

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VULIA” TIMISOARA
PACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

TEZA DE DOCTORAT

SINTEZA UNOR ESTERI AI ALCOOLILOR DI- SI POLIHIDROXILICI

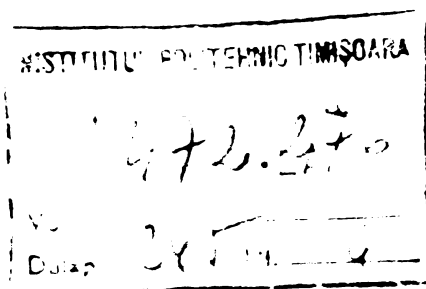
BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMISOARA

Conducător științific
Prof. Emerit dr. doc. George Ostrogovich
Membru coresp. al Acad. R.S.R.

Dectorand
ing. Marius Mătieș

Timișoara

-1983-



CUPRINS

1. Introducere.	1
2. Lubrifierea polimerilor, cu referire la policlorura de vinil.	4
2.1. Problematika generală a lubrifierii.	4
2.2. Teoria lubrifierii. Corelația structură-proprietăți.	4
2.3. Metodica cercetării proprietăților de lubrifiere.	9
2.4. Condiții impuse lubrifianților.	22
2.5. Clasificări ale lubrifianților.	23
3. Obținerea și caracterizarea esterilor polioliilor cu caracter de lubrifianți.	25
3.1. Aspecte teoretice.	25
3.1.1. Considerații termodinamice.	25
3.1.2. Considerații cinetice.	28
3.1.3. Mecanisme de reacție.	30
3.1.4. Cataliza proceselor de esterificare.	32
3.2. Factori care influențează esterificarea. Purificarea finală a produselor. Alegerea variantei de sinteză.	33
3.2.1. Natura reactanților și raportul molar.	33
3.2.2. Catalizatorii.	34
3.2.3. Temperatura.	34
3.2.4. Presiunea.	34
3.2.5. Timpul de reacție.	35
3.2.6. Agitarea.	35
3.2.7. Purificarea finală a produselor.	35
3.2.8. Alegerea variantei de sinteză.	36
3.3. Metode de obținere a esterilor polioliilor.	37
3.3.1. Obținerea esterilor glicolilor prin esterificare.	38
3.3.2. Obținerea esterilor glicerinei prin esterificare.	40
3.3.3. Obținerea esterilor neo-alchil polioliilor prin esterificare.	42

CERCETARI ORIGINALE

4. Rezultate și discuții.	44
4.1. Sintează de produse.	44
4.1.1. Esteri oleici ai dietilenglicolului.	44
4.1.2. Esteri oleici ai glicerinei.	48
4.1.3. Esteri oleici ai pentaeritritei.	54
4.1.4. Esteri ai pentaeritritei cu acizi saturați C ₄₋₁₈ .	60
4.1.5. Esteri complecși.	72

4.2. Studii termodinamice.	73
4.3. Studii cinetice a reacției de esterificare și mecanism.	82
4.3.1. Cinetica și mecanismul reacției de esterificare a alcoolilor monohidroxicili cu acizi monocarboxilici, în condiții tehnologice.	83
4.3.1.1. Cinetica și mecanismul esterificării acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxicili în absența catalizatorilor.	84
4.3.1.2. Cinetica și mecanismul esterificării acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxicili în prezența catalizatorilor electrofili.	101
4.3.2. Cinetica și mecanismul esterificării alcoolilor polihidroxicili cu acizi monocarboxilici în condiții tehnologice.	106
4.3.3. Simularea reacției trimetilol propanului cu acizi monocarboxilici.	122
4.4. Caracterizarea produselor ca lubrifianti.	130
4.4.1. Caracterizarea utilizând metoda determinării cifrei de lubrifiere și a timpului de gelifiere.	130
4.4.2. Determinarea caracterului intern-extern pentru un lubrifiant.	133
4.4.3. Studiul proprietăților de lubrifiere în seria esterilor pentaeritritei cu acizi C ₄₋₁₈ .	136
5. Partea experimentală.	142
5.1. Instalații și aparatură utilizată.	142
5.1.1. Instalația de sinteză în laborator a esterilor lubrifianti.	142
5.1.2. Instalația pilot de sinteză a lubrifiantilor esteri.	143
5.1.3. Instalație de laborator pentru studii termodinamice.	145
5.1.4. Instalație de laborator pentru studii cinetice.	146
5.1.5. Instalație automată de titrare potențimetrică a acidității.	146
5.1.6. Cromatografe de gaz.	146
5.1.7. Cromatograf de lichid-lichid.	147
5.1.8. Spectroscop IR.	148
5.1.9. Spectrometru RMN	148
5.1.10. Plastograf Brabender	148
5.2. Materii prime și auxiliare. Mod de lucru.	148
5.2.1. Esteri oleici ai dietilenglicolului.	148
5.2.2. Esteri oleici ai glicerinei.	150

5.2.3. Esteri oleici ai pentaeritritei.	151
5.2.4. Esteri complecși.	152
5.2.5. Esteri ai pentaeritritei cu acizi monocarboxilici saturați C ₄₋₁₈ .	153
5.2.6. Studii termodinamice.	154
5.2.7. Studii cinetice.	155
5.3. Analiza și caracterizarea produselor.	156
5.3.1. Determinarea acidității.	156
5.3.2. Determinarea indicelui de saponificare.	156
5.3.3. Determinarea indicelui de OH.	158
5.3.4. Determinarea indicelui de iod.	158
5.3.5. Determinarea indicelui de refracție.	159
5.3.6. Determinarea densității.	159
5.3.7. Determinarea viscozității dinamice.	159
5.3.8. Determinarea intervalului de topire.	159
5.3.9. Cromatografia de gaz.	160
5.3.10. Spectroscopia IR.	161
5.3.11. Spectroscopia RMN.	162
5.3.12. Cromatografia de lichid-lichid de înaltă performanță.	163
5.3.13. Testarea cu plastograful Brabender.	164
5.4. Metode de studiu și calcul cinetic.	165
5.4.1. Studiul cinetic al esterificării alcoolilor mono- hidroxilici cu acid monocarboxilic.	165
5.4.2. Studiul cinetic al esterificării unui alcool trihidroxilic cu acizi monocarboxilici.	166
5.4.2.1. Pregătirea materiilor prime, a instalației și efectuarea sintezei.	166
5.4.2.2. Interpretarea rezultatelor experimentale. Mod de calcul.	168
5.4.2.3. Program în limbaj BASIC pentru simularea esterifi- cării unui triol cu un acid monocarboxilic.	175
5.4.2.4. Listingul programului.	178
6. Concluzii.	182
7. Bibliografie.	185

1. INTRODUCERE

Industria materialelor plastice, în ciuda unor greutăți evidente provocate de criza mondială a țițeiului, a cunoscut o dezvoltare explozivă.

Anual industria chimică livrează mii și mii de tone de materiale sintetice, de cele mai diverse tipuri și proveniențe, unele mase solide, cu puncte de topire ridicate, deseori greu prelucrabile. Practica industrială a impus o modificare prealabilă a proprietăților lor, astfel încât să se poată prelucra mai ușor, cu un consum energetic mai scăzut, cu productivități mărite și să asigure produselor finite caracteristici superioare.

Materialele plastice vinilice și în speță policlorura de vinil sînt polimeri polari avînd o rigiditate mărită datorată în special împiedicărilor sterice de rotație la nivelul macromoleculei. De aceea prelucrarea lor este dificilă, necesitînd eforturi energetice mari.

Un mod de rezolvare a problemei ar fi ridicarea temperaturii, dar polimerii vinilici și în special policlorura de vinil sînt polimeri cu un domeniu termic de prelucrare restrictiv datorită apropierii de limita de descompunere.

Adăusul de plastifianți conduce la o anumită flexibilitate, plasticitate și proprietăți îmbunătățite de prelucrare. La prelucrarea produselor dure, neplastificate este însă necesară utilizarea unei clase de substanțe cunoscută sub numele de lubrifianți, produse care prin diminuarea frecărilor atît în masa de polimer cît și la interfața polimer-utilaj ușurează prelucrarea, măresc productivitatea utilajelor scad consumul energetic și ameliorează proprietățile produselor obținute.

Utilizarea plastifianților și lubrifianților este destul de veche, dacă ne gîndim că pieile roșii din America de Nord, utilizau grăsimea de urs pentru a face latexul de cauciuc mai propice pentru realizarea unor obiecte casnice /1/. Acum mai bine de 50 de ani cînd s-a încercat stabilizarea policlorurii de vinil cu săpunuri metalice s-a observat că utilizarea lor ușurează totodată și prelucrarea. Din acest moment se poate considera că în prelucrarea policlorurii de vinil s-au deschis noi posibilități /2/.

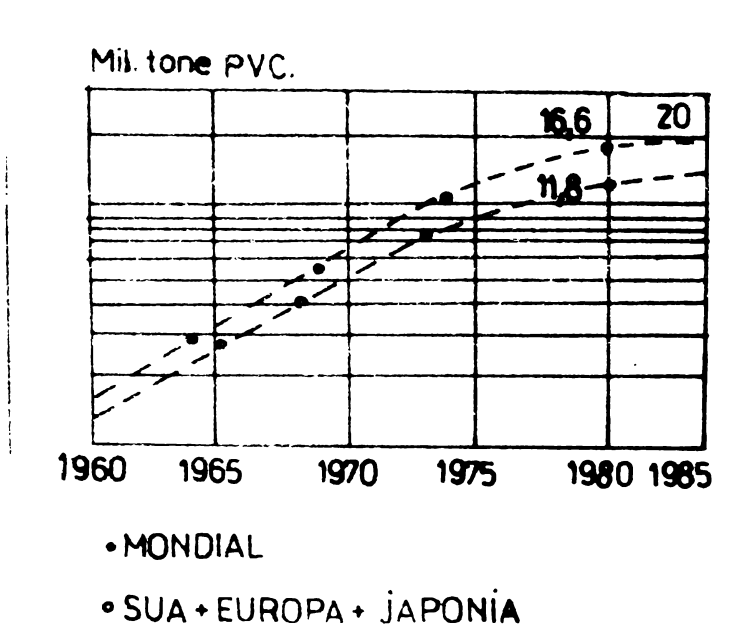
Lubrifianții sînt folosiți de regulă în amestecuri cu alți ingredientii specifici. Ei nu sînt o clasă restrînsă de substanțe; o serie întregă din aceste materiale pot fi imediat clasificate ca lubrifianți. Este cazul: acizilor grași, săpunurilor metalice, hidrocarburilor parafinice (aici intrînd și polietilenele cu greutate moleculară mică,

ceruri de parafină, ceruri microcristaline, uleiuri minerale), ceruri sintetice de tipul amidelor grase, esteri ai acizilor grași și în fine unii siliconi.

