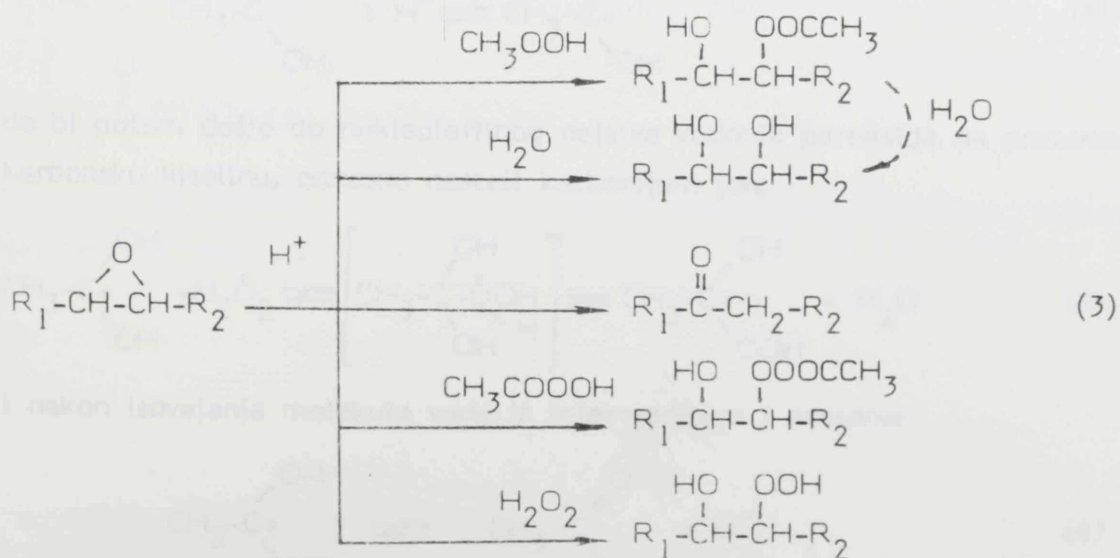
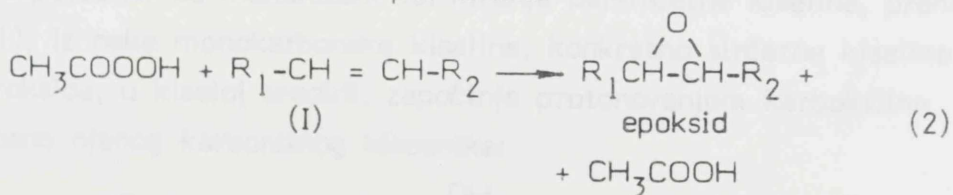
Rezultati ispitane svetlosne stabilnosti uzoraka PVC-a sa epoksidovanim sojinim ili ricinusovim uljem, poredjeni su na kraju sa rezultatima svetlosne stabilnosti dobijenim za uzorak PVC-a bez epoksi stabilizatora, a formulisanog pri istoj recepturi.



## 8. MEHANIZAM REAKCIJE "IN SITU"

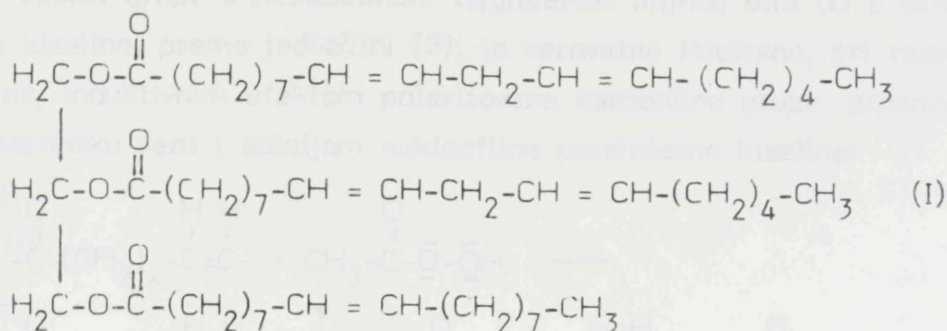
### EPOKSIDOVANJA BILJNIH ULJA

Shodno opštem mehanizmu epoksidovanja olefina perkiselinom nastalom "in situ" iz sirćetne kiseline i vodonik peroksida, epoksidovanje biljnih ulja se može prikazati sledećim jednačinama:





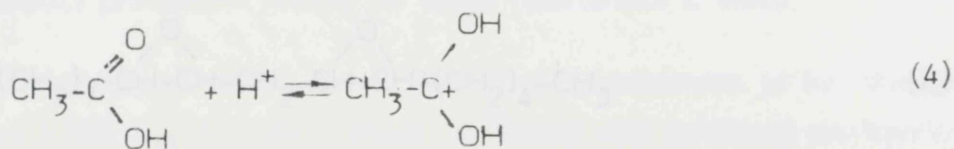
gde jedinjenje (I) predstavlja neki od molekula polinezasićenih estara tj. triglicerida prisutnih u biljnim uljima, na primer:



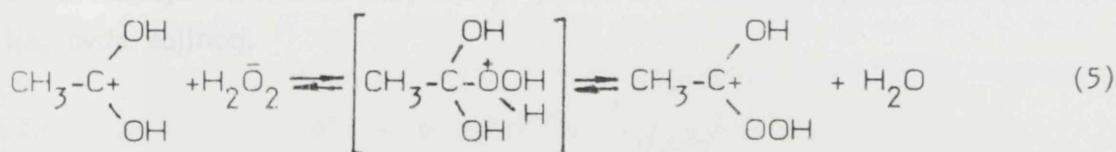
što je jedan od četiri moguća, inače prisutna u sojinom ulju, izomera estra glicerola i dva molekula 9,12 - oktadekadienske kiseline (linolna) i jednog molekula 9-oktadecen kiseline (oleinska).

Reakcija (2) je reakcija epoksidovanja koja je nekatalizovana i najbrža od prikazanih reakcija. Reakcije (1) i (3) su kiselo katalizovane. Dok prva reakcija daje potrebnu perkiselinu za reakciju (2), reakcija (3) je nepoželjna i vodi ka otvaranju epoksi prstena.

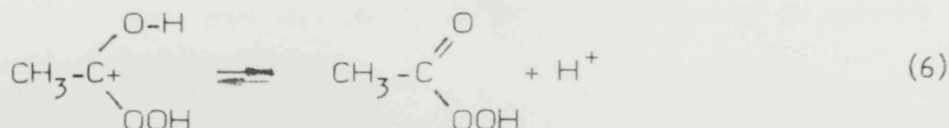
Može se pretpostaviti da mehanizam formiranja persirćetne kiseline, prema jednačini (1), iz neke monokarbonske kiseline, konkretno sirćetne kiseline i vodonik peroksida, u kiseloj sredini, započinje protonovanjem karboksilne grupe, odnosno njenog karbonilnog kiseonika:



da bi potom došlo do nukleofilnog dejstva vodonik peroksida na protonovanu karbonsku kiselinu, odnosno nastali karbonijum jon:

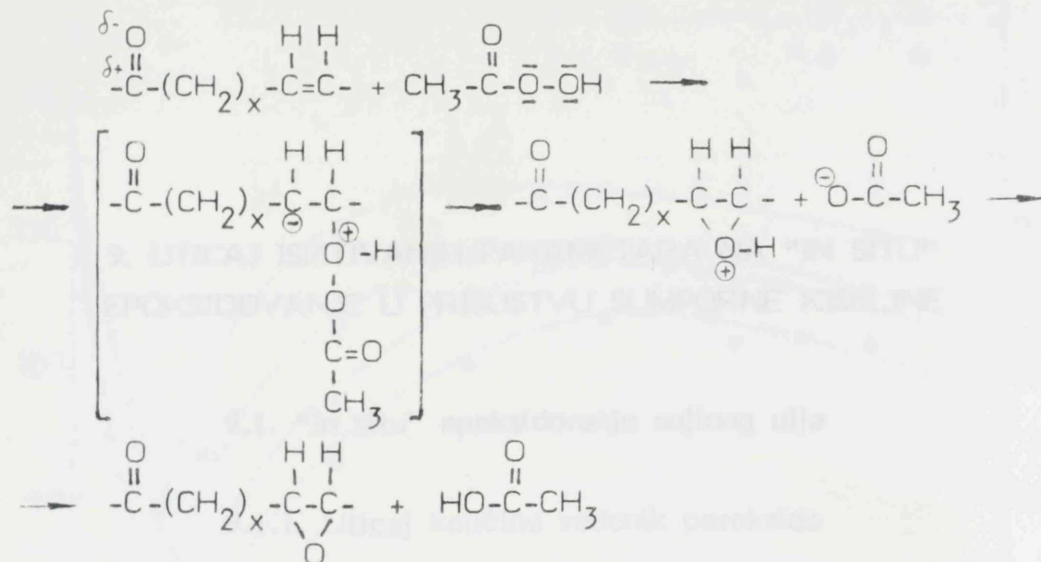


i nakon izdvajanja molekula vode iz intermedijera i protona:

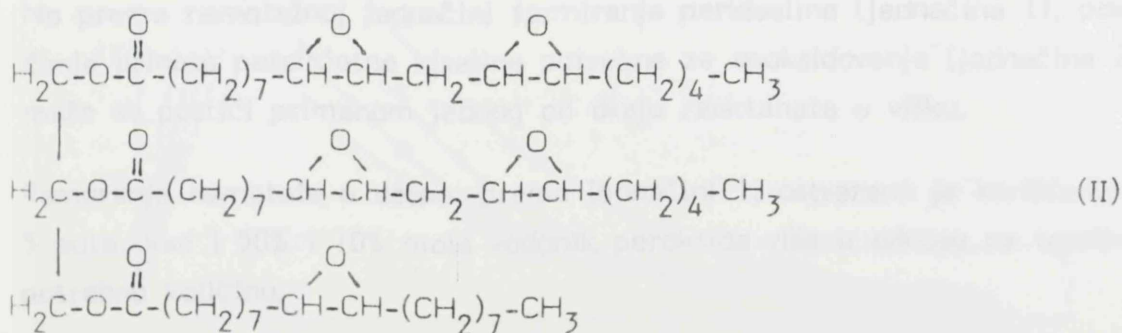


nastaje persirćetna kiselina.

Formiranje epoksi grupe u nezasićenom trigliceridu biljnog ulja (I) u prisustvu persirćetne kiseline, prema jednačini (2), je verovatno inicirano, pri reakcionim uslovima, induktivnim efektom polarizovane karbonilne grupe, prisutne u estru, na olefinску vezu i adicijom nukleofilne persirćetne kiseline:



pri čemu se na svakoj olefinskoj vezi glicerida formira - tj. 1,2-epoksi grupa, na primer:



čime nastaje struktura (II), što je jedan od molekula epoksidovanog biljnog ulja, ovde sojinog.

MOLSKI UDIO  
 METANOL :  $CH_3COOH : H_2O_2$  JE 50g  
 ULJA

1	2	3	4	5
1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1
1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1
1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1
1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1

## 9. UTICAJ ISPITIVANIH PARAMETARA NA "IN SITU" EPOKSIDOVANJE U PRISUSTVU SUMPORNE KISELINE

### 9.1. "In situ" epoksidovanje sojinog ulja

#### 9.1.1. Uticaj količine vodonik peroksida

Teorijski potrebna količina vodonik peroksida za epoksidovanje, prema opšte prihvaćenom mehanizmu, iznosi 1 mol po molu duple veze u ulju.

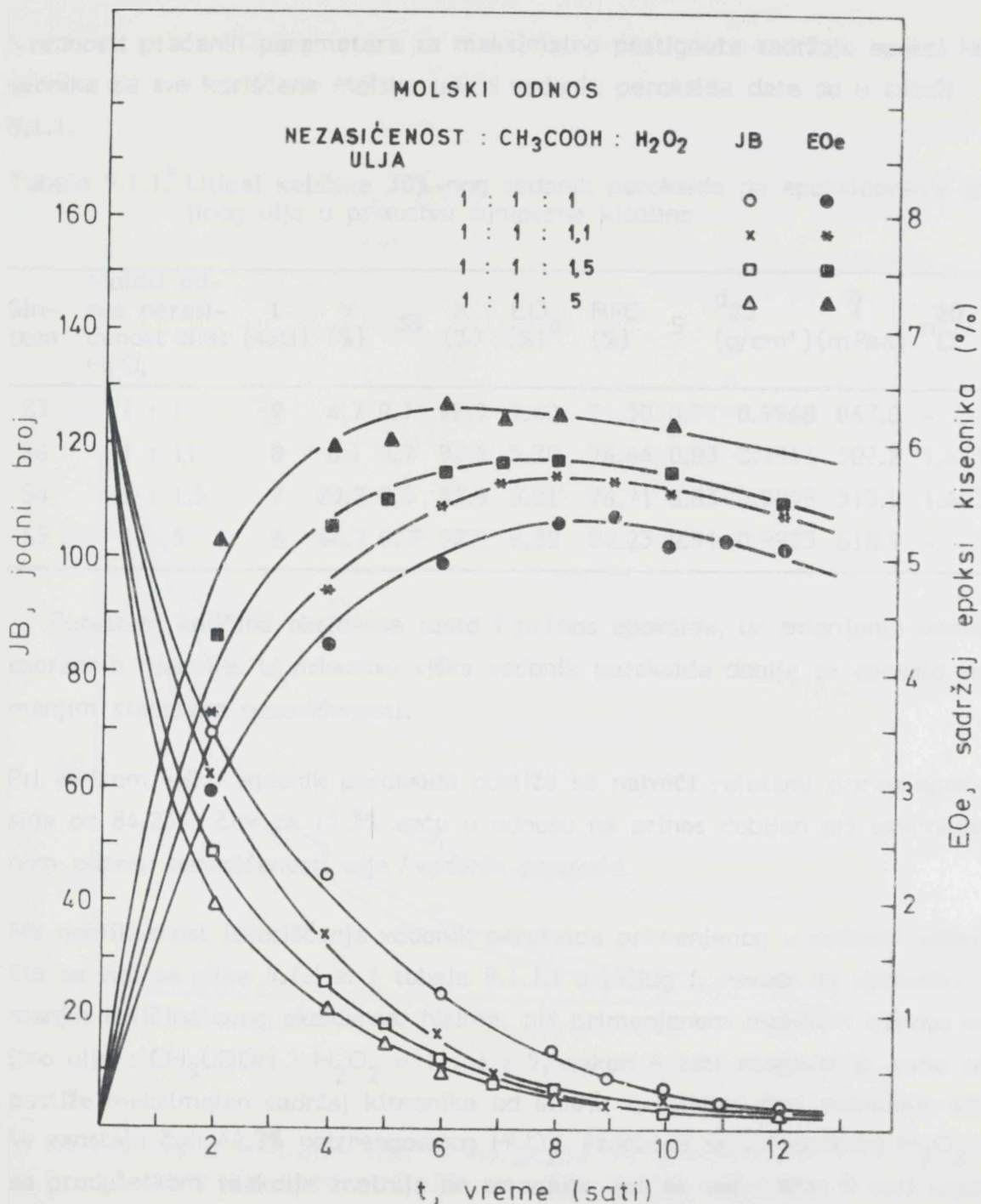
No prema ravnotežnoj jednačini formiranja perkiseline (jednačina 1), povećanje prinosa persirćetne kiseline potrebne za epoksidovanje (jednačina 2), može se postići primenom jednog od dvaju reaktanata u višku.

Pomeranje ravnoteže u desno, prema jednačini 1, ostvareno je korišćenjem 5 puta, kao i 50% i 10% mola vodonik peroksida više u odnosu na teorijski potrebnu količinu.

Na slici 9.1.1. grafički su prikazane promene jodnog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika ( $EO_e$ ) tokom reakcije epoksidovanja za sve primenjene količine 30%-nog vodenog rastvora vodonik peroksida. Numeričke vrednosti proučenih parametara date su u tabeli 9.1.1. I u prilogu I.

Povećanjem molskog udela vodonik peroksida u reakcionoj smeši raste brzina reakcije, odnosno smanjuje se vreme reagovanja za koje se postiže maksimalan prinos željenog produkta.





Slika 9.1.1. Uticaj količine 30%-nog vodonik peroksida na epoksidovanje sojinog ulja (1 mol etilenske nezasićenosti) persirčetnom kiselinom (1 mol CH<sub>3</sub>COOH) u prisustvu 2% mas. 50%-ne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 50% mas. benzena pri 70°C

Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika za sve korišćene molske udele vodonik peroksida date su u tabeli 9.1.1.

Tabela 9.1.1.\* Uticaj količine 30%-nog vodonik peroksida na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

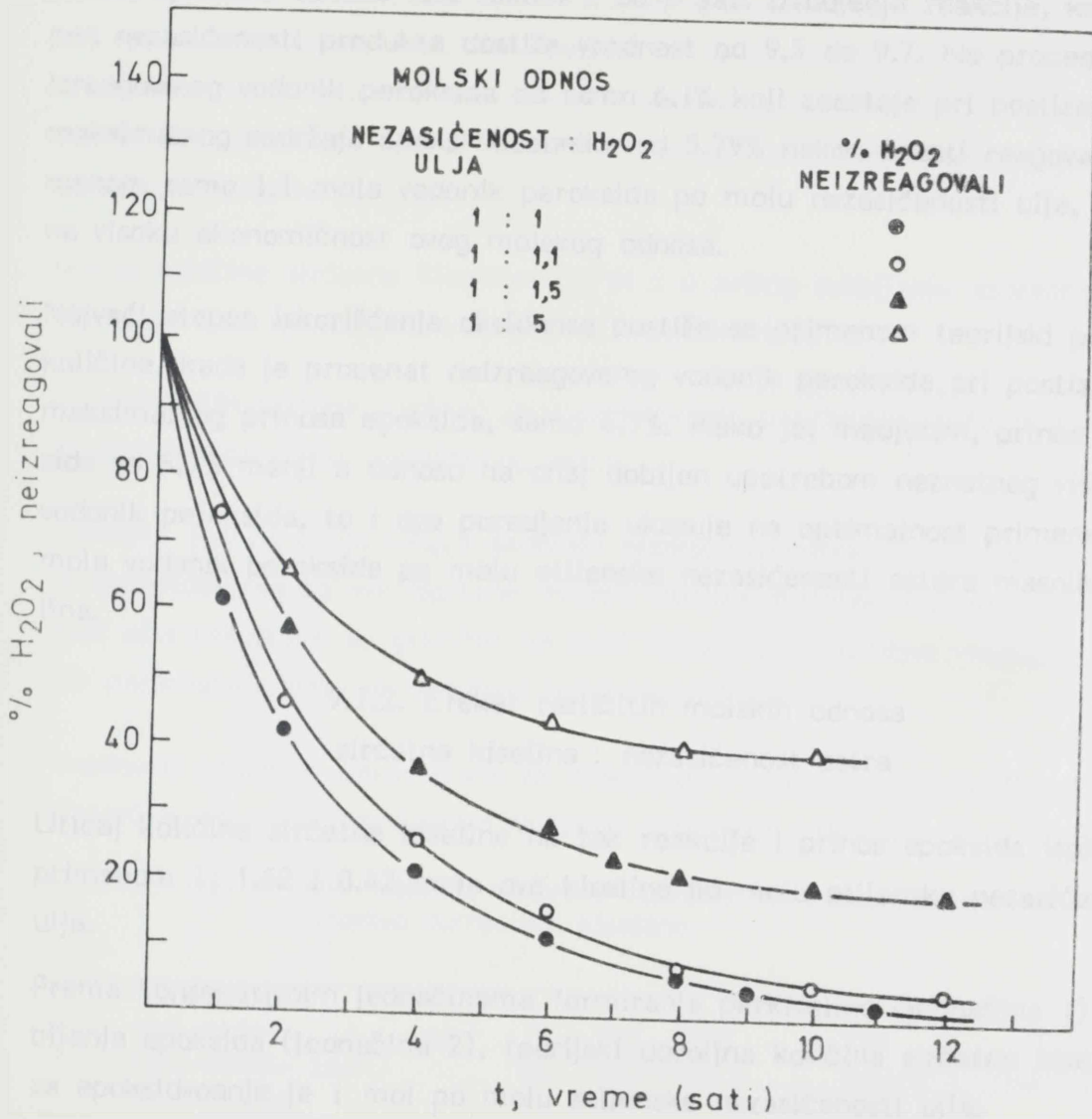
Sinteza	Molski odnos nezasićenost ulja: $H_2O_2$	t (sati)	Y (%)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	$d_{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa·s)	$n_D^{20}$
S3	1 : 1	9	4.7	9.7	92.5	5.40	71.30	0.77	0.9968	867.0	-
S6	1 : 1.1	8	6.1	9.7	92.5	5.79	76.44	0.83	0.9841	507.2	1.4730
S4	1 : 1.5	7	23.8	9.5	92.9	5.81	76.71	0.83	0.9849	513.9	1.4731
S5	1 : 5	6	44.7	9.3	92.8	6.38	84.23	0.91	0.9923	610.9	-

Porastom količine oksidansa raste i prinos epoksida, uz smanjenje udela sporednih reakcija. U prisustvu viška vodonik peroksida dobija se epoksid sa manjim stepenom nezasićenosti.

Pri velikom višku vodonik peroksida postiže se najveći relativni prinos epoksida od 84.23%, čak za 15.3% veću u odnosu na prinos dobijen pri ekvimolarnom odnosu nezasićenosti ulja / vodonik peroksid.

No neefikasnost iskorišćenja vodonik peroksida primenjenog u velikom višku, što se vidi sa slike 9.1.1.a. i tabele 9.1.1.I u prilogu I, navodi na upotrebu manjih količina ovog oksidansa. Naime, pri primenjenom molskom odnosu sojinog ulja :  $CH_3COOH$  :  $H_2O_2$  = 1 : 1 : 5, nakon 6 sati reagovanja, kada se postiže maksimalan sadržaj kiseonika od 6.38%, u vodenoj fazi reakcione smeše zaostaje čak 44.7% neizreagovanog  $H_2O_2$ . Procenat neizreagovanog  $H_2O_2$  se sa produžetkom reakcije znatnije ne smanjuje, jer se već nakon 8 sati uspostavlja ravnoteža uz ~40% neizreagovanog vodonik peroksida. Ova zaostala količina vodonik epoksida je ekonomski neopravdana, pogotovo kada se uzme u obzir da se vremenom smanjuje i efikasnost procesa epoksidovanja (u osmom satu RPE je 82.5%).

\* Usvojene skraćenice i izračunavanja praćenih parametara dati su u Prilogu



Slika 9.1.1.a. Brzina potrošnje vodonik peroksida pri epoksidovanju so-  
jinog ulja u prisustvu 2% mas. 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i benzena



Primenom neznatnog viška vodonik peroksida od 10% do 50% molskih u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu, dobija se zadovoljavajući relativni prinos epoksida od oko 76% tokom 7 do 8 sati izvodjenja reakcije, kada stepen nezasićenosti produkta dostiže vrednost od 9.5 do 9.7. No procenat neizreagovanog vodonik peroksida od samo 6.1% koji zaostaje pri postizanju maksimalnog sadržaja epoksi kiseonika od 5.79% nakon 8 sati reagovanja primenom samo 1.1 mola vodonik peroksida po molu nezasićenosti ulja, ukazuje na visoku ekonomičnost ovog molskog odnosa.

Najveći stepen iskorišćenja oksidansa postiže se primenom teorijski potrebne količine, kada je procenat neizreagovanog vodonik peroksida, pri postizanju maksimalnog prinosa epoksida, samo 4.7%. Kako je, međjutim, prinos epoksida za 6.7% manji u odnosu na onaj dobijen upotrebom neznatnog viška vodonik peroksida, to i ovo poredjenje ukazuje na optimalnost primene 1.1 mola vodonik peroksida po molu etilenske nezasićenosti estara masnih kiselina.

#### 9.1.2. Efekat različitih molskih odnosa sirćetna kiselina : nezasićenost estera

Uticao količine sirćetne kiseline na tok reakcije i prinos epoksida ispitan je primenom 1, 1.62 i 0.42 mola ove kiseline po molu etilenske nezasićenosti ulja.

Prema konsektivnim jednačinama formiranja peroksiseline (jednačina 1) i dobijanja epoksida (jednačina 2), teorijski dovoljna količina sirćetne kiseline za epoksidovanje je 1 mol po molu etilenske nezasićenosti ulja.

No na poboljšanje prinosa persirćetne kiseline može se, prema jednačini (1), a u skladu sa zakonom delovanja mase, povoljno uticati bilo primenom viška jednog od dvaju početnih reaktanata, bilo kontinualnim uklanjanjem jednog od nastalih produkata iz ravnoteže.

Da bi se postigla prva mogućnost poboljšanja prinosa "in situ" formirane persirćetne kiseline, izvodjeno je epoksidovanje u prisustvu 1.62 mola sirćetne kiseline po molu etilenske nezasićenosti epoksidovanog estera.

Druga mogućnost poboljšanja prinosa persirćetne kiseline ostvaruje se već sa-

mim izvodjenjem epoksidovanja tehnikom "in situ". Naime, u prisustvu nezasićene supstance, odmah se, i kontinualno troši formirana persirćetna kiselina za njeno epoksidovanje. A kako se epoksidovanjem, prema jednačini (2), ponovo oslobadja sirćetna kiselina, to je za izvodjenje reakcije dovoljna srazmerno mala količina ove organske kiseline; čak manja od teorijski potrebne, jer sirćetna kiselina "kruži" u procesu formiranja perkiseline i epoksidovanja nezasićenog ulja.

Manje količine sirćetne kiseline išle bi i u prilog suzbijanju sporedne reakcije otvaranja epoksi prstena, prema jednačini (3).

Iz pomenutih razloga, izvršeno je epoksidovanje u prisustvu 0.42 mola sirćetne kiseline po molu nezasićenog estera.

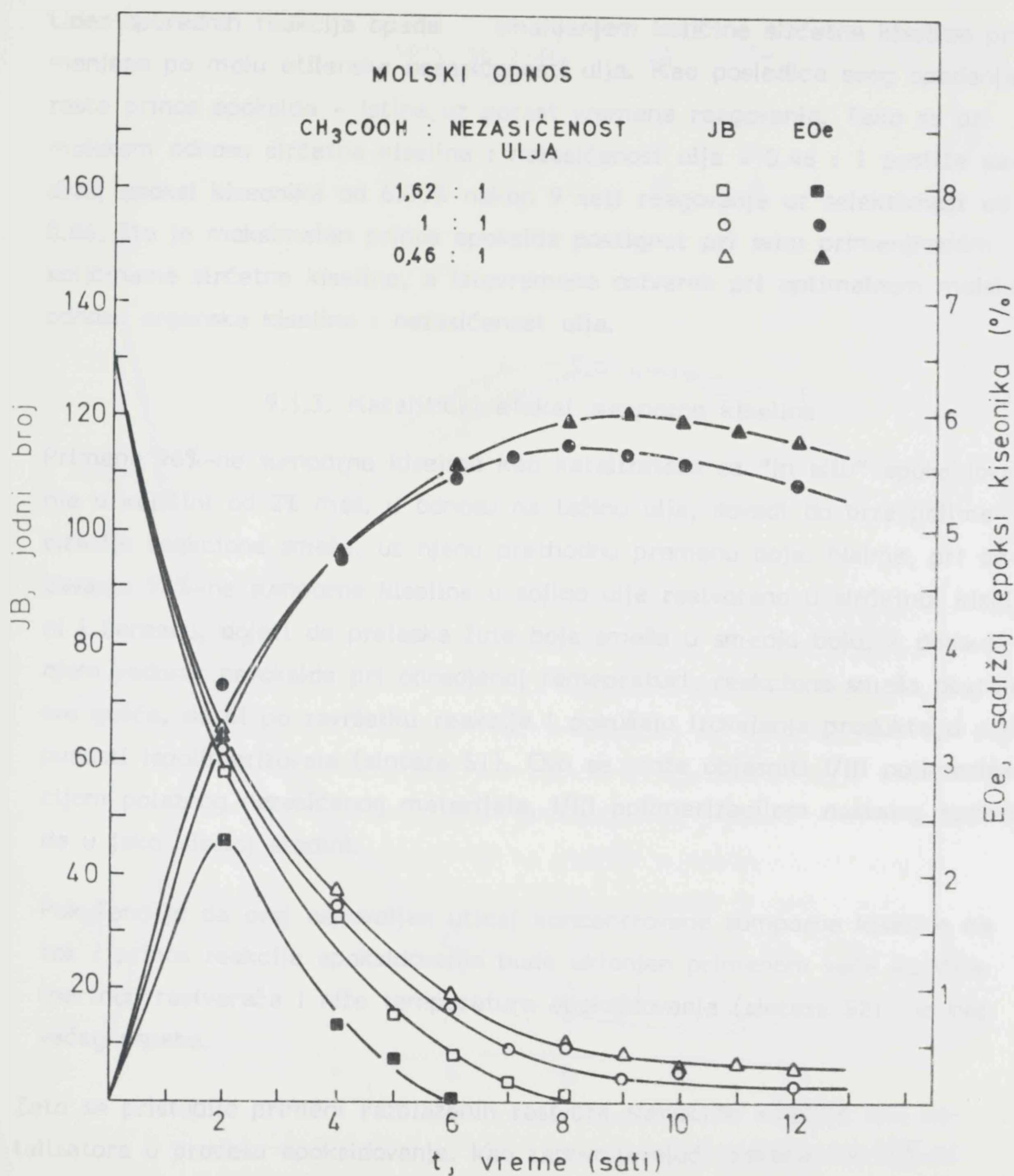
Promene jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika ( $EO_e$ ) tokom reakcije epoksidovanja za sve ispitane molske odnose sirćetna kiselina : nezasićenost ulja prikazane su grafički na slici 9.1.2., a numeričke vrednosti praćenih parametara date su u tabeli 9.1.2.I u prilogu I.

Vrednosti praćenih parametara za maksimalno pistugnute sadržaje epoksi kiseonika, pri svim ispitivanim molskim odnosima prikazane su u tabeli 9.1.2.

Tabela 9.1.2. Efekat količine sirćetne kiseline na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Sin- teza	Molski od- nos sirćet- kis.:nezasi- ćenost ulja	t (sati)	JB	X (%)	$EO_e$ (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	$d_{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa.s)	$n_D^{20}$
S8	1.62 : 1	6	8.6	93.4	0	0	-	-	-	-
S6	1 : 1	8	9.7	92.5	5.79	76.44	0.83	0.9841	507.2	1.4730
S9	0.46 : 1	9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735

U prisustvu viška sirćetne kiseline u odnosu na teorijski potrebnu količinu, brzina reakcije epoksidovanja je velika, pa se već nakon 2 sata postiže maksimalan relativan prinos epoksida od samo 30.37%. Udeo sporednih reakcija je vrlo velik (0.45) i ove reakcije tokom daljeg epoksidovanja dovode do potpunog otvaranja epoksi prstena, da bi, nakon 6 sati izvodjenja reakcije, prinos epoksida pao na nulu.



Slika 9.1.2. Efekat različitih moljskih odnosa sirćetna kiselina : nezasićenost ulja (pri korišćenju 1.1 mol 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na epoksidovanje sojinog ulja rastvorenog u 20% mas. benzenu u prisustvu 2% mas. 50%-ne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na  $70^\circ\text{C}$



Udeo sporednih reakcija opada smanjenjem količine sirćetne kiseline primenjene po molu etilenske nezasićenosti ulja. Kao posledica ovog opadanja, raste prinos epoksida - istina, uz porast vremena reagovanja. Tako se pri molском odnosu sirćetna kiselina : nezasićenost ulja = 0.46 : 1 postiže sadržaj epoksi kiseonika od 6.00% nakon 9 sati reagovanja uz selektivnost od 0.86, što je maksimalan prinos epoksida postignut pri svim primenjivanim količinama sirćetne kiseline, a istovremeno ostvaren pri optimalnom molском odnosu organska kiselina : nezasićenost ulja.

### 9.1.3. Katalitički efekat sumporne kiseline

Primena 96%-ne sumporne kiseline kao katalizatora za "in situ" epoksidovanje u količini od 2% mas. u odnosu na težinu ulja, dovodi do brze polimerizacije reakcione smeše, uz njenu prethodnu promenu boje. Naime, pri dodavanju 96%-ne sumporne kiseline u sojino ulje rastvoreno u sirćetnoj kiselini i benzenu, dolazi do prelaska žute boje smeše u smeđju boju, a dodavanjem vodonik peroksida pri određenoj temperaturi, reakciona smeša postaje sve gušća, da bi po završetku reakcije i pokušaju izdvajanja produkta, u potpunosti ispolimerizovala (sinteza S1). Ovo se može objasniti i/ili polimerizacijom polaznog nezasićenog materijala, i/ili polimerizacijom nastalog epoksida u jako kiseloj sredini.

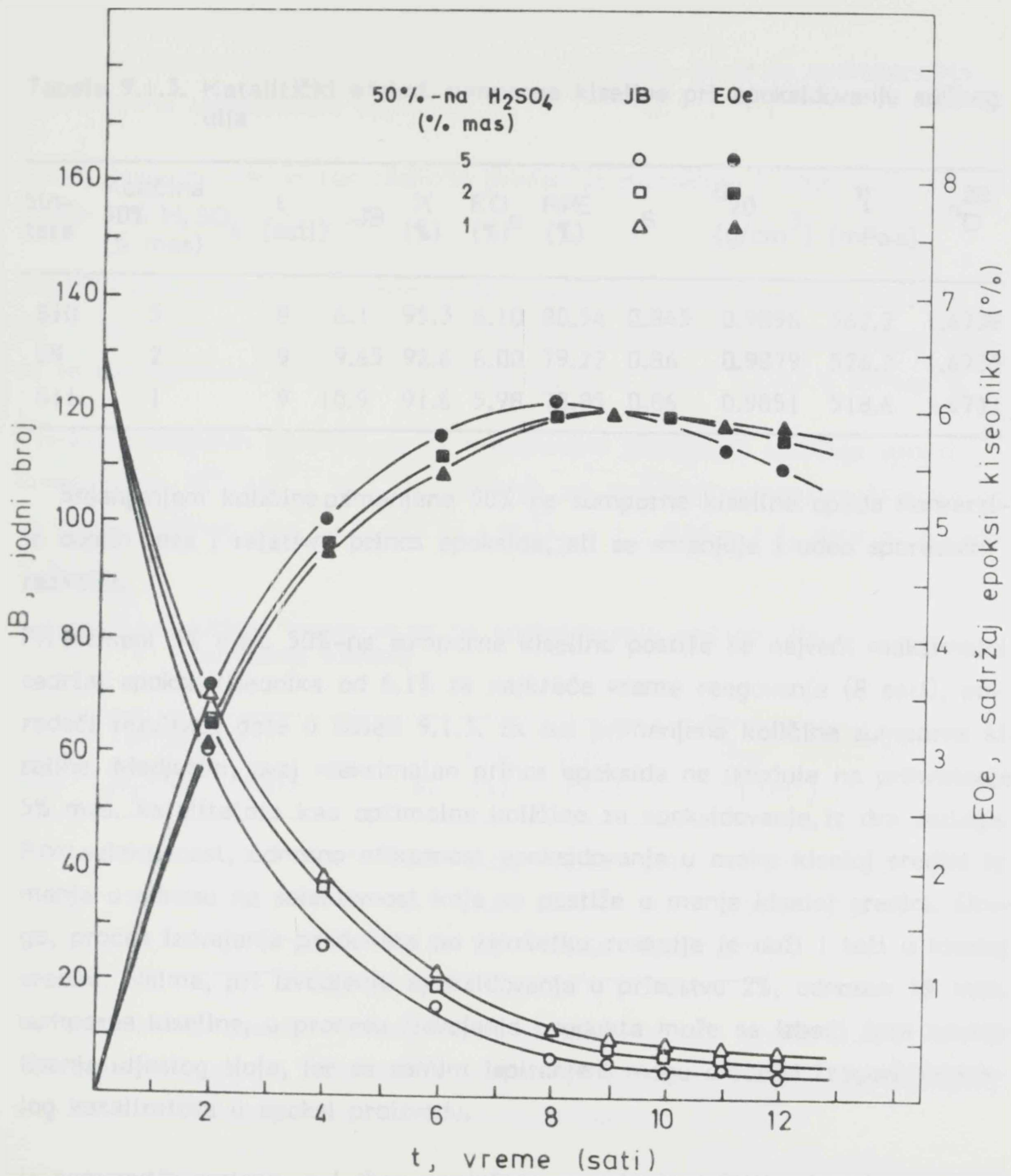
Pokušano je da ovaj nepovoljan uticaj koncentrovane sumporne kiseline na tok i prinos reakcije epoksidovanja bude uklonjen primenom veće količine inertnog rastvarača i niže temperature epoksidovanja (sinteza S2), no bez većeg uspeha.

Zato se pristupilo primeni razblaženih rastvora sumporne kiseline kao katalizatora u procesu epoksidovanja. Kao zadovoljavajući pokazao se 50%-ni vodeni rastvor sumporne kiseline.

Katalitički efekat manje koncentrovane sumporne kiseline (50%-ne) pri "in situ" epoksidovanju praćen je primenom 5, 2 i 1% mas. ove kiseline u odnosu na težinu sojinog ulja koje je epoksidovano.

Krive promena jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja za različite količine 50%-ne sumporne kiseline prikazane su na slici 9.1.3., a eksperimentalno određene i izračunate vrednosti praćenih parametara, date su u tabeli 9.1.3.I u prilogu I., odnosno u tabeli 9.1.3.





Slika 9.1.3. Katalitički efekat 50%-ne sumporne kiseline na epoksidovanje sojinog ulja pri molskom odnosu nezasićenost ulja :  
 $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 0.46 : 1.1$  u prisustvu 20% mas. benzena pri  $70^\circ\text{C}$

Tabela 9.1.3. Katalitički efekat sumporne kiseline pri epoksidovanju sojinog ulja

Sinteza	Količina 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% mas)	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
S10	5	8	6.1	95.3	6.10	80.54	0.845	0.9896	562.2	1.4738
S9	2	9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735
S11	1	9	10.9	91.6	5.98	78.95	0.86	0.9851	518.6	1.4731

Smanjenjem količine primenjene 50%-ne sumporne kiseline opada konverzija duplih veza i relativni prinos epoksida, ali se smanjuje i udeo sporednih reakcija.

Pri primeni 5% mas. 50%-ne sumporne kiseline postiže se najveći maksimalni sadržaj epoksi kiseonika od 6.1% za najkraće vreme reagovanja (8 sati), poredeći rezultate date u tabeli 9.1.3. za sve primenjene količine sumporne kiseline. Medjutim, ovaj maksimalan prinos epoksida ne upućuje na prihvatanje 5% mas. katalizatora kao optimalne količine za epoksidovanje, iz dva razloga. Prvo, selektivnost, odnosno efikasnost epoksidovanja u ovako kiseloj sredini je manja u odnosu na selektivnost koja se postiže u manje kiseloj sredini. Drugo, proces izdvajanja produkata po završetku reakcije je duži i teži u kiseloj sredini. Naime, pri izvodjenju epoksidovanja u prisustvu 2%, odnosno 1% mas. sumporne kiseline, u procesu izdvajanja produkta može se izbeći faza neutralisanja uljastog sloja, jer se samim ispiranjem mogu ukloniti tragovi zaostalog katalizatora u epoksi proizvodu.

Iz pomenutih razloga, a i zbor neznatnog smanjenja prinosa epoksida od samo 1.32%, kao optimalna količina 50%-ne sumporne kiseline za "in situ" epoksidovanje sojinog ulja može se prihvatiti 2% mas. u odnosu na težinu ulja, umeto 5% mas.

#### 9.1.4. Uticaj temperature

Prema literaturnim podacima temperatura epoksidovanja se kreće od 50<sup>0</sup> do 70<sup>0</sup>C. Kako je u ovim eksperimentima upotrebljavan vodeni rastvor vodonik peroksida vrlo niske koncentracije (patentna literatura ne navodi koncentra-

cije ovog oksidansa niže od 40%, najčešće 50-60%), to je za epoksidovanje primenjivana temperatura od 70°C.

Uticaj temeprature na tok reakcije praćen je primenom i nižih (60°, 30°C) i viših (75°C) temperatura.

Grafički prikaz promene jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika za 70°, 60° i 30°C dat je na slici 9.1.4., a numeričke vrednosti praćenih parametara za sve ispitivane temperature prikazane su u tabeli 9.1.4.I u prilogu I.

Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika za 70°, 60° i 30°C, primenjenih pri molskom odnosu reaktanata nezasićenost sojinog ulja : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 0.46 : 1.1, date su u tabeli 9.1.4.