Categoria următoare cuprinde teți plastifianți care sînt de o mare diversitate de tipuri. Aceste produse conferă un oarecare grad de lubrifiere produșilor vinilici și unii autori /3,4/ recunosc pentru aceste materiale valoarea de lubrifiant. Diverși ingrediente care intră în recepturi de prelucrare pot avea caracter de lubrifiant. Astfel o seamă de agenți antistatici au proprietăți de lubrifiere. În tehnologia plastisolilor atît agentul folosit pentru controlul caracteristicilor reologice cît și cel de scădere a vîscozității au proprietăți de lubrifiere.

O mare parte din stabilizatorii cu o largă utilizare industrială, au și caracter de lubrifianți. Considerînd largă varietate a tipurilor implicate, putem spune că domeniul lubrifianților acoperă o mare parte a chimiei organice, fizice, anorganice și a macromoleculilor. Întrucît cel mai mare consumator de lubrifianți rămîne policlorura de vinil și copolimerii clorurii de vinil, dinamica dezvoltării producției de lubrifianți este strîns legată de evoluția producției și consumului de astfel de produși. În cele ce urmează prezentăm cîteva date statistice privind policlorura de vinil la nivel mondial și în România.

Fig. 1 /37/ p. 372. Dezvoltarea producției de policlorură de vinil în perioada 1960-1985



Tabelul 1 /465/ p.47. Capacități de producție în instalațiile de mase plastice prevăzute pe plan mondial 1980-85 (mii tone/an)

Sortiment	Orientul mijlociu și Africa ^x	Tările soc. europene	America latină	Grupul ASEAN
Poliетенă de joasă presiune	1300	444	565	360
Poliетенă de înaltă presiune	550	376	250	160
Policlorură de vinil	355	208	450	-
Polipropilenă	186	246	260	100
Polistiren	90	544	15	100

^x Include și extinderile proiectate pînă în 1990

Tabelul 2 /37/ p.372. Structura consumului de policlorură de vinil în diferite zone ale globului pentru anul 1980

Zona, țara	Mii tone	%
Europa de vest	6230	37,5
SUA	3450	20,7
Japonia	2150	12,9
Europa de est	2750	16,5
Restul lumii	2050	12,4
Total mondial	16630	-

Tabelul 3 /39/ p.105. Dinamica producției de policlorură de vinil în perioada 1960-1985 în România

Anul	1960	1970	1975	1980	1985
Tone	4100	56400	84000	250000	300000
%	100	13,7	20,5	61,0	72,0

Despre industria de lubrifianti se poate vorbi în România începînd cu anul 1975 cînd s-au fabricat primele tone dintr-un lubrifiant utilizat la prelucrarea policlorurii de vinil prin injecție, la Combinatul Petrochimic SOLVENTUL Timișoara. În anii 1981-82 producția de lubrifianti depășea 200 de tone pentru anul 1985 estimîndu-se o producție de circa 800 tone.

În afara unor mici cantități de ceruri de polietilenă livrate de Întreprinderea Chimică Mărăgești, singurul producător de lubrifianti pentru prelucrarea maselor plastice în România rămâne Combinatul Petrochimic SOLVENTUL Timișoara, care a realizat pe baza unor tehnologii proprii o gamă de lubrifianti autohtoni capabili să înlocuiască cu succes unii produși din import.

În cadrul acțiunii de realizare și diversificare a unor astfel de produși se înscrie și prezenta lucrare.

2. LUBRIFIEREA POLIMERILOR, CU REFERIRE LA POLICLORURA DE VINIL

2.1. Problematika generală a lubrifierii

Lubrifierea joacă un rol important în domeniul materialelor termoplastice, în speță a celor de tip vinilic. Lubrifiantii intervin în procesele de prelucrare, ușurându-le și totodată contribuind la ameliorarea unor caracteristici ale produsului finit.

O definiție simplă pentru un lubrifiant ar fi : „acesta este o substanță care se poate interpune între părți ori particule de material, creându-le o suprafață alunecoasă, reducând frecarea între ele și împiedicând lipirea de suprafețele metalice ale mașinii de prelucrare” /3/. În general autorii au acceptat clasificarea lubrifiantilor în două categorii: lubrifianti interni și lubrifianti externi /4/. Lubrifiantul intern tinde să reducă frecările intermoleculare din masa de polimer. Lubrifiantul extern reduce frecările între polimerul fluid și diverse părți ale utilajului de prelucrare. Astăzi această clasificare se consideră a fi depășită.

Trebuie menționat faptul că la lubrifiantii externi există o mică compatibilitate cu polimerul, lubrifiantul acționând doar la suprafață. Lubrifiantul intern din contră are o anumită afinitate pentru polimer, afinitate care se obține prin introducerea de grupe polare în structura moleculară a lubrifiantului.

2.2. Teoria lubrifierii. Corelația structură proprietăți

Arătam anterior că lubrifiantii se împart în lubrifianti interni și externi. În realitate caracterul intern-extern nu poate fi evidențiat net, el fiind funcție de compatibilitatea lubrifiantului cu polimerul, compatibilitate care este funcție de mai mulți factori. De aceea putem spune că este mai corect să vorbim de lubrifianti preponderant

interni și preponderent externi.

Trebuie menționat faptul că mecanismul intim al lubrifierii nu este încă pe deplin cunoscut, existând totuși o serie de teorii privitoare la acesta, teorii emise în urma unor cercetări laborioase utilizând cele mai diverse metode de studiu a lubrifierii și lubrifianților /5-14/.

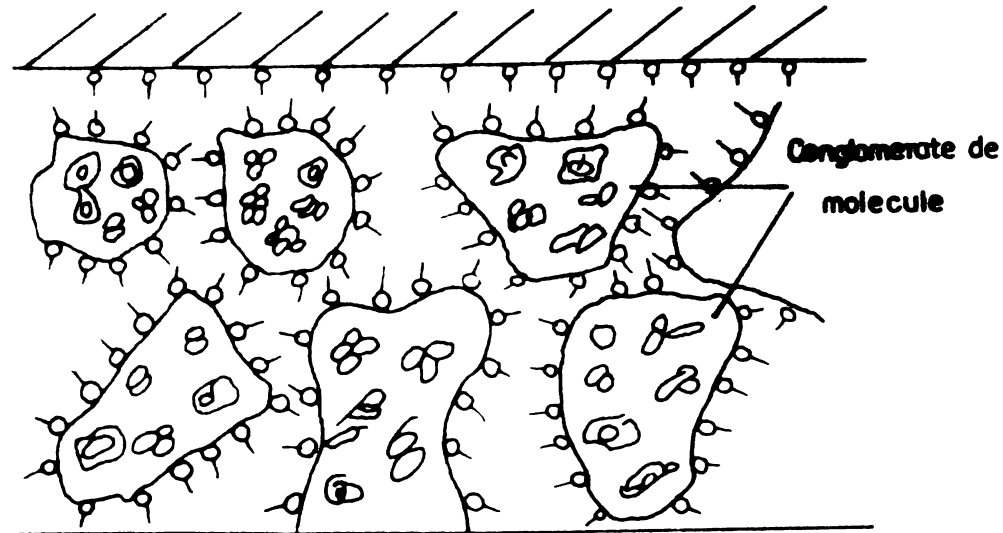
În 1954 MOONEY /2/, a presupus existența unor formațiuni supermoleculare ca unitate reologică. Între timp problema a fost examinată de mai mulți cercetători: BARESS, FOLT și SZLANIMSKIJ /2/, care au studiat curgerea policlorurii de vinil. În cazul curgerii polimerului topit nu s-au evidențiat sisteme segmentare, dar s-a găsit că predomină unități reologice formate prin aglomerarea moleculelor. Această structură se formează la polimerizare. Structura acestor conglomerate trebuie deci lubrifiată pentru a provoca o diminuare a vâscozității masei de polimer.

PUKANSZKY /2/, a imaginat un model ipotetic al lubrifierii. El consideră că o mică parte din lubrifianț datorită polarității sale este solubil în policlorura de vinil, el acționând ca plastifiant și nu ca lubrifianț. A doua parte din lubrifianț se găsește pe suprafața aglomerărilor de molecule asigurând lubrifierea internă. Densitatea pe suprafață este determinată de polaritatea lubrifianțului, concentrația de saturare fiind dată de limita de compatibilitate. Dar compatibilitatea pe lângă polaritate mai depinde și de alți factori ca: temperatură, presiune, prezența altor aditivi în amestec, etc.

Excesul de lubrifianț care nu se poate plasa la suprafața polimerului (a conglomeratelor de molecule), părăsește sistemul plasându-se la interfața polimer-utilaj de prelucrare și asigură lubrifierea externă. În cazul unui exces prea mare de lubrifianț, acest strat crește depășind grosimea a două molecule. În acest caz nu mai avem o frecare normală existând numai rigiditatea de forfecare a lubrifianțului însuși, neglijabilă în raport cu frecarea normală. În acest caz avem de-a face cu un fenomen de supralubrifiere, când nu se mai produce gelifierea policlorurii de vinil.

Pentru a asigura echilibrul între lubrifierea internă și cea externă, este absolut necesar să cunoaștem limite de compatibilitate și mai ales caracterul fiecărui lubrifianț în parte. Modelul ipotetic al lubrifierii al lui PUKANSZKY se prezintă în figura 2. După cum am arătat anterior împărțirea în lubrifianți interni și externi s-a făcut pe baza compatibilității lor, care este strâns legată de polaritate, dar ea mai depinde și de volumul moleculei și de structura chimică a lanțului hidrocarbonat a lubrifianțului.

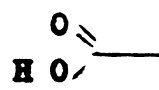
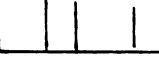
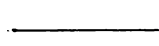

Fig.2 /2/ p.74. Model ipotetic al lubrifierii



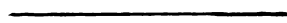











VAN VEERSEN /15/, a introdus noțiunea de raport polar/nepolar care a permis cercetătorilor să imagineze mai multe modele de explicare a noțiunii de compatibilitate. Prezentăm din lucrarea lui PUKANSZKY /2/, unele modele privind noțiunea de compatibilitate.