Tabela 9.1.4. Uticaj temperature na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

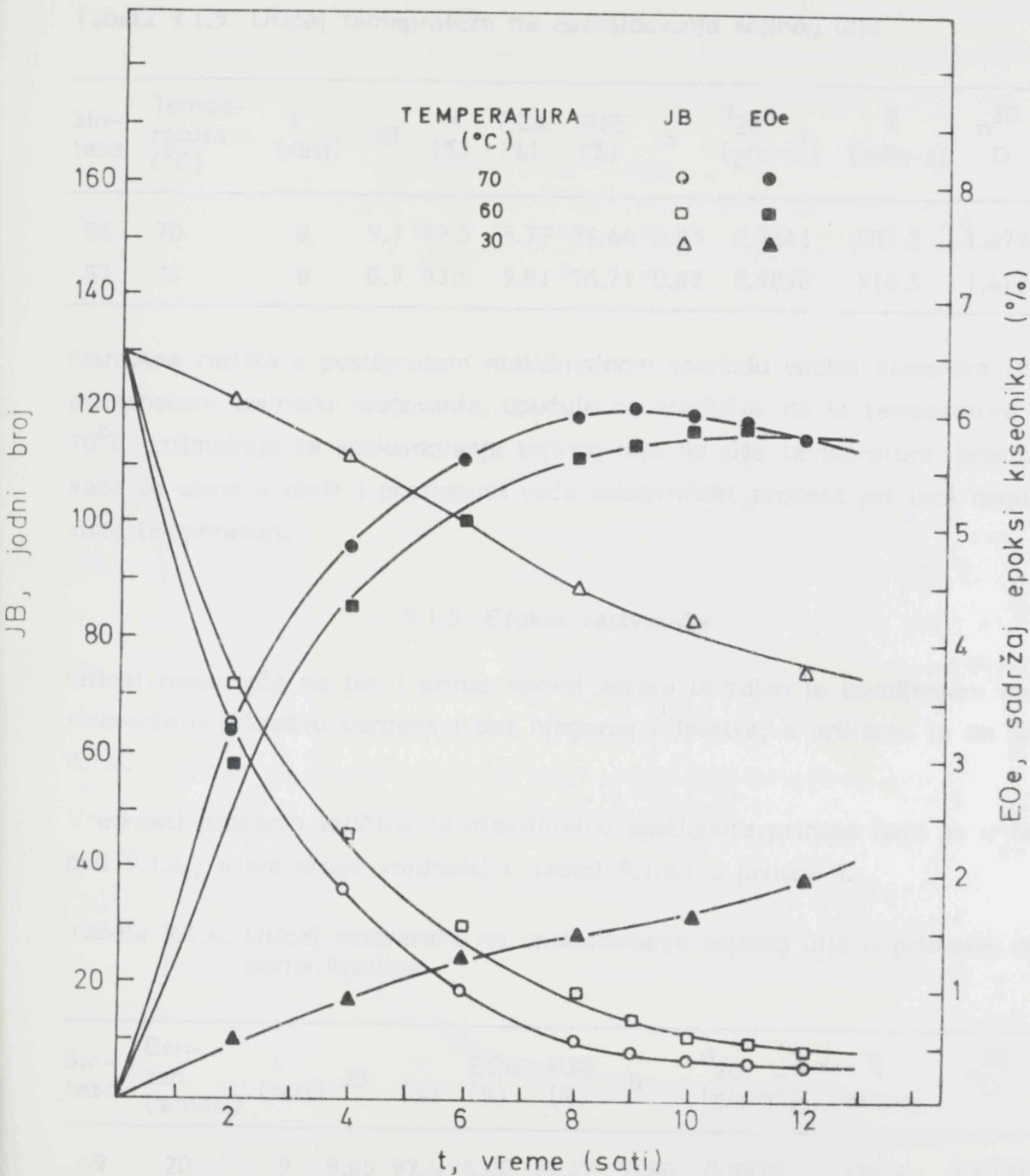
Sin-teza	Tempe-ratura (°C)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa.s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
S9	70	9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735
S12	60	10	11.1	91.5	5.89	77.77	0.85	0.9867	522.9	1.4732
S13	30	24	19.35	85.1	3.61	47.66	0.56	0.9692	335.3	1.4728

Porastom temperature rastu brzina reakcije i prinos epoksi estara. Pri nižim temperaturama, zbog dužine vremena reagovanja, raste udeo sporednih reakcija i on je znatan pri niskim temperaturama.

Sve ovo favorizuje temperaturu od 70°C kao najefikasniju pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu sumporne kiseline.

Efikasnost primene više temeprature na tok i prinos reakcije ispitana je pri primeni molskog odnosa nezasićenost sojinog ulja : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 1 : 1.1. Vrednosti praćenih parametara za ove reakcije, izvodjene na 70° i 75°C, date su u tabeli 9.1.5.I u prilogu I, a vrednosti za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika, prikazane su u tabeli 9.1.5.





Slika 9.1.4. Uticaj temperature na epoksidovanje sojinog ulja (1 mol etilenske nezasićenosti) persirćetnom kiselinom ( $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 0.46 : 1.1$  mol) u prisustvu 2% mas. 50%-ne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 20% mas. benzena

Tabela 9.1.5. Uticaj temeprature na epoksidovanje sojinog ulja

Sin-teza	Tempe-ratura (°C)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
S6	70	8	9.7	92.5	5.79	76.44	0.83	0.9841	507.2	1.4730
S7	75	8	8.5	93.5	5.81	76.71	0.82	0.9850	516.3	1.4731

Neznatna razlika u postignutom maksimalnom sadržaju epoksi kiseonika (0.02%) prijednakom vremenu reagovanja, upućuje na zaključak da je temperatura od 70°C optimalnija za epoksidovanje sojinog ulja od više temeprature, pogotovo kada se uzme u obzir i postignuta veća selektivnost procesa pri ovoj, nego pri višoj temperaturi.

#### 9.1.5. Efekat rastvarača

Uticaj rastvarača na tok i prinos epoksi estara utvrđen je izvodjenjem epoksidovanja u prisustvu benzena i bez njegovog prisustva, a prikazan je na slici 9.1.6.

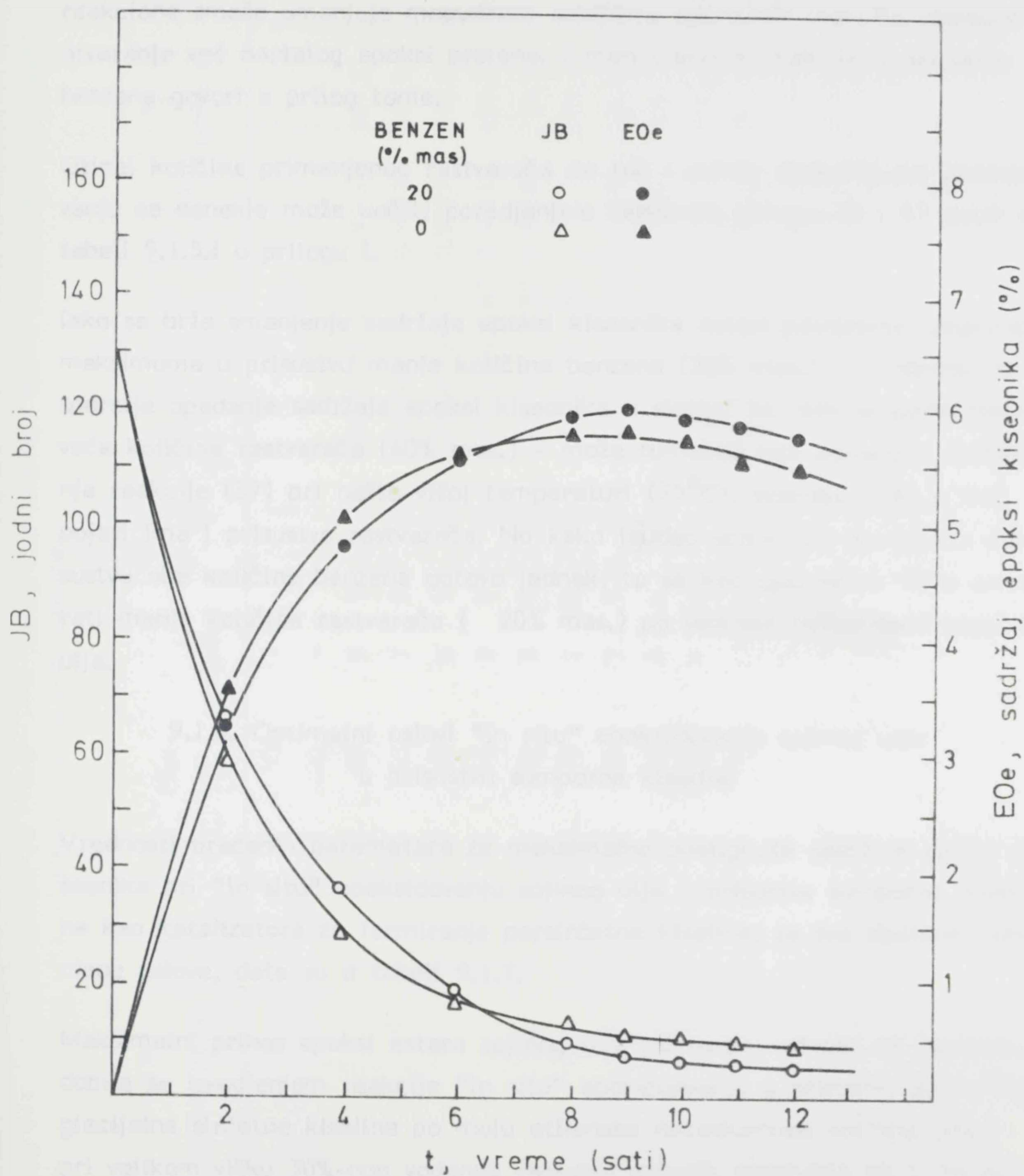
Vrednosti praćenih veličina za maksimalno postignute prinose date su u tabeli 9.1.6., a sve druge vrednosti u tabeli 9.1.6.I u prilogu I.

Tabela 9.1.6. Uticaj rastvarača na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sum-porne kiseline

Sin-teza	Ben-zen (%mas.)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
S9	20	9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735
S14	0	9	11.3	91.3	5.81	76.71	0.84	0.9847	511.8	1.4730

U prisustvu benzena kao inertnog rastvarača sadržaj epoksi kiseonika u dobijenom produktu je znatno veći, za 3.2%, u odnosu na onaj dobijen u produktu reakcije vodjene pri istim uslovima, ali bez prisustva rastvarača.

Znatno manji udeo sporednih reakcija pri epoksidovanju izvodjenom u prisustvu benzena od onog koji se postiže bez njega, može da objasni pomenutu



Slika 9.1.6. Uticaj rastvarača na epoksidovanje sojinog ulja (molski odnos nezasićenost ulja :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 0.46 : 1.1$ ) u prisustvu 2% mas. 50%-ne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri  $70^\circ\text{C}$



razliku u prinosima epoksida. Izgleda da je uloga benzena da "razblaženjem" reakcione smeše umanjuje mogućnost odvijanja sporednih reakcija, odnosno otvaranje već nastalog epoksi prstena. I manja brzina reakcije u prisustvu benzena govori u prilog tome.

Uticao količine primenjenog rastvarača na tok i prinos epoksida pri epoksidovanju se donekle može uočiti poredjenjem rezultata sinteza S6 i S7 datih u tabeli 9.1.5.I u prilogu I.

Iako se brže smanjenje sadržaja epoksi kiseonika nakon postizanja njegovog maksimuma u prisustvu manje količine benzena (20% mas.) - u odnosu na sporeije opadanje sadržaja epoksi kiseonika u sintezi S6, gde je primenjena veća količina rastvarača (40% mas.) - može tumačiti kao posledica izvodjenja reakcije (S7) pri nešto višoj temperaturi ( $75^{\circ}\text{C}$ ), svakako udeo u ovoj pojavi ima i prisustvo rastvarača. No kako je udeo sporednih reakcija u prisustvu obe količine benzena gotovo jednak, to se kao optimalna može smatrati manja količina rastvarača (20% mas.) po jedinici težine epoksidovanog ulja.

#### 9.1.6. Optimalni uslovi "in situ" epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora za formiranje persirćetne kiseline, za sve ispitane reakcione uslove, date su u tabeli 9.1.7.

Maksimalni prinos epoksi estara sojinog ulja računat u odnosu na teorijski, dobija se izvodjenjem reakcije "in situ" epoksidovanja u prisustvu 0.46 mola glacijalne sirćetne kiseline po molu etilenske nezasićenosti sojinog ulja i pri velikom višku 30%-nog vodenog rastvora vodonik peroksida od 5 molova po molu pomenute nezasićenosti. Veća količina 50%-ne sumporne kiseline primenjene kao katalizator i viša temperatura epoksidovanja, u prisustvu benzena kao inertnog rastvarača, utiču na skraćenje vremena reagovanja i postizanje većeg prinosa epoksida.

Medjutim, kako ovi reakcioni uslovi - visok molski odnos sirćetna kiselina : vodonik epoksid, visok stepen kiselosti, visoka temperatura i dugo vreme

Tabela 9.1.7. Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Sin- teza	Molski odnos nezasi- ćenost : CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% mas.)	T Ben- zen (°C)	t (sati)	JB (%)	X (%)	EO <sub>e</sub> (%)	RPE (%)	S (g/cm <sup>3</sup> )	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (mgKOH/g)	KB
S1	1 : 1	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S2	1 : 1	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S3	1 : 1	2	70	9	9.7	92.5	5.40	71.30	0.77	0.9968	867.0	-	-
S4	1 : 1	1.5	70	7	9.2	92.9	5.81	76.71	0.83	0.9849	513.9	1.4731	-
S5	1 : 1	5	70	6	9.3	92.8	6.38	84.23	0.91	0.9923	610.9	-	-
S6	1 : 1	1.1	70	8	9.7	92.5	5.79	76.44	0.83	0.9841	507.2	1.4730	-
S7	1 : 1	1.1	75	8	8.5	93.5	5.81	76.71	0.82	0.9850	516.3	1.4731	-
S8	1 : 1	1.1	70	2	58.0	55.4	2.30	30.37	0.55	-	939.7	-	-
S9	1 : 1	1.1	70	9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735	0.65
S10	1 : 1	1.1	70	8	6.1	95.3	6.10	80.54	0.84	0.9896	562.2	1.4738	-
S11	1 : 1	1.1	70	9	10.9	91.6	5.98	78.95	0.86	0.9851	518.6	1.4731	-
S12	1 : 1	1.1	60	10	11.1	91.5	5.89	77.77	0.85	0.9867	522.9	1.4732	-
S13	1 : 1	1.1	30	24	19.35	85.1	3.61	47.66	0.56	0.9592	335.3	1.4728	-
S14	1 : 1	1.1	70	9	11.3	91.3	5.81	76.71	0.84	0.9847	511.8	1.4730	-

Za JB<sub>poč</sub> = 130 EO<sub>m</sub> = 7.574%

reagovanja - favorizuju i formiranje perokseline, dakle ubrzavaju epoksidovanje, i utiču na bržu razgradnju već formiranog epoksi jedinjenja, to su traženi optimalni uslovi koji će dati zadovoljavajući prinos željenog produkta.

Optimalan prinos epoksidovanog sojinog ulja od 79.22% dobija se pri molskom odnosu 0.46 mola glacijalne sirćetne kiseline i 1.1 mol 30%-nog vodenog rastvora vodonik peroksida po molu etilenske nezasićenosti sojinog ulja, rastvorenog u 20% mas. benzena (računato u odnosu na težinu sojinog ulja), u prisustvu 2% mas. 50%-ne sumporne kiseline, a pri temperaturi od 70°C tokom 9 sati reagovanja (sinteza S9).

#### 9.1.7. Karakteristike epoksidovanog sojinog ulja

Epoksidovano sojino ulje dobijeno pri optimalnim uslovima "in situ" epoksidovanja u prisustvu sumporne kiseline ima sledeće karakteristike:

Boja	žuta
Izgled	bistro
Jodni broj	9.65
Sadržaj epoksi kiseonika (%)	6.00
Kiselinski broj (mgKOH/g)	0.65
Viskozitet (mPa·s)	526.2
Gustina na 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.9879
Indeks refrakcije	1.4735

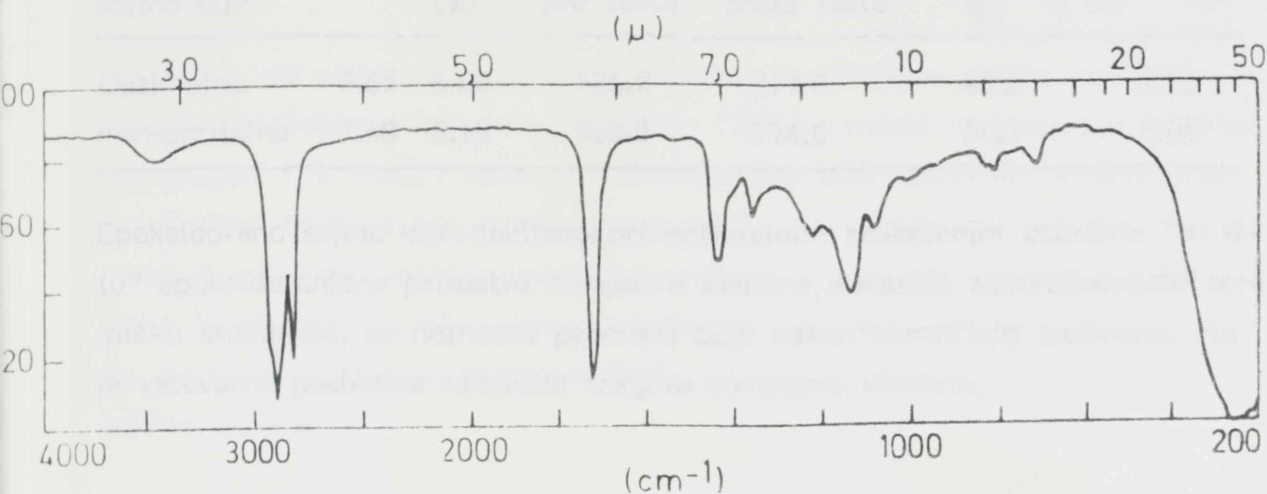
IR spektar epoksidovanog sojinog ulja ovih karakteristika dat je na slici 9.1.7.

Kako epoksidovano sojino ulje predstavlja trigliceridni epoksidni estar viših masnih kiselina, to prisustvo trake sa maksimumom na 1740 cm<sup>-1</sup> (5.74 μ), koji karakteriše C=O grupu u estru, i prisustvo dubleta sa maksimumima na 840 cm<sup>-1</sup> (11.91 μ) i 820 cm<sup>-1</sup> (12.20 μ), koji definiše disubstituisani epoksidni presten unutar molekula, potvrđuju epoksidnu strukturu dobijenog produkta /98, 115-117/.

Pored pomenutih karakterističnih traka, uočljive su i sledeće trake: C-H valenciona vibracija metil grupe na 2910 cm<sup>-1</sup> (3.43 μ), C-H valenciona vibracija metilenske grupe na 2825 cm<sup>-1</sup> (3.54 μ) i njihove deformacione vib-



racije na  $1375\text{ cm}^{-1}$  ( $7.28\ \mu$ ) i  $1465\text{ cm}^{-1}$  ( $6.83\ \mu$ ), respektivno, kao i  $-(\text{CH}_2)_n-$  grupa sa maksimumom na  $725\text{ cm}^{-1}$  ( $13.8\ \mu$ ) /99, 100/.



Slika 9.1.7. IR spektar epoksidovanog sojinog ulja

#### 9.1.8. Termička stabilnost epoksidovanog sojinog ulja

Kako se epoksidovano sojino ulje primenjuje kao omekšivač, a prvenstveno kao kostabilizator poli(vinil hlorida), kopolimera vinil hlorida i drugih sintetičkih proizvoda koji sadrže labilne C-Cl veze, to, da bi se moglo primeniti mora i samo da poseduje dobre termičke osobine. Ovaj epoksid se, inače, na visokoj temperaturi (preko  $250^{\circ}\text{C}$ ) razlaže, a degradacija je praćena kondenzacijom i polimerizacijom, što je posledica gubitka kiseonika iz epoksidnog prstena i što se manifestuje značajnim povećanjem viskoziteta.

Iz ovih razloga se ispituje termička stabilnost samog epoksidovanog ulja čija je mera promena viskoziteta nakon njegovog termičkog tretmana.

Rezultati testa termičke stabilnosti epoksidovanog sojinog ulja, dobijenog pri optimalnim uslovima, i komercijalnog epoksidovanog sojinog ulja, proizvo-

djača VEB Chemiewerk Greiz-Dölau, DDR, uzetog za poredjenje, dati su u tabeli 9.1.8.

Tabela 9.1.8. Rezultati testa termičke stabilnosti epoksidovanog sojinog ulja

Epoksidovano sojino ulje	JB	EOe (%)	$\eta_1$ (mPa·s) pre testa	$\eta_2$ (mPa·s) posle testa	$\left  \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \right $ (%)	EO <sub>t</sub> (%)
Optimalno	9.65	6.00	526.2	737.8	40.2	4.76
Komercijalno	7.48	6.10	566.3	774.0	36.7	5.06

Epoksidovano sojino ulje, dobijeno pri optimalnim reakcionim uslovima "in situ" epoksidovanja u prisustvu sumporne kiseline, pokazuje zadovoljavajuću termičku stabilnost, uz neznatnu promenu boje nakon termičkog tretmana, što je verovatno posledica zaostalih tragova sumporne kiseline.

## 9.2. "In situ" epoksidovanje ricinusovog ulja

Prvo "in situ" epoksidovanje ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora je izvedeno primenom molskog odnosa etilenska nezasićenost ulja : sirćetna kiselina : vodonik peroksid = 1 : 0.5 : 1.1, koji je utvrdjen kao optimalan pri epoksidovanju sojinog ulja, i primenom 2% mas. (u odnosu na težinu sirćetne kiseline i vodonik peroksida) 50%-ne sumporne kiseline, no pri nešto nižoj temperaturi (50°C) od temperature epoksidovanja sojinog ulja (70°C), i u prisustvu ekvimolarne (u odnosu na ricinusovo ulje) količine benzena kao inertnog rastvarača, s obzirom da se očekivalo da epoksidovanje hidroksi estara ricinusovog ulja u kiseljoj sredini ide teže, što se i potvrdilo.

Naime, kada je sumporna kiselina kao katalizator dodata kao 50%-ni vodeni rastvor, reakciona smeša je pobelela i zgusnula se, a nakon 1 sata zagrevanja i potpuno ispolimerizovala (sinteza RS1).

Povećanje količine vodonik peroksida na 1.5 mola po molu etilenske nezasićenosti ulja i sniženje temperature epoksidovanja na 40°C, nije otklonilo pojavu polimerizacije (sinteza RS2).

Vreme polimerizacije je, medjutim, prolongirano na 4 sata, kada je 50%-na

sumporna kiselina dodata ne pre vodonik peroksida, već je, uz intenzivno mešanje, ukapavana paralelno sa oksidansom. No, ni pri promeni načina uvodjenja katalizatora, uzorci za praćenje toka reakcije nisu mogli biti pripremani i analizirani, zbog enormnog povećanja viskoziteta reakcione smeše po njenom izlivanju u rashladjenu vodu u postupku izdvajanja epoksi produkta (sinteza RS3).

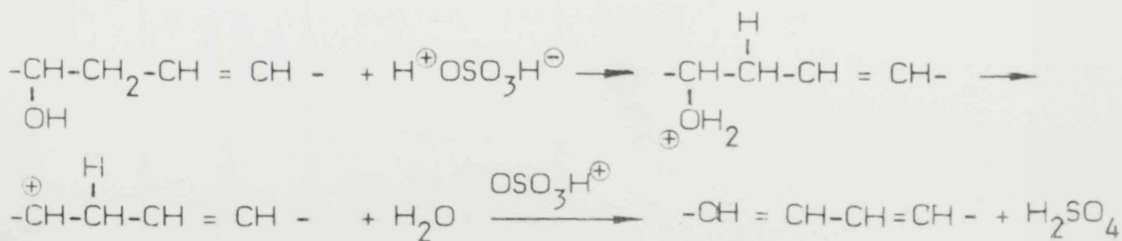
Medjutim, pri ukapavanju sumporne kiseline u reakcionu smešu, paralelno sa vodonik peroksidom, kao vrlo razblažene (30%-ni vodeni rastvor) i u minimalnoj količini (2% mas), i kada je ricinusovo ulje bilo rastvoreno u ekvimolarnoj količini benzena kao inertnog rastvarača, a reakcija bila vodjena na 50°C, nakon 6 sati reagovanja je postignut maksimalan relativni prinos epoksida od samo 31.5% (sinteza RS4). Nakon produženja vremena reagovanja prinos opada, da bi po isteku osam sati vodjenja procesa, reakciona smeša potpuno ispolimerizovala.

Promene jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika (EO<sub>e</sub>) tokom ove reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja prikazane su na slici 9.2.1., a numeričke vrednosti praćenih parametara date su u tabeli 9.2.1.I u prilogu I.

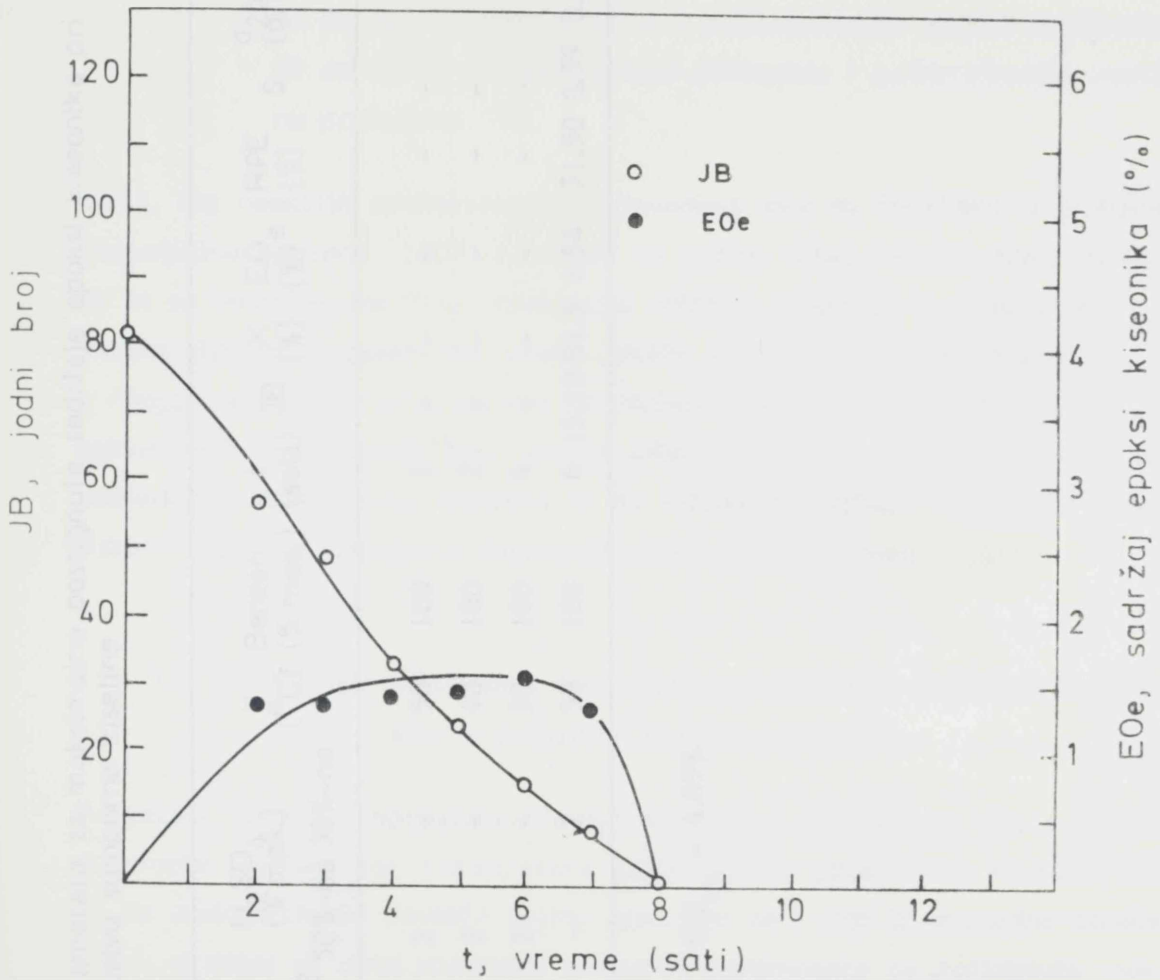
U tabeli 9.2.1. date su vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline.

Pojava polimerizacije ricinusovog ulja pri njegovom epoksidovanju sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom, može se objasniti delovanjem ove mineralne kiseline na specifičnu strukturu glicerida ricinusovog ulja koje uglavnom čini ricinolna tj. 12-hidroksi-9,10-oktadecen kiselina.

U kiseljoj sredini, naročito u prisustvu sumporne kiseline, može da dodje do dehidracije estra 12-hidroksi-9,10-oktadecen kiseline prema sledećem mehanizmu:







Slika 9.2.1. Tok "in situ" epoksidovanja ricinusovog ulja persirčetnom kiselinom (molski odnos ulje :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1 : 0.5 : 1.5) u prisustvu 2% mas. 30%-ne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  primenjene kao katalizator i ekvimolarne količine benzena (u odnosu na ulje) na  $50^\circ\text{C}$

Tabela 9.2.1. Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Sinteza	Molski odnos nazasi- ćenost : CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ulja	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% mas.)	T (°C)	Benzen (% mas.)	t (sati)	JB (%)	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>d</sup>	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RS1	1 : 0.5 : 1.1	2	50	100	1	-	-	-	-	-	-	-
RS2	1 : 0.5 : 1.5	2	40	100	2	-	-	-	-	-	-	-
RS3	1 : 0.5 : 1.5	2	50	100	4	-	-	-	-	-	-	-
RS4	1 : 0.5 : 1.5	2	50	100	6	15.10	81.5	1.54	31.50	0.39	0.9923	2895.4
												1.4786

$$\text{Za } JB_{\text{poč}} = 81.5 \quad EO_m = 4.89\%$$

Dobijanjem konjugovane, dienske strukture (mada može nastati i nekonjugovana struktura diena, ako pri intermedijernom formiranju karbonijum jona dodje do 1,2-hidridnog premeštanja), pri uslovima epoksidovanja može da dodje:

- ili do direktne polimerizacije konjugovanih diena,
- ili do epoksidovanja diena i polimerizacije epoksi proizvoda,
- ili do brzog raspada epoksi proizvoda i polimerizacije nastalih nu proizvoda.

Inače, sve reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja su izvodjene u prisustvu velike količine benzena (100% u odnosu na težinu ulja) kao inertnog rastvarača da bi se smanjio viskozitet reakcione smeše i olakšalo manipulisanje njom. Velika viskoznost reakcione smeše potiče od vrlo viskoznog ricinusovog ulja, a njegov veliki viskozitet potiče od ricinolne kiseline, od koje se ovo ulje uglavnom i sastoji, koja lako stvara intermolekularne vodonične veze. Druga, podjednako važna uloga benzena je da svojim prisustvom "razblaži" reakcioni sistem i umanja negativno delovanje kiselog katalizatora.

### 9.3. Poredjenje efikasnosti "in situ" epoksidovanja različitih biljnih ulja u prisustvu sumporne kiseline

Rezultati "in situ" epoksidovanja sojinog ulja i ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora za formiranje persirćetne kiseline pokazuju da reakciji lakše podleže sojino ulje, što se i vidi iz uporedne tabele 9.3.1. u kojoj su date vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika za oba ulja, dobijene pri optimalnim reakcionim uslovima.

Nizak stepen efikasnosti izvodjenja reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, može se objasniti, kako je to učinjeno u delu 9.2. ovog rada, delovanjem ove mineralne kiseline na specifičnu hidroksi strukturu glicerida ricinusovog ulja i koje dovodi do prisustva velikog udela sporednih reakcija, a u krajnjem, i do polimerizovanja reakcione smeše.



Tabela 9.3.1. Poredjenje vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika dobijenih epoksidovanjem sojinog i ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline pri optimalnim reakcionim uslovima

Ulje	Molski odnos nezasićenost ulja : $\text{CH}_3\text{COOH}$ : $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (%mas.)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Benzen (%mas.)	t (sati)	JB (%)	X (%)	$\text{EO}_e$ (%)	RPE (%)	S	$d_{20}^{20}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\eta$ (mPa·s)	$n_D^{20}$
Sojino (sinteza S9)	1 : 0.46 : 1.1	<sup>2</sup> (50%-na)	70	20	9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735
Ricinusovo (sinteza RS4)	1 : 0.5 : 1.5	<sup>2</sup> (30%-na)	50	100	6	15.10	81.5	1.54	31.50	0.39	0.9923	2895.4	1.4786

## 10. UTICAJ ISPITIVANIH PARAMETARA NA "IN SITU" EPOKSIDOVANJE U PRISUSTVU JONOIZMENJIVAČKE SMOLE

### 10.1. "In situ" epoksidovanje sojinog ulja

#### 10.1.1. Količina vodonik peroksida

Teorijski potrebna količina vodonik peroksida za epoksidovanje iznosi 1 mol po molu duple veze u ulju.

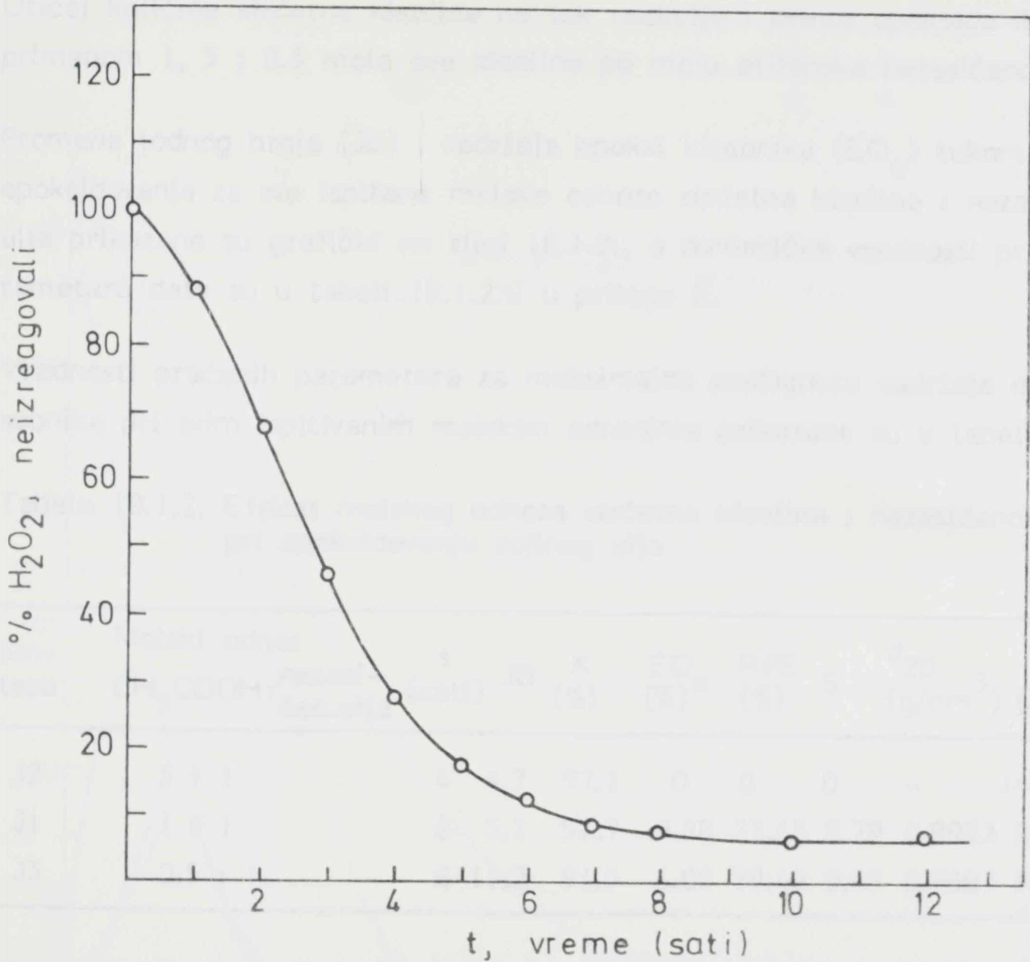
Molski udeo duplih veza u ulju utvrđivan je u odnosu na etilensku nezasićenost, a prema eksperimentalno odredjenom jednom broju sojinog ulja. Tako je jednom broju 130 ekvivalentno 0.5122 mola etilenske nezasićenosti.

Pri epoksidovanju sojinog ulja količina upotrebljenog vodonik peroksida uvek je iznosila 10% više u odnosu na teorijski potrebnu količinu, dakle 1.1 mol po molu etilenske nezasićenosti ulja.

Ova količina oksidansa je, pri epoksidovanju sa sumpornom kiselinom utvrđena kao optimalna, s obzirom na postizanje najpovoljnijeg stepena iskorišćenja vodonik peroksida.

Promena koncentracije vodonik peroksida tokom reakcije epoksidovanja za molski odnos reaktanata nezasićenost sojinog ulja :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1 : 0.5 : 1.1 prikazana je na slici 10.1.1. Numeričke vrednosti tačaka date su u tabeli 10.1.1.II u prilogu II.

Pri postignutom maksimalnom sadržaju epoksi kiseonika u reakcionoj smeši zaostaje samo 7.8% neizreagovanog vodonik peroksida, što približno odgovara



Slika 10.1.1. Brzina potrošnje vodonik peroksida pri epoksidovanju sojinog ulja (ulje :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1 : 0.5 : 1.1) u prisustvu 5% mas. Amberlite IR-120 na  $75^\circ\text{C}$



i ravnotežnoj količini.

10.1.2. Efekat različitih molskih odnosa sirćetna kiselina :  
: nezasićenost estera

Uticaj količine sirćetne kiseline na tok reakcije i prinos epoksida ispitan je primenom 1, 5 i 0.5 mola ove kiseline po molu etilenske nezasićenosti ulja.

Promene jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika ( $EO_e$ ) tokom reakcije epoksidovanja za sve ispitane molske odnose sirćetna kiselina : nezasićenost ulja prikazane su grafički na slici 10.1.2., a numeričke vrednosti praćenih parametara date su u tabeli 10.1.2.II u prilogu II.

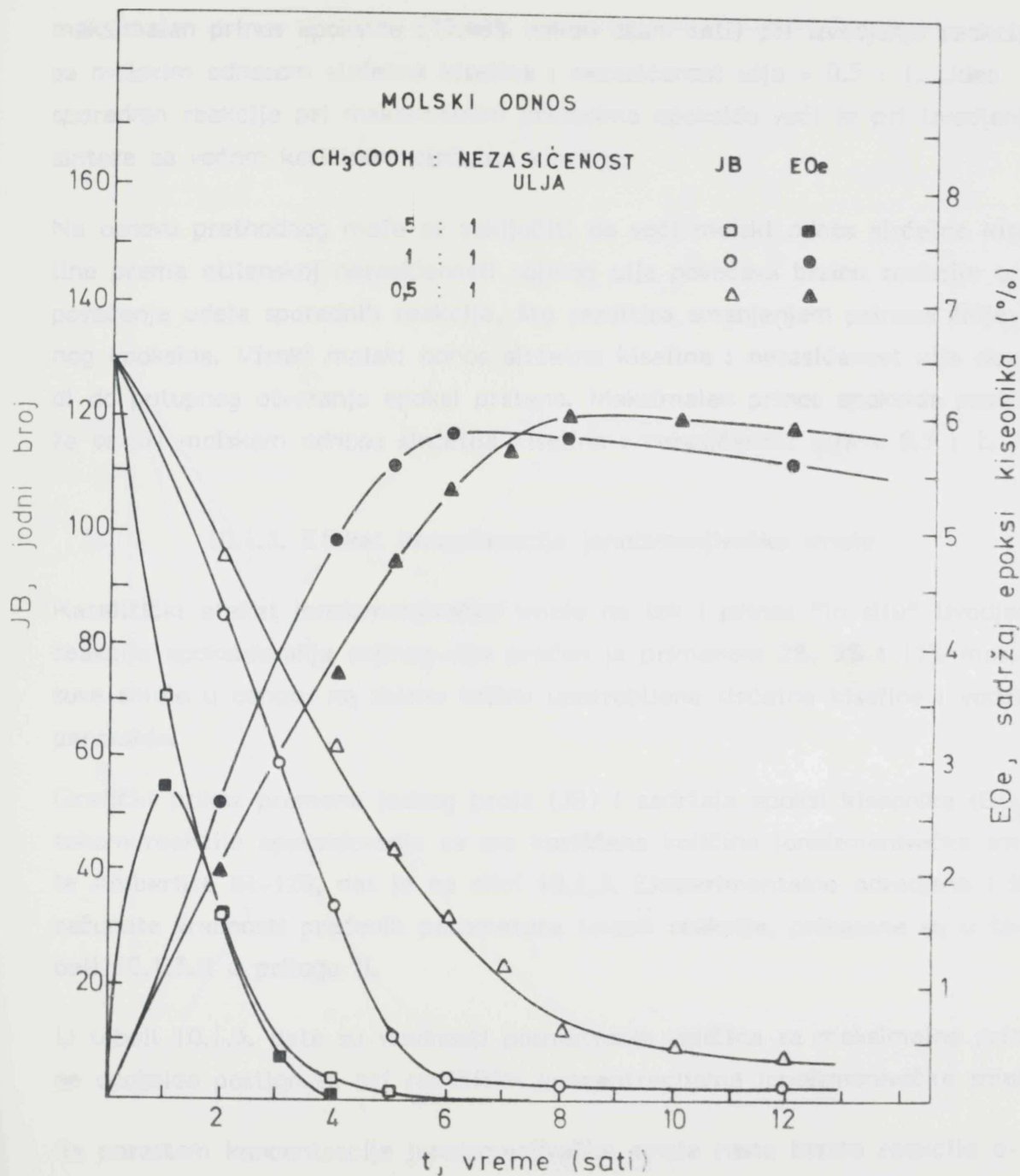
Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika pri svim ispitivanim molskim odnosima prikazane su u tabeli 10.1.2.

Tabela 10.1.2. Efekat molskog odnosa sirćetna kiselina : nezasićenost ulja, pri epoksidovanju sojinog ulja

Sinteza	Molski odnos $CH_3COOH$ : nezasićen. ulja	t (sati)	JB	X (%)	$EO_e$ (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	$d_{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPas)	$n_D^{20}$
J2	5 : 1	4	4.7	97.1	0	0	0	-	1462.4	-
J1	1 : 1	6	3.7	97.7	5.88	77.65	0.79	0.9953	853.3	1.4753
J3	0.5 : 1	8	11.2	91.5	6.02	79.48	0.87	0.9887	527.7	1.4733

Visok molski odnos sirćetna kiselina : etilenska nezasićenost sojinog ulja ne daje željeni epoksid kao proizvod. Već nakon jednog sata vodjenja reakcije, uz veliku brzinu reakcije, postiže se maksimalan sadržaj epoksi kiseonika od 2.8%, da bi nakon četiri sata izvodjenja sinteze prinos epoksida pao na nulu. Udeo sporednih reakcija drastično raste tokom sinteze (nakon dva sata  $S = 0.28$ ), koje kao krajnji rezultat izazivaju potpuno otvaranje epoksi prstena i polimerizovanje produkta. Viskozitet produkta naglo raste.

Primenom ekvimolarne količine sirćetne kiseline u odnosu na etilensku nezasićenost sojinog ulja, uz veću brzinu reakcije, već nakon šest sati, postiže se relativni prinos epoksida od 77.65% u odnosu na nešto sporije postignut



Slika 10.1.2. Uticaj različitih moljskih odnosa sirćetna kiselina : nezasićenost ulja na epoksidovanje sojinog ulja (1.0 mol etilenske nezasićenosti), rastvorenog u glacijalnoj sirćetnoj kiselini i 20% mas. benzena, 30%-nim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1.1 mol) na 75°C u prisustvu 10% mas. Amberlite IR-120

maksimalan prinos epoksida (79.48% nakon osam sati) pri izvodjenju reakcije sa molskim odnosom sirćetna kiselina : nezasićenost ulja = 0.5 : 1. Udeo sporednih reakcija pri maksimalnim prinosima epoksida veći je pri izvodjenju sinteze sa većom količinom sirćetne kiseline.

Na osnovu prethodnog može se zaključiti da veći molski odnos sirćetne kiseline prema etilenskoj nezasićenosti sojinog ulja povećava brzinu reakcije uz povećanje udela sporednih reakcija, što rezultira smanjenjem prinosa željenog epoksida. Visoki molski odnos sirćetna kiselina : nezasićenost ulja dovođi do potupnog otvaranja epoksi prstena. Maksimalan prinos epoksida postiže se pri molskom odnosu sirćetna kiselina : nezasićenost ulja = 0.5 : 1.

### 10.1.3. Efekat koncentracije jonoizmenjivačke smole

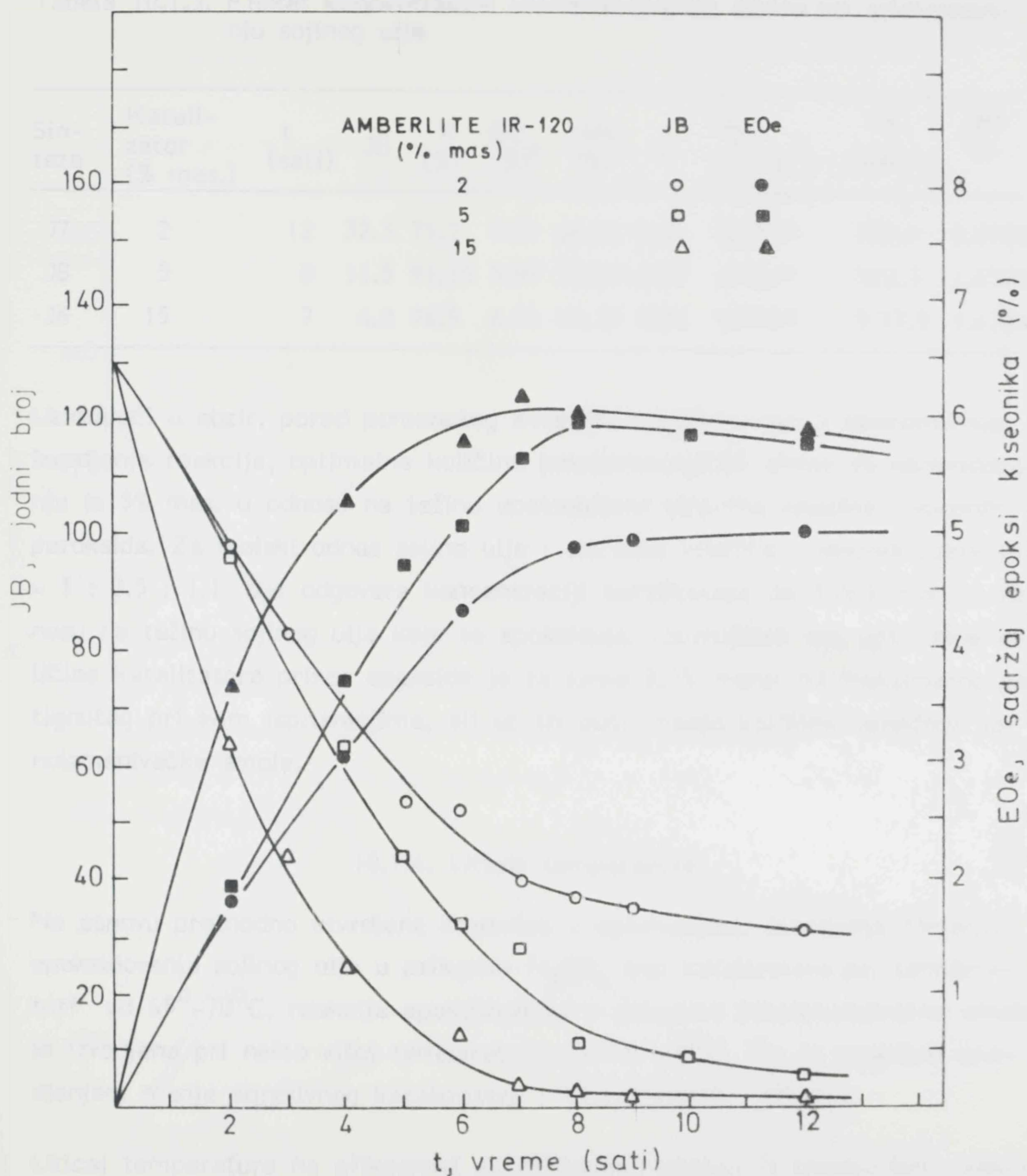
Katalitički efekat jonoizmenjivačke smole na tok i prinos "in situ" izvodjene reakcije epoksidovanja sojinog ulja praćen je primenom 2%, 5% i 15% mas. suve smole u odnosu na zbirnu težinu upotrebljene sirćetne kiseline i vodonik peroksida.

Grafički prikaz promena jodnog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika ( $EO_e$ ) tokom reakcije epoksidovanja za sve korišćene količine jonoizmenjivačke smole Amberlite IR-120, dat je na slici 10.1.3. Eksperimentalno određene i izračunate vrednosti praćenih parametara tokom reakcije, prikazane su u tabeli 10.1.3.II u prilogu II.

U tabeli 10.1.3. date su vrednosti posmatranih veličina za maksimalne prinose epoksida postignute pri različitim koncentracijama jonoizmenjivačke smole.

Sa porastom koncentracije jonoizmenjivačke smole raste brzina reakcije epoksidovanja i sam prinos epoksida. Tako se prinos epoksida (RPE) u odnosu na maksimalno moguć, računat na početnu nezasićenost triglicerida u ulju, od 66.15%, postignut pri upotrebi 2% mas. Amberlit IR-120, povećava na 82.39%, dobijen pri korišćenju 15% mas. iste smole, a vreme reagovanja se skraćuje od 12 na 7 sati.

No, . povećanjem kiselosti reakcione smeše, udeo sporednih reakcija, u odnosu na konverziju duplih veza, raste od 12% na 15%.



Slika 10.1.3. Uticaj količine Amberlite IR-120 na prinos epoksida pri epoksidovanju sojinog ulja (1.0 mol etilenske nezasićenosti), rastvorenog u glacijalnoj sirćetnoj kiselini (0.5 mola), 30%-nim  $H_2O_2$  (1.1 mol) na  $75^{\circ}C$



Tabela 10.1.3. Efekat koncentracije jonoizmenjivačke smole pri epoksidovanju sojinog ulja

Sinteza	Katalizator (% mas.)	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J7	2	12	32.3	75.2	5.01	66.15	0.88	0.9557	309.5	1.4722
J8	5	8	11.5	91.15	5.99	79.09	0.87	0.9867	522.7	1.4732
J6	15	7	4.0	96.9	6.24	82.32	0.85	0.9909	577.9	1.4734

Uzimajući u obzir, pored pomenutog smanjenja selektivnosti, i ekonomičnost izvodjenja reakcije, optimalna količina jonoizmenjivačke smole za epoksidovanje je 5% mas. u odnosu na težinu upotrebljene sirćetne kiseline i vodonik peroksida. Za molski odnos sojino ulje : sirćetna kiselina : vodonik peroksid = 1 : 0.5 : 1.1 ovo odgovara koncentraciji katalizatora do 3.96% mas. u odnosu na težinu sojinog ulja koje se epoksiduje. Upotrebom ove optimalne količine katalizatora prinos epoksida je za samo 3.3% manji od maksimalno postignutog pri svim ispitivanjima, ali uz tri puta manju količinu korišćene jonoizmenjivačke smole.

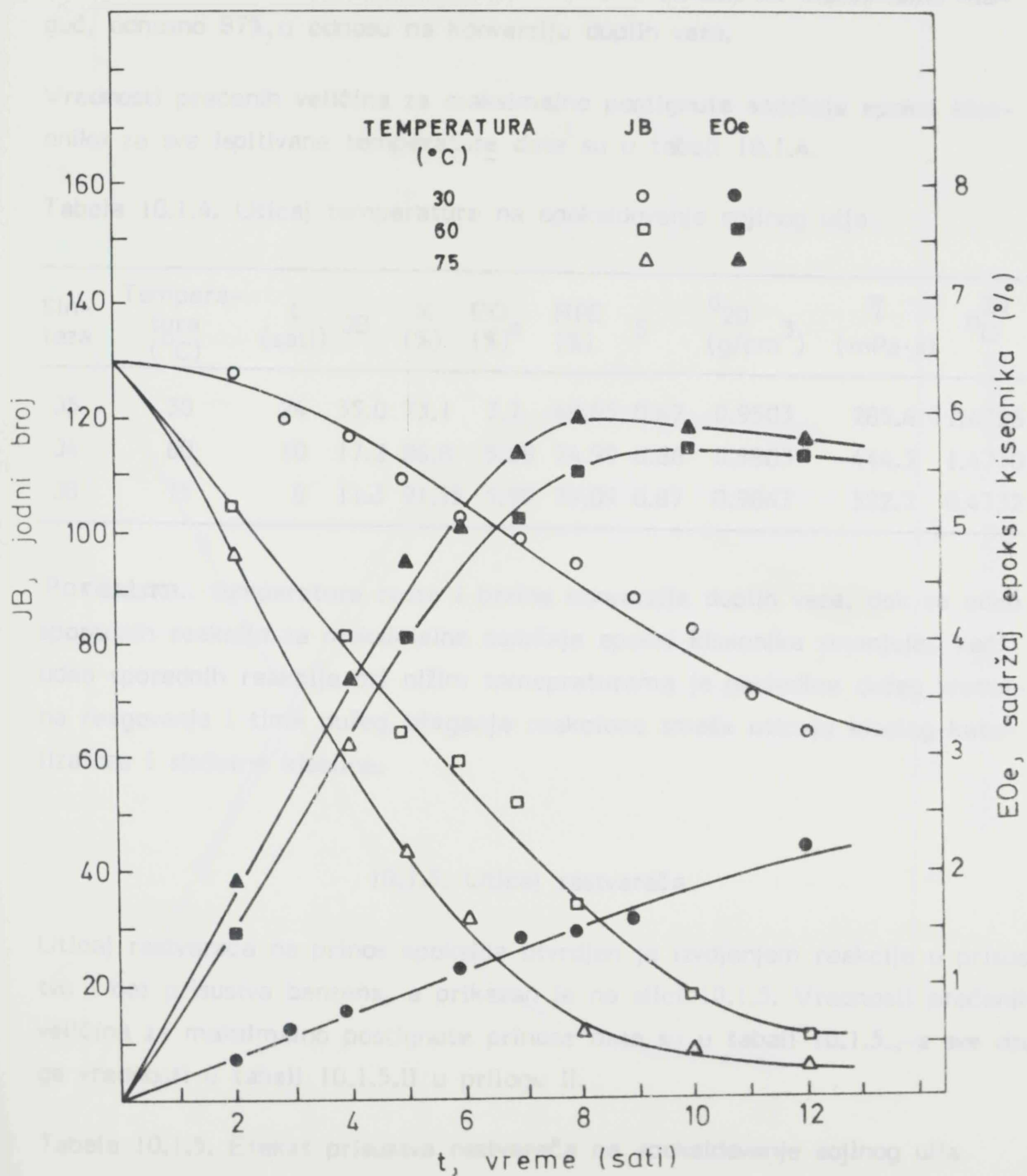
#### 10.1.4. Uticaj temperature

Na osnovu prethodno utvrđene činjenice o optimalnosti izvodjenja "in situ" epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kao katalizatora pri temperaturi od 65<sup>o</sup>-70<sup>o</sup>C, reakcija epoksidovanja u prisustvu jonoizmenjivačke smole je izvodjena pri nešto višoj temperaturi, na 75 -78<sup>o</sup>C, što je pravdano uvođenjem manje agresivnog katalizatora i heterogenošću sistema.

Uticaj temperature na efikasnost epoksidovanja praćen je izvodjenjem reakcije i na nižim temperaturama: 60<sup>o</sup> i 30<sup>o</sup>C.

Promene jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseline (EO<sub>e</sub>) tokom reakcije epoksidovanja za sve primenjivane temperature prikazane su na slici 10.1.4. U prilogu II u tabeli 10.1.4.II date su vrednosti svih parametara praćenih tokom reakcija.

Porastom temperature rastu brzina reakcije i prinos epoksi estara. Pri



Slika 10.1.4. Uticaj temperature na epoksidovanje sojinog ulja (1.0 mol etilenske nezasićenosti), rastvorenog u glacijalnoj sirćetnoj kiselini (0.5 mola), 30%-nim  $H_2O_2$  (1.1 mol) u prisustvu 5% mas. Amberlite IR-120

najvišoj temperaturi, od 75<sup>o</sup>-78<sup>o</sup>C, za najkraće vreme reagovanja od 8 sati postiže se najveći prinos epoksida od 79.09% u odnosu na maksimalno moguće, odnosno 87%, u odnosu na konverziju duplih veza.

Vrednosti praćenih veličina za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika za sve ispitivane temperature date su u tabeli 10.1.4.

Tabela 10.1.4. Uticaj temperature na epoksidovanje sojinog ulja

Sinteza	Temperatura (°C)	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J5	30	24	35.0	73.1	3.7	48.85	0.67	0.9503	285.6	1.4726
J4	60	10	17.2	86.8	5.68	74.99	0.86	0.9803	444.3	1.4730
J8	75	8	11.5	91.15	5.99	79.09	0.87	0.9867	522.7	0.4732

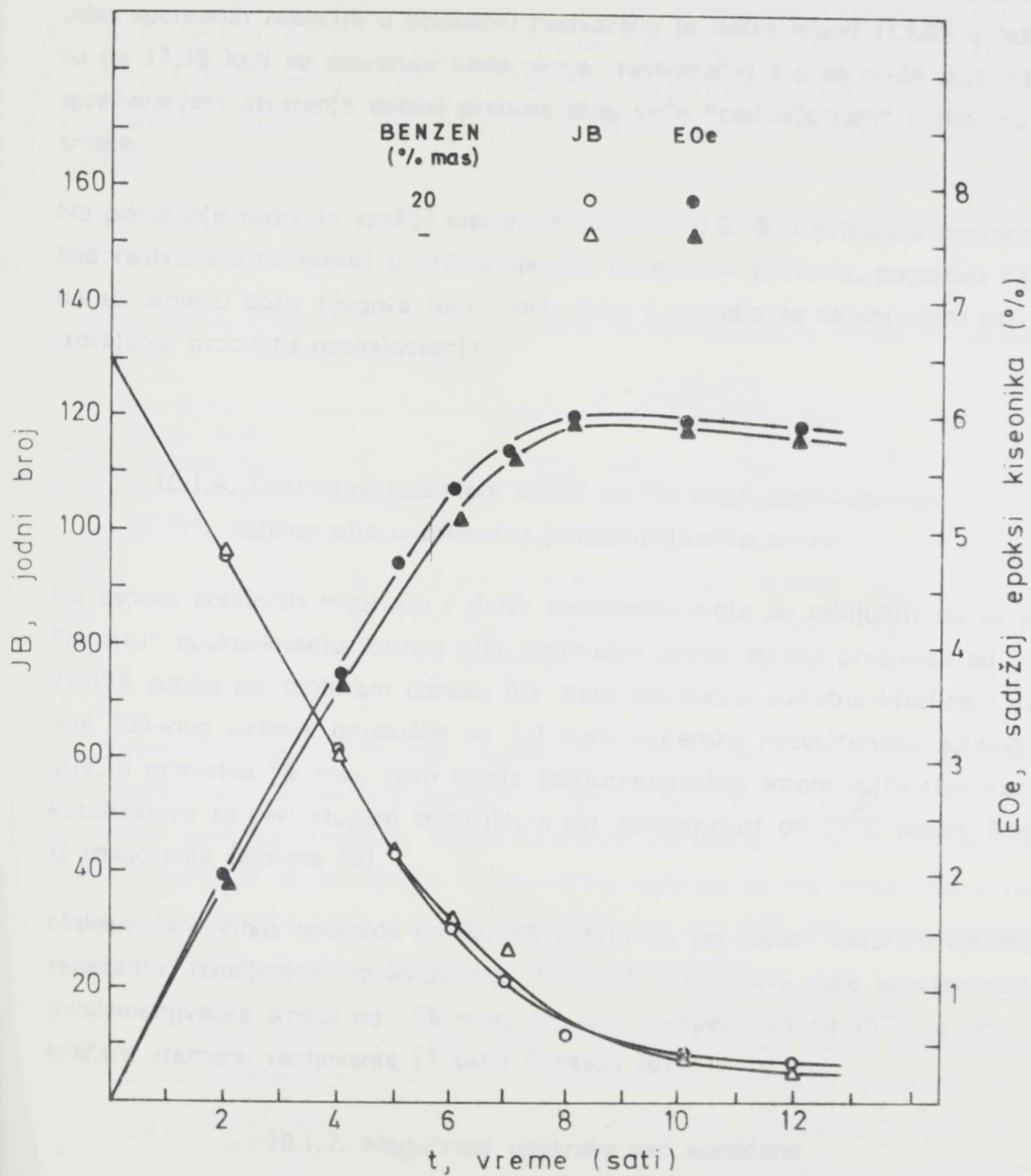
Porastom temperature raste i brzina konverzije duplih veza, dok se udeo sporednih reakcija za maksimalne sadržaje epoksi kiseonika smanjuje. Veći udeo sporednih reakcija pri nižim temperaturama je posledica dužeg vremena reagovanja i time dužeg izlaganja reakcione smeše uticaju kiselog katalizatora i sirćetne kiseline.

#### 10.1.5. Uticaj rastvarača

Uticaj rastvarača na prinos epoksida utvrđen je izdjenjem reakcije u prisustvu i bez prisustva benzena, a prikazan je na slici 10.1.5. Vrednosti praćenih veličina za maksimalno postignute prinose date su u tabeli 10.1.5., a sve druge vrednosti u tabeli 10.1.5.II u prilogu II.

Tabela 10.1.5. Efekat prisustva rastvarača na epoksidovanje sojinog ulja

Sinteza	Rastvarač	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J3	Benzen	8	11.2	91.5	6.02	79.48	0.870	0.9887	527.7	1.4733
J8	-	8	11.5	91.15	5.99	79.09	0.867	0.9867	522.7	1.4732



Slika 10.1.5. Uticaj rastvarača na epoksidovanje sojinog ulja (1.0 mol etilenske nezasićenosti), rastvorenog u sirćetnoj kiselini (0.5 mola), 30%-nim  $H_2O_2$  (1.1 mol) u prisustvu 5% mas. Amberlite IR-120 pri  $75^{\circ}C$



U prisustvu organskog rastvarača pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja dobija se veći prinos epoksida nego kada se reakcija odvija bez rastvarača. I udeo sporednih reakcija u prisustvu rastvarača je nešto manji (13.0% u odnosu na 13.3% koji se ostvaruje kada nema rastvarača) što se može objasniti sprečavanjem otvaranja epoksi prstena zbog veće "razblaženosti" reakcione smeše.

No povećanje sadržaja epoksi kiseonika za samo 0.0.3% u prisustvu benzena kao rastvarača, ne govori u prilog njegove neophodne primene, pogotovu kada se uzme u obzir njegova toksičnost, cena i potreba za uklanjanjem pri izdvajanju produkta epoksidovanja.

#### 10.1.6. Optimalni reakcioni uslovi za "in situ" epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Na osnovu dobijenih rezultata i datih tumačenja, može se zaključiti da se pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja, optimalan prinos epoksi proizvoda od 79.09% dobija pri molskom odnosu 0.5 mola glacijalne sirćetne kiseline i 1.1 mol 30%-nog vodonik peroksida po 1.0 molu etilenske nezasićenosti sojinog ulja, u prisustvu 5% mas. jako kisele jonoizmenjivačke smole sulfo-tipa kao katalizatora za prvi stupanj reakcije, a pri temperaturi od 75°C tokom 8 sati reagovanja (sinteza J8).

Maksimalan prinos epoksida od 82.39% dobija se, pri istom molskom odnosu reaktanta, izvodjenjem epoksidovanja "in situ" u prisustvu veće koncentracije jonoizmenjivačke smole od 15% mas. pri istoj temperaturi od 75°C, a pri kraćem vremenu reagovanja (7 sati) (sinteza J6).

#### 10.1.7. Mogućnost upotrebe već korišćene jonoizmenjivačke smole

Nakon utvrdjivanja optimalnih uslova "in situ" epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole, a radi povećanja ekonomičnosti postupka, pokušana je, primerom ovih uslova, upotreba već korišćene jonoizmenjivačke smole.

Efikasnost višestruko upotrebljene jonoizmenjivačke smole, odnosno uticaj dva puta i pet puta uzastopno upotrebljene smole, nakon njene reaktivacije posle svake reakcije i dodavanja sveže smole do 10% mas. u odnosu na potrebnu količinu katalizatora (što je potrebno zbog neizbežnih gubitaka), na tok, prinos i selektivnost epoksidovanja, prikazane su na slici 10.1.6. Eksperimentalno određene i izračunate vrednosti praćenih parametara tokom reakcija, prikazane su u tabeli 10.1.6.II u prilogu II, a vrednosti koje odgovaraju postignutim maksimalnim prinosima epoksida u tabeli 10.1.6.

Tabela 10.1.6. Efekat višestruke upotrebe jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje sojinog ulja

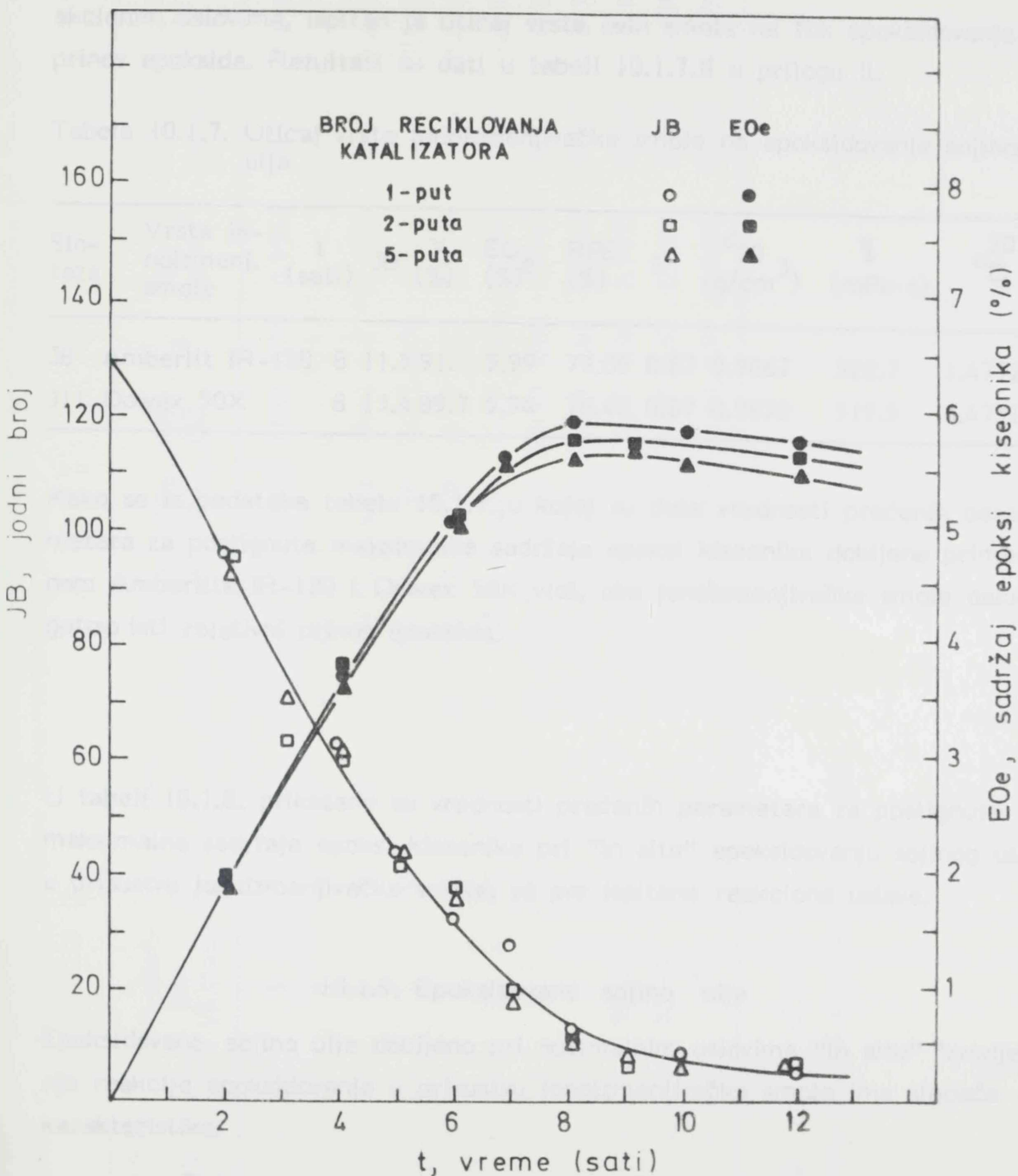
Sinteza	Broj reciklovanja jonoizmenjivačke smole	t (sati)	JB (%)	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J8	1	8	11.5	91.15	5.99	79.09	0.87	0.9867	522.7	1.4732
J9	2	8	11.5	91.15	5.89	77.77	0.85	0.9877	523.8	1.4732
J10	5	9	10.2	92.15	5.76	76.05	0.82	0.9891	548.9	1.4733

Porastom broja reciklovanja regenerisane jonoizmenjivačke smole konverzija duplih veza se neznatno povećava, dok se selektivnost smanjuje, tj, udeo sporednih reakcija povećava, što je verovatno posledica potrebnog dužeg vremena reagovanja za postizanje maksimalnog sadržaja epoksi kiseonika, a što utiče na smanjenje prinosa epoksi jedinjenja od oko 3.8% pri petoj upotrebi jonoizmenjivačke smole u odnosu na sveže upotrebljenu.

Kako se i nakon pet reciklovanja jonoizmenjivačke smole dobija zadovoljavajući prinos željenog produkta dobrih karakteristika (termička stabilnost ne zaostaje za onom koja odgovara optimalno dobijenom epoksidu, tj.  $|\frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_2}| = 40.1\%$ ), to se radi ekonomičnosti procesa može primeniti regenerisana jonoizmenjivačka smola do 5 puta.

#### 10.1.8. Uticaj vrste jonoizmenjivačke smole

Primenom dve jake katjonske jonoizmenjivačke smole polistiren-sulfonskog tipa različitih proizvođača, za epoksidovanje sojinog ulja pri optimalnim re-



Slika 10.1.6. Efekat više puta upotrebljene jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje sojinog ulja (1.0 mol etilenske nezasićenosti), rastvorenog u glacijalnoj sirćetnoj kiselini (0.5 mola), u prisustvu 5% mas. Amberlite IR-120 pri 75°C



akcionim uslovima, ispitan je uticaj vrste ovih smola na tok epoksidovanja i prinos epoksida. Rezultati su dati u tabeli 10.1.7.II u prilogu II.

Tabela 10.1.7. Uticaj vrste jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje sojinog ulja

Sin- teza	Vrsta jonoizmenj. smole	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> <sup>3</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J8	Amberlit IR-120	8	11.5	91.1	5.99	79.09	0.87	0.9867	522.7	1.4732
J11	Dowex 50X	8	13.4	89.7	5.94	78.42	0.87	0.9850	519.5	1.4731

Kako se iz podataka tabele 10.1.7., u kojoj su date vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika dobijene primenom Amberlite IR-120 i Dowex 50X, vidi, obe jonoizmenjivačke smole daju gotovo isti relativni prinos epoksida.

U tabeli 10.1.8. prikazane su vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, za sve ispitane reakcione uslove.

#### 10.1.9. Epoksidovano sojino ulje

Epoksidovano sojino ulje dobijeno pri optimalnim uslovima "in situ" izvodjenja reakcije epoksidovanja u prisustvu jonoizmenjivačke smole ima sledeće karakteristike:

Boja	žuta
Izgled	bistra
Jodni broj	11.5
Epoksi kiseonik (%)	5.99
Kisleinski broj (mgKOH/g)	0.68
Viskozitet (mPa·s)	522.7
Gustina na 20 <sup>0</sup> C (g/cm <sup>3</sup> )	0.9867
Indeks refrakcije	1.4732



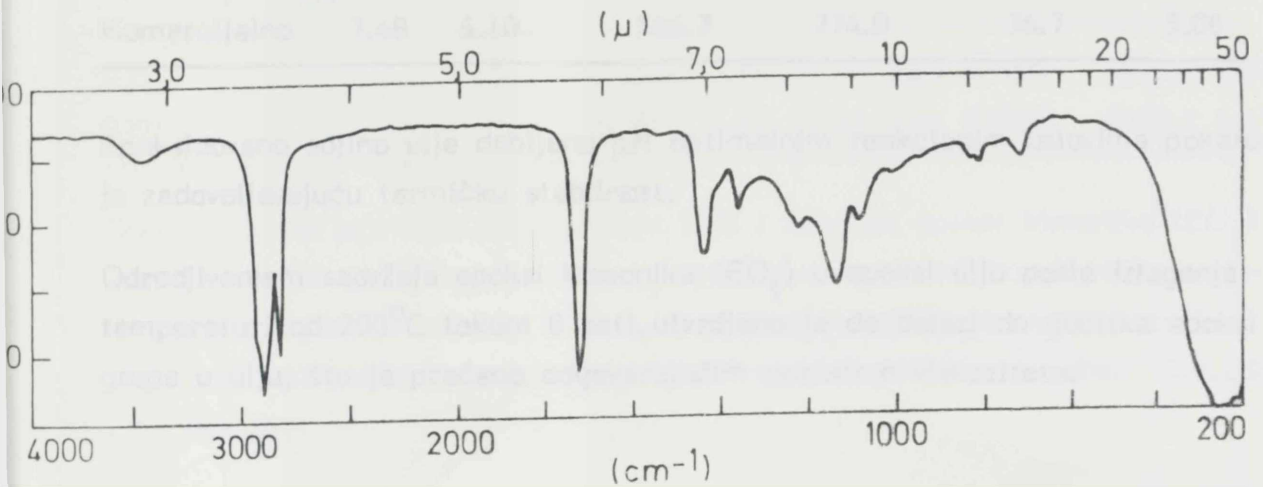
Tabela 10.1.8. Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sin- teza	Molski odnos nezasi- ćenost : CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ulja (% mas.)	Amber- lite (% mas.)	T (°C)	Ben- zen (% mas.)	t (sati)	JB (%)	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> KB (mgKOH/g)
J1	1 : 1 : 1.1	5	75	20	6	3.7	97.7	5.88	77.65	0.79	0.9953	853.3	1.4753
J2	1 : 5 : 1.1	5	75	20	4	4.7	97.1	0	0	0	-	1462.4	-
J3	1 : 0.5 : 1.1	5	75	20	8	11.0	91.5	6.02	79.48	0.87	0.9887	527.7	1.4733
J4	1 : 0.5 : 1.1	5	60	-	10	17.2	86.8	5.68	74.99	0.86	0.9803	444.3	1.4730
J5	1 : 0.5 : 1.1	5	30	-	24	35.0	73.1	3.70	48.85	0.67	0.9503	285.6	1.4726
J6	1 : 0.5 : 1.1	15	75	-	7	4.0	96.9	6.24	82.39	0.85	0.9909	577.9	1.4734
J7	1 : 0.5 : 1.1	2	75	-	12	32.3	75.2	5.01	66.15	0.88	0.9557	309.5	1.4722
J8	1 : 0.5 : 1.1	5	75	-	8	11.5	91.1	5.99	79.09	0.87	0.9867	522.7	1.4732
J9	1 : 0.5 : 1.1	5(2x)	75	-	8	11.5	91.1	5.89	77.77	0.85	0.9877	523.8	1.4732
J10	1 : 0.5 : 1.1	5(5x)	75	-	9	10.2	92.15	5.76	76.05	0.82	0.9891	548.9	1.4733
J11	1 : 0.5 : 1.1	5*	75	-	9	13.4	89.7	5.94	78.42	0.87	0.9850	519.5	1.4731

Za JB<sub>poč</sub> = 130 EO<sub>m</sub> = 7.574%

\* Umesto Amberlite IR-120 korišćen Dowex 50x

IR spektar epoksidovanog sojinog ulja nabrojanih karakteristika dat je na slici 10.1.7.



Slika 10.1.7. IR spektar epoksidovanog sojinog ulja

Prisustvo dubleta sa maksimumima na  $840\text{ cm}^{-1}$  ( $11.91\mu$ ) i  $820\text{ cm}^{-1}$  ( $12.20\mu$ ), koji definiše disupstituisani epoksidni prsten unutar molekula, potvrđuje epoksidnu strukturu dobijenog produkta.

Traka sa maksimumom na  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $5.74\mu$ ), koja karakteriše C=O estarsku grupu, ukazuje na trigliceridnu, odnosno estarsku prirodu epoksi ulja.

#### 10.1.10. Termička stabilnost epoksidovanog sojinog ulja

Rezultati testa termičke stabilnosti epoksi ulja, dobijenog pri optimalnim uslovima izvodjenja epoksidovanja tehnikom "in situ" u prisustvu jonoizmenivačke smole, poredjeni su sa rezultatima dobijenim za komercijalno epoksidovano sojino ulje. Ovi rezultati su dati u tabeli 10.1.9.

Tabela 10.1.9. Rezultati testa termičke stabilnosti epoksidovanog sojinog ulja

Epoksidovano sojino ulje	JB	EO <sub>e</sub> (%)	$\eta_1$ (mPa·s) pre testa	$\eta_2$ (mPa·s) posle testa	$\left  \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \right $ (%)	EO <sub>t</sub> (%)
Optimalno	11.50	5.99	522.7	722.8	38.3	4.91
Komercijalno	7.48	6.10	566.3	774.0	36.7	5.06

Epoksidovano sojino ulje dobijeno pri optimalnim reakcionim uslovima pokazuje zadovoljavajuću termičku stabilnost.

Odredjivanjem sadržaja epoksi kiseonika (EO<sub>t</sub>) u epoksi ulju posle izlaganja temperaturi od 200°C tokom 8 sati, utvrđeno je da dolazi do gubitka epoksi grupa u ulju, što je praćeno odgovarajućim porastom viskoziteta.

## 10.2. "In situ" epoksidovanje ricinusovog ulja

### 10.2.1. Količina sirćetne kiseline

Pri epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, količina upotrebljene glacijalne sirćetne kiseline je uvek iznosila 0.5 mola po molu etilenske nezasićenosti ulja, što je utvrđeno kao optimalna količina organske kiseline za formiranje perkiseline pri epoksidovanju sojinog ulja, s obzirom da u tehnici "in situ" izvodjenja reakcije epoksidovanja ova kiselina "kruži" u procesu, kako je to objašnjeno u delu 9.1.2. rada, te je dovoljna manja količina od stehiometrijski potrebne.

### 10.2.2. Uticaj količine vodonik peroksida

Uticaj količine 30%-nog vodonik peroksida na tok i prinos reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja ispitan je primenom 1.1 i 1.5 mola ovog oksidansa po molu etilenske nezasićenosti ulja.

Inače, jednom broju ricinusovog ulja od 81.5 ekvivalentno je 0.3212 mola etilenske nezasićenosti u 100 g ulja.

U tabeli 10.2.1. date su vrednosti posmatranih veličina za maksimalne sadržaje epoksi kiseonika postignute pri različitim molskim udelima vodonik per-



oksida.

Tabela 10.2.1. Uticaj količine vodonik peroksida na epoksidovanje ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Molski odnos nezasićenost ulja : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPas)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ1	1 : 1.1	9	13.7	83.2	3.46	70.75	0.86	0.9881	2815.9	1.4761
RJ2	1 : 1.5	9	11.6	85.8	3.61	73.82	0.86	0.9888	2828.2	1.4763

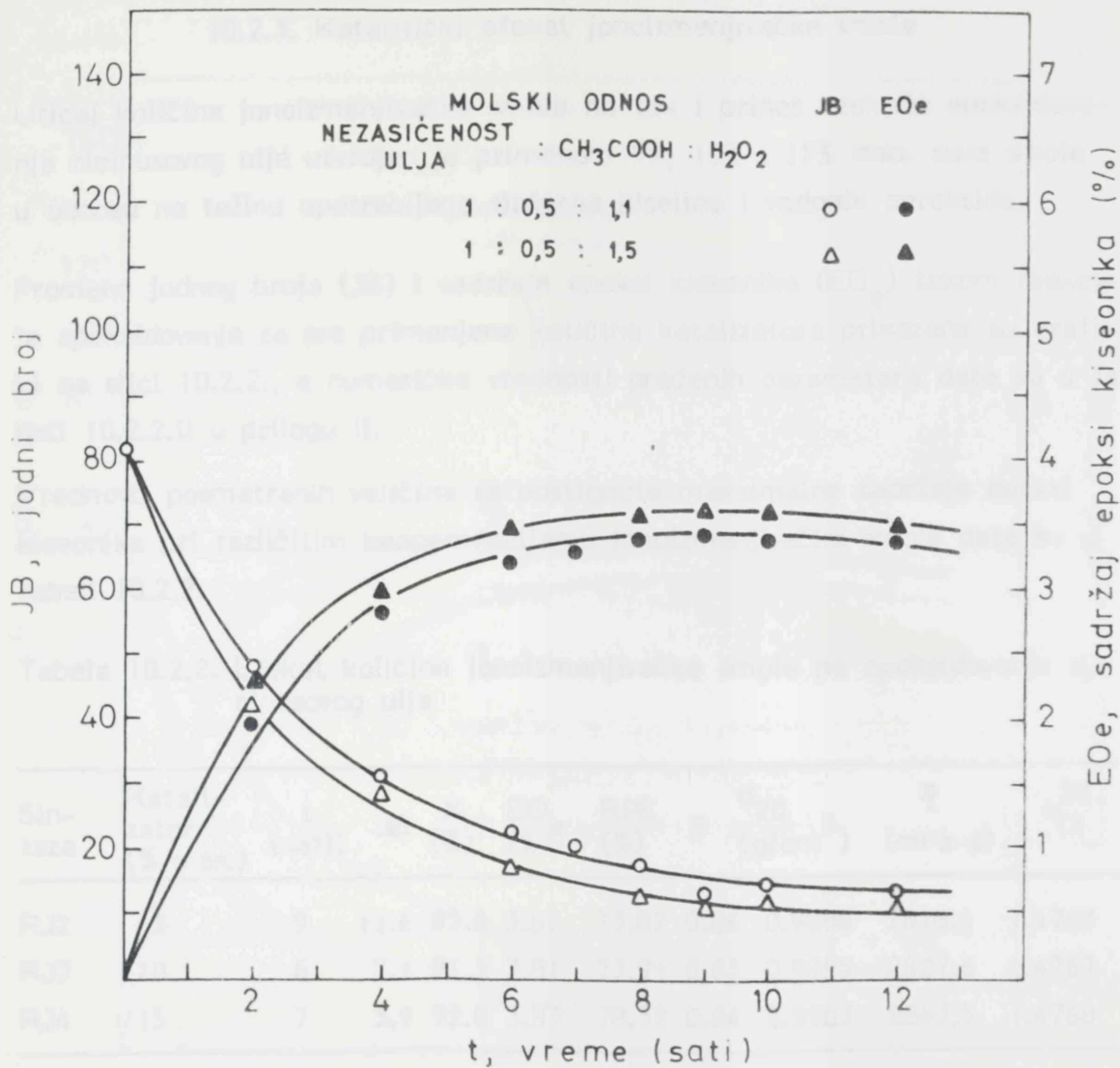
Grafički prikaz promena jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika (EO<sub>e</sub>) tokom reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja, za sve korišćene količine vodonik peroksida, dat je na slici 10.2.1., a eksperimentalno određene i izračunate vrednosti praćenih parametara tokom reakcije, date su u tabeli 10.2.1.II u prilogu II.