Tabelul 4 /2/ p.71. Compatibilitatea după ILLMANN

Lubrifianti interni solubili in PVC. Imprimă transparentă.	Monoesteri ai glicerinei Alcool C ₁₈ Acid C ₁₈	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{---} \text{Lanț C}_{14-18} \\ \text{H O} \text{---} \text{---} \text{Lanț C}_{14-18} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{H O}-\text{---} \text{Lanț C}_{14-18} \end{array}$
Săpunuri, stearați.		$\begin{array}{l} \text{---} \text{Centru polar} \text{---} \\ \text{Lanț C}_{16-18} \quad \text{O-Me-O} \quad \text{Lanț C}_{16-18} \end{array}$
Ceară 0		$\begin{array}{l} \text{---} \text{Grupare amidică} \text{---} \\ \text{Lanț C}_{16-18} \quad \quad \quad \text{Lanț C}_{16-18} \end{array}$

Echilibru între lubrifiere in- ternă și exter- nă.	Ceară GL-3	Centru polar	
	Ceară OP	Lanț lung	Lanț lung
	Derivați de ceară montană	Lanț C ₂₈₋₃₂	Grupare esterică saponif.
	Ceară E	Lanț C ₂₈₋₃₂	Grupare esterică Lanț C ₂₈₋₃₂
Lubrifianti externi	Ceară S		Lanț C ₂₈₋₃₂
	Uleiuri de parafină și hidrocarburi.		Lanțuri scurte ramificate
	n-parafine Ceară PA-520		Lanțuri lungi
	Ceruri de poli- etilenă		Lanțuri lungi parțial ramificate

Tabelul 5 / 2 / p.72. Compatibilitatea după WORSCHER

Grupa de lubrifiant	Model structural Grupe polare Nr. de lanțuri alifatic.	Produse comerciale
Parafină solidă		CS 2411 (Schulz)
Parafine lichide		Irgawax 360 (Ciba G.)
Poli-etilene		Wachs PA 520 (Hoechst)
Acizi grași		Loxiol G 20 (Henkel)
Alcooli grași		Stenol PC (Henkel)
Săpunuri metalice		Ceasit I (Burlocher)
Triesteri ai glicerinei		Loxiol G 15 (Henkel)
Esteri parțiali ai glicerinei		Loxiol G 10 (Henkel)
Esteri univalenți ai ac. montanic		Wachs E (Hoechst)
Ceruri esterice		Loxiol G 30 (Henkel)
Esteri ai acizilor dicarboxilici		Loxiol G 60 (Henkel)
Amide ale acizilor grași		Wachs C (Hoechst)

Tabelul 6. /2/ p.73. Compatibilitatea după PUKANSKY

Lubrifiere internă	Simbol	Exemple
Esteri ai glicerinei	HO- OH O- O- C ₁₄₋₂₀	OMG, GMO
Alcooli grași	HO- C ₁₄₋₂₀	Alfol, Stenol PC
Esteri ai ac. grași	O RO- C ₁₄₋₂₀	Loxiol G 31 VPW 5102
Săpunuri metalice		Advawax 331 Uniwax C 716
Ceruri amidice		Chemotron 100 Ceară C
Parafine dure saponificate		BX 47, Ceară GL 3
Ceară montană saponificată		DG Wachs Ceară PO
Acizi grași	O HO- C ₁₄₋₃₂	Ac. stearic Ceroxin GL
Hidrocarburi ramificate		Rotisol WP Ulei de parafină
Ceruri de polietilenă Ceară PA 520		AG 617 A A Wachs
Lubrifiere externă	Hidrocarburi normale	I-KK, A-116

Asigurarea unui echilibru între lubrifierea internă și externă este absolut necesară, fapt care impune determinarea limitei de compatibilitate, metodele fiind descrise în literatură /2,13,14/. Spre exemplu este imposibil să fie realizată o lubrifiere internă cu un lubrifiant de slabă polaritate, deci cu o mică compatibilitate, căci ar fi nevoie de o cantitate prea mare, care nu asigură nici fluiditatea polimerului nici proprietățile produsului finit.

Un alt aspect care trebuie subliniat este modul cum acționează lubrifiantul asupra polimerului aflat sub formă de pudră. Lubrifiantul situat la suprafața pulberii exercită o lubrifiere între granule. Acest efect este până în prezent mai puțin cunoscut și mai neglijat, deși are o foarte mare importanță, în special la operații de amestecare, extrudare,

re și injecție. Trebuie arătat că în acest caz proprietățile fizice ale lubrifianților au o importanță predominantă. Lubrifianții cu puncte de topire înalte și compatibilitate redusă își păstrează proprietățile de lubrifiere a pudrei timp mai îndelungat. Lubrifianții lichizi sau cu puncte de topire scăzute, cu o bună compatibilitate se „dizolvă” foarte rapid în polimer și nu servesc la lubrifierea granulelor. Apare evidentă concluzia că este necesar să se lucreze cu buchete de lubrifianți, alese cu grijă pentru fiecare caz în parte, astfel ca performanțele de lubrifiere să fie maxime.

2.3. Metodica cercetării proprietăților de lubrifiere

În prelucrarea unui material plastic, lubrifierea este o operație complexă care nu poate fi tratată unitar pentru toți polimerii. Dacă ne referim la policlorura de vinil, datorită diversității de auxiliari care se folosesc în prelucrare, se poate înțelege complexitatea și dificultatea alegerii unei metode pentru aprecierea influenței lubrifianțului /16/. În general caracterizarea unui lubrifiant cuprinde două etape: prima, caracterizarea substanței în sine, folosind metodele de analiză fizico-chimică uzuale pentru clasa de substanțe din care face parte lubrifianțul respectiv; a doua presupune caracterizarea lui în amestecuri de policlorură de vinil similare cu cele din industrie, sau amestecuri realizate în scopul urmăririi unui anumit parametru, care este legat de acțiunea de lubrifiere.

Deoarece produșii sintetizați în prezenta lucrare sînt esteri, amintim cîteva analize fizico-chimice mai uzuale: culoarea, indicele de refracție, greutatea specifică, viscozitatea dinamică, volatilitatea, temperatura de congelare, punctul de inflamabilitate, indicele de aciditate, indicele de saponificare, indicele de hidroxil, etc. Se mai pot efectua determinări de: interval de distilare (Engler), interval de topire Boëtius, punct de picurare (Ubbelohde), spectre IR, UV, RMN, analize cromatografice.

Poate prezenta interes efectuarea unor determinări privind comportarea la: hidroliză, acidoliză, alcooliză, termoliză, rezistență la oxidare, stabilitate termică, etc. În unele cazuri în speță la produsele destinate pentru obținerea de repere de us alimentar, sau ambalaje pentru alimente se impun teste fiziologice.

Acțiunea de lubrifiere este apreciată de regulă prin urmărirea modificărilor pe care le produce lubrifianțul asupra unor parametri specifici cum ar fi: cuplul agregatului de prelucrare, timpul de gelificare, temperatura de vitrifiere, timpul de prindere pe valț, indicele de

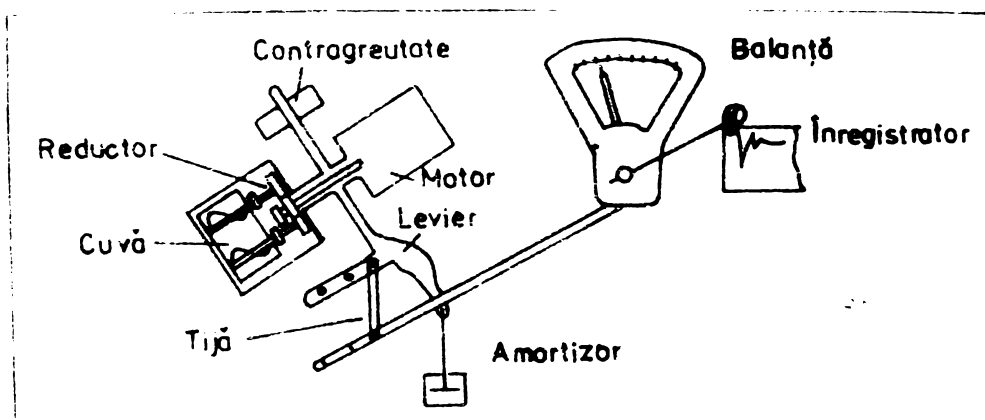
curgere, tangenta unghiului de pierderi dielectrice, fluiditate, stabilitate termică, etc. Dată fiind diversitatea acestor metode de testare și multitudinea cercetărilor care le-au aplicat și îmbunătățit se impune o scurtă trecere în revistă a lor.

1. Testări cu plastograful Brabender.

Una din metodele cele mai utilizate este determinarea cuplului minim de prelucrare și a timpului de gelifiere cu plastograful Brabender. O serie de cercetători au folosit și îmbunătățit acest procedeu /7,16,17-21/. Plastograful Brabender permite simularea unor procese de prelucrare a maselor plastice cu înregistrarea unor parametri care intervin și, în prelucrarea industrială. Trebuie arătat totuși că forțele de forfecare care intervin la prelucrarea industrială sînt mult mai mari și că acolo este necesar să se țină seama de încălzirile locale /22/ și de gonflarea policlorurii de vinil în lubrifiant /23/. Deși literatura privind reologia și comportarea topiturilor de mase plastice este destul de vastă /22,24-30/, în acest domeniu mai sînt încă multe necunoscute.

Principiul de funcționare a plastografului Brabender se prezintă în figura 3.

Fig.3 /17/ p.1202. Principiul de funcționare a plastografului Brabender



Plastograful Brabender /17/, este compus dintr-o cuvă cu pereți dubli între care circulă un agent de încălzire termostatat. În cuvă se află montați doi rotoți de formă bine precizată, antrenati de un motor electric. Cuva se alimentează cu material printr-o pîlnie de umplere prevăzută cu un piston de închidere care se încarcă cu o greutate de 10 kilograme. Plastograful este dotat cu un sistem de înregistrare care poate urmări variația cuplului rezistent (datorat frecărilor dintre material, rotoți și pereții cuvei) în timp. O diagramă Brabender se prezintă în figura 4.

Testarea se efectuează conform metodei descrise de VAN VEERSEN /15/, pe o receptură standardizată:

Policlorură de vinil (s) Kw =64	100 părți
Stabilizator	2 părți
Lubrifiant	se variază între 0-3 părți

Condițiile de testare cu plastograful Brabender sînt următoarele:

Domeniu	0-2 Kgm
Turație	30 rot/min
Temperatura cuvei	160°C

Se trasează curba cuplu-timp în condițiile de mai sus și conform figurii 5 se determină cuplurile și timpul de gelifiere. Trebuie menționat faptul că pentru a nu apărea erori se impune utilizarea unui stabilizator care să nu aibă proprietăți de lubrifiere, ca sulfat tribazic de plumb sau alții similari /16/.

Valoarea cuplului minim (Mk_1) în timpul testării se consideră a fi în funcție de capacitatea de lubrifiere a produsului testat. O valoare mică a cuplului și un timp de gelifiere mare (peste 10 minute) ar putea indica un lubrifiant cu acțiune preponderent externă, iar un cuplu minim relativ scăzut și un timp de gelifiere scăzut (sub 10 minute) ar putea indica un lubrifiant cu acțiune preponderent internă /16/. Metoda se dovedește utilă la evaluarea comparativă a doi lubrifianți.

Legat de determinarea cuplului minim s-a dezvoltat metoda determinării cifrei de lubrifiere. BOTTNER și ROSENTHAL /18/, au introdus noțiunea de cifră de lubrifiere la studiul comparativ al compaundurilor. Ei au propus formula de calcul:

$$C_1 = \frac{E}{T \cdot M_D}$$

în care: C_1 = cifra de lubrifiere

E = cantitatea totală a ingredientilor în % față de PVC

M_D = cuplul minim în Kgm

T = temperatura cuvei

Această formulă poate fi aplicată cu bune rezultate și la studiul lubrifierii dacă restul ingredientilor rămân neschimbați /16/.

Fig. 4 Diagram Brabender

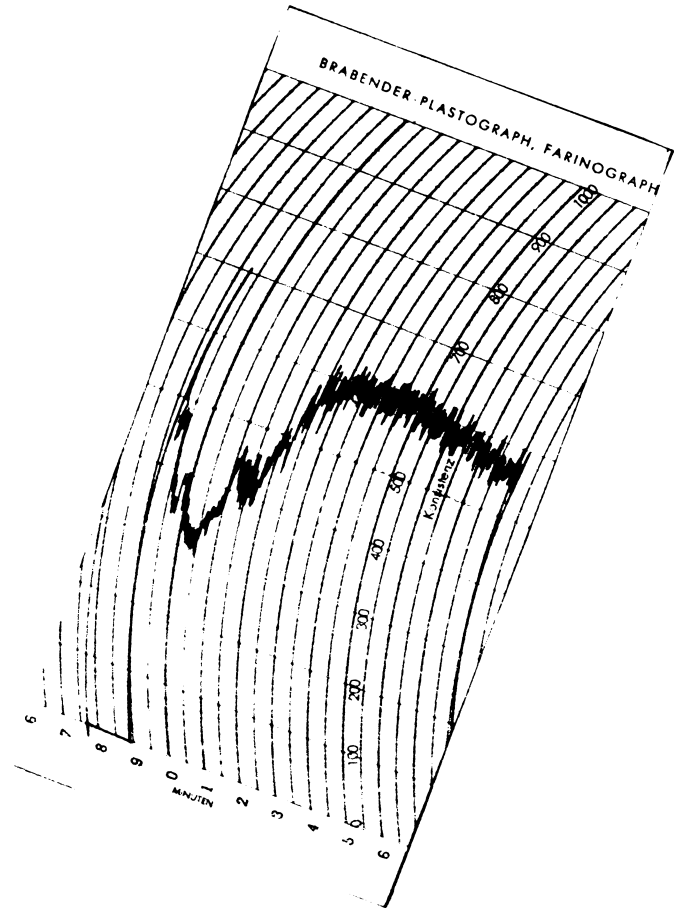
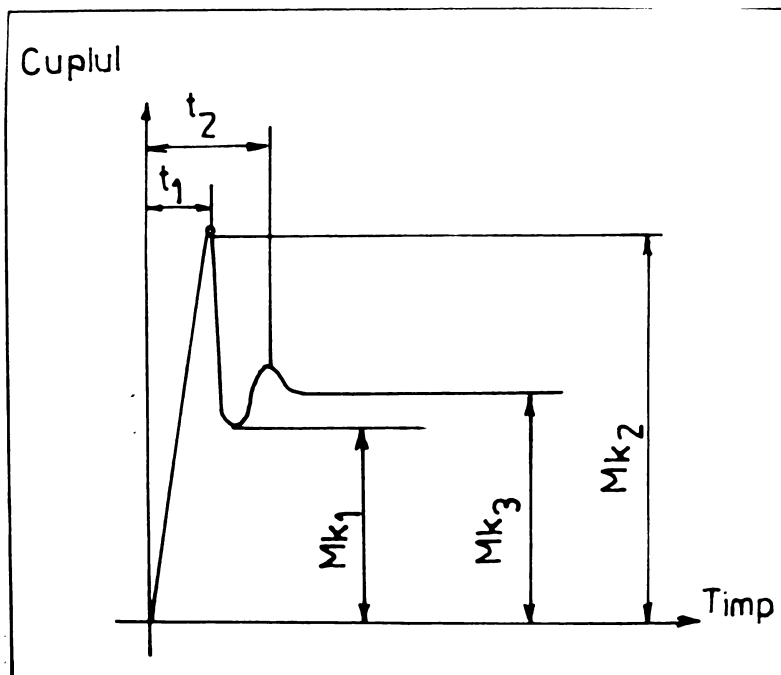


Fig. 5 /16/ p.38. Interpretarea unei curbe Brabender



Inercările se efectuează pe o receptură de tipul:

Policlorură de vinil (s) Kw =64	100 părți
Sulfat tribazic de plumb	2 părți
Lubrifiant	0-3 părți

Se lucrează în condițiile prezentate anterior la determinarea cuplului minim. Cu ajutorul formulei se calculează C_1 pentru fiecare proporție de lubrifiant. Cifrele de lubrifiere se pot reprezenta grafic funcție de cantitatea de lubrifiant, redând mai sugestiv variația proprietăților de lubrifiere. În general cifrele de lubrifiere sînt cuprinse între 5-25, valori mai mari putînd indica un efect de supralubrifiere cînd gelifierea nu se mai produce.

2. Testul pe valț

Testul pe valț /31/, constă în determinarea timpului de prindere pe valț a unei folii obținute după următoarea receptură:

Policlorură de vinil (s) Kw =60	100 părți
Dibutil staniu mercaptidă	1,5 părți
Lubrifiant	0-3 părți

lucrîndu-se în următoarele condiții:

Raport de fricțiune	1/1,2
Distanța între cilindri	1 mm
Temperatura cilindrilor	180/185°C

Timpul pînă cînd folia de policlorură de vinil se lipește de cilindrii valțului variază în funcție de cantitatea și tipul lubrifiantului, putînd constitui o măsură pentru capacitatea de lubrifiere.

3. Determinarea indicelui de curgere

Indicele de curgere /32/, se determină cu ajutorul unui aparat care constă dintr-un cilindru de oțel vertical, prevăzut cu încălzire și izolație termică. În interiorul cilindrului glisează un piston cu tijă, tijă care permite încărcarea pistonului cu o anumită forță. La partea inferioară a cilindrului se montează o filieră de o anumită formă.

Metoda se bazează pe determinarea cantității în grame de material extrus prin filieră, în condiții de timp, temperatură și sarcină precise. Rezultatele obținute cu această metodă nu corespund întotdeauna comportării materialelor din utilizările industriale, deoarece forțele de forfecare sînt altele decît cele apărute în condiții reale de prelucrare.

4. Testarea pe extruderul de laborator

Un alt test este cel de extrudare /16,20/, care constă în urmărirea curgerii unui amestec de prelucrat cu un extruder de laborator. Principiul metodei constă în cîntărirea cantității de material extrus în unitatea de timp, pentru o anumită viteză de rotație a melcului și un domeniu de temperatură stabilit. Cu cît cantitatea de material extrus în unitatea de timp este mai mare cu atît lubrifierea este mai bună. Metoda are un caracter relativ, permițînd compararea în condiții date a diverșilor lubrifianți.

5. Influența lubrifiantului asupra temperaturii de vitrifiere

KING și NOEL /6/, au abordat problema lubrifierii urmărind variația temperaturii de vitrifiere la diverse amestecuri de policlorură de vinil. Este cunoscut faptul că temperatura de vitrifiere este răspunzătoare într-o mare măsură de proprietățile mecanice ale polimerului. Structura polimerului variază că: greutatea moleculară, simetria și polaritatea grupelor laterale, posibilitatea formării legăturilor de hidrogen, stereo-regularitate etc., afectînd temperatura de vitrifiere.

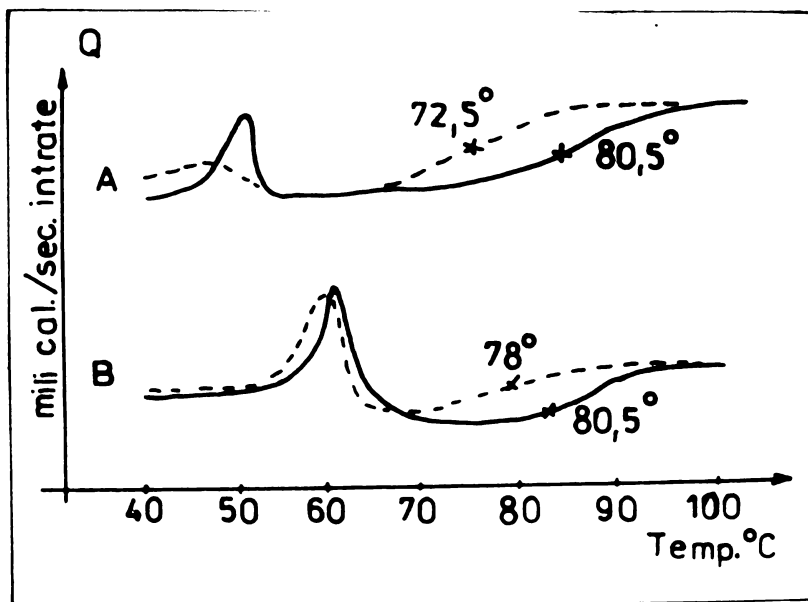
LEE și SEWELL /33/, semnalează pe baza unui studiu experimental la 25°C, o relație între CED (Cohesive energy density) și temperatura de vitrifiere. Pentru unii polimeri inclusiv policlorura de vinil (temperatura de vitrifiere = 80°C) nu există o relație directă între

media CED și temperatura de vitrifiere, aceasta depinzând după HAYES /34/ de efectele sterice și de grupele aflate în corelație. Scăderea temperaturii de vitrifiere la policlorura de vinil la adăugarea unor aditivi poate fi evidențiată prin DSC (Differential scanning calorimetry) /36,36/. Coborîrea temperaturii de vitrifiere este datorată schimbării configurației moleculare, a polarității și depinde de moleculele aditivului. Anumiți aditivi sînt compatibili cu policlorura de vinil, difuzînd în rețeaua polimerului în stare fluidă, modificînd CED și scăzînd temperatura de vitrifiere. Plastifianții sînt un exemplu clasic în acest sens.