Sa slike se vidi da porastom količine primenjenog oksidansa od 1.1. na 1.5 mola po molu etilenske nezasićenosti ulja koje se epoksiduje, rastu brzina konverzije duplih veza i sadržaj epoksi kiseonika, da bi se njihove maksimalne vrednosti postigle nakon 9 sati izvođenja reakcije za obe upotrebljene količine vodonik peroksida. Po postizanju maksimuma, sadržaj epoksi kiseonika opada, a konverzija duplih veza i dalje raste, što je posledica dalje razgradnje nastalog epoksida.

Epoksidovanje ricinusovog ulja je, u prvom pokušaju, izvodjeno primenom 1.1 mola vodonik peroksida po molu etilenske nezasićenosti ulja, jer je ta količina oksidansa utvrđena kao optimalna pri epoksidovanju sojinog ulja, s obzirom na postizanje najpovoljnijeg stepena iskorišćenja vodonik peroksida. Pri upotrebi ove količine oksidansa postignut je relativni prinos epoksida od 70.75% i selektivnost od 0.86 tokom 9 sati reagovanja.

No ovaj značajno manji relativni prinos epoksida, za 4.16%, postignut u odnosu na relativni prinos epoksida dobijen kada se upotrebi 1.5 mola vodonik peroksida po molu etilenske nezasićenosti, a pri istom vremenu reagovanja, ukazuje na neophodnost primene 50%-nog viška oksidansa u odnosu na teorijski potrebnu količinu pri epoksidovanju ricinusovog ulja, pogotovo što je i udeo sporednih reakcija za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseo-





Slika 10.2.1. Uticaj količine 30%-nog vodonik peroksida na epoksidovanje ricinusovog ulja (1 mol etilenske nezasićenosti) persirćetnom kiselinom (1 mol CH<sub>3</sub>COOH) u prisustvu 5% mas. Amberlite IR-120 i 100% mas. benzena pri 50°C

nika za obe količine oksidansa isti (14%).

### 10.2.3. Katalitički efekat jonoizmenjivačke smole

Uticaj količine jonoizmenjivačke smole na tok i prinos reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja utvrđen je primenom 5%, 10% i 15% mas. suve smole u odnosu na težinu upotrebljene sirćetne kiseline i vodonik peroksida.

Promene jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika ( $EO_e$ ) tokom reakcije epoksidovanja za sve primenjene količine katalizatora prikazane su grafički na slici 10.2.2., a numeričke vrednosti praćenih parametara date su u tabeli 10.2.2.II u prilogu II.

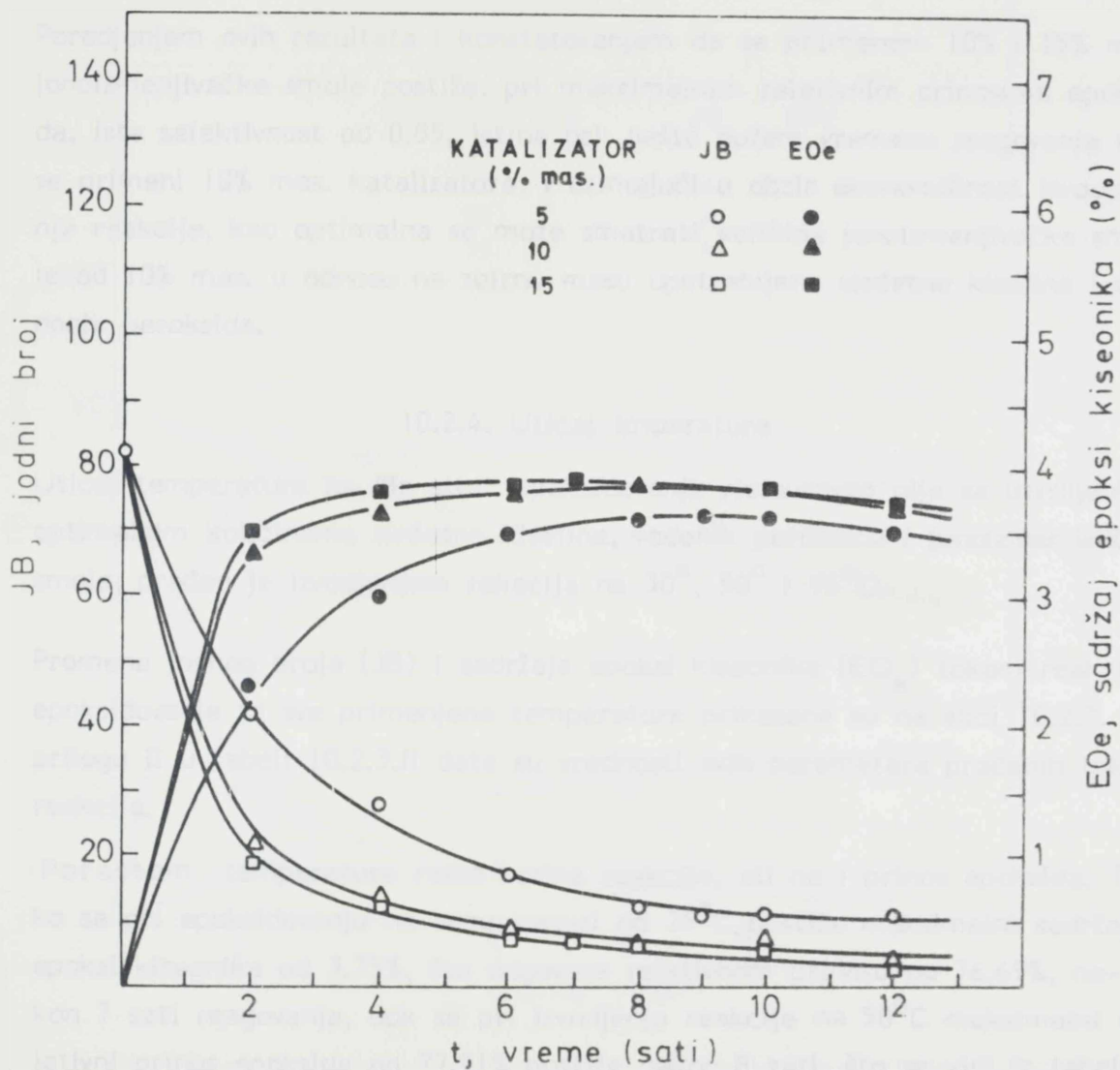
Vrednosti posmatranih veličina za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika pri različitim koncentracijama jonoizmenjivačke smole date su u tabeli 10.2.2.

Tabela 10.2.2. Efekat količine jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje ricinusovog ulja

Sinteza	Katalizator (% mas.)	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ2	5	9	11.6	85.8	3.61	73.82	0.86	0.9888	2818.1	1.4763
RJ3	10	8	7.1	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767
RJ4	15	7	5.9	92.8	3.83	78.32	0.84	0.9903	2843.5	1.4768

Kako se vidi iz rezultata, i pri epoksidovanju ricinusovog ulja porastom količine primenjene jonoizmenjivačke smole raste brzina reakcije, pa se skraćuje vreme reagovanja za koje se postiže maksimalan prinos epoksida. Povećanjem koncentracije katalizatora raste, međutim, i udeo sporednih reakcija, iako se vreme reagovanja smanjuje, što znači da kiselost reakcione sredine značajnije utiče na odvijanje sporednih reakcija od dužine izlaganja reakcionim uslovima.

Primenom 10% mas. jonoizmenjivačke smole dobija se relativni prinos epoksida od 77.91%, što je za 5.25% veći prinos u odnosu na onaj dobijen pri ko-



Slika 10.2.2. Uticaj koncentracije Amberlite IR-120 na prinos epoksida pri epoksidovanju ricinusovog ulja (1.0 mol etilenske nezasićenosti), rastvorenog u glacijalnoj sirćetnoj kiselini (0.5 mola) i benzenu, 30%-nim  $H_2O_2$  (1.5 mola) na  $50^\circ C$

rišćenju 5% mas. iste smole, odnosno, za samo 0.52% manji prinos od maksimalnog relativnog prinosa epoksida postignutog pri primeni 15% mas. katalizatora.

Poredjenjem ovih rezultata i konstatovanjem da se primenom 10% i 15% mas. jonoizmenjivačke smole postiže, pri maksimalnim relativnim prinosima epoksida, ista selektivnost od 0.85, istina pri nešto dužem vremenu reagovanja kad se primeni 10% mas. katalizatora, i uzimajući u obzir ekonomičnost izvodjenja reakcije, kao optimalna se može smatrati količina jonoizmenjivačke smole od 10% mas. u odnosu na zbirnu masu upotrebljene sirćetne kiseline i vodonik peroksida.

#### 10.2.4. Uticaj temperature

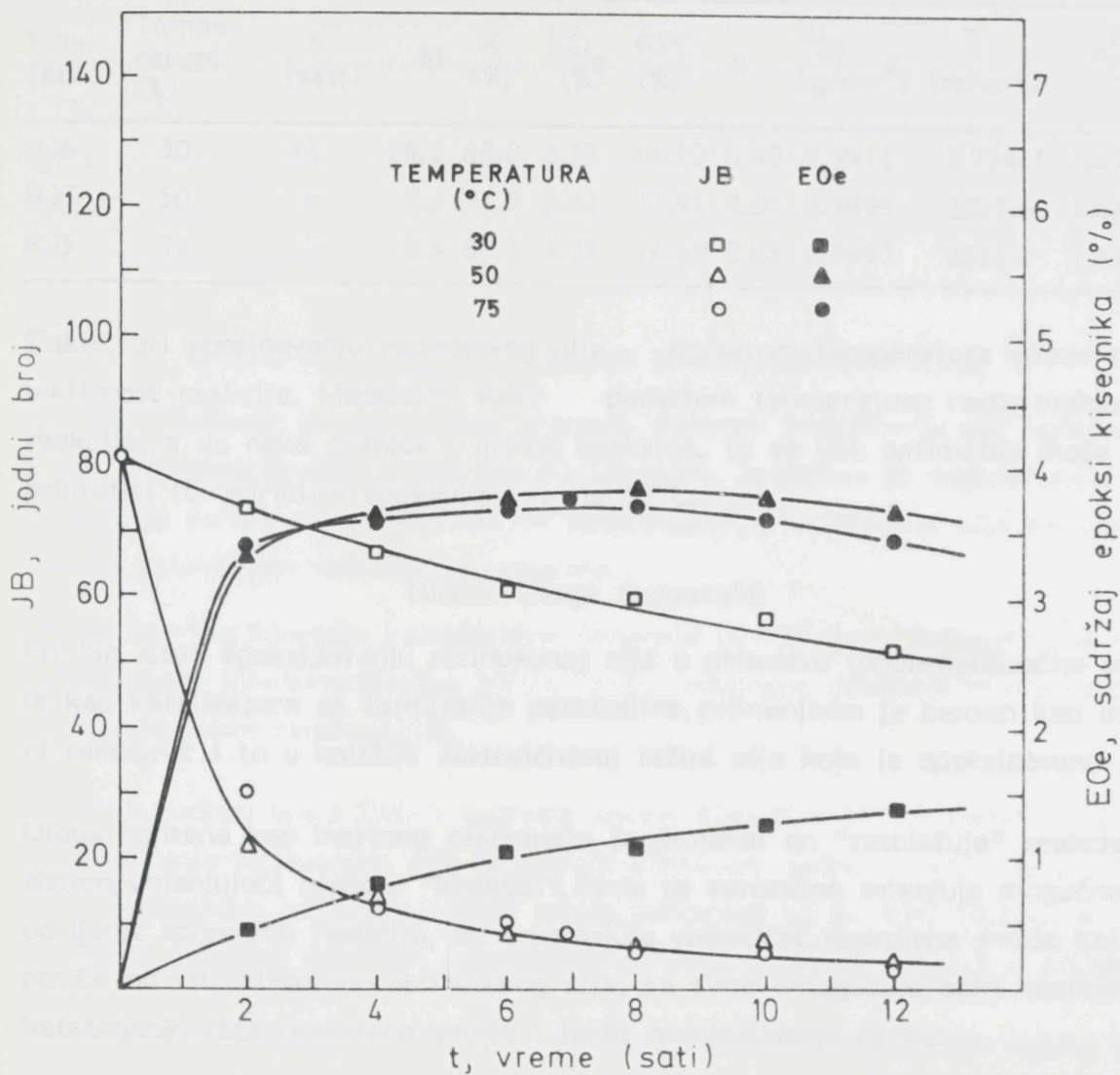
Uticaj temperature na "in situ" epoksidovanje ricinusovog ulja sa utvrdjenim optimalnim količinama sirćetne kiseline, vodonik peroksida i jonoizmenjivačke smole, praćen je izvodjenjem reakcija na 30<sup>o</sup>, 50<sup>o</sup> i 75<sup>o</sup>C.

Promena jodnog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika (EO<sub>e</sub>) tokom reakcije epoksidovanja za sve primenjene temperature prikazane su na slici 10.2.3. U prilogu II u tabeli 10.2.3.II date su vrednosti svih parametara praćenih tokom reakcija.

Porastom temperature raste brzina reakcije, ali ne i prinos epoksida. Tako se pri epoksidovanju na temperaturi od 75<sup>o</sup>C, postiže maksimalni sadržaj epoksi kiseonika od 3.75%, što odgovara relativnom prinosu od 76.69%, nakon 7 sati reagovanja, dok se pri izvodjenju reakcije na 50<sup>o</sup>C maksimalni relativni prinos epoksida od 77.91% postiže nakon 8 sati, što se vidi iz tabele 10.2.3., u kojoj su date vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika za primenjivane temperature.

Na ovo smanjenje prinosa epoksi estara ricinusovog ulja porastom temperature epoksidovanja, utiče povećanje udela sporednih reakcija pri višim temperaturama. Nakon 8 sati izvodjenja reakcije, na primer, udeo sporednih reakcija iznosi 17%, 15% i 13% pri epoksidovanju na 75<sup>o</sup>, 50<sup>o</sup> i 30<sup>o</sup>C, respektivno.





Slika 10.2.3. Uticaj temperature na "in situ" epoksidovanje ricinusovog ulja (1.0 mol etilenske nezasićenosti) rastvorenog u benzenu, persirčetnom kiselinom (0.5 mola  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i 1.5 mola  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) u prisustvu 10% mas. Amberlite IR-120.

Tabela 10.2.3. Uticaj temperature na epoksidovanje ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Temperatura (%)	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa.s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ6	30	24	26.1	68.0	2.26	46.22	0.68	0.9916	2 754.7	1.4772
RJ3	50	8	7.1	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767
RJ5	75	7	8.4	89.7	3.75	76.69	0.85	0.9893	2821.1	1.4767

Dakle, pri epoksidovanju ricinusovog ulja porastom temperature opada selektivnost reakcije. Medjutim, kako porastom temperature raste brzina reakcije, a do neke granice i prinos epoksida, to se kao optimalna može prihvatiti temperatura epoksidovanja na 50°C.

#### 10.2.5. Uloga rastvarača

Pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perokseline, primenjivan je benzen kao inertni rastvarač i to u količini ekvivalentnoj težini ulja koje je epoksidovano.

Uloga benzena kao inertnog rastvarača je dvojaka: on "razblažuje" reakcioni sistem umanjujući njegovu "kiselost", čime se verovatno smanjuje mogućnost odvijanja sporednih reakcija, ali i smanjuje viskozitet reakcione smeše koji potiče od vrlo viskoznog ricinusovog ulja, pa time omogućuje bolji kontakt heterogenih faza reakcione smeše i lakše manipulisanje njome.

#### 10.2.6. Optimalni reakcioni uslovi "in situ" epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

"In situ" epoksidovanjem ricinusovog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu jake katjonske jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, optimalan relativni prinos epoksidovanog ulja od 77.91% se dobija primenom 0.5 mola glacijalne sirćetne kiseline i 1.5 mola 30%-nog vodonik peroksida po molu etilenske nezasićenosti ricinusovog ulja rastvorenog u ekvimolarnoj količini benzena primenjenog kao inertni rastvarač i korišćenjem 10% mas. (u odnosu na težinu sirćetne kiseline i vodonik peroksida) Amberlite IR-120 kao katalizatora, a pri temperaturi izvođenja reakcije od 50°C tokom 8 sati reagovanja (sinte-

za RJ3).

Maksimalan relativni prinos epoksida od 78.32% dobija se, nakon 7 sati reagovanja, "in situ" epoksidovanjem ricinusovog ulja rastvorenog u benzenu, primenom optimalnog molskog odnosa reaktanata (nezasićenost ulja :  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 0.5$  i  $1.1$ ) i pri optimalnoj temperaturi od  $50^\circ\text{C}$ , ali korišćenjem veće količine jonoizmenjivačke smole, za 50% više od optimalne, dakle 15% mas. u odnosu na ukupnu težinu sirćetne kiseline i vodonik peroksida (sinteza RJ4).

#### 10.2.7. Mogućnost reciklovanja jonoizmenjivačke smole

U cilju povećanja ekonomičnosti procesa, odnosno iskorišćenja već upotrebljavane jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, izvodjena je regeneracija smole, koja je ponovo upotrebljavana za epoksidovanje ricinusovog ulja pri utvrđenim optimalnim reakcionim uslovima.

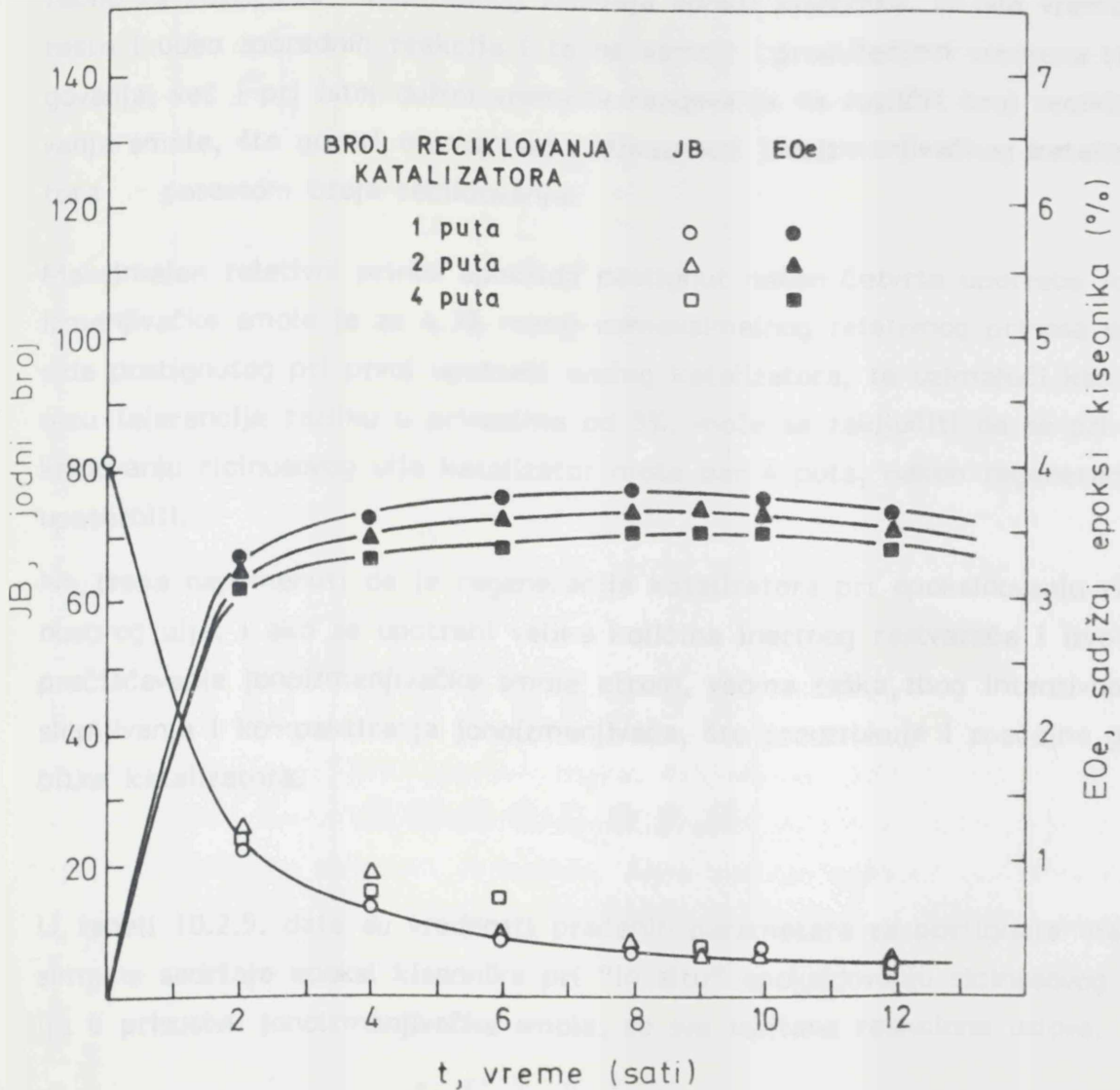
Pri svakom reciklovanju katalizatora dodavano je 10% mas. (od potrebne količine) sveže jonoizmenjivačke smole, zbog nadoknade gubitaka smole nastalih tokom njene regeneracije.

Promene jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika (EO<sub>e</sub>) tokom reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja izvodjenih primenom jednom, dva puta i četiri puta reciklovanje jonoizmenjivačke smole, prikazane su na slici 10.2.4., a brojčane vrednosti praćenih parametara su date u tabeli 10.2.4.II u prilogu II.

Vrednost praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika pri prvoj upotrebi, dva puta i četiri puta reciklovanom katalizatoru date su u tabeli 10.2.4.

Tabela 10.2.4. Uticaj broja reciklovanja jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje ricinusovog ulja

Sinteza	Broj reciklovanja katalizatora	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ3	1	8	7.1	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767
RJ7	2	9	7.5	90.8	3.73	76.28	0.84	0.9893	2820.4	1.4766
RJ8	4	10	7.3	91.0	3.65	74.64	0.82	0.9887	2817.8	1.4760



Slika 10.2.4. Uticaj reciklovanja jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje ricinusovog ulja (1.0 mol), rastvorenog u benzenu (100% mas.), u prisustvu 0.5 mola sirćetne kiseline, 1.1. mola 30%-nog vodonik peroksida i 10% mas. katalizatora pri 50°C



Porastom broja reciklovanja regenerisane jonoizmenjivačke smole, brzina reakcije epoksidovanja opada, odnosno produžava se vreme reagovanja potrebno za postizanje maksimalnog sadržaja epoksi kiseonika. U isto vreme, raste i udeo sporednih reakcija i to ne samo produženjem vremena reagovanja, već i pri istoj dužini vremena reagovanja za različit broj reciklovanja smole, što govori o smanjenju efikasnosti jonoizmenjivačkog katalizatora porastom broja reciklovanja.

Maksimalan relativni prinos epoksida postignut nakon četvrte upotrebe jonoizmenjivačke smole je za 4.3% manji od maksimalnog relativnog prinosa epoksida postignutog pri prvoj upotrebi svežeg katalizatora, te uzimajući kao granicu tolerancije razliku u prinosima od 5%, može se zaključiti da se pri epoksidovanju ricinusovog ulja katalizator može bar 4 puta, nakon regeneracije, upotrebiti.

No, treba napomenuti da je regeneracija katalizatora pri epoksidovanju ricinusovog ulja, i ako se upotrebi velika količina inertnog rastvarača i izvodi prečišćavanje jonoizmenjivačke smole etrom, veoma teška, zbog intenzivnog slepljivanja i kompaktiranja jonoizmenjivača, što prouzrokuje i značajne gubitke katalizatora.

U tabeli 10.2.5. date su vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, za sve ispitane reakcione uslove.

#### 10.2.8. Epoksidovano ricinusovo ulje

Epoksidovano ricinusovo ulje dobijeno pri optimalnim reakcionim uslovima izvodjenja epoksidovanja tehnikom "in situ" u prisustvu jonoizmenjivačke smole ima sledeće karakteristike:

Boja	svetlo žuta
Izgled	bistro
Jodni broj	7.1
Sadržaj epoksi kiseonika (%)	3.81
Viskozitet (mPa·s)	2827.6

Tabela 10.2.5. Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Molski odnos nezasićenost : $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ ulja		Amberlite (% mas.)	T (°C)	Benzen (% mas.)	t (sati)	JB (%)	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{20}^{20}$	$\eta$ (mPa·s)	$n_D^{20}$
RJ1	1	: 0.5	: 1.1	5	100	9	13.7	83.2	3.46	70.75	0.86	0.9881	2815.9	1.4761
RJ2	1	: 0.5	: 1.5	5	100	9	11.6	85.8	3.61	73.82	0.86	0.9888	2818.1	1.4763
RJ3	1	: 0.5	: 1.5	10	100	8	7.1	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767
RJ4	1	: 0.5	: 1.5	15	100	7	6.4	92.8	3.83	78.32	0.85	0.9903	2843.5	1.4768
RJ5	1	: 0.5	: 1.5	10	100	7	8.4	89.7	3.75	76.69	0.85	0.9893	2821.1	1.4767
RJ6	1	: 0.5	: 1.5	10	100	24	26.1	68.0	2.26	46.22	0.68	0.9916	2754.7	1.4772
RJ7	1	: 0.5	: 1.5	10(x2)	100	9	7.5	90.8	3.73	76.28	0.84	0.9893	2820.4	1.4766
RJ8	1	: 0.5	: 1.5	10(4x)	100	10	7.3	91.0	3.65	74.64	0.82	0.9887	2817.8	1.4760

Za JB poč. = 81.5 EO<sub>m</sub> = 4.89%

Gustina na 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.9895
Indeks refrakcije	1.4767

IR spektar epoksidovanog ricinusovog ulja datih karakteristika, koje odgovaraju uzorku uzetom nakon 8 sati epoksidovanja, prikazan je na slici 10.2.5. c), dok su na slikama 10.2.5.a) i 10.2.5.b) dati IR spektri uzoraka iste sinteze RJ3 uzetih nakon 4 i 6 sati izvodjenja reakcije.

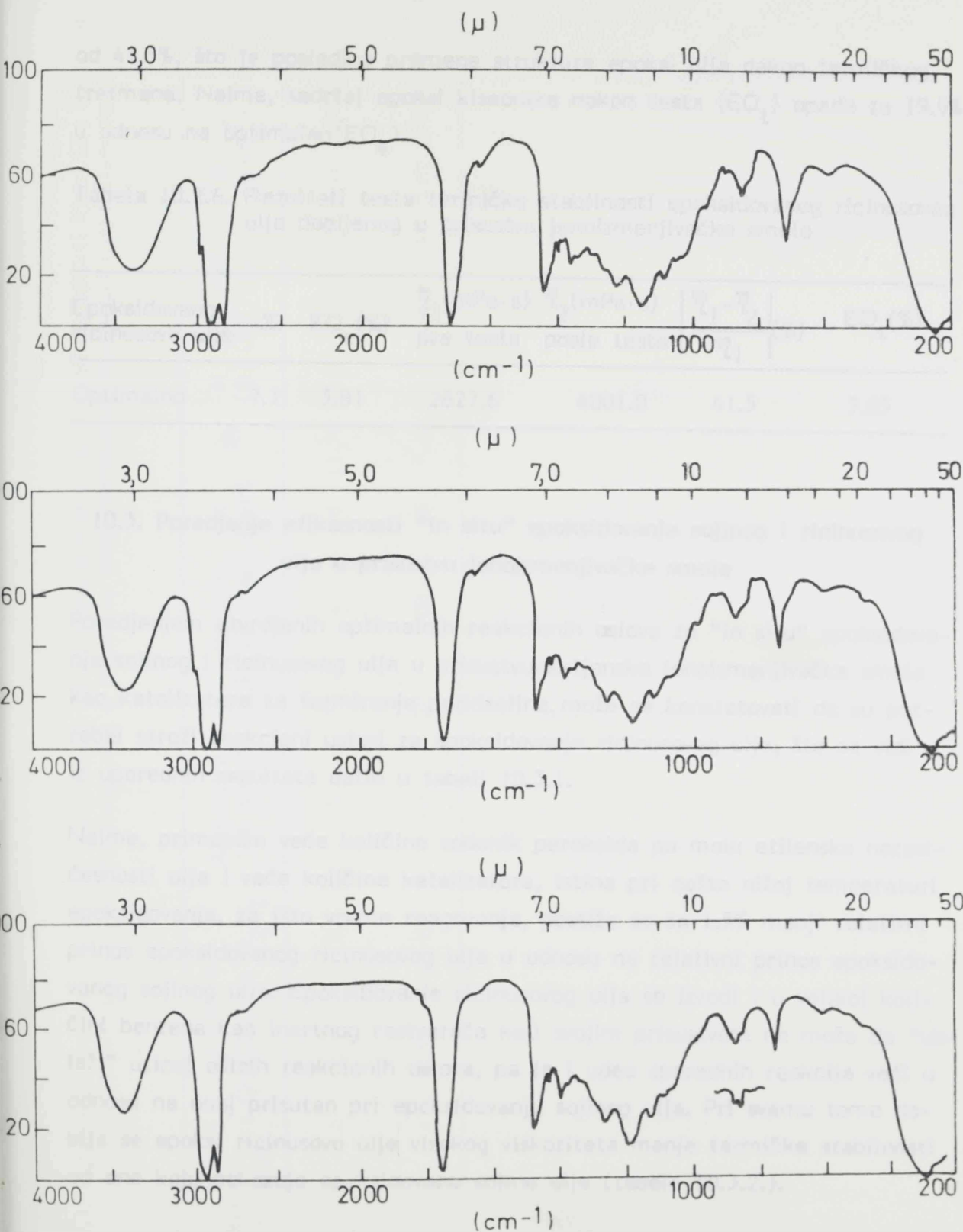
Na ovim IR spektrima se može uočiti promena oblika trake sa maksimumom na 850 cm<sup>-1</sup> (11.6 μ) koja definiše kiselinu u jednoj polimorfnoj modifikaciji i koja se nalazi u oblasti "otiska prsta" na IR spektru ricinusovog ulja (slika 7.2.). No u oblasti ovih talasnih dužina pojavljuje se i dublet sa maksimumima na 840 cm<sup>-1</sup> (11.91 μ) i 820 cm<sup>-1</sup> (12.20 μ) karakterističan za disupstituisanu internal epoksidnu grupu (-CH- $\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}$ ), pa preklapanjem ove trake sa trakom karakterističnom za ricinusovo ulje sa maksimumom na 850 cm<sup>-1</sup> (11.60 μ), dolazi do njene deformacije. Oblik trake koji definiše epoksidnu grupu unutar molekula epoksidovanog sojinog ulja dat je kao uporedni na slici 10.2.5.c).

Posmatrajući IR spektre uzoraka epoksi ricinusovog ulja, uzimanih nakon različitih dužina vremena epoksidovanja, može se uočiti i nestajanje traka koje definišu olefinsku strukturu jedinjenja. Tako nestaju trake sa maksimumima na 3010 cm<sup>-1</sup> (3.32 μ), 1655 cm<sup>-1</sup> (6.10 μ) i 968 cm<sup>-1</sup> (10.31 μ) koje karakterišu C-H i C=C vibracije (-CH=CH-) grupe, respektivno.

Hidroksi i estarsku strukturu epoksidovanog ricinusovog ulja odredjuju sledeće trake: primarnu (-OH) grupu definiše traka sa maksimumom na 3420 cm<sup>-1</sup>, a C=O i C-O vibraciju estarske grupe karakterišu trake sa maksimumima na 1740 cm<sup>-1</sup> (5.75 μ) i 1170 cm<sup>-1</sup> (8.67 μ), respektivno.

#### 10.2.9. Termička stabilnost epoksidovanog ricinusovog ulja

Epoksidovano ricinusovog ulje, dobijeno pri optimalnim reakcionim uslovima epoksidovanja "in situ" u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, podvrgnuto je testu termičke stabilnosti, čiji su rezultati dati u tabeli 10.2.6., i koji pokazuju dobru termičku stabilnost ovog ulja, sa promenom viskoziteta



Slika 10.2.5. IR spektar uzorka epoksi ricinusovog ulja dobijenog po sintezi RJ3 nakon:

- a) 4 sata epoksidovanja
- b) 6 sati epoksidovanja
- c) 8 sati epoksidovanja



od 41.5%, što je posledica promene strukture epoksi ulja nakon termičkog tretmana. Naime, sadržaj epoksi kiseonika nakon testa ( $EO_t$ ) opada za 19.9% u odnosu na optimalan ( $EO_e$ ).

Tabela 10.2.6. Rezultati testa termičke stabilnosti epoksidovanog ricinusovog ulja dobijenog u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Epoksidovano ricinusovo ulje	JB	$EO_e$ (%)	$\eta_1$ (mPa·s) pre testa	$\eta_2$ (mPa·s) posle testa	$\left  \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \right $ (%)	$EO_t$ (%)
Optimalno	7.1	3.81	2827.6	4001.0	41.5	3.05

### 10.3. Poredjenje efikasnosti "in situ" epoksidovanja sojinog i ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Poredjenjem utvrdjenih optimalnih reakcionih uslova za "in situ" epoksidovanje sojinog i ricinusovog ulja u prisustvu katjonske jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perkiseline, može se konstatovati da su potrebni stroži reakcioni uslovi za epoksidovanje ricinusovog ulja, što se vidi iz uporednih rezultata datih u tabeli 10.3.1.

Naime, primenom veće količine vodonik peroksida po molu etilenske nezasićenosti ulja i veće količine katalizatora, istina pri nešto nižoj temperaturi epoksidovanja, za isto vreme reagovanja, postiže se za 1.5% manji relativni prinos epoksidovanog ricinusovog ulja u odnosu na relativni prinos epoksidovanog sojinog ulja. Epoksidovanje ricinusovog ulja se izvodi i u velikoj količini benzena kao inertnog rastvarača koji svojim prisustvom ne može da "ublaži" uticaj oštih reakcionih uslova, pa je i udeo sporednih reakcija veći u odnosu na onaj prisutan pri epoksidovanju sojinog ulja. Pri svemu tome dobija se epoksi ricinusovo ulje visokog viskoziteta manje termičke stabilnosti od one koju pokazuje epoksidovano sojino ulje (tabela 10.3.2.).

Tabela 10.3.1. Poredjenje vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika dobijenih epoksidovanjem sojinog i ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole pri optimalnim reakcionim uslovima

Ulje	Molski odnos nezasiće- nost ulja	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2$	Amberlite (% mas.)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Benzen (% mas.)	$t$ (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	$s$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\eta$ (mPas)	$n_{\text{D}}^{20}$		
Sojino (sinteza JB)	1	: 0.5	: 1.1	5	75	-	8	11.50	91.15	5.99	79.09	0.87	0.9867	522.7	1.4732
Ricinusovo (sinteza RJ3)	1	: 0.5	: 1.5	10	50	100	8	7.10	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767

Tabela 10.3.2. Rezultati testa termičke stabilnosti epoksidovanog sojinog i epoksidovanog ricinusovog ulja dobijenih pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Optimalno epoksidovano ulje	JB	EO <sub>e</sub> (%)	$\eta_1$ (mPa·s) pre testa	$\eta_2$ (mPa·s) posle testa	$\left  \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \right $ (%)	EO <sub>t</sub> (%)
Sojino (sinteza J8)	11.5	5.99	522.7	722.8	38.3	4.91
Ricinusovo (sinteza RJ3)	7.1	3.81	2827.6	4001.0	41.5	3.05

## II. POREDBENE REZULTATA 194. STUPA EPOKSIDOVANOGA BILJNIN ULJA U PRISUSTVU RAZLIČITIH TIPOVA KATALIZATORA

Epoksidovani polihidroksidni esteri masnih kiselina prisutni su u ulju u obliku triglicerida, dakle se epoksid sa vešom ili manjom zastupenošću nalazi u grupi ugljovod. kiselinskih tipa, koji karakteriše mali stepen viskoznosti.

Zbog toga epoksi klorida u epoksi trigliceridima ulja, kao i steper, ne mogu biti epoksid. Treba ih se pažljivo odvojiti od ulja, jer su karakteristični za epoksidne i efikasne katalizatore ovog ulja kao katalizatore prvih stepena i za uljevine epoksidne polihidroksidne estere sa visokim EO<sub>e</sub> stepenima, kao i za uljevine katalizatore sa visokim EO<sub>e</sub> stepenima.

Pozitivna inercija, dakle optimalni rezultati dobijeni karakterističnim uljima, moguće je ostvariti uz pomoć različitih katalizatora u različitim reakcionim uslovima.

Uprkos tome, uljevine estere sa visokim EO<sub>e</sub> stepenima, kao i uljevine estere sa visokim EO<sub>e</sub> stepenima, treba ih se pažljivo odvojiti od ulja, jer su karakteristični za epoksidne i efikasne katalizatore ovog ulja kao katalizatore prvih stepena i za uljevine epoksidne polihidroksidne estere sa visokim EO<sub>e</sub> stepenima, kao i za uljevine katalizatore sa visokim EO<sub>e</sub> stepenima.

...je epoksidovanja, pa i reakcije raspadanja peroksida, koje se odvijaju pod reakcionim parametrima.

Najveći uticaj na brzinu reakcije epoksidovanja imaju: vrsta ulja, vrsta katalizatora, visoka temperatura i kratko vreme zagrevanja katalizatora u ulju - a time povećava epoksidacioni stepen ulja, ali i utiču na brzinu raspadanja već formiranih peroksida pri daljoj prerađivanju.

Pri ovim različitim reakcionim uslovima, isto se može videti u tabeli 11. U tabeli 11 prikazani su rezultati epoksidovanja ulja kao stabilizatora protiv toplote i svetlosti, dok je u tabeli 12 prikazano epoksidovanje ulja kao stabilizatora protiv toplote i svetlosti, dok je u tabeli 13 prikazano epoksidovanje ulja kao stabilizatora protiv toplote i svetlosti.

Ovaj rad predstavlja rezultat istraživanja koje je sprovedeno u okviru projekta...

## 11. POREĐENJE REZULTATA "IN SITU" EPOKSIDOVANJA BILJNIH ULJA U PRISUSTVU RAZLIČITIH TIPOVA KATALIZATORA

Epoksidovanjem polinezasićenih estara masnih kiselina prisutnih u biljnom ulju u obliku triglicerida, dobija se epoksid sa većim ili manjim sadržajem epoksi grupa, uglavnom internal tipa, koji karakteriše mali stepen nezasićenosti.

Sadržaj epoksi kiseonika u epoksi trigliceridima biljnih ulja, kao i stepen nezasićenosti epoksida, treba da su takvog nivoa da obezbede karakteristike neophodne za efikasno delovanje ovog ulja kao stabilizatora protiv toplotne i svetlosne degradacije polimernih proizvoda sa labilnim C-Cl vezama, kao i adekvatnu kompatibilnost sa ovim materijalima.

Postizanje maksimalnih, odnosno optimalnih vrednosti željenih karakteristika epoksi proizvoda, moguće je ostvariti vođenjem reakcije epoksidovanja pri određenim reakcionim uslovima.

Utvrđivanje ovih reakcionih uslova je, međjutim, teško, jer se izvođenjem reakcije epoksidovanja perkiselinom metodom "in situ" šaržnim postupkom, kada su svi reaktanti i proizvod tokom cele reakcije u neposrednom kontaktu, sukcesivno, ali i istovremeno, odvijaju i reakcija formiranja perkiseline, i re-



akcija epoksidovanja, pa i reakcije raspadanja proizvoda, koje favorizuju isti reakcioni parametri.

Naime, visok molski odnos oksidans : organska kiselina, visok stepen kiselosti, visoka temperatura i kratko vreme reagovanja favorizuju i formiranje per-kiseline - a time pospešuju epoksidovanje nezasićenog ulja, ali i utiču na bržu razgradnju već formiranog epoksi prstena željenog proizvoda.

Pri ovim oštrim reakcionim uslovima, bilo da se radi u prisustvu sumporne kiseline, bilo u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje per-kiseline, dolazi, uz povećanje brzine reakcije epoksidovanja, i do porasta brzine sporednih reakcija, što rezultira smanjenjem selektivnosti celog procesa.

Ovaj trend opadanja efikasnosti izvodjenja reakcije epoksidovanja nezasićenih prirodnih estara masnih kiselina tokom vremena, nakon postizanja maksimuma, uočljiv je, međjutim, i pri primeri blažih reakcionih uslova epoksidovanja.

Kako blaži reakcioni uslovi, pak, podrazumevaju niži molski odnos reaktanata, manju kiselost reakcione sredine, nižu temperaturu i nešto duže vreme reagovanja, za postizanje odgovarajućeg prinosa traženog proizvoda zadovoljavajućih osobina, pri čemu se ni prinos ni osobine epoksida značajnije ne razlikuju od maksimalnih postignutih pri strožim reakcionim uslovima, to se blaži reakcioni uslovi i primenjuju kao optimalni, a u cilju da obezbede visoku funkcionalnost procesa.

### **11.1. Poredjenje rezultata "in situ" epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu različitih tipova katalizatora**

Optimalne količine reaktanata pri epoksidovanju sojinog ulja perkiselinom "in situ", bez obzira na vrstu upotrebljenog katalizatora za njeno formiranje, utvrđeno je da su oko 0.5 mola glacijalne sirćetne kiseline, primenjene kao prekursor za dobijanje persirćetne kiseline, i 1.1. mol 30%-nog vodenog rastvora vodonik peroksida, korišćenog kao oksidans organske kiseline, po molu etilenske nezasićenosti triglicerida sojinog ulja. Pri ovom molskom odnosu reaktanata postiže se njihovo najbolje iskorišćenje, uz postizanje zadovoljavajućeg prinosa epoksida, posebno zadovoljavajućeg prinosa s obzirom na veoma nisku

koncentraciju primenjenog oksidansa, a postignutog bez kontinualnog uklanjanja vode iz reakcionog sistema.