S-a lucrat cu un polimer (policlorură de vinil) suspensie cu masa moleculară de 46000. S-a preparat un amestec de 50 mg lubrifiant și un gram polimer, omogenizîndu-se rapid. O probă de 10 mg se introduce în calorimetru și se menține 15 minute la o temperatură mai ridicată decît temperatura de vitrifiere a polimerului și temperatura de topire a lubrifiantului. Proba se răcește cu 10°C pe minut la o temperatură destul de joasă.

Scăderea temperaturii de vitrifiere indică interacțiunea polimer aditiv. În figura 6 se prezintă o curbă tipică pentru interacțiunea a doi lubrifianți cu polimerul (100 părți policlorură de vinil cu 5 părți lubrifiant).

Fig. 6 /6/ p.113. Interacțiunea polimer-lubrifiant



Prima inflexiune reprezintă topirea endotermă a lubrifiantului cu picul la 50°C (curba A) și 60°C (curba B). Se observă o scădere a temperaturii de vitrifiere cu 8°C pentru A și cu 2°C pentru B. Aceste diferențe depind de proporția în care lubrifiantul este absorbit de policlorura de vinil. Lubrifiantul A este mult mai compatibil decât B.

6. Determinarea fluidității

MARSHALL /5/, încearcă să aprecieze gradul de lubrifiere prin intermediul fluidității. Metoda este similară cu cea descrisă de JACOBSON /37/. Amestecul policlorură de vinil-lubrifiant, se amestecă 5 minute și apoi se presează folii de aproximativ 2 mm, din care se taie eșantioane pătrate de 5x5 cm. Aceste probe se presează la cald în condiții controlate. Aria discului rezultat se măsoară și procentul de creștere în suprafață raportat la proba nelubrifiată este o măsură a fluidității și deci a capacității de lubrifiere.

$$F = \frac{y-x}{x} \cdot 100$$

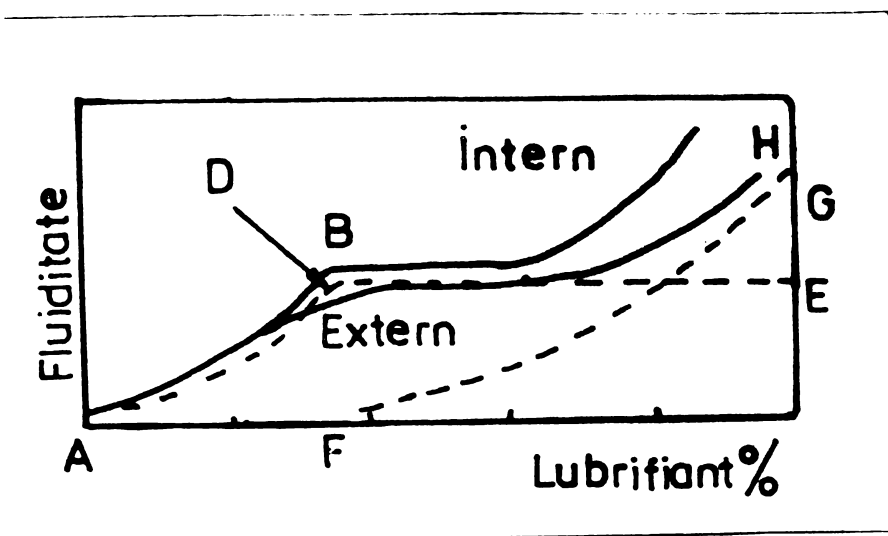
Unde: F = fluiditatea

y = suprafața probei lubrificate

x = suprafața probei nelubrificate

Variația fluidității cu cantitatea de lubrifiant este redată în figura 7.

Fig. 7 /5/ p.72. Variația fluidității cu procentul de lubrifiant



ABE = plastifiere

AB = fluiditate

FG = lubrifiere externă

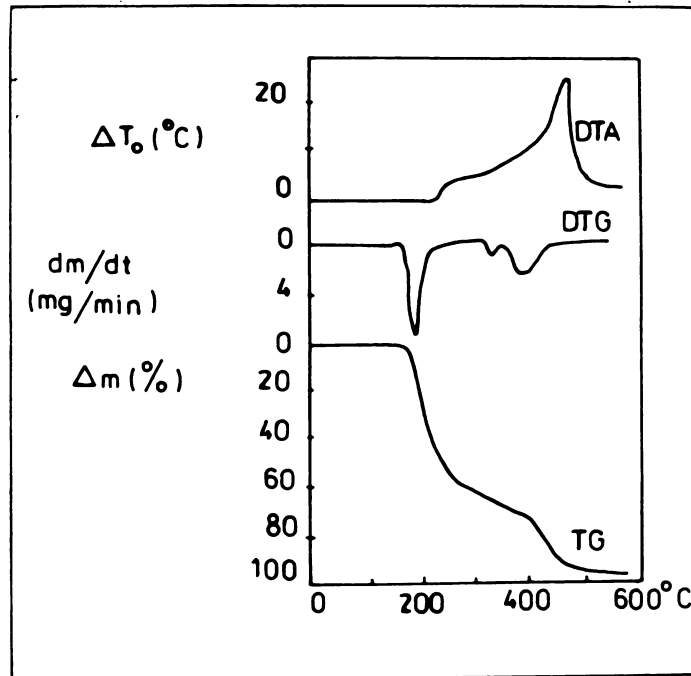
D = limita de compatibilitate

Se poate observa o creștere a fluidității (AB) până la limita de compatibilitate (D), după care fluiditatea continuă să crească până la punctele H și G care corespund unui exces de lubrifiant când gelifierea nu se mai produce.

7. Studiul termogravimetric al influenței lubrifianțului.

NAGY și colaboratorii /38/, au studiat stabilitatea termică a policlorurii de vinil în prezența lubrifianților. Descompunerea policlorurii de vinil s-a produs în trei faze, la o viteză mică de încălzire (vezi fig.8).

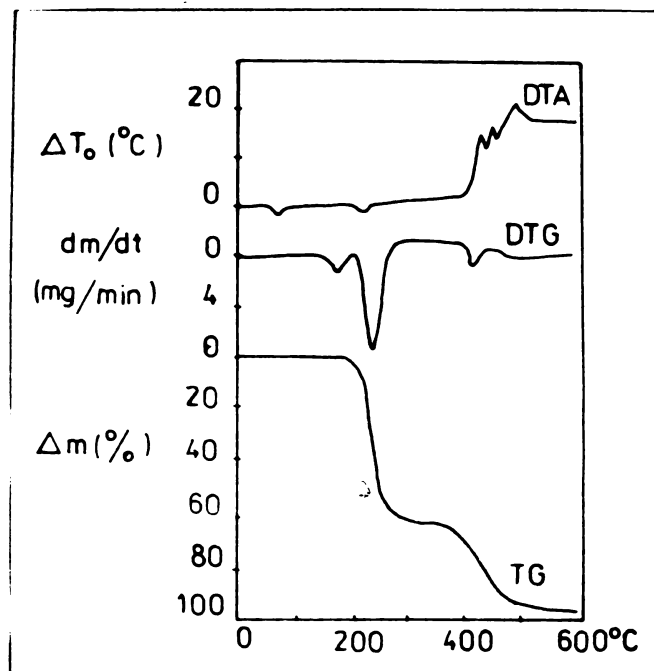
Fig. 8 /40/ p.179 Descompunerea termică a policlorurii de vinil nelubrificate



În primă fază, la 200°C începe pierderea în greutate (aproximativ 60%). Cantitatea de acid clorhidric detectată este mai mică decât cea teoretică, ceea ce duce la concluzia că se formează hidrocarburi clorurate, pe la 420°C. Urmează apoi descompunerea rezidului. Spectrul IR nu conține banda datorată vibrației grupei CH.

În figura 9 se prezintă descompunerea unui amestec de policlorură de vinil cu 3 % acid stearic. Se observă că picul de pe curba DTG este mai mic și apare la o temperatură superioară, iar pe curba DTA apare un pic endotermic la 75°C care corespunde topirii acidului stearic. S-a putut constata că pierderea în greutate în primă fază (la 230°C) este egală cu cantitatea de acid clorhidric eliberată. Rezultatele s-au comparat cu cele obținute prin determinare conductometrică. Influența lubrifianților în amestecurile de prelucrare este redată în tabelul 8 prezentându-se stabilitatea la 170°C.

Fig. 9 /40/ p.180 Descompunerea termică a policlorurii de vinil cu 3 % acid stearic



Tabloul 8 /40/ p.178 Stabilitatea policlorurii de vinil în amestecuri cu lubrifianți

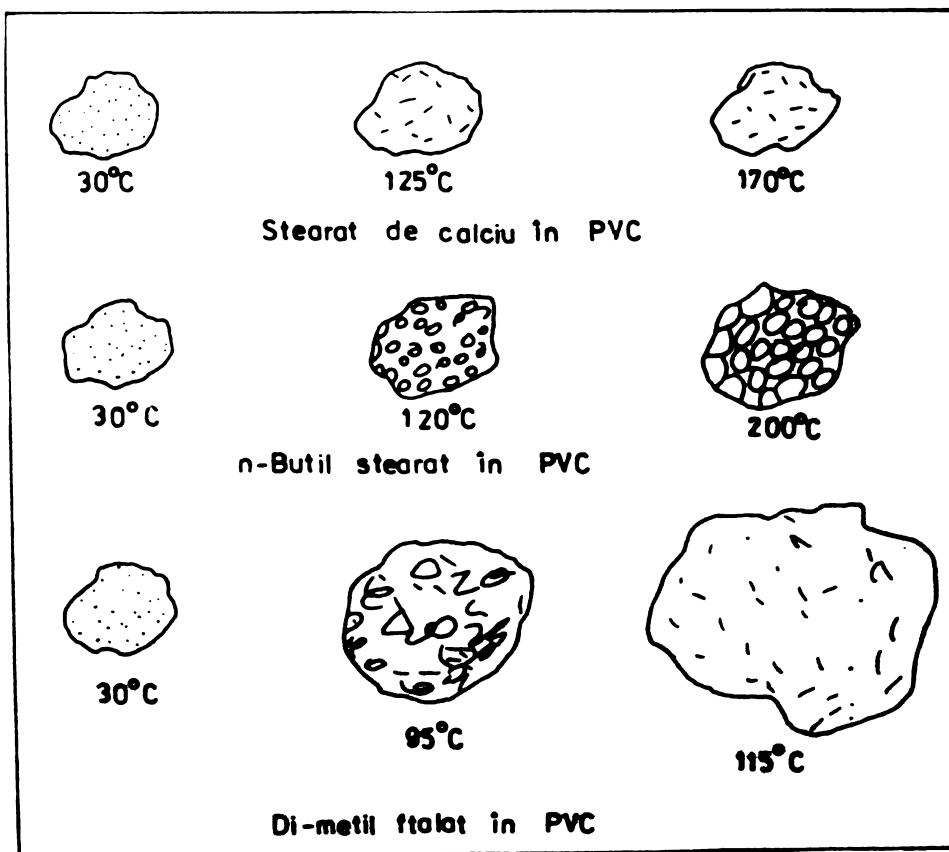
Tipul de lubrifiant	Cantitatea %	Stabilitatea (min.)
Fără lubrifiant	-	310
Acid stearic	1	285
	2	220
	3	155
Stenol PC	3	428
	4	380
	5	315
Stearat. de plumb	1	405
	2	495

Se observă influența notabilă a lubrifianților asupra stabilității

8. Studiul microscopic al influenței lubrifiantului

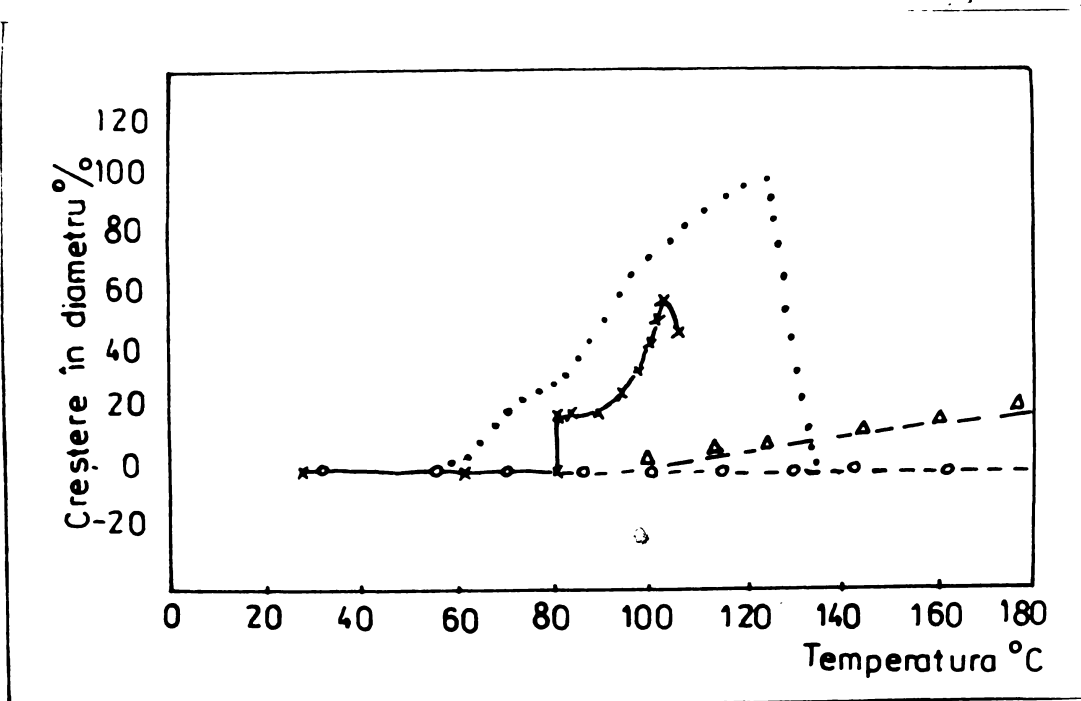
KHANNA /13/, a utilizat în studiul interacțiunii lubrifiant-polimer, microscopia optică /39/. În policlorura de vinil există o puternică atracție mutuală între dipoli, ceea ce conduce la creșterea punctului de înmuiere și a temperaturii de topire. Adăugarea unor mici cantități de lubrifiant reduce efectiv forțele intermoleculare prin separarea lanțurilor de polimer. În timpul amestecării, lubrifiantul din cauza mobilității, acoperă particulele de polimer și difuzează printre ele perturbând structura polimerului prin separarea dipolilor. Ca urmare particulele se gonflează (fig.10 și 11).

Fig.10 /13/p.81 Difuzarea lubrifiantului în policlorura de vinil



Lubrifiantii externi nu umectează și nu gonflează particulele, ci nu difuzează în polimer.

Fig. 11 /13/ p. 81 Gonflarea policlorurii de vinil în lubrifianti



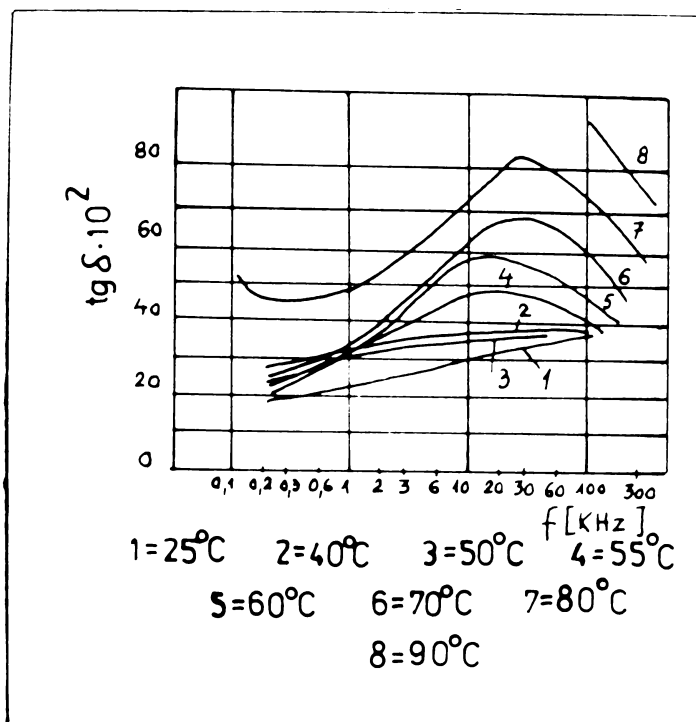
- x - Policlorură de vinil în triacresil fosfat
- o - Policlorură de vinil în stearat de calciu
- Δ - Policlorură de vinil în stearat de n-butil
- - Policlorură de vinil în di-metil ftalat

9. Studiul prin spectroscopie dielectrică a influenței lubrifiantilor

NAGY și colaboratorii /40,41/, au utilizat spectroscopia dielectrică pentru studiul comportării lubrifiantilor. După cum este cunoscut /42/, la suprafața de separare a unor materiale dielectrice heterogene apare polarizarea MAXWELL-WAGNER. În general lubrifiantii utilizați în practică nu sînt substanțe unitare. Este de aceea posibil să se determine compatibilitatea prin măsurarea polarizării la suprafața de separare policlorură de vinil-lubrifiant, sub temperatura de vitrifiere. De asemenea se pot determina pierderile MAXWELL-WERNER /43,44/, sub o frecvență de 1 Hz.

S-a lucrat cu policlorură de vinil suspensie (Ongovil S 60), stabilizată cu 2 părți Advastab 17 M (stabilizator pe bază de dibutil staniu mercaptidă) și cu cantități diferite de lubrifiant. Amestecul s-a vâlțuit și apoi s-au presat plăci cu grosimea de 1,5-2 mm, la 170°C. Eșantioanele s-au tăiat după mărimea condensatorului de măsură. Pentru a fi conductibile probele s-au argintat cu un produs al firmei Degussa. Măsurătorile dielectrice s-au realizat cu o punte Schering de tip Telmes TT 9701 de fabricație maghiară, cu domeniu de măsurare (30-50) · 10⁵ Hz. Probele s-au introdus în condensatorul izolat termic și termostatat cu o precizie de ± 0,1°C, măsurarea pierderilor dielectrice efectuându-se în funcție de frecvență după două ore de termostatare. Un spectru dielectric tipic se prezintă în figura 12.

Fig.12 /41/ p.920 Spectru dielectric pentru policlorură de vinil cu 5 părți mono-stearat de glicerină



Se observă variația pierderilor dielectrice cu temperatura. Cum policlorura de vinil se prelucrează industrial la temperaturi mult mai mari decât cele de topire a lubrifiantului, pierderile dielectrice la aceste temperaturi vor fi și mai evidente. Dacă se măsoară pierderile dielectrice la probe care conțin cantități crescătoare de lubrifiant, la atingerea limitei de compatibilitate pierderile MAXWELL-WAGNER înregistrează un salt.

În tabelul 9 se prezintă câteva date privind compatibilitatea unor lubrifianți pe baza determinărilor dielectroscopice în apropierea punctului de topire a lubrifiantului.

Tabelul 9 /41/ p.920 Compatibilitatea unor lubrifianti cu polichlorura de vinil din date dielectroscopice

Lubrifiant	%	Temp. maxei 0	Frecvența la care pierderile sint maxime KHz	Limita de compatibilit. Obținută	Literatură
Stearat de butil	0-8	98	60	> 8	> 3
Mono-oleat de glicerină	0-8	40	14	4,5	-
Alcool cetilic	0-5	55	1,5	3,6	3
Ester parțial al glicerinei cu ac. din ulei de ricin	0-8	25	30	3,5	-
Mono-stearat de glicerină	0-5	55	20	2,2	-
Stearină tehnică	0-5	70	1,5	1,5	1,2
Cetil stearat	0-5	80	0,17	1,4	-
Esteri de alcooli C ₃₀ cu acizi C ₃₀	0-5	98	1,5	0,5	0,5
Acizi C ₃₀	0-5	98	0,13	0,3	0,6

Marea varietate a metodelor de studiu a lubrifiantilor și lubrifierii nu ne permite o prezentare integrală a lor. O serie de alți cercetători au studiat prin cele mai diverse procedee și tehnici modul de comportare a lubrifiantilor /45-56/.

2.4. Condiții impuse lubrifiantilor

Sintesa lubrifiantilor de cele mai diverse tipuri este pretentioasă date fiind însușirile complexe pe care aceștia trebuie să le posede. Prelucrătorii de materiale plastice sint exigenți în utilizarea unor noi tipuri de lubrifianti.

Trebuie subliniat faptul că nu există lubrifiant ideal, care să întrunească toate însușirile, lucru practic imposibil de realizat. De aceea se folosesc amestecuri de lubrifianti, așa numitele buchete de lubrifianti, alese în așa fel încît să întrunească cît mai multe din însușirile dorite.