Vrednosti praćenih osobina za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika u produktima epoksidovanja sojinog ulja dobijenim pri optimalnim reakcionim uslovima, a u prisustvu 50%-ne  $H_2SO_4$ , odnosno Amberlite IR-120, kao katalizatora za formiranje perkiseline, date su u tabeli 11.1.1.

Promene jodnog broja i sadržaja epoksi kiseonika tokom epoksidovanja za obe reakcije, prikazane su na slici 11.1.1.

Gotovo identični sadržaji epoksi kiseonika u produktima epoksidovanja sojinog ulja dobijenim pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu različitih tipova katalizatora, ne daju prednost ni procesu u kojem je korišćena sumporna kiselina, ni procesu izvodjenom sa jonoizmenjivačkom smolom kao katalizatorom.

Nešto niža temperatura izvodjenja reakcije epoksidovanja i pogotovo niži stepen nezasićenosti dobijenog produkta, važna osobina za finalnu primenu epoksida kao kostabilizatora, koji se primenjuju i postižu u prisustvu sumporne kiseline, mogli bi da favorizuju ovu mineralnu kiselinu u odnosu na jonoizmenjivačku smolu kao katalizator.

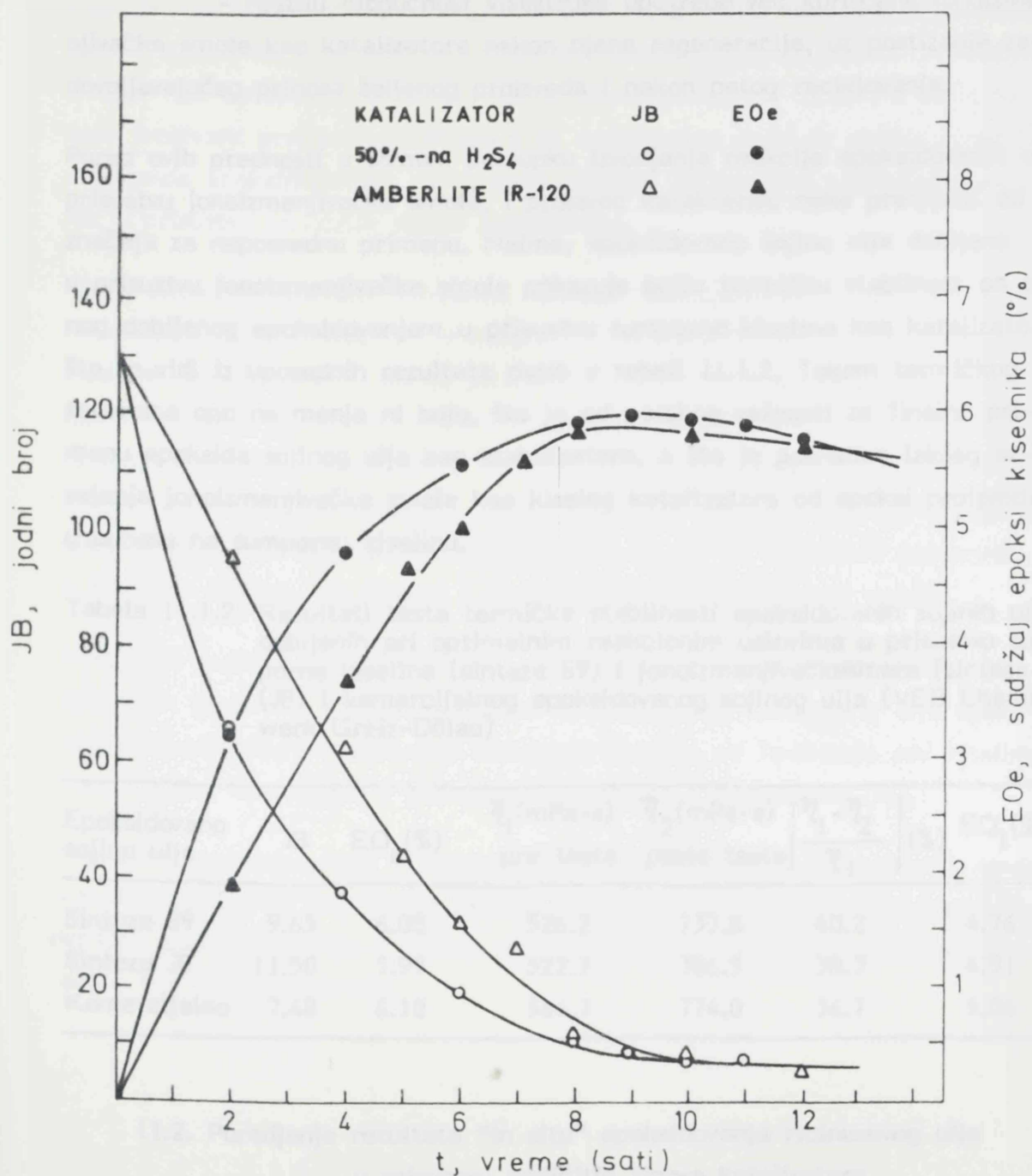
No kraće vreme reagovanja, koje se, istina psotiže primenom neznatno više temperature, i manji udeo sporednih reakcija, koji direktno utiče i na smanjenje viskoziteta epoksida, mogu da utiču na davanje prednosti "in situ" epoksidovanju koje se izvodi u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perkiseline.

U prilog opredeljenju za reakciju epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao prihvatljivije, govori medjutim, još nekoliko važnih činjenica:

- Ova reakcija se izvodi bez prisustva benzena kao rastvarača, što je ekološki i komercijalno veoma značajno;
- Kao posledica prethodnog navoda, izostaje faza otparavanja inertnog rastvarača u postupku izdvajanja epoksida kao produkta;
- Primenom jonoizmenjivačke smole ostvaruje se manja korozivnost postupka;

Tabela 11.1.1. Vrednosti praćenih parametara za maksimalno postignute sadržaje epoksi kiseonika pri epoksidovanju sojinog ulja izvodjenom pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu mineralne kiseline, odnosno jonoizmenjivačke smole kao katalizatora

Sinteza	nezasićenost ulja	Molski odnos CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Katalizator (%mas.)	Rastvarač (%mas.)	T <sub>t</sub> (°C)	t (sati)	Y (%)	JB (%)	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
S9	1	0.46 : 1.1	<sup>2</sup> (50%-na H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<sup>20</sup> (benzen)	70	9	-	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.473
J8	1	0.5 : 1.1	<sup>5</sup> (Amberlite IR-120)	-	75	8	7.8	11.50	91.5	5.99	79.09	0.87	0.9867	522.7	1.473



Slika 11.1.1. Promene jodnog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika (EO<sub>e</sub>) tokom "in situ" epoksidovanja sojinog ulja pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu sumporne kiseline, odnosno jonoizmenjivačke smole kao katalizatora



- Postoji mogućnost višestruke upotrebe već korišćene jonoizmenjivačke smole kao katalizatora nakon njene regeneracije, uz postizanje zadovoljavajućeg prinosa željenog proizvoda i nakon petog reciklovanja.

Pored ovih prednosti u samom postupku izvođenja reakcije epoksidovanja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, i proizvod karakterišu neke prednosti od značaja za neposrednu primenu. Naime, epoksidovano sojino ulje dobijeno u prisustvu jonoizmenjivačke smole pokazuje bolju termičku stabilnost od onog dobijenog epoksidovanjem u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, što se vidi iz uporednih rezultata datih u tabeli 11.1.2. Tokom termičkog tertmana ono ne menja ni boju, što je od posebne važnosti za finalnu primenu epoksida sojinog ulja kao stabilizatora, a što je posledica lakšeg odvajanja jonoizmenjivačke smole kao kiselog katalizatora od epoksi proizvoda u odnosu na sumpornu kiselinu.

Tabela 11.1.2. Rezultati testa termičke stabilnosti epoksidovanih sojinih ulja dobijenih pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu sumporne kiseline (sinteza S9) i jonoizmenjivačke smole (sinteza J8) i komercijalnog epoksidovanog sojinog ulja (VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau)

Epoksidovano sojino ulje	JB	EO <sub>e</sub> (%)	$\eta_1$ (mPa·s) pre testa	$\eta_2$ (mPa·s) posle testa	$\left  \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \right $ (%)	EO <sub>t</sub> (%)
Sinteza S9	9.65	6.00	526.2	737.8	40.2	4.76
Sinteza J8	11.50	5.99	522.7	386.5	38.3	4.91
Komercijalno	7.48	6.10	566.3	774.0	36.7	5.06

### 11.2. Poredjenje rezultata "in situ" epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu različitih tipova katalizatora

Efikasnost izvođenja reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja metodom "in situ" je različita pri primeni različitih tipova katalizatora za formiranje persirćetne kiseline : mineralne kiseline i jonoizmenjivačke smole.

Primenom istog molskog odnosa reaktanata, u prisustvu iste količine inertnog rastvarača i izvođenjem reakcije na istoj temperaturi, u prisustvu sumporne

kiseline kao katalizatora, dobija se za oko 59.5% manji relativni prinos epoksida u odnosu na onaj koji se postiže primenom jonoizmenjivača. Amberlite IR-120 kao katalizatora, što se vidi iz uporedne tabele 11.2.1. u kojoj su date vrednosti praćenih parametara za maksimalne sadržaje epoksi kiseonika postignute epoksidovanjem ricinusovog ulja pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu različitih tipova katalizatora.

Nizak stepen efikasnosti izvodjenja reakcije epoksidovanja u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, je verovatno posledica delovanja ove mineralne kiseline na -OH grupu koja je prisutna u nezasićenim estrima ricinusovog ulja. U prisustvu sumporne kiseline koja lako "povlači" vodu iz hidroksi jedinjenja njegovim protonovanjem, što nije slučaj pri primeni jonoizmenjivačke smole kao kiselog katalizatora, gliceridi ricinusovog ulja mogu da predju u dienski oblik, koji daljim reagovanjem, može da dà niz sporednih proizvoda, a u krajnjem slučaju, da dovede i do polimerizovanja reakcione smeše.

Vrlo mali sadržaj epoksi kiseonika, veliki stepen nezasićenosti, veliki udeo sporednih proizvoda i veliki viskozitet epoksidovanog ricinusovog ulja, dobijenog epoksidovanjem u prisustvu sumporne kiseline, ne favorizuju ovu kiselinu kao pogodan katalizator u postupku epoksidovanja ricinusovog ulja.

Naprotiv, epoksidovanjem ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perkiseline, dobija se epoksid zadovoljavajućeg sadržaja epoksi kiseonika i niskog stepena nezasićenosti, visokog viskoziteta i dobre termičke stabilnosti.

Tabela 11.2.1. Vrednosti praćenih parametara za postignute maksimalne sadržaje epoksi kiseonika pri epoksidovanju ricinusovog ulja izvodjenom pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu mineralne kiseline, odnosno jonoizmenjivačke smole kao katalizatora

Sinteza	nezasi- ćenost : $\text{CH}_3\text{COOH}$ : $\text{H}_2\text{O}$ ? ulja	Katali- zator (% mas.)	Benzen (% mas.)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t$ (sati)	JB (%)	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	$d_{20}^{20}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\eta$ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	$n_D^{20}$
RS4	1 : 0.5 : 1.5	<sup>2</sup> (30%-na $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	100	50	6	15.10	81.5	1.54	31.50	0.39	0.9923	1.4786
RJ3	1 : 0.5 : 1.5	<sup>10</sup> (Amberli- te IR-120)	100	50	8	7.10	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	1.4767

potrebni stabilizator. Interakcijama slobodnih radikala u tu svrhu se upotrebljavaju  
omekšivači koji posredno stabiliziraju, naime, i razgrađuju PVC-a. U veći-  
ni slučajeva, ne može se postići da postavljeni stabilizatori odmah  
za nastupaju, pa se za postizanje optimalnih rezultata PVC-a mora na početku  
biti nešto omeakšivača. Kao omeakšivači mogu se primeniti razni materijali,  
posebno estri masnih kiselina, ali najviše se upotrebljavaju estri masnih  
kiselina, kao i trigliceridi, poliepoksi i poliepoksi estri masnih kiselina.

## 12.1. Tehnički stabilizatori PVC-a

### 12. EPOKSIDOVANO BILJNO ULJE KAO KOSTABILIZATOR I PLASTIFIKATOR PVC-a

Kod nestabilizovanog PVC-a toplota i svetlost kratkih talasnih dužina izaziva-  
vaju izdvajanje hlorovodonične kiseline. Kako ova izdvojena kiselina ubrzava  
dlju razgradnju, dolazi do lančane reakcije koja se može prepoznati po pro-  
meni boje polimera od bele, preko žute, do crne boje, a polimerni materi-  
jal gubi željene karakteristike.

Zadatak stabilizatora je da prekine izdvajanje sone kiseline. U tu se svrhu  
upotrebljavaju često smeše raznih tipova stabilizatora, koji moraju biti homo-  
geno raspodeljeni u PVC-u, radi postizanja punog delovanja.

Kao tehnički stabilizatori za PVC koriste se kompleksi Pb, Sn, Ba/Cd, Ca/Zn,  
dok se kao kostabilizatori preporučuju epoksi jedinjenja kao što su epoksido-  
vane masne kiseline i razni monoepoksi i poliepoksi estri masnih kiselina,  
posebno epoksi trigliceridi /118-121/.

Epoksidovana biljna ulja uglavnom čine epoksi trigliceridi i kao takva mogu  
da posluže kao odličan svetlosni i sekundarni termički stabilizator.

Pogodnost primene epoksidovanog biljnog ulja kao kostabilizatora je ta, što  
ono deluje i kao omeakšivač, dakle ima dvojaku funkciju. Naime, ispod stak-  
lastog prelaza na 78°C PVC je tvrdi i krhki materija. Ovo stanje se može



poboljšati smanjenjem intermolekularnih sila, i u tu svrhu se upotrebljavaju omekšivači koji povećavaju savitljivost, mekoću i rastegljivost PVC-a. U većini slučajeva, ne može jedan omekšivač da zadovolji mnogobrojne zahteve koji se postavljaju, pa se za postizanje optimalnih svojstava PVC-a moraju primeniti smeše omekšivača. Kao omekšivači mogu da posluže razni monomerni i polimerni estri ftalne, fosforne, alkilsulfonske, adipinske, akrilne i sebacino-ve kiseline, kao i hlorparafini, mineralna ulja i epoksi estri /121-123/.

### **12.1. Termička stabilnost PVC-a sa epoksidovanim biljnim uljem kao kostabilizatorom**

Zagrevanjem poli(vinil hlorida), što se obavezno javlja pri obradi ovog polimera, pri višim temperaturama dolazi do njegove razgradnje, što se očituje promenom obojenosti i mehaničkih svojstava.

Ove promene nastaju usled oksidacije koja je praćena umrežavanjem ili razgradnjom polimernih lanaca.

Termička stabilnost PVC-a zavisi od molekulske mase, čistoće i drugih karakteristika polimera, kao i od vrste i količine primenjenog stabilizatora, omekšivača i drugih preradjivačkih aditiva /124/.

Uticaj epoksidovanog biljnog ulja primenjenog kao kostabilizator u formulaciji PVC folija, pripremljenih prema postupku i recepturi datim u eksperimentalnom delu rada, na termičku stabilnost ovih folija, utvrđen je poredjenjem rezultata testa termičke stabilnosti PVC folija sa epoksi uljem i PVC folije bez epoksi stabilizatora.

Uporedni rezultati ispitivane termičke stabilnosti uzoraka PVC folija bez i sa epoksidovanim sojinim i ricinusovim uljem različitog porekla, prikazani su na slici 12.1.

Opisane promene boja uzoraka PVC folija formulisanih bez i sa komercijalnim, ili epoksi sojinim i ricinusovim uljem, dobijenim epoksidovanjem ulja bilo u prisustvu sumprne kiseline (sinteza S9), bilo u prisustvu jonoizmenjivačke smole (sinteze J8 i RJ3), date su u tabeli 12.1.

Tabela 12.1. Promjene boje uzoraka PVC folija s različitim epoksidovanim uljima različitog porekla

Uzorak PVC folije	Vreme (min)					
	2	3	5	8	15	20
I						
II						
III						
IV						
V						

Slika 12.1. Rezultati testa termičke stabilnosti uzoraka PVC folija formulisanih bez i sa epoksidovanim uljem različitog porekla:

I uzorak: bez epoksidovanog ulja

II uzorak: sa epoksidovanim sojinim uljem dobijenim po sintezi S9

III uzorak: sa epoksidovanim sojinim uljem dobijenim po sintezi J8

IV uzorak: sa komercijalnim epoksidovanim sojinim uljem

V uzorak: sa epoksidovanim ricinusovim uljem dobijenim po sintezi RJ3

Tabela 12.1. Promene boje uzoraka PVC folija formulisanih bez ili sa epoksidovanim biljnim uljem pri termičkom tretmanu (200°C)

Uzorak	Kostabilizator u PVC foliji	V r e m e (min)					
		2	3	5	8	15	20
I	Bez epoksidovanog biljnog ulja	bezbojno	bezbojno	svetlo žuto	žuto	smedje	braon
II	Epoksidovano sojino ulje (S9)	bezbojno	bezbojno	bezbojno	svetlo žuto	žuto	smedje
III	Epoksidovano sojino ulje (J8)	bezbojno	bezbojno	bezbojno	svetlo žuto	žuto	svetlo smedje
IV	Komercijalno epoksidovano sojino ulje	bezbojno	bezbojno	bezbojno	svetlo žuto	žuto	svetlo smedje
V	Epoksidovano ricinusovo ulje (RJ3)	bezbojno	bezbojno	bezbojno	svetlo žuto	žuto	svetlo smedje

Rezultati testa termičke stabilnosti PVC folija pokazuju da se postiže sporija promena boje pri termičkom tretiranju onih uzoraka u čijem se sastavu nalazi epoksidovano biljno ulje kao kostabilizator, što znači da je uzorak PVC-a bez epoksi ulja manje termički stabilan od ostalih ispitivanih uzoraka. Kod uzorka PVC folije bez epoksi ulja, žutilo se pojavljuje već nakon 5 minuta termičkog tretmana.

Od preostalih uzoraka, manju termičku stabilnost pokazuje PVC folija koja u sastavu ima epoksidovano sojino ulje dobijeno u prisustvu sumporne kiseline, tj. prema sintezi S9, dok gotovo istu termičku stabilnost imaju uzorci PVC folija formulisanih sa epoksidovanim sojinim i ricinusovim uljem dobijenim u prisustvu jonoizmenjivačke smole (prema sintezama J9 i RJ3) i sa komercijalnim epoksidovanim sojinim uljem.

Veći stepen promene boje pri termičkom tretmanu PVC folije formulisane sa epoksidovanim sojinim uljem, dobijenim u prisustvu sumporne kiseline, može se tumačiti kao posledica, verovatno, zaostalih tragova sumporne kiseline u epoksi proizvodu.



## 12.2. Svetlosna stabilnost PVC-a formulisanog sa epoksidovanim biljnim uljem

Plastične mase su osetljive na uticaj klimatskih faktora, pod čijim uticajem stare. Za ovo starenje je, u prvom redu, odgovorno sunčevo zračenje, odnosno UV zračenje spektra sunčeve svetlosti.

Brzina i tok starenja PVC materijala zavise prvenstveno od vrste, sastava i stepena stabilizovanosti polimera, ali i od procesa prerade i konačno, od intenziteta faktora koji utiču na starenje.

Za ispitivanje postojanosti na dejstvo "faktora starenja", prvenstveno na dejstvo svetlosti, starenje je simulirano u Xenotest aparatu /125/.

Svetlosna stabilnost uzoraka PVC podne obloge ispitana je kada je u transparentnu pastu ugradjeno epoksidovano sojino ulje, odnosno ricinusovo ulje kao kostabilizator, prema recepturi datoj u eksperimentalnom delu rada.



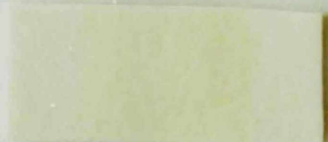


Na slici 12.2. prikazani su rezultati ispitane svetlosne starosti uzoraka PVC-a formulisanih sa epoksidovanim sojinim uljem, dobijenim u prisustvu sumporne kiseline (prema sintezi S9), sa epoksidovanim sojinim i ricinusovim uljem, dobijenim u prisustvu jonoizmenjivačke smole (po sintezi J8 i RJ3), sa komercijalnim epoksi sojinim uljem i bez epoksi stabilizatora.

Ocena postojanosti ispitanih uzoraka na svetlost prema plavoj skali data je u tabeli 12.2.

Tabela 12.2. Rezultati ocene postojanosti na svetlost ispitivanih uzoraka PVC-a

Uzorak	Kostabilizator u PVC pasti	Vreme osvetljavanja (sati)	Postojanost na svetlost prema plavoj skali	Napomena
I	bez epoksi ulja	15	2	
II	epoksidovano sojino ulje (S9)	150	5	
III	epoksidovano sojino ulje (J8)	196	6	Nakon 200 sati osvetljavanja uzorci se malo intenziviraju
IV	komercijalno epoksidovano sojino ulje	196	6	
V	epoksidovano ricinusovo ulje (RJ3)	136	4	



Uzorak PVC-a	Promena boje pri osvetljavanju	Ocena postojanosti prema plavoj skali
I		2
II		5
III		6
IV		6
V		4

Slika 12.2. Rezultati ispitane svetlosne stabilnosti PVC uzoraka formulisanih bez i sa epoksidovanim biljnim uljem različitog porekla:

- I uzorak: bez epoksidovanog biljnog ulja
- II uzorak: sa epoksidovanim sojinim uljem dobijenim po sintezi S9
- III uzorak: sa epoksidovanim sojinim uljem dobijenim po sintezi J8
- IV uzorak: sa komercijalnim epoksidovanim sojinim uljem
- V uzorak: sa epoksidovanim ricinusovim uljem dobijenim po sintezi RJ3

Rezultati ispitivanja svetlosne stabilnosti ukazuju da manju postojanost na zračenje poseduje uzorak PVC-a bez epoksidovanog ulja u odnosu na druge uzorke, jer se već nakon 15 sati osvetljavanja postiže ocena 2 prema plavoj skali.

Uzorci PVC-a sa epoksidovanim sojinim uljem, bilo kog porekla pokazuju, međutim, zadovoljavajuću svetlosnu stabilnost, s obzirom da proizvodni zahtevi kao dobre tolerišu ocene od 5 do 7 prema plavoj skali nakon 120 sati osvetljavanja.

Uzorak PVC podne obloge sa epoksidovanim ricinusovim uljem primenjenim u transparentnoj pasti kao kostabilizator, prema pomenutom kriterijumu, ne pokazuje zadovoljavajuću postojanost na svetlost.

Prema rezultatima, bolju stabilnost na dejstvo svetlosti poseduje uzorak PVC-a formulisan sa epoksidovanim sojinim uljem dobijenim u prisustvu jonoizmenjivačke smole (prema sintezi J8), u odnosu na uzorak PVC-a sa epoksidovanim sojinim uljem dobijenim u prisustvu sumporne kiseline. Ova razlika u postojanosti na svetlost medju uzorcima PVC-a sa epoksidovanim sojinim uljem dobijenim u prisustvu različitih katalizatora, može se tumačiti kao posledica zaostalih tragova sumporne kiseline u epoksi ulju dobijenom u prisustvu ove mineralne kiseline.

### 12.3. Uticaj epoksidovanog sojinog ulja na reološka svojstva transparentne paste PVC-a

Kako veliki dipolni moment polarne C-Cl veze u molekulu poli(vinil hlorida) izaziva jake dipolne veze medju lancima PVC-a, to ispod temperature staklasnot prelaza ( $78^{\circ}\text{C}$ ) ovaj polimerni materijal postaje tvrd, krt i neotporen na udarce. Ovo krhko-tvrdo stanje može se izbeći dodavanjem omekšivača - plastifikatora.

Uloga omekšivača je da razori medjumolekulske sile medju lancima PVC molekula, čime se smanjuje viskozitet materijala i pomera temperatura staklastog prelaza ka nižim temperaturama. Ovaj zadatak će bolje ostvariti oni omekšivači u čijim su molekulima manje dipolne sile, što prouzrokuje i nižu viskoznost omekšivača. Kao plastifikatori najbolje deluju niskoviskozna i pretežno alifatska jedinjenja.

Epoksidovano sojino ulje, koje se u preradi PVC-a prvenstveno koristi kao svetlosni i termički kostabilizator, kao srednje viskozno i alifatsko jedinjenje, deluje i kao sekundarni plastifikator, posedujući i druge osobine omekšivača: dobro se meša sa PVC-om, ima dobru termičku stabilnost i postojanost na svetlost, malu isparljivost, dobru hemijsku stabilnost i neškodljivost po zdravlje.

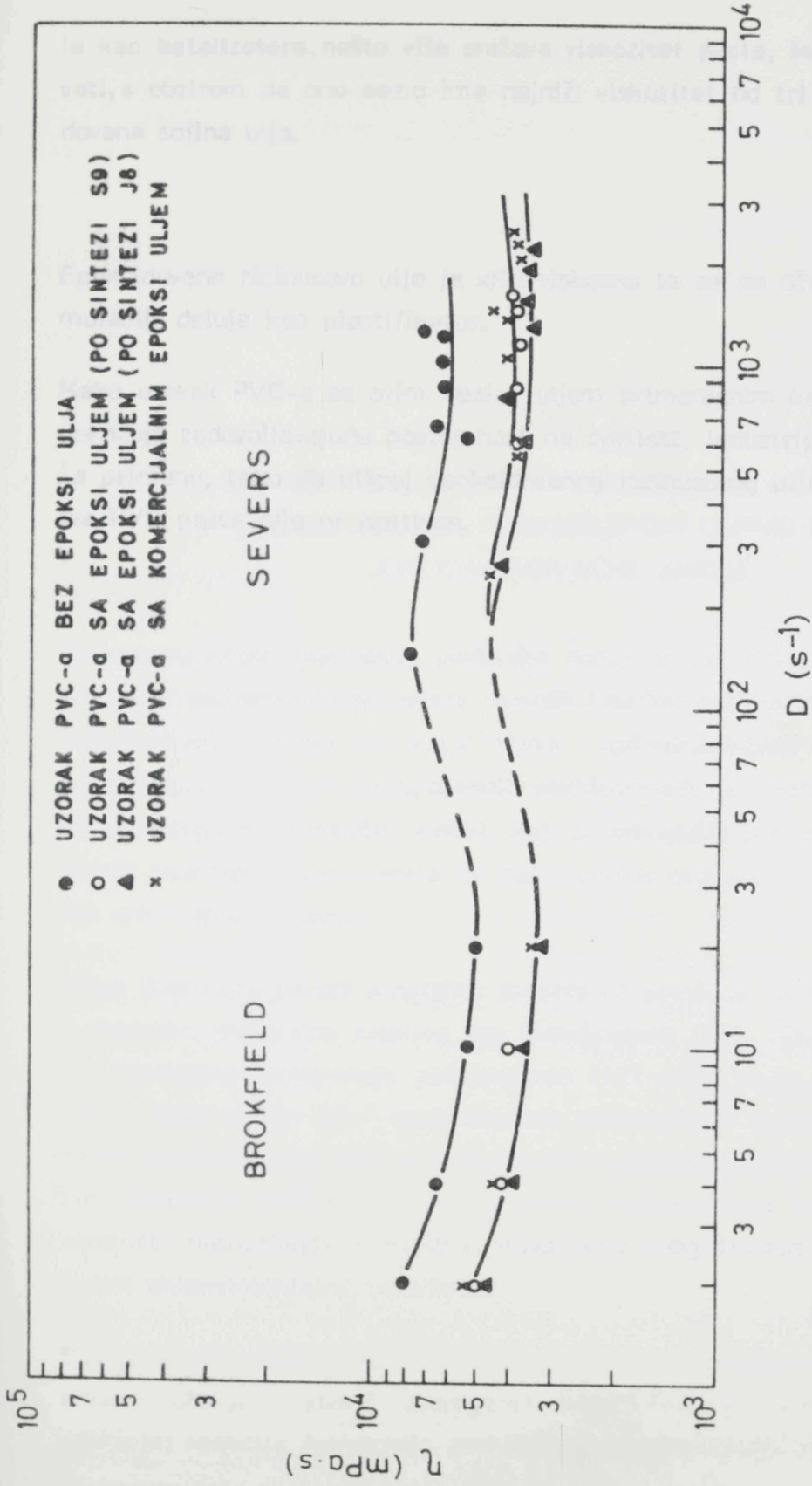
Ispitivana reološka svojstva PVC paste formulisane bez i sa epoksidovanim sojinim uljem ukazuju na plastifikatorske osobine epoksi ulja.

Rezultati uticaja epoksidovanog sojinog ulja na reološka svojstva transparentne PVC paste prikazani su na slici 12.3 i dati u tabeli 12.3.III u prilogu III.

Transparentna PVC pasta bez i sa epoksidovanim sojinim uljem kao komponentom, ponaša se kao ne-Newton-ski fluid pseudo-plastičnog tipa, s obzirom da viskozitet opada sa porastom brzine smicanja.

Dodato epoksidovano sojino ulje snižava viskozitet transparentne PVC paste.

Dok komercijalno epoksi ulje i epoksidovano sojino ulje, dobijeno u prisustvu sumporne kiseline, gotovo identično utiču na smanjenje viskoziteta PVC uzorka, dotle epoksidovano sojino ulje, dobijeno u prisustvu jonoizmenjivačke smo-



Slika 12.3. Uticaj epoksidovanog sojinog ulja na reološka svojstva transparentne PVC paste



le kao katalizatora, nešto više snižava viskozitet paste, što se moglo i očekivati, s obzirom da ono samo ima najniži viskozitet od tri primenjivana epoksidovana sojina ulja.

Epoksidovano ricinusovo ulje je vrlo viskozno te se ne očekuje da u PVC formulaciji deluje kao plastifikator.

Kako uzorak PVC-a sa ovim epoksi uljem primenjenim kao kostabilizator ne pokazuje zadovoljavajuću postojanost na svetlost, industrijski nije interesantno za primenu, tako da uticaj epoksidovanog ricinusovog ulja na reološka svojstva PVC paste nije ni ispitivan.

### PERKISILINOM U PRISUSTVU EPKSIDOVANOG RICINUSOVOG ULJA

Na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih pri "in situ" epoksidovanju prirodnih polimerovanih ulja različitih vrsta peroksidom u prisustvu peroksidne sojine može se zaključiti da epoksidovanje ulja pri "in situ" epoksidovanju peroksidom, posebno u slučaju ricinusovog ulja, može biti uspešno samo ako se koristi peroksidna sojina koja sadrži dovoljno kisika i koja je dovoljno reaktivna da može da reaguje sa uljem i da ga epoksiduje.

Kako ricinusovo ulje sadrži veliku količinu kisika, to ga čini pogodnim za epoksidovanje u prisustvu peroksidne sojine kao katalizatora. U slučaju ricinusovog ulja preporučuje se peroksidna sojina (10-15%), koja sadrži dovoljno kisika i koja je dovoljno reaktivna da može da reaguje sa uljem i da ga epoksiduje. U slučaju ricinusovog ulja preporučuje se peroksidna sojina (10-15%), koja sadrži dovoljno kisika i koja je dovoljno reaktivna da može da reaguje sa uljem i da ga epoksiduje.

Epoksidovanje polimerovanih ulja peroksidom "in situ" je interesantno jer može da se koristi kao stabilizator u PVC formulaciji. U slučaju ricinusovog ulja preporučuje se peroksidna sojina (10-15%), koja sadrži dovoljno kisika i koja je dovoljno reaktivna da može da reaguje sa uljem i da ga epoksiduje.

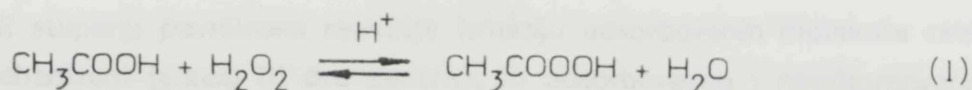


### 13. ODREĐJIVANJE KINETIČKOG MODELA ZA "IN SITU" EPOKSIDOVANJE PERKISELINOM U PRISUSTVU JONOIZMENJIVAČKE SMOLE

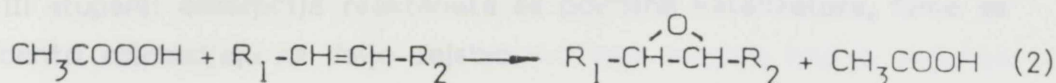
Na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih pri "in situ" epoksidovanju prirodnih polinezasićenih estara masnih kiselina perkiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora i opšteprihvaćenih reakcija, koje se odvijaju pri "in situ" epoksidovanju perkiselinom, predložen je kinetički, i na osnovu njega matematički model, koji bi omogućio predviđanje uticaja različitih reakcionih parametara na tok i prinos procesa, odnosno optimizaciju "in situ" epoksidovanja.

Kako literatura navodi kinetičke modele ili samo za formiranje perkiseline u prisustvu mineralne kiseline kao katalizatora /114, 126/, ili za epoksidovanje prethodno formiranom perkiselinom /127-129/, to je određivanje kinetičkog modela za "in situ" epoksidovanje perkiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora obuhvatilo, na osnovu pretpostavljenih kinetičkih modela sa različitim hemisorpcionim mehanizmima i postavljenih odgovarajućih matematičkih modela, odabiranje onog modela koji će najbolje fitovati eksperimentalne rezultate.

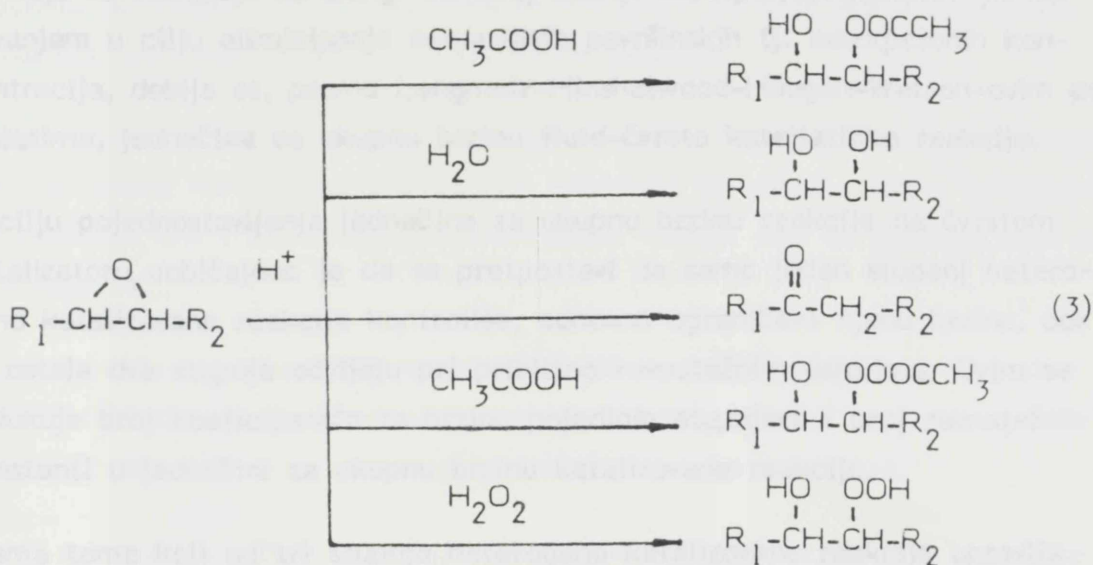
Epoksidovanje poliolefina perkiselinom "in situ" u prisustvu jonoizmenjivačke smole, može se smatrati heterogenim katalitičkim procesom u kojem je prva reakcija, reakcija formiranja perkiseline, kiselokatalizovana:



dok je reakcija formiranja epoksida nekatalizovana:



Ove reakcije su praćene i odvijanjem sporednih reakcija, reakcija raspada željenog epoksida:



Da bi se pojednostavio matematički model, koji u osnovi čini sistem diferencijalnih jednačina za brzine reakcija (1)-(3), odnosno smanjio broj parametara modela, pri kinetičkom posmatranju katalizovanih reakcija, zanemaruju se otpor fluida difuziji reaktanata do katalizatora, otpor difuziji reaktanata unutar pora katalizatora, te otpor difuziji proizvoda reakcije - fenomeni prenosa koji su inače prisutni u sistemu fluid-čvrsto /130-132/.

Na osnovu ovih zanemarivanja, postavljanje jednačina za brzinu reakcije formiranja perokseline i za brzinu raspada epoksida, bazira se na razmatranju samo reakcije na čvrstom katalizatoru, odnosno hemisorpcije.

Prema postulatima na kojima se zasniva heterogena kataliza, reakcija na površini katalizatora, na takozvanim aktivnim centrima, odvija se u tri stupnja:

I stupanj: adsorpcija bar jednog reaktanta na površinu katalizatora i vezivanje za aktivni centar;

II stupanj: površinska reakcija između adsorbovanih molekula reaktanata (mehanizam jednog ili dva centra), ili adsorbovanog i neadsorbovanog

reaktanta (mehanizam jednog centra);

III stupanj: desorpcija reaktanta sa površine katalizatora, čime se aktivni centri oslobadjaju za dalje dejstvo.

Postavljanjem jednačina za brzinu odvijanja pojedinih stupnjeva heterogeno katalizovanih reakcija, odnosno za adsorpciju, površinsku reakciju i desorpciju, koje se zasnivaju na Langmuir-ovoj teoriji adsorpcije, i njihovim kombinovanjem u cilju eliminisanja nemerljivih površinskih tj. adsorpcionih koncentracija, dobija se, prema Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-ovim postulatima, jednačina za ukupnu brzinu fluid-čvrsto katalitičke reakcije.

U cilju pojednostavljenja jednačine za ukupnu brzinu reakcije na čvrstom katalizatoru, uobičajeno je da se pretpostavi da samo jedan stupanj heterogeno katalizovane reakcije kontroliše, odnosno ograničava njenu brzinu, dok se ostala dva stupnja odvijaju pri približno ravnotežnim uslovima. Ovim se redukuje broj koeficijenata za brzinu pojedinih stupnjeva i broj ravnotežnih konstanti u jednačini za ukupnu brzinu katalizovane reakcije.

Prema tome koji od tri stupnja heterogeno katalizovane reakcije upravlja njenom ukupnom brzinom, moguće je, za pretpostavljeni isti hemisorpcioni mehanizam, postaviti više kinetičkih jednačina za ukupnu brzinu čvrsto-katalizovane reakcije. Ako se uzme u obzir i mogućnost pretpostavljanja adsorpcije različitih reaktanta, odnosno svih reaktanta na aktivnim centrima katalizatora, broj mogućih hemisorpcionih mehanizama, odnosno kinetičkih jednačina za ukupnu brzinu katalitičkih reakcija, značajno se povećava.

Prema već pomenutoj Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-ovoj teoriji, kinetičke jednačine za heterogeno katalizovane reakcije, postavljene prema pretpostavljenom hemisorpcionom mehanizmu, mogu se uvek napisati kao kombinacija tri grupe: kinetičke, "pogonske" i adsorpcione, tako da je ukupna brzina reakcije jednaka sledećem odnosu /132/:

$$\frac{(\text{kinetička grupa})(\text{"pogonska" grupa})}{(\text{adsorpciona grupa})}$$

U zavisnosti od usvojenog oblika kinetičke jednačine za katalizovanu reakciju, postavljene prema pretpostavljenom hemisorpcionom mehanizmu, pojavice se i različiti matematički modeli koji opisuju ukupan proces epoksid-



vanja perkiselinom "in situ" u prisustvu jonoizmenjivačke smole.

Pri odredjivanju kinetičkog, odnosno matematičkog modela koji bi najbolje fitovao eksperimentalne rezultate, dobijene pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu Amberlite IR-120 kao katalizatora, postavljeno je i ispitano 20 matematičkih modela koji se međusobno razlikuju po kinetičkim jednačinama postavljenim na bazi pretpostavljenih hemisorpcionih mehanizama za katalitičke reakcije.

Pretpostavljeni kinetički modeli sa odgovarajućim hemisorpcionim mehanizmima, na osnovu njih izvedene kinetičke jednačine za ukupnu brzinu katalizovanih reakcija, kao i odgovarajući matematički modeli koji su ispitani, dati su u prilogu IV.

U prvom setu matematičkih modela (modeli 1, 2 i 3) jednačine za brzinu reakcija formiranja perkiseline, epoksidovanje nezasićenog estra i raspada epoksida, postavljene su prema postulatima homogene katalize.

Drugi set matematičkih modela, koji obuhvata modele 4, 5, 6 i 7, opisuje reakciju formiranja perkiseline (reakcija (1)), kao heterogeno katalitičku, u kojoj adsorpcija sirćetne kiseline ograničava ukupnu brzinu reakcije. U modelima 5, 6 i 7, prema pretpostavljenim hemisorpcionim mehanizmima, na aktivne katalitičke centre se adsorbuju samo sirćetna i persirćetna kiselina, dok se u modelu 4 adsorbuju još i vodonik peroksid i voda. Na bazi istih hemisorpcionih mehanizama, u modelima 5 i 6 postavljeni su različiti matematički modeli, s obzirom da se u modelu 6 pretpostavlja da je povratna reakcija na katalizatoru nultog reda u odnosu na vodonik peroksid i vodu. U modelu 7 se pretpostavlja da je stupanj površinske reakcije nepovratna reakcija.

Da desorpcija persirćetne kiseline diktira, odnosno ograničava ukupnu brzinu kiselokatalizovane reakcije formiranja perkiseline (reakcija (1)), definišu modeli 8, 9, 10 i 11. I ovde postavljeni hemisorpcioni mehanizmi uzimaju u obzir adsorpciju ili samo sirćetne i persirćetne kiseline (modeli 9, 10 i 11), ili još i vodonik peroksida i vode (model 8). U modelu 10 se pretpostavlja da je posmatrana reakcija stvaranja persirćetne kiseline nultog reda u odnosu na vodonik peroksid i vodu. Hemisorpcioni mehanizam pretpostavljen u modelu 11 razlikuje se od onih definisanih modelima 9 i 10 po tome, što se stupanj

površinske reakcije smatra nepovratnom reakcijom.

Sledeću seriju modela, od 12. do 19., karakteriše pretpostavka da stupanj površinske reakcije na čvrstom katalizatoru diktira ukupnu brzinu formiranja persirćetne kiseline, bilo da se na aktivne centre adsorbuju samo sirćetna (model 19) i persirćetna kiselina (modeli 13-18), ili još i vodonik peroksid i voda (model 12). I u ovom setu modela se, u nekima od njih, pretpostavlja da je razmatrana katalitička reakcija (reakcija (1)) nultog reda u odnosu na vodonik peroksid i vodu (modeli 14-16). Ovi modeli, koje karakterišu isti pretpostavljeni hemisorpcioni mehanizmi, medjusobno se razlikuju po kinetičkim modelima, pa prema tome i po matematičkim, jer uzimaju u obzir različit broj sporednih reakcija (reakcije (3)). U modelima 17, 18 i 19 se pretpostavlja da je površinska reakcija, koja diktira ukupnu brzinu reakcije formiranja peroksidne kiseline, nepovratna reakcija. Za iste kinetičke modele, u modelima 17 i 18 su postavljeni različiti matematički modeli, s obzirom da je u modelu 18 pretpostavljeno da je reakcija na katalizatoru nultog reda u odnosu na vodonik peroksid.

U kinetičkom modelu ispitanog modela 20, i reakcija formiranja persirćetne kiseline (reakcija (1)), ali i reakcija raspada epoksida (reakcija (3)), se posmatraju kao heterogeno katalizovane. I za jednu i za drugu reakciju, pretpostavljeni su takvi hemisorpcioni mehanizmi, prema kojima se svi reaktanti i produkti adsorbuju na površini čvrstog katalizatora, dok stupnjevi površinskih reakcija ograničavaju ukupnu brzinu svake od njih.

Ispitivanje svakog od 20 pretpostavljenih i već pobrojanih matematičkih modela je podrazumevalo određivanje vrednosti parametara ( $p_i$ ) tih modela na osnovu eksperimentalnih vrednosti jednog broja (JB) i sadržaja epoksi kiseonika ( $EO_e$ ). Za određivanje parametara primenjena je metoda Marquardt-a /133/, pri čemu je za rešavanje sistema diferencijalnih jednačina korišćena metoda Runge-Kutta.

Izračunate vrednosti parametara matematičkih modela date su, uz svaki model, u prilogu IV rada.

Kako parametri ( $p_i$ ) matematičkih modela predstavljaju, bilo koeficijente brzina, odnosno ravnotežne konstante pojedinih stupnjeva katalizovanih reakcija,

bilo koeficijente brzina nekatalizovanih reakcija, ili njihove kombinacije, to vrednosti parametara moraju biti pozitivne. Upravo ova činjenica je i bila osnov za odabiranje zadovoljavajućih matematičkih modela. Naime, svi matematički modeli čiji je bar jedan parametar negativan, eliminisani su kao neadekvatni. Odbačeni su i modeli koji su dali negativne koncentracije reaktanata i/ili produkata. Na ovaj način, osamnaest od dvadeset ispitanih modela je eliminisano.

Matematički modeli koji imaju pozitivne parametre i daju pozitivne koncentracije su modeli 13 i 17.

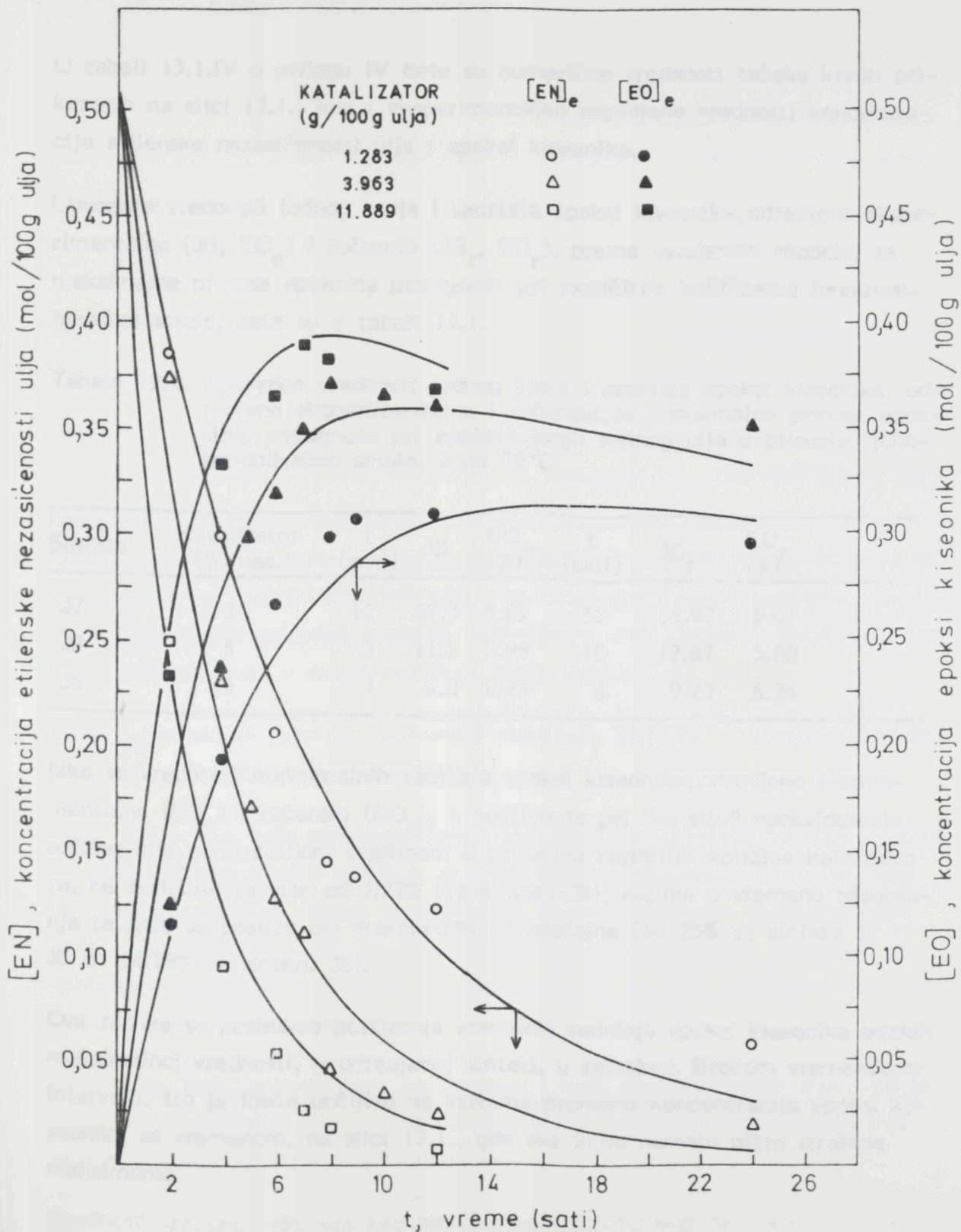
Oba ova modela su postavljena prema kinetičkim modelima koji za katalitičku reakciju formiranja persirćetne kiseline (reakcija (1)) pretpostavljaju takav hemisorpcioni mehanizam po kojem se na aktivne katalitičke centre adsorbuju samo sirćetna i persirćetna kiselina. Ukupnu brzinu reakcije formiranja persirćetne kiseline, u oba modela, ograničava stupanj površinske reakcije.

No u modelu 13, velika vrednost parametra  $p_2$ , koji je definisan kao odnos ravnotežnih konstanti adsorpcija i površinske reakcije ( $p_2 \equiv K = \frac{K_{HA} K_{SR}}{K_{PS}}$ ), ukazuje na odvijanje stupnja površinske reakcije samo u jednom smeru, tj. na desno.

I zaista, kada se u kinetičkom modelu stupanj površinske reakcije posmatra kao nepovratna reakcija, što je slučaj u modelu 17, dobija se matematički model koji na zadovoljavajući način fituje eksperimentalne vrednosti praćenih promenljivih : koncentraciju etilenske nezasićenosti ulja  $[EN]$  i koncentraciju epoksi kiseonika  $[EO]$ .

Na slici 13.1. prikazane su eksperimentalne vrednosti promenljivih  $[EN]_e$  i  $[EO]_e$ , kao i krive promena koncentracija etilenske nezasićenosti ulja  $[EN]_r$  i epoksi kiseonika  $[EO]_r$  sa vremenom, dobijene prema matematičkom modelu 17, za "in situ" epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu različitih količina Amberlite IR-120 primenjenog kao katalizator, a na 75°C.





Slika 13.1. Promene eksperimentalno i računski dobijenih koncentracija etilenske nezasićenosti ulja /EN/ i epoksi kiseonika /EO/ sa vremenom tokom "in situ" epoksidovanja sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu Amberlite IR-120 kao katalizatora pri 75°C



U tabeli 13.1.IV u prilogu IV date su numeričke vrednosti tačaka krivih prikazanih na slici 13.1., kao i eksperimentalno određene vrednosti koncentracija etilenske nezasićenosti ulja i epoksi kiseonika.

Uporedne vrednosti jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika, određene eksperimentalno ( $JB$ ,  $EO_e$ ) i računski ( $JB_r$ ,  $EO_r$ ), prema usvojenom modelu, za maksimalne prinose epoksida postignute pri različitim količinama jonoizmenjivačke smole, date su u tabeli 13.1.

Tabela 13.1. Uporedne vrednosti jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika, određene eksperimentalno i računski, za maksimalne prinose epoksida, postignute pri epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole, a na  $75^{\circ}C$

Sinteza	Katalizator (% mas.)	t (sati)	JB	$EO_e$ (%) <sup>e</sup>	t (sati)	$JB_r$	$EO_r$ (%) <sup>r</sup>
J7	2	12	32.3	5.01	15	16.92	5.01
J8	5	8	11.5	5.99	10	12.87	5.80
J6	15	7	4.0	6.24	8	9.23	6.34

Iako se vrednosti maksimalnih sadržaja epoksi kiseonika, određene eksperimentalno ( $EO_e$ ) i računski ( $EO_r$ ), a postignute pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu različitih količina katalizatora, ne razlikuju za više od 3.27% (za sintezu J8), razlike u vremenu reagovanja za koje se postižu ovi maksimumi su značajne (od 25% za sinteze J7 i J8 do 14.28% za sintezu J6).

Ove razlike su posledica postizanja vrednosti sadržaja epoksi kiseonika bliskih maksimalnoj vrednosti, u određenoj sintezi, u relativno širokom vremenskom intervalu, što je inače uočljivo na krivama promene koncentracije epoksi kiseonika sa vremenom, na slici 13.1., gde ove krive nemaju oštro izražene maksimume.

## Z A K L J U Č A K

Epoksidovanjem mono- i polinezasićenih viših alifatičnih karbonskih kiselina i njihovih estara organskim perkiselinama dobijaju se epoksi jedinjenja, koja su se pokazala kao odlični plastifikatori i kostabilizatori protiv termičke i svetlosne degradacije poli(vinil hlorida), kopolimera vinil hlorida i drugih polimernih materijala, koji u svojoj strukturi imaju labilne C-Cl veze.

Polazni, nezasićeni supstrati pomenute strukture, pogodni za epoksidovanje, mogu biti sintetički, ali i prirodni.

Neka biljna ulja, koja uglavnom čine trigliceridi, tj. triestri glicerola i mono- i polinezasićenih masnih kiselina, su takvi prirodni supstrati. Ova ulja treba da poseduju dovoljan stepen nezasićenosti da bi se njihovim epoksidovanjem dobilo stabilno epoksi ulje sa odgovarajućim sadržajem epoksi kiseonika, neophodnim za postizanje adekvatne kompatibilnosti sa vinil hloridnim materijalima i za efektivno delovanje.

Biljna ulja, koja zadovoljavaju ove zahteve i koja epoksidovanjem daju, manje ili više, komercijalno prihvatljive i funkcionalno pogodne plastifikatore i/ili kostabilizatore, su sojino i ricinusovo ulje.

Prednost primene ovih ulja kao sirovina za epoksidovanje je u tome što se u proizvodnju visokovrednog epoksi omekšivača i kostabilizatora uvodi prirodni, periodično obnovljivi olefinski resurs, relativno niske cene.

U okviru ovog rada dati su rezultati ispitivanja epoksidovanja sojinog i ricinusovog ulja persirćetnom kiselinom formiranom "in situ" iz glacijalne sirćetne kiseline i vodenog rastvora vodonik peroksida u prisustvu kiselog katalizatora potrebnog za formiranje perkiseline.

Kao kiseli katalizator korišćena je sumporna kiselina u jednom slučaju, i katjonska jonoizmenjivačka smola sulfo tipa u drugom. U nekim reakcijama upotrebljavan je benzen kao inertni rastvarač. Epoksidovanje je izvodjeno šaržno, pri atmosferskom pritisku i blago povišenoj temperaturi.

Tokom eksperimentalnog rada ispitani su uticaji molskog odnosa reaktanata, tipa i količine upotrebljenog katalizatora, temperature i rastvarača, na tok i prinos procesa epoksidovanja.

Pri primeni jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje persirćetne kiseline u procesu "in situ" epoksidovanja, ispitana je i mogućnost reciklovanja jonoizmenjivačke smole.

Na osnovu rezultata dobijenih pri praćenju reakcija epoksidovanja, može se zaključiti:

(1)

Bez obzira na vrstu primenjenog katalizatora za formiranje perkiseline tokom "in situ" epoksidovanja sojinog i ricinusovog ulja, visok molski odnos oksidans: organska kiselina, visok stepen kiselosti reakcione sredine, visoka temperatura i kraće vreme reagovanja, pospešuju reakciju epoksidovanja, ali i utiču na bržu razgradnju već formiranog epoksi prstena željenog proizvoda.

Otuda, pri ovim oštrim reakcionim uslovima, dolazi do smanjenja selektivnosti procesa i opadanja efikasnosti njegovog izvođenja tokom vremena, a nakon postignutog maksimuma.

Ovaj trend rasta, a zatim opadanja efikasnosti epoksidovanja primenjenih biljnih ulja tokom vremena, uočljiv je, međutim, i pri primeni blažih reakcionih uslova, pri kojima se ni postignuti maksimalni prinosi, ni osobine epoksida, značajnije ne razlikuju od maksimalnih, postignutih pri strožim reakcionim uslovima.



Pored toga, primenom blažih reakcionih uslova obezbedjuje se bolje iskorišćenje reaktanata i veća funkcionalnost procesa, pa se ovi uslovi i preporučuju kao optimalni.

(2)

Poredjenjem procesa "in situ" epoksidovanja sojinog ulja izvodjenih pri utvrdjenim optimalnim reakcionim uslovima, a u prisustvu sumporne kiseline, odnosno jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perkiseline, može se zaključiti da je jonoizmenjivačka smola pogodniji katalizator.

Ovu pogodnost ne favorizuje toliko veličina prinosa epoksida, koja je gotovo identička onoj koja se postiže pri primeni sumporne kiseline kao katalizatora, koliko tehnološka poboljšanja vodjenja procesa epoksidovanja u prisustvu jonoizmenjivačke smole. Tako:

- Primenom jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, ostvaruje se manja korozivnost procesa;
- Kao manje agresivna, jonoizmenjivačka smola omogućuje da se epoksidovanje sojinog ulja izvodi bez prisustva benzena kao inertnog rastvarača, što je, s obzirom na njegovu toksičnost i cenu, veoma značajno;
- Kao posledica nekorišćenja rastvarača, izostaje faza otparavanja benzena u postupku izdvajanja epoksida kao proizvoda, i na kraju,
- Postoji mogućnost reciklovanja jonoizmenjivačke smole, uz postizanje zadovoljavajućeg prinosa željenog proizvoda i pri petoj upotrebi ovog katalizatora.

Pri svemu ovome, izvodjenjem "in situ" epoksidovanja sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perkiseline, dobija se epoksi ulje boljih karakteristika od onih koje ima epoksid dobijen istim procesom, ali u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora.

(3)

Iako su isti reakcioni uslovi utvrdjeni kao optimalni za "in situ" epoksidovanje ricinusovog ulja, bilo da se primenjuje sumporna kiselina, bilo jonoizmenjivačka smola kao katalizator za formiranje persirćetne kiseline, efikasnost



izvodjenja ovog procesa je različita pri primeni različitih tipova katalizatora.

Nizak stepen efikasnosti izvodjenja reakcije epoksidovanja ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora, posledica je delovanja ove mineralne kiseline na hidroksi strukturu ricinusovog ulja. U prisustvu sumporne kiseline, gliceridi ovog ulja mogu da predju u dienski oblik, koji daljim reagovanjem može da dà niz sporednih proizvoda, a u krajnjem slučaju, da dovede i do polimerizovanja reakcione smeše.

Naprotiv, "in situ" epoksidovanjem ricinusovog ulja pri optimalnim reakcionim uslovima, a u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, dobija se visok prinos epoksida dobrih karakteristika.

Zadovoljavajući prinos epoksidovanog ricinusovog ulja dobija se i pri četvrtom reciklovanju jonoizmenjivačke smole.

(4)

Iz zaključaka (2) i (3) sledi konstatacija da je, pri "in situ" epoksidovanju sojinog i ricinusovog ulja, primena katjonske jonoizmenjivačke smole sulfo tipa kao katalizatora za formiranje persirćetne kiseline, efikasnija od primene sumporne kiseline kao katalizatora. Ova konstatacija se posebno odnosi na "in situ" epoksidovanje ricinusovog ulja, s obzirom na agresivno delovanje sumporne kiseline, na specifičnu, hidroksi strukturu ovog ulja.

(5)

Poredjenjem utvrdjenih optimalnih reakcionih uslova za "in situ" epoksidovanje sojinog i ricinusovog ulja u prisustvu katjonske jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perkiseline, može da se zaključi da su potrebni stroži reakcioni uslovi za epoksidovanje ricinusovog ulja, nego za epoksidovanje sojinog ulja.

(6)

"In situ" epoksidovanjem sojinog i ricinusovog ulja, pri optimalnim reakcionim uslovima u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora za formiranje perkiseline, dobijaju se epoksi ulja, čija je struktura potvrđena IR spek-

trofotometrijom, dobrih fizičko-hemijskih karakteristika i termičke stabilnosti.

tora, utvrđen je ovaj model koji se katalitičkom reakcijom formiranja persirćetne kiseline predstavlja takav karakteristika (7)

Epoksidovano sojino i epoksidovano ricinusovo ulje, oba dobijena u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora pri optimalnim uslovima "in situ" epoksidovanja persirćetnom kiselinom, primenjena u formulaciji PVC-a, pokazuju podjednako dobre kostabilizatorske osobine u odnosu na termičku degradaciju polimera, dok dobru svetlosnu stabilnost poseduje samo PVC formulisan sa epoksidovanim sojinim uljem. Ovo epoksi ulje u PVC-u pokazuje i odlične plastifikatorske osobine.

Uzimajući u obzir i dostupnost sojinog ulja kao sirovine za sintezu široko primenjivog termičkog i svetlosnog kostabilizatora i plastifikatora za PVC, postoji realna mogućnost supstitucije ovog uvoznog proizvoda proizvodom dobijenim na bazi domaćih sirovina.

(8)

Prethodni zaključci navode na konstataciju da se "in situ" epoksidovanjem sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole, dobija epoksi ulje boljih karakteristika, kako sa aspekta kvaliteta, tako i sa aspekta primenljivosti, u odnosu na epoksid koji se dobija epoksidovanjem ricinusovog ulja.

Pored toga, uzimajući u obzir i dostupnost sojinog ulja kao sirovine za sintezu široko primenjivog termičkog i svetlosnog kostabilizatora i plastifikatora za PVC, postoji realna mogućnost supstitucije ovog uvoznog proizvoda proizvodom dobijenim na bazi domaćih sirovina.

(9)

Eksperimentalnim utvrđivanjem optimalnih uslova "in situ" epoksidovanja prirodnog olefinskog materijala iz kojeg može da se dobije pogodan epoksi kostabilizator i plastifikator za PVC, dobijeni su podaci na osnovu kojih je predložen kinetički, odnosno matematički model koji opisuje proces "in situ" epoksidovanja.

Ispitivanjem 20 kinetičkih, odnosno matematičkih modela, postavljenih za heterogeno katalitički sistem reakcija, a prema Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-ovoj teoriji, i odredjenih primenom Marquardt-ove i Runge-Kutta metode, kao najpogodniji model koji opisuje "in situ" epoksidovanje sojinog u-

Ija persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora, utvrđen je onaj model koji za katalitičku reakciju formiranja perkiseline pretpostavlja takav hemisorpcioni mehanizam po kojem se na aktivne katalitičke centre adsorbuju samo sirćetna i persirćetna kiselina. Ukupnu brzinu reakcije formiranja persirćetne kiseline ograničava stupanj površinske reakcije, koji se može smatrati nepovratnom reakcijom.

Zbog ovakvog posmatranja stupnja površinske reakcije, i sama heterogeno katalizovana reakcija formiranja persirćetne kiseline u "in situ" epoksidovanju sojinog ulja, može se smatrati nepovratnom reakcijom, što je posledica sukcesivnog, dovoljno brzog odvijanja reakcije formiranja epoksida, koja troši perkiselinu i time pomera ravnotežu reakcije formiranja perkiseline na desno.

OPISNI Y OBRACUNAVANJA

$t$  (soli)

- vreme reakcije

$J_B$

- površ površ

$A(X)$

- koncentracija gasne vrste, razlozila v odzivu na odčetni površ površ

$$X\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

$V(X)$

- nelinearnost  $V(X)$  reakcije v odzivu na odčetni površ

$EO_2(3)$

- sadnja gasna vrsta, razlozila v 100 g vode, ekspanzijski talna odziven

$EO_2(10)$

- sadnja gasna vrsta, razlozila v 100 g vode po 10 min, ekspanzijski talna odziven

$EO_2(30)$

- sadnja gasna vrsta, razlozila v 100 g vode, ekspanzijski talna odziven v odzivu na odčetni površ površ

P R I L O G

$$A_0 = \frac{V_0 \cdot P}{R \cdot T} \cdot \frac{M}{M_0}$$

$$A_t = \frac{V_t \cdot P}{R \cdot T} \cdot \frac{M}{M_0}$$

$$A_0 - A_t = \frac{V_0 - V_t}{V_0} \cdot A_0$$

$RPE(X)$

- relativna površ reakcije, razlozila v odzivu na  $EO_2$

$$RPE(X) = \frac{EO_2(X)}{EO_2(30)} \times 100$$

$\rho$

- gostota gasne vrste, razlozila v odzivu na odčetni površ površ

$$\rho = \frac{EO_2(X) \cdot M}{EO_2(30) \cdot V_0}$$

$\rho_0$

- gostota gasne vrste

$\rho_{20}(g/cm^3)$

- gostota

$\gamma$  (mPa-s)

- dinamični viskoznost



## OZNAKE I IZRAČUNAVANJA

- t (sati) - vreme reagovanja  
 JB - jodni broj  
 X(%) - konverzija duplih veza; računata u odnosu na početni jodni broj

$$X\% = \frac{JB_{\text{poč}} - JB}{JB_{\text{poč}}} \times 100$$

- Y(%) - neizreagovani H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, zaostao u vodenoj fazi  
 EO<sub>e</sub>(%) - sadržaj epoksi kiseonika u 100 g ulja, eksperimentalno odredjen  
 EO<sub>t</sub>(%) - sadržaj epoksi kiseonika u 100 g ulja posle termičkog tretmana, eksperimentalno odredjen  
 EO<sub>m</sub>(%) - sadržaj epoksi kiseonika u 100 g ulja, maksimalan; računat u odnosu na početni jodni broj:

$$EO_m(\%) = \frac{JB_{\text{poč}}/2 \times A_J}{100 + (JB_{\text{poč}}/2 \times A_J) \times A_O} \times A_O \times 100$$

$$A_J = 126.9045$$

$$A_O = 16.0000$$

- RPE (%) - relativni prinos epoksida; računat u odnosu na EO<sub>m</sub>

$$RPE(\%) = \frac{EO_e}{EO_m} \times 100$$

- S - selektivnost ≡ relativni prinos epoksida; računat u odnosu na konverziju duplih veza :

$$S = \frac{EO_e \times JB_{\text{poč}}}{EO_m \times (JB_{\text{poč}} - JB)}$$

- n<sub>D</sub><sup>20</sup> - indeks refrakcije  
 d<sub>20</sub>(g/cm<sup>3</sup>) - gustina  
 η (mPa·s) - dinamički viskozitet

Tabela 2.1.1.1. Utjecaj koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nog oksidantnog sredstva na epoksidaciju sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Br. uzoraka	Molasti odnos peroksida i ulja (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	t (min)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	η <sub>sp</sub> /c (dl/g)	
81	1:1	2	-	-	-	-	-	-	-	51.3	
		3	78.7	45.9	2.95	38.74	0.35	-	-	42.3	
		4	43.1	62.3	4.23	26.11	0.26	-	-	22.1	
		5	24.8	52.9	4.74	63.69	0.31	-	-	12.0	
		6	14.7	68.3	5.75	23.64	0.23	-	-	5.6	
		7	8.7	77.3	6.76	20.50	0.22	0.9963	667.0	-	4.7
		8	5.2	82.3	7.77	17.36	0.21	-	-	-	3.8
		9	3.1	87.3	8.78	14.22	0.21	-	-	-	2.9
		10	2.1	92.3	9.79	11.08	0.21	-	-	-	2.0
		11	1.1	97.3	10.80	7.94	0.21	-	-	-	1.1
		12	0.1	102.3	11.81	4.80	0.21	-	-	-	0.2
		82	1:1.5	2	-	-	-	-	-	-	-
3	10.1			67.3	3.76	35.24	0.32	-	-	65.8	
4	20.1			72.3	3.79	16.88	0.32	0.9941	507.2	1.4730	6.7
5	30.1			77.3	3.73	75.21	0.32	-	-	-	4.8
6	40.1			82.3	3.67	44.21	0.32	-	-	-	4.8
7	50.1			87.3	3.62	12.88	0.32	-	-	-	4.70
8	60.1			92.3	4.57	10.50	0.30	-	-	-	3.7
9	70.1			97.3	5.52	7.35	0.27	-	-	-	2.8
10	80.1			102.3	6.47	4.20	0.27	-	-	-	1.9
11	90.1			107.3	7.42	1.05	0.27	-	-	-	1.0
12	100.1			112.3	8.37	-	0.27	-	-	-	0.1
83	1:2			2	-	-	-	-	-	-	-
		3	11.7	63.3	3.96	28.47	0.34	-	-	50.8	
		4	21.7	63.3	3.96	28.47	0.34	-	-	-	
		5	31.7	67.3	4.03	19.61	0.34	-	-	-	
		6	41.7	72.3	4.08	10.23	0.34	0.9923	616.7	-	44.7
		7	51.7	77.3	4.23	87.76	0.37	-	-	-	-
		8	61.7	82.3	4.23	82.52	0.37	-	-	-	40.3
		9	71.7	87.3	4.28	71.27	0.37	-	-	-	40.1
		10	81.7	92.3	4.33	60.02	0.37	-	-	-	30.1
		11	91.7	97.3	4.38	48.77	0.37	-	-	-	20.1
		12	101.7	102.3	4.43	37.52	0.37	-	-	-	10.1

PRILOG I

Vrednosti praćenih parametara pri "in situ" epoksidovanju sojinog i ricinusovog ulja persirčetnom kiselinom u prisustvu sumporne kiseline primenjene kao katalizator

$$\eta_{sp}/c_{\text{poc}} = 1.30 \quad \eta_{sp}/c_{\text{oc}} = 1.3745$$

Tabela 9.1.1.I. Uticaj količine 30%-nog vodonik peroksida na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Sinteza	Molski odnos nezasićenosti ulja : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPas)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Y (%)
S3	1 : 1	1	-	-	-	-	-				61.2
		2	70.2	46.0	2.95	38.95	0.85				42.5
		4	45.1	65.3	4.25	56.11	0.86				22.1
		6	24.8	80.9	4.96	65.49	0.81				12.0
		8	14.9	88.5	5.35	70.64	0.80				5.6
		* 9	9.7	92.5	5.40	71.30	0.77	0.9968	867.0	-	4.7
		10	7.1	94.5	5.12	67.60	0.72				-
		11	5.0	96.1	5.20	68.66	0.72				2.9
		12	4.8	96.3	5.15	67.99	0.71				
		S6	1 : 1,1	1	-	-	-	-	-		
2	63.1			51.5	3.71	48.98	0.95				46.4
4	35.0			73.1	4.72	62.32	0.85				25.3
6	18.0			86.2	5.49	72.48	0.84				15.6
7	10.1			92.2	5.70	75.26	0.82				-
* 8	9.7			92.5	5.79	76.44	0.83	0.9841	507.2	1.4730	6.1
9	5.0			96.1	5.70	75.26	0.78				-
10	6.7			94.8	5.62	74.20	0.78				4.8
12	3.3			97.5	5.43	71.69	0.73				4.78
S4	1 : 1,5			2	48.3	62.8	4.31	56.90	0.90		
		4	26.0	80.0	5.26	69.45	0.87				37.4
		5	18.6	85.7	5.52	72.88	0.85				-
		6	13.0	90.0	5.75	75.92	0.85				28.1
		* 7	9.2	92.9	5.81	76.71	0.83	0.9849	513.9	1.4731	23.7
		8	7.9	93.9	5.80	76.58	0.82				22.6
		10	4.5	96.5	5.75	75.92	0.79				20.3
		12	4.0	96.9	5.50	72.62	0.75				19.6
S5	1 : 5	2	39.3	69.8	5.20	68.66	0.98				65.8
		4	21.7	83.3	5.94	78.43	0.94				50.0
		5	15.9	87.8	6.03	79.61	0.91				-
		* 6	9.3	92.8	6.38	84.23	0.91	0.9923	610.9	-	44.7
		7	9.8	92.5	6.23	82.26	0.89				-
		8	6.8	94.8	6.25	82.52	0.87				40.8
		10	5.1	96.1	6.18	81.59	0.85				40.1

Za JB<sub>poč</sub> = 130 EO<sub>m</sub> = 7.574%

Tabela 9.1.2.I. Efekat različitih moljskih odnosa sirćetna kiselina : nezasićenost sojinog ulja na epoksidovanje

Sinteza	Molski odnos CH <sub>2</sub> , COOH : : nezasićenost ulja	t (sati)	JB	X (%)	EO <sub>e</sub> (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
S8	1,62 : 1	2	58.0	55.4	2.3	30.37	0.55			
		4	34.	73.8	0.7	9.24	0.12			
		5	16.3	87.5	0.39	5.15	0.06			
		* 6	8.6	93.4	0	-	-	-	-	-
		7	4.2	96.8	0	-	-	-	-	-
		8	1.9	98.5	0	-	-	-	-	-
		S6	1 : 1	2	63.1	51.5	3.71	48.98	0.95	
4	35.0			73.1	4.72	62.32	0.85			
6	18.0			86.2	5.49	72.48	0.84			
7	10.1			92.2	5.70	75.26	0.82			
* 8	9.7			92.5	5.79	76.44	0.83	0.9841	507.2	1.4730
9	5.0			96.1	5.70	75.26	0.78			
12	3.3			97.5	5.43	71.69	0.73			
S9	0.46 : 1	2	66.8	48.6	3.27	43.17	0.89			
		4	37.1	71.5	4.83	63.77	0.89			
		6	19.5	85.0	5.60	73.94	0.87			
		8	11.0	91.5	5.92	78.16	0.85			
		* 9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735
		10	7.8	94.0	5.98	78.95	0.84			
		12	8.0	93.8	5.78	76.31	0.81			

Za JB<sub>poč</sub> = 130 EO<sub>m</sub> = 7.574%



Tabela 9.1.3.I. Katalitički efekat sumporne kiseline na epoksidovanje sojinog ulja

Sinteza	50%-na H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% <sup>2</sup> maš)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
S10	5	2	60.4	53.5	3.57	47.13	0.88			
		4	30.0	76.9	5.01	66.15	0.86			
		6	15.1	88.4	5.75	75.92	0.86			
		* 8	6.1	95.3	6.10	80.54	0.84	0.9896	562.2	1.4738
		9	5.1	96.1	5.99	79.10	0.82			
		10	4.9	96.2	5.90	77.90	0.81			
		11	5.3	95.9	5.65	74.59	0.78			
		12	3.9	97.0	5.41	71.43	0.73			
		24	1.8	98,7	5.08	67.07	0.68			
S9	2	2	66.8	48.6	3.27	43.17	0.89			
		4	37.1	71.5	4.83	63.77	0.89			
		6	19.5	85.0	5.60	73.94	0.87			
		8	11.0	91.5	5.92	78.16	0.85			
		* 9	9.6	92.6	6.00	79.22	0.86	0.9879	526.2	1.4735
		10	7.8	94.0	5.98	78.95	0.84			
		11	8.1	93.8	5.81	76.71	0.82			
12	8.0	93.8	5.78	76.31	0.81					
S11	1	2	71.9	44.7	3.08	40.66	0.91			
		4	37.9	70.8	4.83	63.77	0.90			
		6	22.1	83.0	5.48	72.35	0.87			
		8	12.2	90.6	5.90	77.90	0.86			
		* 9	10.9	91.6	5.98	78.95	0.86	0.9851	518.6	1.4731
		10	10.1	92.2	5.91	78.03	0.85			
		11	9.7	92.5	5.95	78.56	0.85			
12	8.2	93.7	5.87	77.50	0.83					

Za JB<sub>poč</sub> = 130    EO<sub>m</sub> = 7.574%

Tabela 9.1.4.I. Uticaj temperature na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sum-  
porne kiseline

Sinteza	Tempe- ratura (°C)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
S9	70	2	66.8	48.6	3.27	43.17	0.89	0.9879	526.2	1.4735
		4	37.1	71.5	4.83	63.77	0.89			
		6	19.5	85.0	5.60	73.94	0.87			
		8	11.0	91.5	5.92	78.16	0.85			
		* 9	9.6	92.6	6.00	79.22	0.86			
		10	7.8	94.0	5.98	78.95	0.84			
		11	8.1	93.8	5.81	76.71	0.82			
		12	8.0	93.8	5.78	76.31	0.81			
S12	60	2	72.7	44.1	2.96	39.08	0.89	0.9867	522.9	1.4732
		4	47.1	63.8	4.30	56.77	0.89			
		6	30.2	76.8	5.06	66.81	0.87			
		8	19.5	85.0	5.61	74.07	0.87			
		9	14.3	89.0	5.73	75.65	0.85			
		* 10	11.1	91.5	5.89	77.77	0.85			
		11	10.6	91.8	5.80	76.58	0.83			
		12	8.7	93.3	5.83	76.97	0.82			
S13	30	2	121.1	6.8	0.51	6.73	0.98	0.9592	335.3	1.4728
		4	113.4	12.8	0.87	11.49	0.90			
		6	103.5	20.4	1.26	16.63	0.82			
		8	89.7	31.0	1.49	19.67	0.63			
		10	83.6	35.7	1.62	21.39	0.60			
		12	73.8	43.2	1.93	25.48	0.59			
		* 24	19.3	85.1	3.61	47.66	0.56			

Za JB<sub>poč</sub> = 130    EO<sub>m</sub> = 7,574%

Tabela 9.1.5.I. Uticaj temperature na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sum-  
porne kiseline

Sinteza	Tempe- ratura (°C)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>					
S6	70 <sup>b</sup>	2	63.1	51.5	3.71	48.98	0.95	0.9841	507.2	1.4730					
		4	35.0	73.1	4.72	62.32	0.85								
		6	18.0	86.2	5.49	72.48	0.84								
		7	10.1	92.2	5.70	75.26	0.82								
		* 8	9.7	92.5	5.79	76.44	0.83								
		9	5.0	96.1	5.70	75.26	0.78								
		10	6.7	94.8	5.62	74.20	0.78								
		12	3.3	97.5	5.43	71.69	0.73								
		S7	75 <sup>c</sup>	2	62.6	51.8	3.81				50.30	0.97	0.9850	516.3	1.4731
				4	33.7	74.1	4.85				64.03	0.86			
6	18.2			86.0	5.48	72.35	0.84								
7	9.8			92.5	5.73	75.65	0.82								
* 8	8.5			93.5	5.81	76.71	0.82								
9	6.3			95.15	5.61	74.07	0.78								
10	6.1			95.3	5.58	73.67	0.77								
12	3.2			97.5	5.40	71.30	0.73								

Za JB<sub>poč</sub> = 130 EO<sub>m</sub> = 7.574%

<sup>b</sup> Reakcija izvodjena u prisustvu 40% mas.benzena

<sup>c</sup> Reakcija izvodjena u prisustvu 20% mas.benzena

Tabela 9.1.6.I. Uticaj rastvarača na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu sum-  
porne kiseline

Sinteza	Benzen (mas.%)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	$d_{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa·s)	$n_D^{20}$
S9	20	2	66.8	48.6	3.27	43.17	0.89	0.9879	526.2	1.4735
		4	37.1	71.5	4.83	63.77	0.89			
		6	19.5	85.0	5.60	73.94	0.87			
		8	11.0	91.5	5.92	78.16	0.85			
		* 9	9.65	92.6	6.00	79.22	0.86			
		10	7.8	94.0	5.98	78.95	0.84			
		11	8.1	93.8	5.81	76.71	0.82			
12	8.0	93.8	5.78	76.31	0.81					
S14	0	2	59.8	54.0	3.61	47.66	0.88	0.9847	511.8	1.4730
		4	29.9	77.0	5.10	67.33	0.87			
		6	17.8	86.3	5.62	74.20	0.86			
		8	14.3	89.0	5.73	75.65	0.85			
		* 9	11.3	91.3	5.81	76.71	0.84			
		10	11.5	91.1	5.73	75.65	0.83			
		11	10.4	92.0	5.56	73.41	0.80			
12	9.1	93.0	5.41	71.43	0.77					

Za  $JB_{poč} = 130$      $EO_m = 7.574\%$



Tabela 9.2.1.I. Promene jednog broja i sadržaja epoksi kiseonika pri "in situ" epoksidovanju ricinusovog ulja u prisustvu sumporne kiseline

Sin-teza	Molski odnos nezasićenost ulja:CH <sub>3</sub> COOH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
RS4	1: 0,5: 1,5	2	56.9	30.2	1.28	26.2	0.87				
		3	48.9	40.0	1.29	26.4	0.66				
		4	34.1	58.2	1.38	28.2	0.48				
		5	24.5	69.9	1.45	29.7	0.42	0.9923	2695.4	1.4786	
		* 6	15.1	81.5	1.54	31.5	0.39				
		7	8.3	89.8	1.35	27.6	0.31				
		8	-	-	-	-	-				

Za JB<sub>poč</sub> = 81.5    EO<sub>m</sub> = 4.89%

Tablica 12.1.1.1b: Procentna koncentracija 303-nog vinonik persirćetna pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Uvjeti	Medijal odnos acetanilidovog ulja:CH <sub>2</sub> :COOH: CH <sub>2</sub> :O <sub>2</sub>	Omjer smole (% mol.)	1 (%)	1 (%)	30 (%)	EO <sub>2</sub> (%)	V (%)
30	1 : 0.5 : 1.1	3	15	15	15	-	6.8
					25.0	1.99	12.1
					30.0	-	15.3
					42.7	2.79	25.5
					44.0	2.76	17.7
					57.7	3.10	12.9
					58.1	2.81	7.9
					61.1	3.29	12
					61.1	3.29	1.25
					61.1	3.29	7.7

### PRILOG II

Vrednosti praćenih parametara pri "in situ" epoksidovanju sojinog i ricinusovog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora

Tabela 10.1.1.II. Promena koncentracije 30%-nog vodonik peroksida pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Molski odnos nezasićenost ulja:CH <sub>3</sub> COOH:tH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Amberlite (% mas.)	T (°C)	t (sati)	JB	EOe (%)	Y (%)
JB	1 : 0.5 : 1.1	5	75	1	-	-	87.8
				2	96.0	1.98	68.1
				3	-	-	45.3
				4	62.9	3.79	28.5
				5	44.0	4.76	17.7
				6	32.7	5.10	12.9
				7	28.7	5.61	7.9
				8	11.5	5.99	7.8
				10	9.1	5.86	7.65
				12	6.0	5.80	7.7
				24	5.2	5.70	7.6

Tabela 10.1.2.II. Efekat različitih molskih odnosa sirćetna kiselina : nezasićenost ulja pri epoksidovanju sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sin-teza	Molski odnos CH <sub>3</sub> COOH:nezasićenost ulja	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPe (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J2	5 : 1	1	71.	45.4	2.8	36.97	0.81			
		2	33.	74.6	1.6	21.12	0.28			
		3	7.6	94.1	-	-	-			
		* 4	4.7	97.1	0	0	0	-	-	-
		5	1.3	99.0	0	0	0	-	-	-
J1	1 : 1	2	85	34.6	2.26	34.6	0.99			
		3	59	54.6	-	-	-			
		4	34	73.8	4.92	65.0	0.88			
		5	10.9	95.9	5.56	73.4	0.80			
		* 6	3.7	97.7	5.88	77.65	0.79	0.9953	456.3	1.4735
		8	2.5	98.1	5.84	77.11	0.78			
		12	2.3	98.2	5.65	74.66	0.76			
J3	0.5 : 1	2	95.3	26.7	2.0	26.40	0.99			
		4	63.1	51.5	3.82	50.43	0.98			
		5	44.0	66.15	4.76	62.85	0.95			
		6	31.4	75.85	5.4	71.30	0.94			
		7	23.6	81.85	5.72	75.52	0.92			
		* 8	11.2	91.5	6.02	79.48	0.87	0.9887	282.2	1.4733
		10	10.1	92.2	6.0	79.22	0.86			
		12	7.2	94.5	5.89	77.77	0.82			
		24	5.0	96.1	5.81	76.71	0.80			