Insușirile pot fi grupate după două criterii principale: unele depinzînd de structura produsului și proprietățile ce decurg din aceasta, iar altele depinzînd de tehnologia de obținere aplicată. Dacă pentru un produs primele se acceptă ca atare, la a doua categorie sint posibile îmbunătățiri prin modificări tehnologice adecvate. Intre condițiile impuse lubrifiantilor, care sint în funcție de structură se amintesc: compatibilitatea, capacitatea de gelifiere, eficacitatea, durabilitatea, volatili-

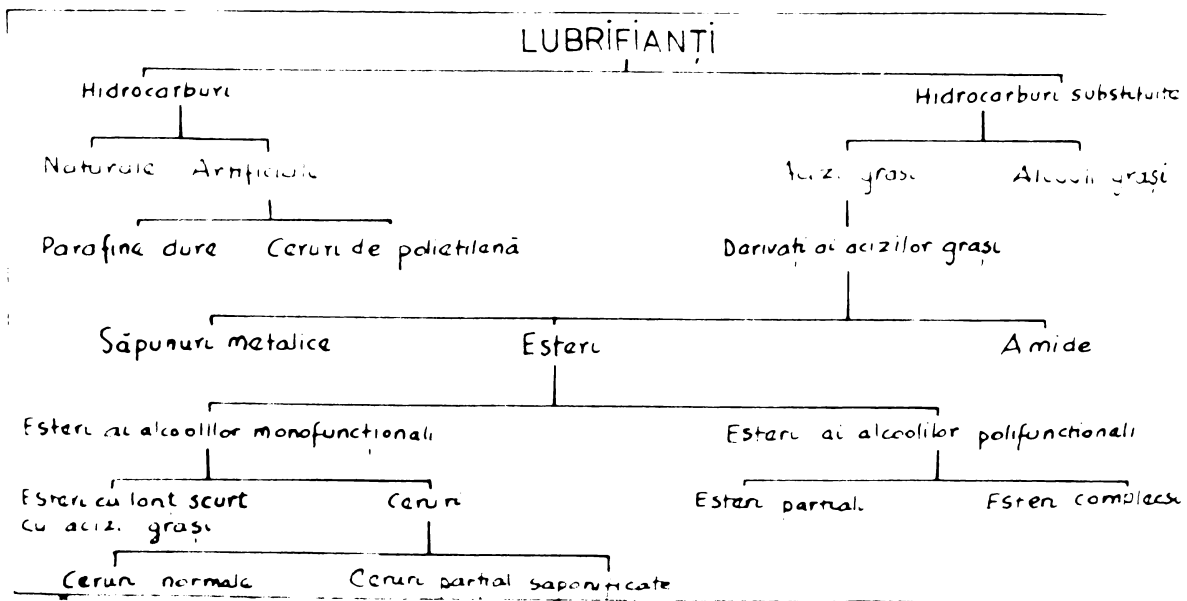
tatea, migrarea, stabilitatea față de apă, rezistența termică, rezistența la disolvanți, uleiuri, benzină, grăsimi, săpun, detergenți, rezistența la lumină, caracterul fungistatic, toxicitatea, inflamabilitatea, proprietăți dielectrice, capacitate de amestecare cu ingredienți, sinergism cu stabilizatorii etc.

Dintre condițiile a căror realizare depinde de tehnologie se amintesc: culoarea, indicele de aciditate, volatilitatea, mirosul, prețul de cost.

2.5. Clasificări ale lubrifianților

Încercări de clasificare a lubrifianților au făcut majoritatea specialiștilor care lucrează în acest domeniu /2-12/. Se disting două clasificări de bază. Una din ele după modul de acțiune a lubrifianțului și după efectele sale împarte lubrifianții în :interni și externi. Cea de a doua pornește de la clasa de substanțe din care fac parte lubrifianții respectivi. În figura 13 se prezintă o astfel de clasificare după PUKANSZKY /2/.

Fig. 13 /2/ p.74. Clasificarea lubrifianților după PUKANSZKY



Tabelul 10 /6/ p.117. Clasificarea Lubrifiantilor după caracterul Intern-extern

Author (Pirma) King M. Noel Marshall Illmann (Advance) Stepler (D. Meyben AG)

/6/ /5/ /17/ /18/ /4/ /19/

Criteriul Sădarea în Transmisia Structura Brăbănder Măsurarea
utilizat lumini moleculară cuplului -

INTERM Ceruri parafinice Stearat de Pb PA-520 (PE) Polietilene Ceruri paraf.
Slăbă com- F^{top} =66°C A-Wax 3500 Ceruri Ceruri esterice Lordol GE 1
patibilitate Stearat de Pb Ceară Sasol parafinice parafinice ale ac.montanice

Lordol GE 1

Ac.12-hidroxi- Ceruri OP, E, S Uleiuri Adwax 146, Glicool distearat
stearic minerale 136,135 Alchil bis-stear- Lordol GH 1
Etilen bis-stear- amide

amide

Esteri al acizilor Ceruri parafinice Ceruri S, E
grași cu glicooli noi F^{top} =64° PA 190
Stearamide Ceruri PO, GL 3

alchilate

Tristearil citrat Acid stearic Etilen bis- Glicool mono-
Octadecan stear amidă stearyl Lordol G 40
Acid stearic

Wax E

INTERM Mono-stearat de Stearyl
Nel com- glicerini Acid stearic
patibil

Adwax 121

Lordol G 40

Lordol GH 1

In tabelul 10 se prezintă o clasificare a lubrifiantilor după caracterul lor intern sau extern efectuată de mai mulți autori.

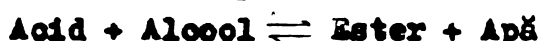
3. OBTINEREA SI CARACTERIZAREA ESTERILOR POLIOLILOR CU CARACTER DE LUBRIFIANTI

3.1. Aspecte teoretice

In general putem împărți considerațiile asupra oricărei reacții în considerații privind termodinamica și cinetica reacției respective. Termodinamica caracterizează starea de echilibru și se ocupă doar de diferența de energie dintre reactanți și produși. Cinetica unei reacții se referă la viteza acesteia și se ocupă doar de diferența de energie dintre reactanți și starea de tranziție. Descrierea termodinamică se referă la diferența de energie liberă ΔG_0 și constanta de echilibru K corespunzătoare. Descrierea cinetică se referă la energia de activare ΔE și constanta de viteză k .

3.1.1. Considerații termodinamice

Orice reacție reversibilă ajunge în final la o poziție de echilibru care reflectă nemijlocit energiile libere relative ale materiilor prime și ale produșilor de reacție. In amestecul la echilibru predomină compusul cel mai stabil, având energia cea mai scăzută. Pentru o reacție de esterificare de tipul:



concentrațiile în momentul atingerii echilibrului sînt exprimate de ecuația constantei de echilibru K :

$$K = \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Apă}]}{[\text{Acid}] \cdot [\text{Alcool}]}$$

Cînd $K > 1$ se favorizează produșii la echilibru, iar cînd $K < 1$ se favorizează reactanții la echilibru. O valoare mare a lui K înseamnă o reacție care decurge practic total. Acestea sînt reacțiile folosite curent în scopuri practice preparative.

Energia unei reacții chimice este egală cu diferența de energie dintre suma energiilor materiilor prime și suma energiilor produșilor de reacție. Cea mai mare parte din această energie este de regulă diferența de energie dintre legăturile rupte și legăturile formate. Diferența de energie liberă a reactanților și produșilor de reacție ΔG_0 este corelată cu constanta de echilibru prin relația:

$$\Delta G_0 = -2,3 RT \log K$$

Orice diferență a energiei libere poate fi împărțită în trei componente în termeni energetici:

1. Prima, de obicei cea mai importantă componentă o constituie diferența dintre energiile de legătură individuale ($\Delta E_{leg.}$), dintre legăturile rupte și cele formate. Acest termen include energiile de rezonanță atât ale reactanților cât și a produșilor de reacție.

2. O a doua componentă este diferența dintre tensiunea conformațională totală ($\Delta E_{tensiune}$), dintre reactanți și produși de reacție.

3. Cea de a treia componentă a energiei libere este termenul entropic $T\Delta S$ care este o măsură a energiei consumate în reacție pentru a produce o ordine sau o organizare superioară a produșilor de reacție față de reactanți, sau invers energia degajată dacă produșii de reacție prezintă o dezordine sau libertate mai mare. Variația totală a energiei libere într-o reacție este deci:

$$\Delta G = \Delta E_{leg.} + \Delta E_{tensiune} - T\Delta S$$

Relația se scrie de regulă sub forma:

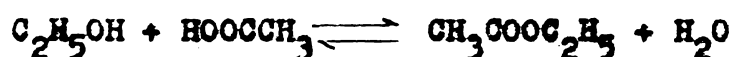
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

în care termenul ΔH este termenul care exprimă conținutul caloric sau entalpia:

$$\Delta H = \Delta E_{leg.} + \Delta E_{tensiune}$$

Termenul entropic, entropia (ΔS), caracterizează gradul libertății de mișcare, sau dezordine a uneia sau mai multor molecule. Cu cât dezordinea este mai mare cu atât entropia ia valori mai mari.

Cea dintâi reacție de echilibru studiată în urma cercetărilor clasice ale lui BERTHELOT și PEAN de SAINT-GILLES (1862) /476-478/, este esterificarea alcoolului etilic cu acid acetic. Ea decurge după schema:



dovedită prin marcarea acidului cu izotopul greu O^{18} . Reacția se remarcă prin inexistența unei variații a numărului de moli și implicit prin egalitatea constantelor de echilibru K_x și K_n /479, 480, 485/.

Presupunând că în amestecul inițial există a moli de alcool la un mol de acid și că se obțin b moli de ester, la echilibru expresia constantei de echilibru se poate scrie:

$$K_x = \frac{b^2}{(a-b)(1-b)}$$

Constantele de echilibru pentru o temperatură de $100^\circ C$ se prezintă în tabelul 11. Se observă o concordanță satisfăcătoare între valorile b experimentale și calculate și între constantele de echilibru K.

MENSCHUTKIN /481-483/, a efectuat un studiu comparativ privind echilibrul în cazul esterificării acidului acetic cu diverși alcooli. Rezultatele studiului se prezintă în tabelul 12.