Za JB<sub>poč</sub> = 130      EO<sub>m</sub> = 7.574%



Tabela 10.1.3.II. Uticaj koncentracije amberlita IR-120 pri epoksidovanju sojinog ulja

Sinteza	Katalizator (mas.%)	t (sati)	JB	X (%)	EO <sub>e</sub> (%)	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J7	2	2	97.6	24.9	1.87	24.69	0.99			
		3	83.6	35.7	-	-	-			
		4	75.5	41.9	3.11	41.06	0.98			
		5	53.1	59.15	-	-	-			
		6	52.6	59.5	4.33	57.17	0.96			
		7	40.0	69.2	-	-	-			
		8	37.1	71.5	4.87	64.3	0.90			
		9	35.4	72.8	4.96	65.49	0.88			
		* 12	32.3	75.15	5.01	66.15	0.88	0.9557	165.5	1.4722
		24	17.9	86.2	4.7	62.02	0.72			
J8	5	2	96.0	26.15	1.98	26.14	0.99	0.9374		
		4	62.9	51.6	3.79	50.04	0.97	0.9483		
		5	44.0	66.15	4.76	62.85	0.95	0.9507		
		6	32.7	74.85	5.10	67.33	0.90	0.9607		
		7	28.7	77.9	5.61	74.07	0.95	0.9789		
		* 8	11.5	91.15	5.99	79.09	0.87	0.9867	279.5	1.4732
		10	9.1	93.0	5.86	77.37	0.83			
		12	6.0	95.4	5.80	76.58	0.80			
24	5.2	96.0	5.70	75.26	0.79					
J6	15	2	63.8	50.9	3.74	49.38	0.97			
		3	44.0	66.15	-	-	-			
		4	24.8	80.9	5.33	70.37	0.87			
		6	13.5	89.6	5.84	77.11	0.86			
		* 7	4.0	96.9	6.24	82.39	0.85	0.9909	309.0	1.4734
		8	2.1	98.4	6.11	80.67	0.82			
		9	2.0	98.5	-	-	-			
12	2.0	98.5	5.8	76.58	0.78					

Za JB<sub>poč</sub> = 130      EO<sub>m</sub> = 7.574%

Tabela 10.1.4.II Uticaj temperature na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu jo-noizmenjivačke smole

Sin-teza	Temperatura (°C)	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPe (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
J5	30	2	128.0	1.5	0.35	4.62	-			
		3	119.6	8.0	0.6	7.92	0.99			
		4	116.7	10.2	0.73	9.64	0.94			
		5	108.9	16.2	-	-	-			
		6	102.0	21.5	1.30	17.16	0.80			
		7	98.5	24.2	1.41	18.6	0.77			
		8	94.0	27.7	1.44	19.01	0.69			
		9	88.1	32.2	1.54	20.33	0.63			
		10	82.6	36.5	-	-	-			
		11	71.4	45.1	-	-	-			
		12	65.3	49.8	2.26	29.84	0.60			
		24	35.0	73.1	3.7	48.85	0.67	0.9513	152.7	1.4726
J4	60	2	104.3	19.8	1.48	19.54	0.99			
		4	81.9	37.0	-	-	-			
		5	64.0	50.8	4.02	53.00	1.02			
		6	58.6	54.9	-	-	-			
		7	52.0	60.0	5.07	66.94	0.95			
		8	33.5	74.2	5.38	71.03	0.95			
		* 10	17.2	86.8	5.68	74.99	0.86	0.9803	237.6	1.4730
		12	10.1	92.2	5.62	74.20	0.80			
24	6.8	94.8	5.45	71.96	0.76					
J8	75	2	96.0	26.1	1.98	26.14	0.99			
		4	62.9	51.6	3.79	50.04	0.97			
		5	44.0	66.1	4.76	62.85	0.95			
		6	32.7	74.8	5.10	67.33	0.90			
		7	28.7	77.9	5.61	74.07	0.95			
		* 8	11.5	91.1	5.99	79.09	0.87	0.9867	279.5	1.4732
		10	9.1	93.0	5.86	77.37	0.83			
		12	6.0	95.4	5.80	76.58	0.80			
		24	5.2	96.0	5.70	75.26	0.79			

Za JB<sub>poč</sub> = 130    EO<sub>m</sub> = 7.574%

Tabela 10.1.5.II Uticaj rastvarača na epoksidovanje sojinog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Rastvarač	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	$d_{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa·s)	$n_D^{20}$	
J3	benzen	2	95.3	26.7	2.0	26.40	0.99				
		4	63.1	51.5	3.22	50.43	0.98				
		5	44.0	66.1	4.76	62.85	0.95				
		6	31.4	75.8	5.4	71.3	0.94				
		7	23.6	81.8	5.72	75.52	0.92				
		*	8	11.2	91.5	6.02	79.48	0.87	0.9887	282.2	1.4733
			10	10.1	92.2	6.0	79.22	0.86			
			12	7.2	94.5	5.89	77.77	0.82			
			24	5.0	96.1	5.81	76.71	0.80			
J8	-	2	96.0	26.1	1.98	26.14	0.99				
		4	62.9	51.6	3.79	50.04	0.97				
		5	44.0	66.1	4.76	62.85	0.95				
		6	32.7	74.8	5.10	67.33	0.90				
		7	28.7	77.9	5.61	74.07	0.95				
		*	8	11.5	91.1	5.99	79.09	0.87	0.9867	279.5	1.4732
			10	9.1	93.0	5.86	77.37	0.83			
			12	6.0	95.4	5.80	76.58	0.80			
			24	5.2	96.0	5.70	75.26	0.79			

Za  $JB_{poč} = 130$        $EO_m = 7.574\%$

Za  $JB_{poč} = 130$        $EO_m = 7.574\%$

Tabela 10.1.6.II. Efekat višestruke upotrebe jonoizmenjivačke smole pri epoksidovanju sojinog ulja

Sinteza	Broj reciklovanja katalizatora	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	$d_{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa·s)	$n_D^{20}$
J8	1 put	2	96.0	26.1	1.98	26.14	0.99	0.9867	279.5	1.4732
		4	62.9	51.6	3.79	50.04	0.97			
		5	44.0	66.1	4.76	62.85	0.95			
		6	32.7	74.8	5.10	67.33	0.90			
		7	28.7	77.9	5.61	74.07	0.95			
		* 8	11.5	91.1	5.99	79.09	0.87			
		10	9.1	93.0	5.86	77.37	0.83			
		12	6.0	95.4	5.80	76.58	0.80			
		24	5.2	96.0	5.70	75.26	0.79			
J9	2 puta	2	95.0	26.9	2.01	26.54	0.98	0.9877	280.1	1.4732
		3	63.1	51.5	-	-	-			
		4	60.0	53.8	3.82	50.44	0.98			
		5	42.7	67.15	-	-	-			
		6	38.5	70.4	5.12	67.60	0.96			
		7	20.0	84.6	-	-	-			
		* 8	11.5	91.1	5.98	77.77	0.85			
		9	7.1	94.5	5.80	76.58	0.81			
		12	7.7	94.1	5.70	75.26	0.80			
J10	5 puta	2	97.3	25.15	1.89	24.95	0.99	0.9891	293.5	1.4733
		3	71.1	45.3	-	-	-			
		4	62.8	51.7	3.80	50.17	0.97			
		5	44.1	66.1	-	-	-			
		6	38.0	70.8	5.04	66.94	0.94			
		7	17.7	86.4	5.69	75.12	0.87			
		8	12.0	90.8	5.66	74.73	0.82			
		* 9	10.2	92.1	5.76	76.05	0.82			
		10	8.0	93.8	5.61	74.07	0.79			
		12	7.1	94.5	5.58	73.67	0.78			
24	5.8	95.5	5.50	72.62	0.76					

Za  $JB_{poč} = 130$        $EO_m = 7.574\%$



Tabela 10.1.7.II. Uticaj vrste jonoizmenjivačke smole na epoksidovanje sojinog ulja

Sin-teza	Jonoizmenjivačka smola	t (sati)	JB	X (%)	EOe (%)	RPE (%)	S	$d_{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPa.s)	$n_D^{20}$
J8	Amberlite IR-120	2	96.0	26.1	1.98	26.14	0.99			
		4	62.9	57.6	3.79	50.04	0.97			
		5	44.0	66.1	4.76	62.85	0.95			
		6	32.7	74.8	5.10	67.33	0.90			
		7	28.7	77.9	5.61	74.07	0.95			
		* 8	11.5	91.1	5.99	79.09	0.87	0.9867	279.5	1.4732
		10	9.1	93.0	5.86	77.37	0.83			
		12	6.0	95.4	5.80	76.58	0.80			
		24	5.2	96.0	5.70	75.26	0.79			
J11	Dowex 50x	2	98.4	24.3	1.82	24.03	0.99			
		4	62.2	51.85	3.81	50.30	0.97			
		6	34.7	73.4	5.05	66.67	0.91			
		* 8	13.4	89.7	5.94	78.42	0.87	0.9850	277.8	1.4731
		10	11.7	91.0	5.79	76.44	0.84			
		12	6.9	94.7	5.81	76.71	0.81			
		24	6.6	94.9	5.75	75.92	0.80			

Za  $JB_{poč} = 130$        $EO_m = 7.574\%$

Tabela 10.2.1.II Uticaj količine 30%-nog vodonik peroksida na epoksidovanje ricinusovog ulja

Sinteza	Molski odnos ulje:CH <sub>3</sub> COOH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ1	1 : 0.5 : 1.1	2	47.7	41.5	1.97	40.29	0.97			
		4	31.4	61.5	2.83	57.87	0.94			
		6	23.0	71.8	3.21	65.64	0.91			
		7	20.5	74.8	3.26	66.67	0.89			
		8	17.3	78.8	3.40	69.53	0.88			
		* 9	13.7	83.2	3.46	70.75	0.86	0.9881	2815.9	1.4761
		10	14.8	81.8	3.42	69.94	0.85			
		12	14.0	82.8	3.40	69.53	0.84			
RJ2	1 : 0.5 : 1.5	2	41.9	48.6	2.28	46.62	0.96			
		4	28.3	65.3	2.97	60.74	0.93			
		6	17.0	79.1	3.49	71.37	0.90			
		8	13.1	83.9	3.58	73.21	0.87			
		* 9	11.6	85.8	3.61	73.82	0.86	0.9888	2818.1	1.4763
		10	12.7	84.4	3.60	73.62	0.87			
		12	12.0	85.3	3.48	71.17	0.83			
		24	10.8	86.7	3.20	65.44	0.76			

Za JB<sub>poč</sub> = 81.5

EO<sub>m</sub> = 4.89%

Tabela 10.2.2.II Uticaj koncentracije Amberlite IR-120 pri epoksidovanju ricinusovog ulja

Sinteza	Katalizator (% mas.)	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ2	5	2	41.9	48.6	2.28	46.62	0.96			
		4	28.3	65.3	2.97	60.74	0.93			
		6	17.0	79.1	3.49	71.37	0.90			
		8	13.1	83.9	3.58	73.21	0.87			
		* 9	11.6	85.8	3.61	73.82	0.86	0.9888	2818.1	1.4763
		10	12.7	84.4	3.60	73.62	0.87			
		12	12,0	85.3	3.48	71.17	0.83			
		24	10.8	86.7	3.20	65.44	0.76			
RJ3	10	2	22.6	72.3	3.37	68.92	0.95			
		4	14.3	82.4	3.68	75.25	0.91			
		6	9.8	88.0	3.75	76.69	0.87			
		* 8	7.1	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767
		10	7.4	90.9	3.78	77.30	0.85			
		12	4.6	94.35	3.78	75.66	0.80			
		24	1.7	97.9	3.61	73.82	0.75			
RJ4	15	2	18.7	77.0	3.51	71.78	0.93			
		4	12.6	84.5	3.76	76.89	0.91			
		6	8.5	89.6	3.79	77.50	0.86			
		* 7	6.4	92.8	3.83	78.32	0.85	0.9903	2843.5	1.4768
		8	6.9	91.5	3.80	77.71	0.85			
		10	5.1	93.7	3.81	77.91	0.83			
		12	2.8	96.6	3.73	76.28	0.79			

Za JB<sub>poč</sub> = 81.5    EO<sub>m</sub> = 4.89%

Tabela 10.2.3.II Uticaj temperature na epoksidovanje ricinusovog ulja u prisustvu jonoizmenjivačke smole

Sinteza	Temperatura (°C)	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa.s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ5	75	2	20.1	75.3	3.39	69.32	0.92			
		4	13.5	83.4	3.67	75.05	0.90			
		6	10.1	87.6	3.72	76.07	0.87			
		* 7	8.4	89.7	3.75	76.69	0.85	0.9893	2821.1	1.4767
		8	6.8	91.6	3.73	76.28	0.83			
		10	6.5	92.0	3.60	73.62	0.80			
		12	4.0	95.1	3.48	71.16	0.75			
RJ3	50	2	22.6	72.3	3.37	68.92	0.95			
		4	14.3	82.4	3.68	75.25	0.91			
		6	9.8	88.0	3.75	76.69	0.87			
		* 8	7.1	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767
		10	7.4	90.9	3.78	77.30	0.85			
		12	4.6	94.3	3.70	75.66	0.80			
		24	1.7	97.9	3.61	73.82	0.75			
RJ6	30	2	73.5	9.8	0.47	9.61	0.98			
		4	67.8	16.8	0.78	15.95	0.95			
		6	61.3	24.8	1.08	22.08	0.89			
		8	60.4	25.9	1.10	22.49	0.87			
		10	56.9	30.2	1.25	25.56	0.85			
		12	53.3	34.6	1.37	28.02	0.81			
		* 24	26.1	68.0	2.26	46.22	0.68	0.9916	2754.7	1.4772

$$\text{Za } JB_{\text{poč}} = 81.5 \quad EO_m = 4.89\%$$



Tabela 10.2.4. Eefekat reciklovanja jonoizmenjivačke smole pri epoksidovanju ricinusovog ulja

Sinteza	Broj reciklovanja katalizatora	t (sati)	JB	X (%)	EO (%) <sup>e</sup>	RPE (%)	S	d <sub>20</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	η (mPa·s)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
RJ3	1 put	2	22.6	72.3	3.37	68.92	0.95			
		4	14.3	82.4	3.68	75.25	0.91			
		6	9.8	88.0	3.75	76.69	0.87			
		* 8	7.1	91.3	3.81	77.91	0.85	0.9895	2827.6	1.4767
		10	7.4	90.9	3.78	77.30	0.85			
		12	4.6	94.3	3.70	75.66	0.80			
		24	1.7	97.9	3.61	73.82	0.75			
RJ7	2 puta	2	25.1	69.2	3.25	66.46	0.96			
		4	19.2	76.4	3.48	71.16	0.93			
		6	10.4	87.2	3.71	75.87	0.87			
		8	8.9	89.1	3.70	75.66	0.85			
		* 9	7.5	90.8	3.73	76.28	0.84	0.9893	2820.4	1.4766
		10	7.4	90.9	3.62	74.03	0.81			
		12	6.7	91.8	3.50	71.57	0.78			
RJ8	4 puta	2	23.1	71.6	3.20	65.44	0.91			
		4	15.6	80.9	3.30	67.48	0.83			
		6	16.6	79.6	3.35	68.51	0.86			
		8	8.4	89.7	3.61	73.82	0.82			
		9	7.7	90.6	3.60	73.62	0.81			
		* 10	7.3	91.0	3.65	74.64	0.82	0.9887	2817.8	1.4760
		12	4.5	94.5	3.42	69.94	0.74			

Za JB<sub>poč</sub> = 81.5      EO<sub>m</sub> = 4.8%

Tablica 12.5.III. Rezultati uticaja epoksidiranog solinog ulja na vidljivost transparentne PVC paste određene po Sverdrupu i Brannströmu

Primereno epoksid ulje u receptu-ri za PVC pastu	Po Sverdrupu		Po Brannströmu				
	$\tau(\mu\text{m}^{-1})$	$\eta(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$\tau(\mu\text{m}^{-1})$	$\tau(\mu\text{m}^{-1})$	$\tau(\mu\text{m}^{-1})$	$\eta(\text{mPa}\cdot\text{s})$	
Epoksidovano solino ulje od- bijeno po str- lazi 99	2	3400	3	551,6	-	-	-
	4	4700		473,4	43,0	1179	1401
	10	5000		413,7	35,3	1085	1345
	20	5400		344,7	31,9	1041	1307
				275,8	29,3	1080	1391
			202,2	17,9	1027	1322	
			137,9	13,1	106	1367	
			68,9	6,1	144	1411	
<b>PRILOG III</b>							
Rezultati ispitivanja reoloških svojstava transparentne PVC paste							
Epoksidovano solino ulje od- bijeno po str- lazi 98	2	3400	3	551,6	48,9	1208	1474
	4	4700		473,4	43,0	1179	1441
	10	5000		413,7	35,3	1085	1385
	20	5400		344,7	31,9	1041	1342
				275,8	29,3	1080	1409
			202,2	17,9	1027	1370	
			137,9	13,1	106	1403	
			68,9	6,1	144	1479	
Bez epoksid- iranog solinog ulja	2	6000	10	551,6	54,3	1259	1515
	4	6600		473,4	52,7	1247	1570
	10	5500		413,7	45,3	1190	1542
	20	5000		344,7	38,9	1119	1412
				275,8	29,3	1119	1527
			202,2	17,9	1119	1460	
			137,9	13,1	106	1460	
			68,9	6,1	144	1525	

Tabela 12.3.III. Rezultati uticaja epoksidovanja sojinog ulja na viskozitet transparentne PVC paste odredjivan po Severs-u i Brookfield-u

Primenjeno epoksi ulje u recepturi za PVC pastu	Po Severs-u		T(s)	Po Brookfield-u			
	D(s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa·s)		P(kPa)	m(g)	D(s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa·s)
Epoksidovano sojino ulje dobijeno po sintezi S9	2	5000	5	551.6	-	-	-
	4	4200		482.6	47.0	2179	3621
	10	4000		413.7	35.7	1655	4087
	20	3400		344.7	31.5	1461	3857
				275.8	25.4	1178	3828
				206.8	18.6	862	3922
				137.9	12.6	584	3861
		68.9	-	-	-		
Epoksidovano sojino ulje dobijeno po sintezi J8	2	4800	10	551.6	100.4	2328	3874
	4	4000		482.6	98.9	2293	3441
	10	3600		413.7	84.3	1955	3460
	20	3280		344.7	67.4	1563	3606
				275.8	56.5	1310	3442
				206.8	34.9	809	4179
				137.9	26.7	619	3642
		68.9	11.2	260	4333		
Komercijalno epoksidovano sojino ulje	2	5200	5	551.6	48.3	2240	4026
	4	4400		482.6	43.8	2031	3885
	10	3600		413.7	31.1	1442	4691
	20	3400		344.7	30.0	1391	4052
				275.8	23.3	1080	4175
				206.8	17.8	825	4098
				137.9	12.2	566	3983
		68.9	5.3	246	4579		
Bez epoksidovanog sojinog ulja	2	8000	10	551.6	54.3	1259	7163
	4	6600		482.6	53.7	1245	6338
	10	5520		413.7	45.3	1050	6442
	20	5000		344.7	37.9	879	6412
				275.8	29.3	679	6641
				206.8	26.7	619	5462
				137.9	13.2	306	7368
		68.9	6.2	144	7823		

OPREMA

[1]  
[2]  
[3]  
[4]  
[5]  
[6]  
[7]  
[8]  
[9]  
[10]

- koncentracija uljne smole (mol/lit)  $c_0$
- koncentracija persirćetne kiseline (mol/lit)  $c_1$
- koncentracija uljne razrijeđene ulja (mol/lit)  $c_2$
- koncentracija epoksi smole (mol/lit)  $c_3$
- koncentracija epoksidnog proizvoda (mol/lit)  $c_4$
- koncentracija uljne smole (mol/lit)  $c_5$

PRILOG IV

Kinetički i matematički modeli ispitani pri određivanju modela za "in situ" epoksidovanje sojinog ulja persirćetnom kiselinom u prisustvu jonoizmenjivačke smole kao katalizatora

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, k_9, k_{10}, k_{11}, k_{12}, k_{13}, k_{14}, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}, k_{20}, k_{21}, k_{22}, k_{23}, k_{24}, k_{25}, k_{26}, k_{27}, k_{28}, k_{29}, k_{30}, k_{31}, k_{32}, k_{33}, k_{34}, k_{35}, k_{36}, k_{37}, k_{38}, k_{39}, k_{40}, k_{41}, k_{42}, k_{43}, k_{44}, k_{45}, k_{46}, k_{47}, k_{48}, k_{49}, k_{50}, k_{51}, k_{52}, k_{53}, k_{54}, k_{55}, k_{56}, k_{57}, k_{58}, k_{59}, k_{60}, k_{61}, k_{62}, k_{63}, k_{64}, k_{65}, k_{66}, k_{67}, k_{68}, k_{69}, k_{70}, k_{71}, k_{72}, k_{73}, k_{74}, k_{75}, k_{76}, k_{77}, k_{78}, k_{79}, k_{80}, k_{81}, k_{82}, k_{83}, k_{84}, k_{85}, k_{86}, k_{87}, k_{88}, k_{89}, k_{90}, k_{91}, k_{92}, k_{93}, k_{94}, k_{95}, k_{96}, k_{97}, k_{98}, k_{99}, k_{100}$

- konstanta brzine reakcije (1)  $k_1$
- konstanta brzine reakcije (2)  $k_2$
- konstanta brzine reakcije (3)  $k_3$
- konstanta brzine reakcije (4)  $k_4$
- konstanta brzine reakcije (5)  $k_5$
- konstanta brzine reakcije (6)  $k_6$
- konstanta brzine reakcije (7)  $k_7$
- konstanta brzine reakcije (8)  $k_8$
- konstanta brzine reakcije (9)  $k_9$
- konstanta brzine reakcije (10)  $k_{10}$
- konstanta brzine reakcije (11)  $k_{11}$
- konstanta brzine reakcije (12)  $k_{12}$
- konstanta brzine reakcije (13)  $k_{13}$
- konstanta brzine reakcije (14)  $k_{14}$
- konstanta brzine reakcije (15)  $k_{15}$
- konstanta brzine reakcije (16)  $k_{16}$
- konstanta brzine reakcije (17)  $k_{17}$
- konstanta brzine reakcije (18)  $k_{18}$
- konstanta brzine reakcije (19)  $k_{19}$
- konstanta brzine reakcije (20)  $k_{20}$
- konstanta brzine reakcije (21)  $k_{21}$
- konstanta brzine reakcije (22)  $k_{22}$
- konstanta brzine reakcije (23)  $k_{23}$
- konstanta brzine reakcije (24)  $k_{24}$
- konstanta brzine reakcije (25)  $k_{25}$
- konstanta brzine reakcije (26)  $k_{26}$
- konstanta brzine reakcije (27)  $k_{27}$
- konstanta brzine reakcije (28)  $k_{28}$
- konstanta brzine reakcije (29)  $k_{29}$
- konstanta brzine reakcije (30)  $k_{30}$
- konstanta brzine reakcije (31)  $k_{31}$
- konstanta brzine reakcije (32)  $k_{32}$
- konstanta brzine reakcije (33)  $k_{33}$
- konstanta brzine reakcije (34)  $k_{34}$
- konstanta brzine reakcije (35)  $k_{35}$
- konstanta brzine reakcije (36)  $k_{36}$
- konstanta brzine reakcije (37)  $k_{37}$
- konstanta brzine reakcije (38)  $k_{38}$
- konstanta brzine reakcije (39)  $k_{39}$
- konstanta brzine reakcije (40)  $k_{40}$
- konstanta brzine reakcije (41)  $k_{41}$
- konstanta brzine reakcije (42)  $k_{42}$
- konstanta brzine reakcije (43)  $k_{43}$
- konstanta brzine reakcije (44)  $k_{44}$
- konstanta brzine reakcije (45)  $k_{45}$
- konstanta brzine reakcije (46)  $k_{46}$
- konstanta brzine reakcije (47)  $k_{47}$
- konstanta brzine reakcije (48)  $k_{48}$
- konstanta brzine reakcije (49)  $k_{49}$
- konstanta brzine reakcije (50)  $k_{50}$
- konstanta brzine reakcije (51)  $k_{51}$
- konstanta brzine reakcije (52)  $k_{52}$
- konstanta brzine reakcije (53)  $k_{53}$
- konstanta brzine reakcije (54)  $k_{54}$
- konstanta brzine reakcije (55)  $k_{55}$
- konstanta brzine reakcije (56)  $k_{56}$
- konstanta brzine reakcije (57)  $k_{57}$
- konstanta brzine reakcije (58)  $k_{58}$
- konstanta brzine reakcije (59)  $k_{59}$
- konstanta brzine reakcije (60)  $k_{60}$
- konstanta brzine reakcije (61)  $k_{61}$
- konstanta brzine reakcije (62)  $k_{62}$
- konstanta brzine reakcije (63)  $k_{63}$
- konstanta brzine reakcije (64)  $k_{64}$
- konstanta brzine reakcije (65)  $k_{65}$
- konstanta brzine reakcije (66)  $k_{66}$
- konstanta brzine reakcije (67)  $k_{67}$
- konstanta brzine reakcije (68)  $k_{68}$
- konstanta brzine reakcije (69)  $k_{69}$
- konstanta brzine reakcije (70)  $k_{70}$
- konstanta brzine reakcije (71)  $k_{71}$
- konstanta brzine reakcije (72)  $k_{72}$
- konstanta brzine reakcije (73)  $k_{73}$
- konstanta brzine reakcije (74)  $k_{74}$
- konstanta brzine reakcije (75)  $k_{75}$
- konstanta brzine reakcije (76)  $k_{76}$
- konstanta brzine reakcije (77)  $k_{77}$
- konstanta brzine reakcije (78)  $k_{78}$
- konstanta brzine reakcije (79)  $k_{79}$
- konstanta brzine reakcije (80)  $k_{80}$
- konstanta brzine reakcije (81)  $k_{81}$
- konstanta brzine reakcije (82)  $k_{82}$
- konstanta brzine reakcije (83)  $k_{83}$
- konstanta brzine reakcije (84)  $k_{84}$
- konstanta brzine reakcije (85)  $k_{85}$
- konstanta brzine reakcije (86)  $k_{86}$
- konstanta brzine reakcije (87)  $k_{87}$
- konstanta brzine reakcije (88)  $k_{88}$
- konstanta brzine reakcije (89)  $k_{89}$
- konstanta brzine reakcije (90)  $k_{90}$
- konstanta brzine reakcije (91)  $k_{91}$
- konstanta brzine reakcije (92)  $k_{92}$
- konstanta brzine reakcije (93)  $k_{93}$
- konstanta brzine reakcije (94)  $k_{94}$
- konstanta brzine reakcije (95)  $k_{95}$
- konstanta brzine reakcije (96)  $k_{96}$
- konstanta brzine reakcije (97)  $k_{97}$
- konstanta brzine reakcije (98)  $k_{98}$
- konstanta brzine reakcije (99)  $k_{99}$
- konstanta brzine reakcije (100)  $k_{100}$

Indeksi

- e - eksperimentalne vrijednosti
- r - računski određene vrijednosti



OZNAKE

$[HA]$	- koncentracija sirćetne kiseline (mol/100g ulja)
$[PS]$	- koncentracija persirćetne kiseline (mol/100g ulja)
$[EN]$	- koncentracija etilenske nezasićenosti ulja (mol/100g ulja)
$[EO]$	- koncentracija epoksi kiseonika (gatom/100g ulja)
$[S]$	- koncentracija sporednog proizvoda (gatom/100g ulja)
$M_K$	- količina katalizatora (g/100g ulja)
$I$	- slobodan aktivni katalitički centar, odnosno adsorpcioni centar
$HA_I, PS_I, \dots$	- adsorbovana sirćetna kiselina, persirćetna kiselina, ... (mol/100g ulja)
$C_t$	- ukupna koncentracija aktivnih katalitičkih centara (mol/g kta.)
$k_a \equiv k_{HA}$	- koeficijent brzine adsorpcije ( $(s \cdot \frac{mol}{100g \text{ ulja}})^{-1}$ )
$k_{sr}$	- koeficijent brzine površinske reakcije "
$k_d \equiv k_{PS}$	- koeficijent brzine desorpcije ( $s^{-1}$ )
$k_i \quad i = 3,4,5, \dots$	- koeficijent brzine reakcije (2), (3'), (3'')... ( $(s \cdot \frac{mol}{100g \text{ ulja}})^{-1}$ )
$K_{HA}, K_{PS}, K_{H_2O_2},$ $K_{H_2O}$	- ravnotežna konstanta adsorpcije ( $(\frac{mol}{100g \text{ ulja}})^{-1}$ )
$K_{SR}$	- ravnotežna konstanta površinske reakcije (1)
$P_i \quad i = 1,2,3, \dots$	- parametar matematičkog modela

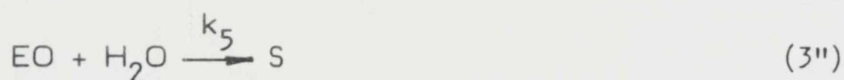
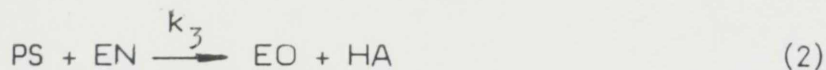
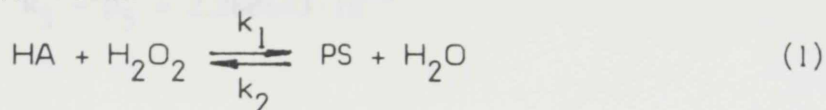
Indeksi

- e - eksperimentalno određene vrednosti
- r - računski određene vrednosti

MODEL I

Sve reakcije su homogene.

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_1 [\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{PS}] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{HA}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + k_3 [\text{PS}] [\text{EN}] - k_4 [\text{EO}] [\text{HA}]$$

$$\frac{d[\text{PS}]}{dt} = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - k_3 [\text{PS}] [\text{EN}]$$

$$\frac{d[\text{EN}]}{dt} = -k_3 [\text{PS}] [\text{EN}]$$

$$\frac{d[\text{EO}]}{dt} = k_3 [\text{PS}] [\text{EN}] - k_4 [\text{EO}] [\text{HA}] - k_5 [\text{EO}] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - k_5 [\text{EO}] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_4 [\text{EO}] [\text{HA}] + k_5 [\text{EO}] [\text{H}_2\text{O}]$$

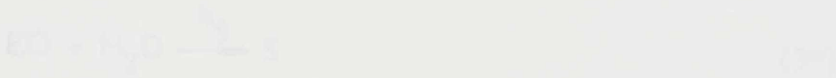
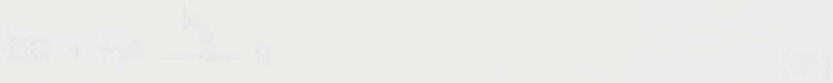
Parametri modela:

$$\begin{aligned} k_1 - p_1 &= 0.799179 \\ k_2 - p_2 &= -1.857986 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$k_3 - p_3 = 1.821149$$

$$k_4 - p_4 = 0.3315783$$

$$k_5 - p_5 = 2.268643 \cdot 10^{-4}$$



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1 [HA][H_2O_2] - k_5 [EO][H_2O_2]$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = -k_1 [HA][H_2O_2] + k_2 [P_3][EN] - k_3 [EO][HA]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_2 [P_3][EN] - k_3 [EO][HA] - k_4 [EO][H_2O] - k_5 [EO][H_2O_2]$$

$$\frac{d[P_3]}{dt} = k_1 [HA][H_2O_2]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = k_2 [P_3][EN] - k_3 [EO][HA]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 [HA][H_2O_2] - k_2 [P_3][EN] + k_3 [EO][HA]$$

$$\frac{d[P_4]}{dt} = k_3 [EO][HA] + k_4 [EO][H_2O] + k_5 [EO][H_2O_2]$$

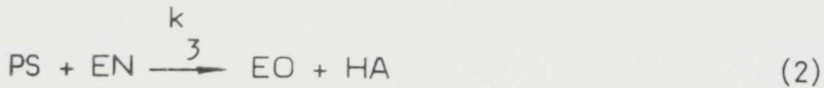
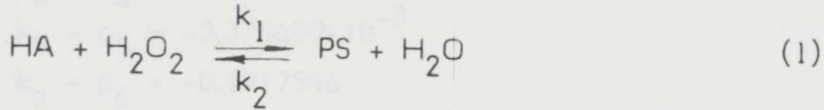
Parametri modela:

$$k_1 - p_1 = 0.673386$$

MODEL 2

Sve reakcije su homogene.

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{HA}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{PS}][\text{H}_2\text{O}] - k_6 [\text{EO}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\frac{d[\text{HA}]}{dt} = -k_1 [\text{HA}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2 [\text{PS}][\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{PS}][\text{EN}] - k_4 [\text{EO}][\text{HA}]$$

$$\frac{d[\text{PS}]}{dt} = k_1 [\text{HA}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{PS}][\text{H}_2\text{O}] - k_3 [\text{PS}][\text{EN}]$$

$$\frac{d[\text{EN}]}{dt} = -k_3 [\text{PS}][\text{EN}]$$

$$\frac{d[\text{EO}]}{dt} = k_3 [\text{PS}][\text{EN}] - k_4 [\text{EO}][\text{HA}] - k_5 [\text{EO}][\text{H}_2\text{O}] - k_6 [\text{EO}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_1 [\text{HA}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{PS}][\text{H}_2\text{O}] - k_5 [\text{EO}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_4 [\text{EO}][\text{HA}] + k_5 [\text{EO}][\text{H}_2\text{O}] + k_6 [\text{EO}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

Parametri modela:

$$k_1 - p_1 = 0.6913366$$



MODEL 3

$k_2 - p_2 = 1.801736$

$k_3 - p_3 = -8.310447 \cdot 10^{-2}$

$k_4 - p_4 = 2.927399 \cdot 10^{-2}$

$k_5 - p_5 = -3.370689 \cdot 10^{-3}$

$k_6 - p_6 = -0.1917546$

$PS \rightleftharpoons EN \xrightarrow{k_1} EO \rightleftharpoons HA$  (1)



Matematikali model:

$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_1[H_2O][PS] + k_2[H_2O][S]$

$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O]}{dt} + k_3[EO][H_2O] - k_4[EO][HA]$

$\frac{d[PS]}{dt} = -\frac{d[H_2O]}{dt} - k_5[PS][EN]$

$\frac{d[EN]}{dt} = k_1[PS][EN]$

$\frac{d[EO]}{dt} = k_5[PS][EN] - k_3[EO][HA] - k_4[EO][H_2O]$

$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{d[H_2O]}{dt} - k_3[EO][H_2O]$

$\frac{d[S]}{dt} = k_2[EO][HA] + k_4[EO][H_2O]$

Parametri modelu

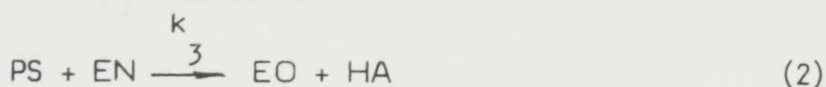
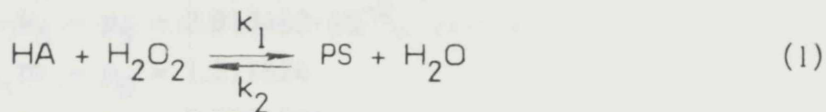
$k_1 = p_1 = 1.157048$

$k_2 = p_2 = -0.7801736$

MODEL 3

Sve reakcije su homogene.

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HA}]^m + k_2[\text{H}_2\text{O}][\text{PS}]^n$$

$$\frac{d[\text{HA}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + k_3[\text{PS}][\text{EN}] - k_4[\text{EO}][\text{HA}]$$

$$\frac{d[\text{PS}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - k_3[\text{PS}][\text{EN}]$$

$$\frac{d[\text{EN}]}{dt} = -k_3[\text{PS}][\text{EN}]$$

$$\frac{d[\text{EO}]}{dt} = k_3[\text{PS}][\text{EN}] - k_4[\text{EO}][\text{HA}] - k_5[\text{EO}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - k_5[\text{EO}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_4[\text{EO}][\text{HA}] + k_5[\text{EO}][\text{H}_2\text{O}]$$

Parametri modela:

$$k_1 - p_1 = 1.190649$$

$$k_2 - p_2 = -1.798115 \cdot 10^{-3}$$

MODEL 4

$$k_3 - p_3 = 1.844007$$

$$k_4 - p_4 = 0.3486311$$

$$k_5 - p_5 = 2.813462 \cdot 10^{-5}$$

$$m - p_6 = 1.211824$$

$$n - p_7 = 0.7884504$$



Materialnyi model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[CHA] - \frac{[PSI][H_2O]}{K_1[PSI][H_2O]}$$

$$+ k_2[H_2O_2] - \frac{k_3[HA][H_2O_2]}{K_2[H_2O_2]} - k_{-1}[PSI] - k_{-2}[H_2O]$$

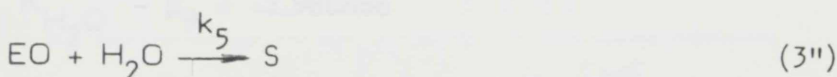
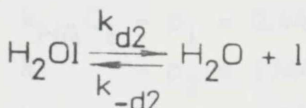
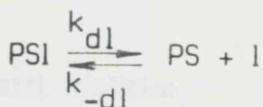
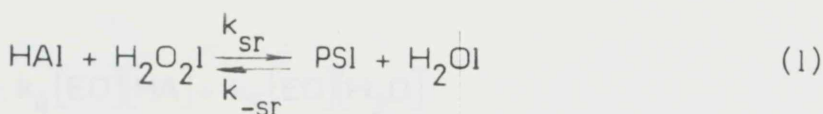
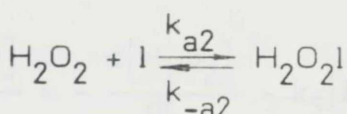
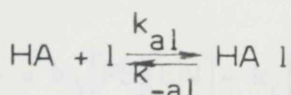
$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_4[PSI][H_2O] - k_5[CO_2][H_2O]$$

MODEL 4

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se HA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS i H<sub>2</sub>O
- adsorpcija HA ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{\left( M_k C_t k_{HA} [HA] - \frac{[PS][H_2O]}{K[H_2O_2]} \right)}{1 + K_{H_2O_2} [H_2O_2] + \frac{K_{HA} [PS][H_2O]}{K[H_2O_2]} + K_{ps} [PS] + K_{H_2O} [H_2O]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$



$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA] - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4 [EO][HA] + k_5 [EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$k_{HA} C_t - p_1 = 0.447863$$

$$K - p_2 = 1344.409$$

$$k_3 - p_3 = 4.823984$$

$$k_4 - p_4 = 0.2848554$$

$$k_5 - p_5 = -7.154587 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{HA} - p_6 = 14527.56$$

$$K_{H_2O_2} - p_7 = 12.99199$$

$$K_{pS} - p_8 = 55.7925$$

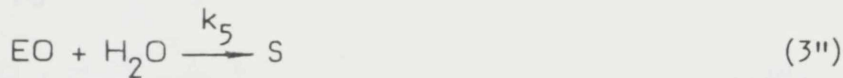
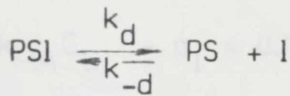
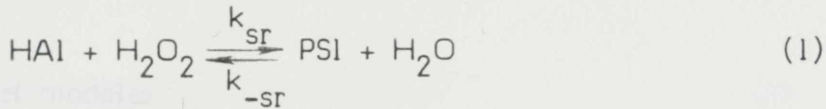
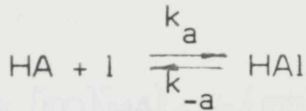
$$K_{H_2O} - p_9 = -2.980686$$

MODEL 5

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- adsorpcija HA ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{M_k C_t k_{HA} \left( [HA] - \frac{[PS][H_2O]}{K[H_2O_2]} \right)}{1 + \frac{K_{HA}[PS][H_2O]}{K[H_2O_2]} + K_{PS}[PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3[PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3[PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$k_{HA} C_t - p_1 = 0.9902878$$

$$K = \frac{K_{HA} K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 1181.688$$

$$k_3 - p_3 = 2.558338$$

$$k_4 - p_4 = 0.3139378$$

$$k_5 - p_5 = 5.743701 \cdot 10^{-5}$$

$$k_{HA} - p_6 = 3990.053$$

$$k_{PS} - p_7 = 37.16644$$

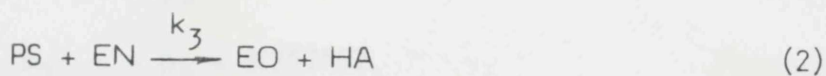
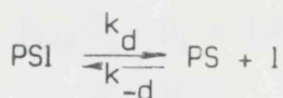
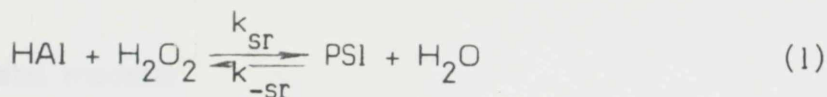
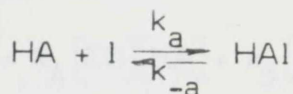
Napomena: Model daje negativne koncentracije!

MODEL 6

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- adsorpcija HA ograničava brzinu reakcije
- povratna reakcija na katalizatoru je nultog reda u odnosu na  $H_2O_2$  i  $H_2O$

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{HA} ([HA] - [PS]/K)}{1 + K_{HA} [PS]/K + K_{PS} [PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3 [PS][EN]$$



$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$k_{HA} C_t - p_1 = 1.479364$$

$$K = \frac{K_{HA} K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 1.253546$$

$$k_3 - p_3 = 2.257597$$

$$k_4 - p_4 = 0.3711804$$

$$k_5 - p_5 = 6.11292 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{HA} - p_6 = 24.78057$$

$$K_{PS} - p_7 = 13.55337$$

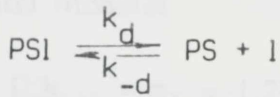
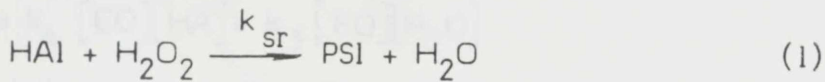
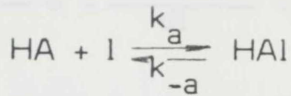
N a p o m e n a : Model daje negativne koncentracije!

MODEL 7

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- površinska reakcija je nepovratna
- adsorpcija HA ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_K k_{HA} [HA]}{1 + K/[H_2O_2]} \cdot \frac{C_t}{1 + \frac{K_{HA}[HA]}{1 + [H_2O_2]/K} + K_{PS}[PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3[PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

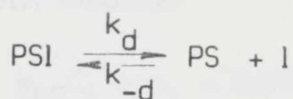
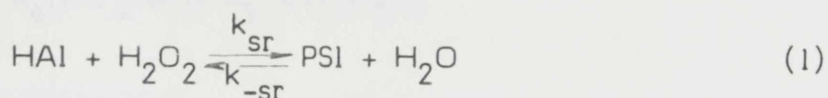
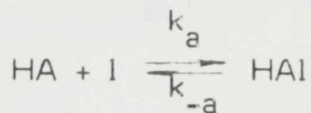
- $k_{ps} C_t - p_1 = 0.3762075$
- $K - p_2 = 20.77312$
- $k_3 - p_3 = 4.165939$
- $k_4 - p_4 = 0.2008633$
- $k_5 - p_5 = -1.50468 \cdot 10^{-4}$
- $K_{HA} - p_6 = -220.6125$
- $K_{H_2O_2} - p_7 = 96.12282$
- $K_{PS} - p_8 = -15.33801$
- $K_{H_2O} - p_9 = 9.221357$

MODEL 9

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- desorpcija PS ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_k C_t k_{PS} (K [HA][H_2O_2] / [H_2O] - [PS])}{1 + K_{HA} [HA] + K K_{PS} [HA][H_2O_2] / [H_2O]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3 [PS][EN]$$



$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$k_{PS}C_t - p_1 = 0.4782026$$

$$K = \frac{K_{HA}K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 4488146$$

$$k_3 - p_3 = 1.632908$$

$$k_4 - p_4 = 0.1434376$$

$$k_5 - p_5 = 9.681478 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{HA} - p_6 = 1161.172$$

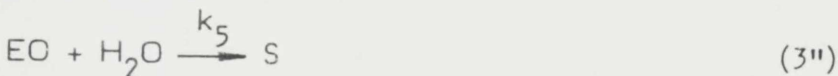
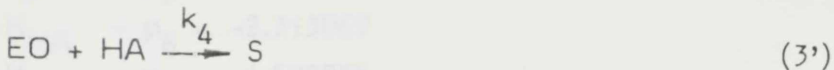
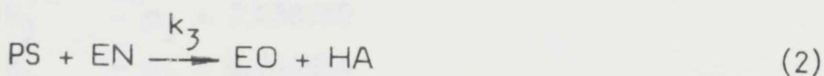
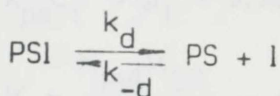
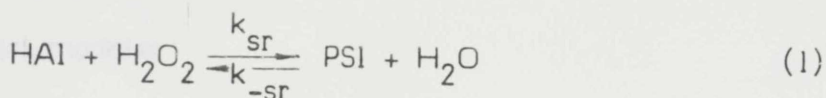
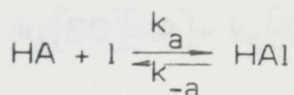
$$K_{PS} - p_7 = -7.64817$$

MODEL 10

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- desorpcija PS ograničava brzinu reakcije
- povratna reakcija na katalizatoru je nultog reda u odnosu na  $H_2O_2$  i  $H_2O$

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{PS} (K[HA] - [PS])}{1 + K_{HA}[HA] + KK_{PS}[HA]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$k_{ps}C_t - p_1 = 9.344604 \cdot 10^{-2}$$

$$K = \frac{K_{HA}K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 0.7874218$$

$$k_3 - p_3 = 3.438759$$

$$k_4 - p_4 = 0.244864$$

$$k_5 - p_5 = 1.059941 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{HA} - p_6 = -2.313069$$

$$K_{PS} - p_7 = -1.592955$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k_1 C_t K_{HA} K_{SR} [HA][H_2O_2]}{K_{PS} [HA] + K_{SR} [H_2O_2] + K_{HA}}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA]$$

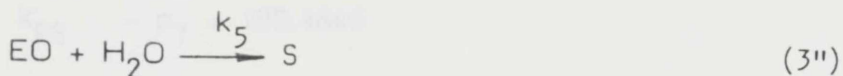
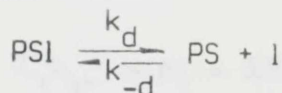
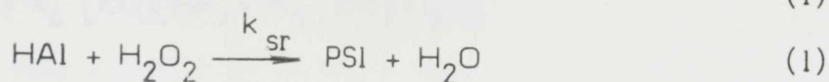
$$\frac{d[PS]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3[PS][EN]$$

MODEL 11

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- površinska reakcija je nepovratna
- desorpcija PS ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_k C_t k_{sr} K_{HA} [HA] [H_2O_2]}{1 + K_{HA} [HA] + \frac{k_{sr} K_{HA} K_{PS}}{k_{PS}} [HA] [H_2O_2] + K_{PS} [PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$



$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA] - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4 [EO][HA] + k_5 [EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$C_t k_{sr} - p_1 = 3.833167$$

$$K = \frac{k_{sr} K_{HA} K_{PS}}{k_{ps}} - p_2 = 19.31836$$

$$k_3 - p_3 = 2.997675$$

$$k_4 - p_4 = -0.2587662$$

$$k_5 - p_5 = 5.583572 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{HA} - p_6 = 1.682378$$

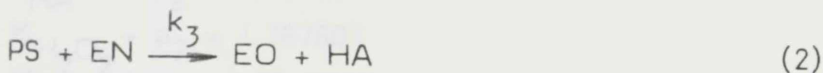
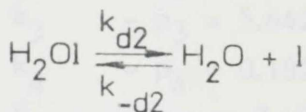
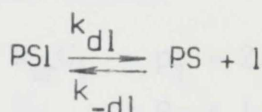
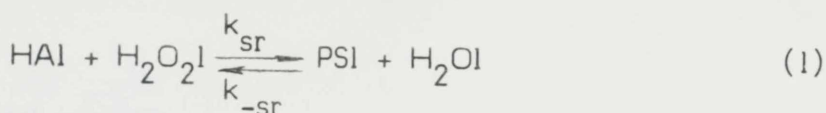
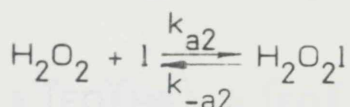
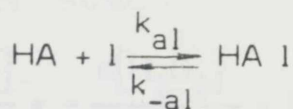
$$K_{PS} - p_7 = 180.4845$$

MODEL 12

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsobuju se HA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS i H<sub>2</sub>O
- površinska reakcija ograničava ukupnu brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_k C_t k_{sr} K_{HA} K_{H_2O_2} ([HA][H_2O_2] - [PS][H_2O]/K)}{(1 + K_{HA}[HA] + K_{H_2O_2}[H_2O_2] + K_{PS}[PS] + K_{H_2O}[H_2O])^2}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3[PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3[PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

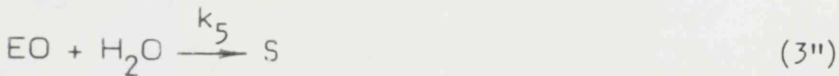
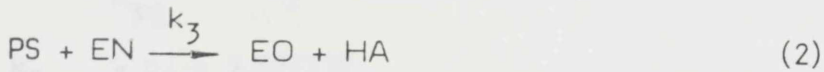
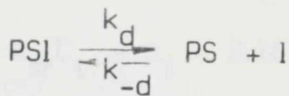
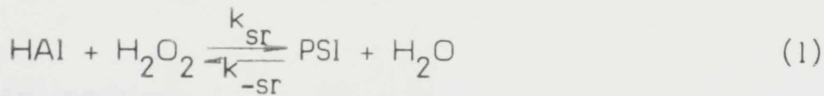
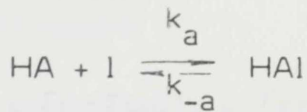
- $k_{sr} C_t - p_1 = 2.350024$
- $K - p_2 = 1.913304$
- $k_3 - p_3 = 5.642053$
- $k_4 - p_4 = 0.182601$
- $k_5 - p_5 = -3.432668 \cdot 10^{-3}$
- $K_{HA} - p_6 = 1.481201$
- $K_{H_2O_2} - p_7 = 1.787807$
- $K_{PS} - p_8 = -33.68738$
- $K_{H_2O} - p_9 = 0.5851376$

MODEL 13

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- površinska reakcija ograničava ukupnu brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{sr} K_{HA} ([HA][H_2O_2] - [PS][H_2O]/K)}{1 + K_{HA}[HA] + K_{PS}[PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3[PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3[PS][EN]$$



$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$k_{sr} C_t - p_1 = 2.163169$$

$$K = \frac{K_{HA} K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 2.048046 \cdot 10^7$$

$$k_3 - p_3 = 2.897232$$

$$k_4 - p_4 = 0.2500421$$

$$k_5 - p_5 = 1.170106 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{HA} - p_6 = 0.9635168$$

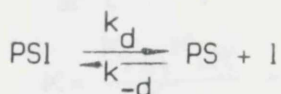
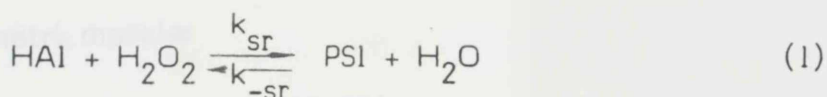
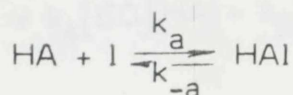
$$K_{PS} - p_7 = 50.15121$$

MODEL 14

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- povratna reakcija na katalizatoru je nultog reda u odnosu na  $H_2O_2$  i  $H_2O$
- površinska reakcija ograničava ukupnu brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{sr} K_{HA} ([HA] - [PS]/K)}{1 + K_{HA} [HA] + K_{PS} [PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$k_{sr} C_t - p_1 = 1.501291$$

$$K = \frac{K_{HA} K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 0.9776047$$

$$k_3 - p_3 = 3.3974$$

$$k_4 - p_4 = 0.3093796$$

$$k_5 - p_5 = -3.310522 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{HA} - p_6 = 0.6371964$$

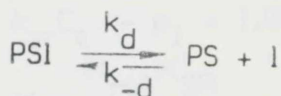
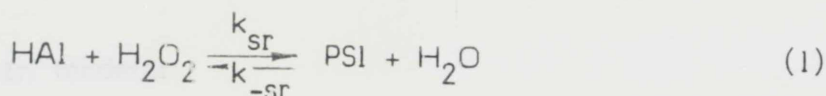
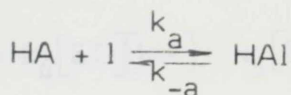
$$K_{PS} - p_7 = 60.94994$$

MODEL 15

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- povratna reakcija na katalizatoru je nultog reda u odnosu na  $H_2O_2$  i  $H_2O$
- površinska reakcija ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN] - k_6 [PS][EO]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_k C_t k_{sr} K_{HA} ([HA] - [PS]/K)}{1 + K_{HA} [HA] + K_{PS} [PS]}$$



$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA] - k_5[EO][H_2O] - k_6[EO][PS]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5[EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4[EO][HA] + k_5[EO][H_2O] + k_6[EO][PS]$$

Parametri modela:

$$k_{sr} C_t - p_1 = 1.065533$$

$$K = \frac{K_{HA} K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 3.062037$$

$$k_3 - p_3 = 1.831192$$

$$k_4 - p_4 = 0.3472816$$

$$k_5 - p_5 = 7.694648 \cdot 10^{-4}$$

$$k_6 - p_6 = 0.0514205$$

$$K_{HA} - p_7 = 0.7157019$$

$$K_{PS} - p_8 = 13.13956$$

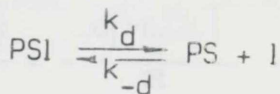
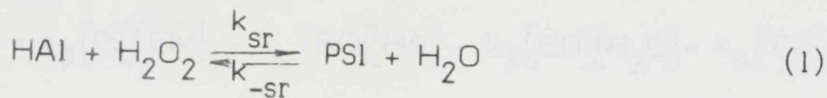
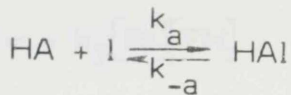
N a p o m e n a : Model daje negativne koncentracije!

MODEL 16

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- povratna reakcija na katalizatoru je nultog reda u odnosu na  $H_2O_2$  i  $H_2O$
- površinska reakcija ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{sr} K_{HA} ([HA] - [PS] / K)}{1 + K_{HA} [HA] + K_{PS} [PS]} - k_7 [EO][H_2O_2]$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA] + k_7 [EO][H_2O_2]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN] - k_6 [PS][EO] + k_7 [EO][H_2O_2]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA] - k_5 [EO][H_2O] - k_6 [EO][PS] - k_7 [EO][H_2O_2]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5 [EO][H_2O] + k_7 [EO][H_2O_2]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4 [EO][HA] + k_5 [EO][H_2O] + k_6 [EO][PS] + k_7 [EO][H_2O_2]$$

Parametri modela:

$$k_{sr} C_t - p_1 = 0.8608721$$

$$K = \frac{K_{HA} K_{SR}}{K_{PS}} - p_2 = 2.891893$$

$$k_3 - p_3 = 1.955765$$

$$k_4 - p_4 = 0.3961667$$

$$k_5 - p_5 = 2.970783 \cdot 10^{-4}$$

$$k_6 - p_6 = 0.0649479$$

$$k_7 - p_7 = 2.734549 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{HA} - p_8 = 0.7905217$$

$$K_{PS} - p_9 = 9.22221$$

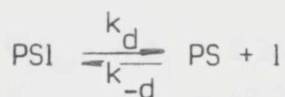
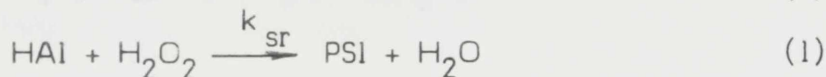
Napomena: Model daje negativne koncentracije!

MODEL 17

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuje se samo HA i PS
- nepovratna površinska reakcija ograničava ukupnu brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_k C_t k_{sr} K_{HA} [HA][H_2O_2]}{1 + K_{HA}[HA] + K_{PS}[PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3[PS][EN] - k_4[EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3[PS][EN]$$



$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA] - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4 [EO][HA] + k_5 [EO][H_2O]$$

Parametri modela:

$$C_t k_{sr} - p_1 = 2.263592$$

$$K_{PS} - p_2 = 49.7058$$

$$k_3 - p_3 = 2.765189$$

$$k_4 - p_4 = 0.2467615$$

$$k_5 - p_5 = 3.072963 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{HA} - p_6 = 0.9726593$$

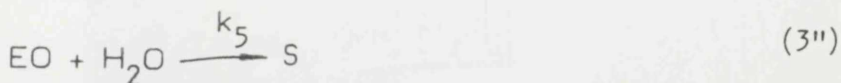
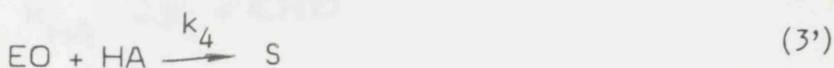
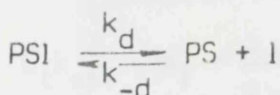
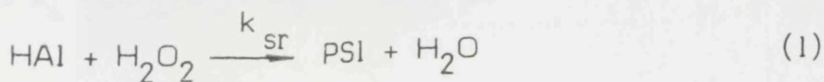
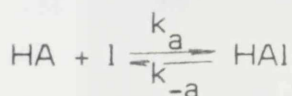
N a p o m e n a : Usvojen model!

MODEL 18

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se samo HA i PS
- nepovratna reakcija na katalizatoru je nultog reda u odnosu na  $H_2O_2$  i  $H_2O$
- nepovratna površinska reakcija ograničava ukupnu brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{sr} K_{HA} [HA]}{1 + K_{HA} [HA] + K_{PS} [PS]}$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA]$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA] - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4 [EO][HA] + k_5 [EO][H_2O]$$

Parametri modela:

- $C_t k_{sr} - p_1 = 0.4822443$
- $K_{PS} - p_2 = 2.242731$
- $k_3 - p_3 = 0.9358873$
- $k_4 - p_4 = 3.950453$
- $k_5 - p_5 = 3.775091 \cdot 10^{-3}$
- $K_{HA} - p_6 = 4.7123$

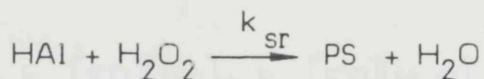
N a p o m e n a : Model daje negativne koncentracije!

MODEL 19

Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuje se samo HA
- nepovratna površinska reakcija ograničava ukupnu brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{sr} K_{HA} [\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K_{HA} [\text{HA}]}$$

$$\frac{d[\text{HA}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} + k_3 [\text{PS}] [\text{EN}] - k_4 [\text{EO}] [\text{HA}]$$

$$\frac{d[\text{PS}]}{dt} = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} - k_3 [\text{PS}] [\text{EN}]$$



$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = k_3 [PS][EN] - k_4 [EO][HA] - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_5 [EO][H_2O]$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_4 [EO][HA] + k_5 [EO][H_2O]$$

Parametri modela:

- $C_t k_{sr} - p_1 = 2.471356$
- $K_{HA} - p_2 = 0.3539997$
- $k_3 - p_3 = 1.826282$
- $k_4 - p_4 = 0.3495963$
- $k_5 - p_5 = -2.503317 \cdot 10^{-4}$

MODEL 20

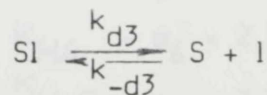
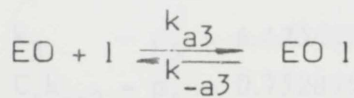
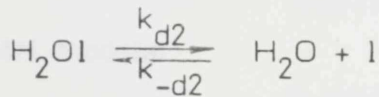
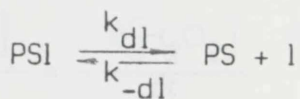
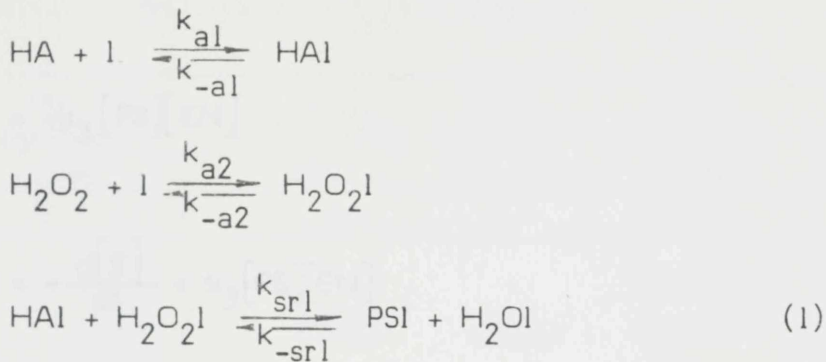
Heterogenu katalitičku reakciju (1) karakteriše:

- adsorbuju se HA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PS i H<sub>2</sub>O
- površinska reakcija ograničava brzinu reakcije

Heterogenu katalitičku reakciju (3) karakteriše:

- adsorbuju se EO i S
- površinska reakcija ograničava brzinu reakcije

Kinetički model:



Matematički model:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = - \frac{M_K C_t k_{sr1} K_{\text{HA}} K_{\text{H}_2\text{O}_2} ([\text{HA}][\text{H}_2\text{O}_2] - [\text{PS}][\text{H}_2\text{O}] / K_1)}{(1 + K_{\text{HA}}[\text{HA}] + K_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2] + K_{\text{PS}}[\text{PS}] + K_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EO}}[\text{EO}] + K_{\text{S}}[\text{S}])^2}$$

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{M_t C_t k_{sr2} K_{EO} K_{HA} ([EO][HA] - [S]/K_2)}{(1 + K_{HA}[HA] + K_{H_2O_2}[H_2O_2] + K_{PS}[PS] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{EO}[EO] + K_S[S])^2}$$

$$\frac{d[PS]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt} - k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \frac{d[H_2O_2]}{dt} - \frac{d[S]}{dt} + k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EN]}{dt} = -k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[EO]}{dt} = - \frac{d[S]}{dt} + k_3 [PS][EN]$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

Parametri modela:

$$C_t k_{sr1} - p_1 = 3.719328$$

$$K_1 = \frac{K_{HA} K_{sr1}}{K_{PS}} - p_2 = -2.33804 \cdot 10^{16}$$

$$k_3 - p_3 = 4.423603$$

$$C_t k_{sr2} - p_4 = 0.732895$$

$$K_2 = \frac{K_{EO} K_{sr2}}{K_S} - p_5 = -5.74636 \cdot 10^{15}$$

$$K_{HA} - p_6 = 2.373521$$

$$K_{H_2O_2} - p_7 = 3.769871$$

$$K_{PS} - p_8 = 117.0987$$

$$K_{H_2O} - p_9 = 0.5299069$$

$$K_{EO} - p_{10} = 3.158163$$

$$K_S - p_{11} = 10.02296$$

Tabela 13.1.IV Eksperimentalno i računski određene koncentracije etilenske nezasićenosti ulja  $[EN]$  i epoksi kiseonika  $[EO]$  pri "in situ" epoksidovanju sojinog ulja persirćetnom kiselinom izvodjenom na  $75^{\circ}\text{C}$  u prisustvu različitih količina jonoizmenjivačke smole ( $M_K$ ) i primenom sledećih koncentracija reaktanata:

$$[EN]_0 = 0.5122 \text{ mol/100g ulja}$$

$$[HA] = 0.2561 \text{ mol/100g ulja}$$

$$[H_2O_2] = 0.5634 \text{ mol/100g ulja}$$

$$[H_2O] = 2.4831 \text{ mol/100g ulja}$$

Sinteza	$M_K$ (g/100g ulja)	t (sati)	$[EN]_e$ (mol/100g ulja)	$[EO]_e$ (gatom/ 100g ulja)	$[EN]_r$ (mol/100g ulja)	$[EO]_r$ (gatom/ 100g ulja)
1	2	3	4	5	6	7
J7	1.283	1			0.4588	0.0522
		2	0.3845	0.1169	0.3969	0.1100
		3			0.3431	0.1572
		4	0.2975	0.1944	0.2972	0.1947
		5			0.2581	0.2243
		6	0.2072	0.2706	0.2247	0.2474
		7			0.1963	0.2653
		8	0.1462	0.3044	0.1721	0.2789
		9	0.1395	0.3100	0.15131	0.2894
		10			0.13346	0.2971
		11			0.11806	0.3029
		12	0.1273	0.3131	0.1047	0.3069
		13			0.0932	0.3097
		14			0.08315	0.3115
		15			0.0743	0.3120
		16			0.0666	0.3125
		17			0.0599	0.3125
		18			0.0539	0.3125
		19			0.0486	0.3118
		20			0.0439	0.3109
		21			0.0397	0.3098
		22			0.0360	0.3087



- nastavak tabele 13.1.IV -

1	2	3	4	5	6	7
		23			0.0326	0.3074
		24	0.0567	0.2937	0.0299	0.3061
J8	3.963	1			0.4194	0.0909
		2	0.3782	0.12375	0.3302	0.1745
		3			0.2609	0.2355
		4	0.2378	0.2369	0.2074	0.2790
		5	0.1733	0.2975	0.1661	0.3095
		6	0.1288	0.31875	0.1339	0.3305
		7	0.1131	0.3506	0.1088	0.3445
		8	0.0453	0.3744	0.0891	0.35358
		9			0.0734	0.35899
		10	0.0358	0.36625	0.0608	0.3627
		11			0.0507	0.3623
		12	0.0236	0.3625	0.0425	0.3619
		13			0.0358	0.36109
		14			0.0303	0.35916
		15			0.0257	0.3568
		16			0.0219	0.3542
		17			0.0187	0.3514
		18			0.0160	0.3485
		19			0.0138	0.3457
		20			0.0119	0.3428
		21			0.01021	0.340036
		22			0.0008849	0.3373
		23			0.0007655	0.3347
		24	0.02049	0.35625	0.0006631	0.3322
J6	11.889	1			0.3523	0.1573
		2	0.2514	0.23375	0.2485	0.25444
		3			0.1782	0.3158
		4	0.09771	0.3331	0.1301	0.3537
		5			0.0967	0.3763

- nastavak tabele 13.1.IV -

1	2	3	4	5	6	7
		6	0.05319	0.3650	0.07325	0.3888
		7	0.02576	0.3900	0.0564	0.3947
		8	0.01887	0.3819	0.04427	0.3964
		9			0.0352	0.3954
		10			0.02838	0.3927
		11			0.02314	0.3889
		12	0.00788	0.3625	0.01905	0.3845

1. Leo, H., Niessle, H., *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
2. Derrhoff, L.H., *Kautsch. Gummi, 33* (1960), 437 (1963).
3. Schay, A.C.E., *Fr.Pat.*, 1,207,112 (1960).
4. Jajla, J., Dostal, A., Pospisil, A., *Chem. Abstr.*, 66:14894a (1972); *Ch. Polym.*, 14, 143 (1972).
5. DiAlvano, R.P., Kocourek, W.J., Wharton, R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (2), 219-227 (1960).
6. Demtréwicz, D., *Polim. M., Dugmasa Termita, Tehnoloski Institut, Novi Sad*, 1972.
7. Binder, R.G., Appenette, T.H., Keller, G.D., Derrhoff, L.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39 (12), 913-917 (1962).
8. Arroya, K.T., Davis, S.M., Young, C.G., *Am. Oil Chem. Soc.*, 37 (1960), 764 (1960).
9. Fain, M.Y., Zako, S., Kato, S., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 37 (12), 376-378 (1963).
10. Stoffel, W., Ehr, F., Gura, E.P., *Anal. Chem.*, 31 (5), 311-318 (1959).
11. Wesler, R.W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41 (1), 27-33 (1964).
12. Yashigawa, T., Kozaki, A., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 32 (11), 78-79 (1963).
13. Dabney, H.D., *Chem. Abstr.*, 54:1491 (1960).
14. Srinivasan, S.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43(4), 259-265 (1966).
15. Kato, A., Yamura, Y., *Chem. and Ind.*, 9, 1268 (1966).
16. Votava, M., Matlack, L.R., Linn, F.A., Pedersen, C.A., *Anal. Chem.*, 33 (1), 1513-1514 (1961).

## LITERATURA

1. Lee, H., Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1967.
2. Dierdorff, L.H., Kosciolok, J.H., U.S.Pat., 3, 655, 689 (1963)
3. Solvay & CIE, Fr.Pat., 1, 205, 462 (1961)
4. Jagla, J., Dodosz, J., Pazgan, A., Penczek, S., Plochocka, K., Legocki, M., Pol.Pat., 66, 145 (1972)
5. D'Alonzo, R.P., Kozarek, W.J., Wharton, H.W., J.Am.Oil Chem.Soc., 58 (3), 215-227 (1981)
6. Dimitrijević, Dj., Piletić, M., Organska hemija, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1972.
7. Binder, R.G., Applewhite, T.H., Kohler, G.O., Goldblatt, L.A., J. Am. Oil Chem. Soc., 39 (12), 513-517 (1962)
8. Achaya, K.T., Craig, B.M., Youngs, C.G., J.Am. Oil Chem. Soc., 44, 783-784 (1964)
9. Raie, M.Y., Zako, S., Khan, S., Fette, Seifen, Anstrichem., 87 (8), 324-326 (1985)
10. Stoffel, W., Chu, F., Ahrens, E.H., Anal.Chem., 31 (2), 307-308 (1959)
11. Piesker, K.V., J.Am.Oil Chem.Soc., 41 (1), 87-88 (1964)
12. Yazicioglu, T., Kraali, A., Fette, Seifen, Anstrichm., 85 (1), 23-29 (1983)
13. Davison, V.L., Dutton, H.J., J.Lipid Res., 8, 147-149 (1967)
14. Sreenivasan, B.J., J.Am.Oil Chem.Soc., 45(4), 259-265 (1968)
15. Kato, A., Yamaura, Y., Chem. and Ind., 9, 1260 (1970)
16. Vorbeck, M.L., Mattick, L.R., Lee, F.A., Pederson, C.S., Anal.Chem., 33 (11), 1512-1514 (1961)

17. Kaufmann, H.P., Mankel, G., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 65(3), 179-184 (1963)
18. O'Neill, L.A., Rybicka, S.M., *Chem. and Ind.*, 3, 390-392 (1963)
19. Gauglitz, E.J., Lehman, L.W., *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 40, 197-199 (1963)
20. Heckers, H., Melcher, F.W., Schloeder, V., *J. Chromatogr.*, 136(2), 311-317 (1977)
21. Van Vleet, E.S., Quinn, J.G., *J. Chromatogr.*, 151, 396-400 (1978)
22. Slover, H.T., Lanza, E., *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 56(2), 933-943 (1979)
23. Sukhova, T., A., Danil'chuk, S.T., et.al., *Maslo-Lhir..Prom.*, 2, 8-10 (1986)
24. Lercker, G., *J. Chromatogr.*, 279, 543-548 (1983)
25. Miwa, T.K., *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 40(7), 309-313 (1963)
26. Erdahl, W.L., Beck, W., Jones, C., Jarvis, D.E., Privett, O.S., *Lipids*, 16(8), 614-622 (1981)
27. Scholfield, C.R., *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 52(2), 36-37 (1975)
28. Hamdy, A.H., Perkins, E.G., *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 58(9), 867-872 (1981)
29. Plattner, R.D., Spencer, G.F., Kleiman, R., *J.Am. Oil Chem.Soc.*, 54(11), 511-515 (1977)
30. Brown, H.G., Snyder, H.E., *J.Am. Oil Chem.Soc.*, 59(7), 280-283 (1982)
31. Schuster, R., Hewlett Packard Applic.Note, Pub.No 12, 5954-6269 (1987)
32. Schmitz, W.R., Wallace, J.G., *J.Am. Oil Chemists' Soc.*, 31(9), 363-365 (1956)
33. Smith, W., *Paint Technol.*, 8, 326-329 (1960)
34. Batzer, M., *Chem.Ind.*, 2, 254-257 (1964)
35. Phillips, B., Starcher, P.S., Ash, B.D., *J.Org.Chem.*, 23, 1823-1826 (1958)
36. Schiemann, G., Schneider, W., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 68(8), 603-609 (1966)
37. Findley, T.W., Swern, D., Scanlan, J.T., *J.Am.Chem.Soc.*, 67, 412-418 (1945)
38. Upendrarao, A., Chandrasekhararao, T., Subbarao, R., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 74(6), 353-357 (1972)
39. Greenspan, F., *U.S.pat.*, 2, 490,800 (1949)
40. Blutworth, J.E., *U.S.Pat.*, br. 2,314,385 (1946)
41. Phillips, B., Ash, B.D., *U.S.Pat.*, 2, 804,473 (1957)
42. Niederhauser, W.D., Koroly, J.E., *U.S.Pat.*, 2, 485, 160 (1949)
43. Gall, R.J., Greenspan, F.P., *Ind.Eng.Chem.*, 47, 147 (1955)
44. Solvay & Cie, *Fr.Pat.*, 1, 301, 832 (1961)
45. Kirk, R.E., Othmer, D.F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edit., Vol. 9, 251 (1976)



46. Zelikman, E.S., Berezova, L.V., Tarasenkova, E.M., Zh.Org.Khim., 8(9), 1775-1779 (1972)
47. Wahlroos, A.W., U.S.Pat., 2, 813,878 (1957)
48. Greenspan, F.P., Gall, R.J., U.S.Pat., 2, 801, 253 (1957)
49. French, W.H., U.S.Pat., 3, 360,531 (1971)
50. Kucenko, A.I., Abramova, R.A., et.al., USSR Pat., 245,760 (1969)
51. Dieckelmann, G., Jeromin, L., Tollksetler, G., Ger.Offen., 2, 619,091 (1977)
52. Murata, H., Higo, M., U.S.Pat., 3, 112, 325 (1963)
53. Jain, A.K., Bhatnagar, R.K., Indian J.Technol., 6(9), 263-265 (1968)
54. Jordan-Laforte, E., Fr.Pat., 2, 402,702 (1977)
55. Rowland, S.P., White, R.G., U.S.Pat., 2, 836,605 (1954)
56. Wieduwilt, K., Klimsch, P., Ger. (East) Pat., 133,054 (1977)
57. Blankenburg, R., Kaufthold, R., Nuetzel, R., Skilandat, H.P., Ger. (E-ast) DD 212,738 (22.8.1984)
58. Latourette, H.K., Castrantas, H.M., Gall, R.J., Dierdorff, L.H., J.Am. Oil Chem.Soc., 37, 559-563 (1960)
59. Dieckelmann, G., Ger.Pat., 1,075.614 (1961)
60. Gall, R.J., Greenspan, F.P., J.Am.Oil Chem.Soc., 34(4), 161-164 (1957)
61. Chadwick, A.F., Barlow, D.D., D'Addieco, A.A., Wallace, J.G., J.Am. Oil Chem.Soc., 35(7), 355-358 (1958)
62. Chalabiev, Ch.A., Guseinov, M.M., Sadygov, O.A., Zh.Prikl.Khim., 51 (9) 2036-2041 (1978)
63. Darrow, R., Fr.Pat., 1, 370,461 (1962)
64. Radošević, N., Priručnih za hemičare i tehnologe, Tehnička knjiga, Beograd, 1968.
65. Swern, D., Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Daniel Swern Edit., 4th Edit., 1975.
66. Collins, F.I., Howell, R.W., J.Am.Oil Chem.Soc., 34, 491-493 (1977)
67. Gunstone, F.D., Pady, P.G., J.Chem.Soc., 572-578 (1963)
68. Kirk,R.E., Othmer, D.F., Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edi Vol. 5., 1 (1976)
69. Bolley, D.S., J.Am.Oil Chem.Soc., 30, 396-398 (1953)
70. Naughton, F.C., J.Am. Oil Chem.Soc., 51 (3), 65-71 (1974)
71. Youngs, C.G., J.Am. Oil Chem.Soc., 38, 62-67 (1961)
72. Achaya, K.T., J.Am. Oil Chem. Soc., 48(11), 758-763 (1971)
73. Findley, T.W., Swern, D., U.S.Pat., 2, 567,930 (1951)
74. Greenspan, F.P., Gall, R.J., J.Am.Oil Chem.Soc., 33, 391-397 (1956)
75. Bolley, D.S., J.Am. Oil Chem.Soc., 36(10), 518-523 (1959)

76. Sperling, L.H., Manson, J.A., J.Am.Oil Chem. Soc., 60(11), 1887-1892 (1983)
77. Kaufmann, H.P., Schickel, R., Fette, Seifen, Anstrichm., 66, 622-631 (1963)
78. Kaufmann, H.P., Schickel, R., Fette, Seifen, Anstrichm., 65 851-856 (1963)
79. Khuddus, M.A., Dakshinamurthy, H., Aggarwal, J.S., IndianJTechnol., 3, 87-81 (1965)
80. Schrade, R., The Epoxy Resins, Dunod, Paris 1957.
81. Paquin, S., Epoxydverbindungen und Epoxyharz, Springer-Verlag, OHG, Berlin 1958.
82. Skeist, B., Epoxy Resins, Reinhold Publishing Corp., 1968.
83. Wallace, J., Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd edit., 1960.
84. Greenspan, F.P., Gall, R.J., U.S.Pat., 2, 857,349 (1960)
85. Scholnick, B., Saggese, E.J., et.al., J.Am.Oil Chem.Soc., 45(2), 76-77 (1968)
86. Ziolkowsky, B., Seiften, Ole, Fette, Washe, 112(19), 661-665 (1986)
87. Stabilisatoren Handbuch, Deutsche Advance Produktion -GMBH, 1966.
88. Anderson, D.F., McKenzie, D.A., J.Polim.Sci., Vol. 8, 2905-2922 (1970)
89. Mark, H., Tobolsky, A.V., Physical Chemistry of High Polymers, 2nd Ed., Interscience, New York, 1960, p.403
90. Perry, N.L., Ind.Eng.Chem., 50(6), 862-868 (1958)
91. Sreenirasan, K., J.Chromatogr., 357, 433-435 (1986)
92. Winkler, A., U.S.Pat., 2, 590,059 (1950)
93. Cowell, B., Darby, D., U.S.Pat., 2, 671,064 (1952)
94. Plastadditive, VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau
95. Van Cleve, R., Mullins, D.H., Ind.Engng.Chem., 50, 873-875 (1968)
96. Gelb, L.L., Ault, W.C., Palm, W.E., Witnauer, L.P., Port, W.S., J.Am. Oil Chem.Soc., 36, 283-285 (1959)
97. Gelb, L.L., Ault, W.C., Palm, W.E., Witnauer, L.P., Port, W.S., J.Am. Oil Chem.Soc., 37, 226-229 (1960)
98. Gramain, P., Rascio, V., Peintures, Pigments-Vernis, 43(12), 808-818, (1967)
99. Silverstein, R.M., Bassler, C.G., Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3th Edit., John Wiley&Sons, New York, 1974.
100. Mišović, T., Ast, T., Instrumentalne metode hemijske analize, ICS, Beograd, 1975.
101. Heinonen, K., Visapaa, A., Teknillisen Kemian Aikakauslehti, 21 (18-19), 737-752 (1964)

102. Bhowmick, D.N., Sarma, S.A., *Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev.*, 16(1), 107-111 (1977)
103. Ahmed, F.A., Osman, R.O., El-Nomany, H.M., El-Saadany, S.S., *Grasas y Aceites*, 37(5), 250-253 (1986)
104. Nešić, S., Vučić, J., *Preparativna neorganska hemija*, 3 izd., Gradjevinska knjiga, Beograd, 1976.
105. Kalthat, I.M., Sandel, E.B., *Anorganska kvantitativna analiza*, Naučna knjiga, Beograd, 1963.
106. Greenspan, F.P., McKellar, D.G., *Anal.Chem.*, 20(11), 1061-1063 (1948)
107. JUS E.K8.027, x (1962)
108. Priest, G.W., Von Mikusch, J.D., *Ind.Eng.Chem.*, 32(10), 1314-1319 (1940)
109. Bradley, T.F., *U.S.Pat.*, 2, 500,600 (1950)
110. Durbetaki, A.J., *Anal.Chem.*, 28(12), 2000-2002 (1956)
111. Petrović Z., *Ekspierimntalna hemija i tehnologija polimera*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1979.
112. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska hemija*, I dei, 5 izd., Školska knjiga, Zagreb, 1985.
113. Simonović, D., Cvijović, S., Vuković, D., Končar-Djuredjević, S., *Tehnološke operacije*, TMF Beograd, 1976.
114. Sawaki J., Ogata, J., *Bull.Chem. Soc.Japan*, 38(12), 2103-2106 (1965)
115. Pouchert, J.C., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich.Chem. Co., 1970.
116. Hummel/Scholl, *Atlas der Polymer und Kunststaffanalyse*, Band 3, Carl Hanser Verlag, München, 1981.
117. Serboli, G., *Kunstst.Plast.*, 13(4), 150-156 (1966)
118. Vizovišek, I., *PVC i njegova primjena*, 33-10-CI/1-4 (1976)
119. Hess, M., *PVC i njegova primjena*, 33-10-01/1-18 (1976)
120. Voigt, J., *Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht u Wärme*, Springer Verlag, Berlin, 1966.
121. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, 14, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1971.
122. Ritchie, P.D., *Plasticizers, Stabilizers and Fillers*, Iliffe Books, London, 1972.
123. Mascia, L., *The Role of Additives in Plastics*, E.Arnold, London, 1974.
124. Roje, U., Kovačić, T., *PVC i njegova primjena*, 33-10-01/1-6, 1982.
125. Kockott, D., Schelzke, E., *Original Hanau Quarzlampe SMBH*, Symposium Hanau, 1976.
126. Zelikman, E.S., Yuriev, Yu.N., Berezova, L.V., Tarasenkova, E.P., *Zh. Org.Khim.*, 8(9), 1775-1779 (1972)
127. Schneider, W., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 69(6), 421-425 (1967)



128. Ogato, Y., Sawaki, Y., Shimizu, H., J.Org.Chem., 43(9), 1760-1763 (1978)
129. Zaikin, I.D., Van Ćin San, Yu.Ya., Ćučmarev, S.K., Elagin, G.I., Zh. Fiz.Khim., 8(8), 2162 (1972)
130. Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, New York, 1970.
131. Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1979.
132. Froment, F.G., Bischoff, B.K., Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, New York, 1979.
133. Marquardt, D.W., J.Soc.Ind.Appl.Math., 2, 431 (1963)