Tabelul 11 /479/ p.449 Constantele de echilibru pentru reacția acidului acetic cu alcool etilic la 100°C

Moli			K _x calculat
a	b		
	experimental	calculat	
0,18	0,171	0,171	3,9
0,33	0,293	0,301	3,3
0,50	0,414	0,423	3,4
1,00	0,667	0,667	4,0
2,00	0,858	0,850	4,6
8,00	0,966	0,970	3,9

Tabelul 12 /480/ p.697 Studiul esterificării acidului acetic cu diverși alcooli la 155°C, la raport molar 1/1

Poz.	Alcoolul	Conversia %		K
		La o oră	La echil.	
1.	Metilic	55,59	69,59	5,24
2.	Etilic	46,95	66,57	3,96
3.	Propilic	46,92	66,85	4,07
4.	Butilic	46,85	67,30	4,24
5.	Alilic	35,72	59,41	2,16
6.	Benzilic	38,64	60,75	2,39
7.	Dimetilcarbinol	26,53	60,52	2,35
8.	Metiletilcarbinol	22,55	59,28	2,12
9.	Diethylcarbinol	16,93	58,66	2,01
10.	Metilhexilcarbinol	21,19	62,03	2,67
11.	Dialilcarbinol	10,31	50,12	1,01
12.	Menthol	15,29	61,49	2,55

Se observă diferențe notabile între comportarea alcoolilor primari, secundari și terțiari. În cazul alcoolilor primari, etilic, propilic și butilic, vitezele inițiale sînt comparabile, dar mai mici decît pentru metilic. Pentru alcoolul alilic viteza este mai mică decît pentru propilic, la același număr de atomi de carbon. Alcoolii secundari au viteze inițiale mai scîzute decît cei primari, iar cei terțiari au vitezele cele mai mici.

MICHAEL /484/, arată că această împărțire nu este atît de strictă, existînd alcooli terțiari care se esterifică cu viteze comparabile cu cei secundari sau primari. Faptul se explică prin efectele sterice care apar la molecula alcoolului respectiv. Studii similare s-au efectuat cu alcool isobutilic și acizi diverși, rezultatele fiind prezentate în tabelul 13.

Tabelul 13 /480/ p.698 Studiul esterificării alcoolului izobutilic cu diverși acizi la 155°C și raport molar 1/1

Pos.	Acidul	Conversia %		K
		La o oră	La echilibru	
1.	Formic	61,69	64,23	3,22
2.	Acetic	44,36	67,38	4,27
3.	Propionic	41,18	68,70	4,82
4.	Butiric	33,26	69,52	5,20
5.	Izobutiric	29,03	69,51	5,20
6.	Metiletilacetic	21,50	73,73	7,88
7.	Trimetilacetic	8,28	72,65	7,06
8.	Dimiletilacetic	3,45	74,15	8,23
9.	Fenilacetic	48,82	73,87	7,99
10.	Fenilpropionic	40,26	72,02	7,60
11.	Cinamic	11,55	74,61	8,63
12.	Benzoic	8,62	72,57	7,00
13.	p-Toluic	6,64	76,52	10,62

Acizii liniari, acetic, propionic și butiric au viteze inițiale comparabile, dar mai mici decât acidul formic. Acizii ramificați se esterifică mai încet decât cei liniari datorită fenomenelor sterice la nivelul moleculei.

Cunoscând valoarea constantei de echilibru K pentru un anumit proces, se pot calcula funcțiile termodinamice și invers la un proces oarecare, cunoscând funcțiile termodinamice în condiții standard, ΔH determinat pe cale termochimică iar ΔS din date spectroscopice sau din capacitățile calorice ale reactanților, se poate calcula K.

3.1.2. Considerații cinetice

După cum am mai arătat cinetica unei reacții presupune determinarea constantei de viteză k și a energiei de activare ΔE . Întreaga problemă a vitezei poate fi formulată definind o stare a sistemului care reacționează numită stare de tranziție. Starea de tranziție presupune un complex molecular în care sînt forțați să treacă reactanții după ce au primit energia de activare.

Relația între viteza de reacție și energia de activare este dată de ecuația lui Arrhenius:

$$k = A e^{-\Delta E/RT}$$

Ca și în cazul echilibrelor E are o componentă entropică:

$$\Delta E = \Delta H - T\Delta S$$

și reacțiile decurg mai lent deoarece o parte din energia de activare trebuie consumată pentru realizarea restricțiilor de libertate ale reactanților (ordonarea lor).

Este cazul reacțiilor bimoleculare sau mai complexe, unde reacția este mai lentă datorită acestui efect entropic. Multe reacții conduc la formarea a doi s-au mai mulți produși de reacție. Nu rareori, produsul care predomină inițial nu este cel mai stabil; putem spune că acesta este produsul de reacție sub control cinetic. Uneori, diverși produși pot fi aduși la echilibru prin menținerea prelungită în condiții de reacție; în final va predomină produsul cel mai stabil al reacției controlată termodinamic. Controlul cinetic formează un prim produs care este apoi consumat lent dacă se atinge lent un echilibru /473/.

Istoric vorbind esterificarea și hidroliza au fost între primele procese la care s-a studiat cinetica /62,85/. Încă din 1985 GOLDSCHMIDT /86,87/, stabilește că esterificarea acizilor carboxilici în cataliză acidă cu alcooli monofuncționali are o cinetică de ordinul doi, viteza fiind proporțională cu produsul concentrațiilor: $[Acid][Alcool]$.

BERTHELOT și PEAN de SAINT-GILLES /446/, au studiat esterificarea acidului acetic cu alcool etilic și hidroliza acetatului de etil obținând date ce au fost utilizate de GUILDBERG și WAAGE /467/, în cercetările lor. O serie de alți autori /467-470/ au studiat cinetica acestor reacții.

În absența catalizatorilor viteza de reacție pentru hidroliza unui ester E este dată de relația propusă de WEGSCHEIDER /471/:

$$-dE/dt = (k_0 + k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-]) \cdot [E]$$

unde: k_H , k_{OH} și k_0 sînt coeficienții de viteză din reacțiile de hidroliză catalizate de ioni de H^+ , OH^- și respectiv hidroliză neutră.

O clasificare generală a mecanismelor de esterificare și hidroliză a fost făcută pentru prima dată de INGOLD și colaboratorii /77, 472/, în 1939, mici schimbări fiind aduse ulterior /76,470/. Cercetările care au urmat au permis realizarea unor studii în detaliu a acestor mecanisme și a factorilor care determină cursul reacțiilor de esterificare și hidroliză a esterilor /79,80/.

Mai frecvente sînt mecanismele: $A_{AC}2$; $A_{AJ}1$ și $A_{AL}1$. În cazul mecanismului $A_{AC}2$, mecanismul majorității esterificărilor normale (cap.3.1.3.), în mod obișnuit atacul nucleofil al alcoolului este etapa lentă, reacția fiind determinată de efectele electronice și sterice ale radicalului acidului carboxilic. Radicalii donori de electroni de tipul radicalilor alchilici defavorizează reacția mărind densitatea de electroni la atomul de carbon carboxilic.

Radicalii voluminoși, defavorizează de asemenea reacția atât prin apariția unei tensiuni frontale (frontal strain), cît și printr-o tensiune de spate (back strain). Cea de a doua se datorește micșorării unghiurilor de trecere de la hibridizarea sp^2 a atomului de carbon

central din acidul carboxilic, la hibridizarea sp^3 a atomului intern-
diazului tetraedric /62/. In general in cazul derivatilor acizilor ali-
fatiei, pe masura ce creste volumul substituentilor din pozitia alfa, in
aceiasi masura creste energia de activare necesara, efectul global fiind
micșorarea vitezei de reactie. /63/.

3.1.3. Mecanisme de reactie

Reactiile de esterificare sînt reactii de echilibru. Utilizînd un
exces de acid sau alcool se poate deplasa echilibrul in favoarea formă-
rii esterului. Esterificarea completă este favorizată de eliminarea apei
de reactie sau de distilarea continuă a esterului format.

LOWRY, DAY și DAYPA /76,77/ au realizat in 1941 un prim studiu
asupra reactiilor de esterificare și hidroliză a esterilor. Ei au cla-
sificat reactiile grupăi carboxil după următoarele criterii:

a). Natura reactantului, înțelegînd prin aceasta că reactia poate
avea loc asupra acidului, sau asupra produselor sale protonate. Esterifi-
carea este cunoscută numai in cataliză acidă (A), unitatea respectivă
fiind gruparea carboxilică protonată $RCOOH_2^+$.

b). Poziția heterolizei grupăi carboxilice și anume: mecanism AC
 $RCO-OH + HOR'$ cu ruperea legăturii acil-oxigen; și mecanism AL,
 $RCO-OH + HOR'$ cu ruperea legăturii alchil-oxigen.

In primul caz se poate vorbi de o substituție nucleofilă (OH prin
OR') la un atom de carbon carbonilic, iar in cazul al doilea de o substi-
tuție nucleofilă ($RCOO^-$ prin OH) la un atom de carbon alchilic.

c). Cinetica de reactie poate fi bimoleculară (2) sau monomolecu-
lară (1).

Deci teoretic se pot distinge opt mecanisme posibile, conform ta-
belului 14.

Tabellul 14 /455/ p.1131 Mecanisme de reactie posibile

Tipul de mecanism	Forma atacată	Reacții cunoscute	Rupere	
			Acil-	Alchil-
Bazic	$R'COOR$	Hidroliză	B_{AC}^1	B_{AL}^1
			B_{AG}^2	B_{AL}^2
Acid	$RCOOH^+$ sau $R'COOH_2^+$	Hidroliză și esterificare	A_{AG}^1	A_{AL}^1
			A_{AC}^2	A_{AL}^2

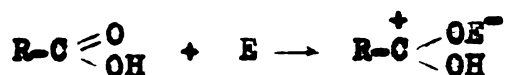
Doar trei mecanisme s-au întîlnit mai frecvent la esterificare:
 A_{AG}^2 este mecanismul majorității esterificărilor normale.
 A_{AC}^1 este un mecanism mai rar, al unor esterificări in acizi concentr

$A_{AL}1$ este mecanismul esterificării unor alcooli terțiari sau chiar secundari, care dau un ion de carboniu stabil.

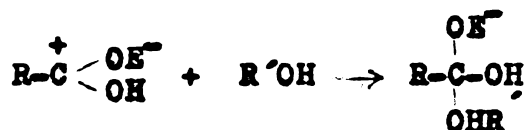
Dintre mecanismele propuse și demonstrate, două pot fi considerate ca fiind posibile în cazul esterificării tehnologice a polioliilor cu acizi alifatici superiori:

A. Esterificarea bimoleculară în cataliză acidă, sau electrofilă, în general cu scindare acil-oxigen $A_{AC}2$ cu următoarele etape:

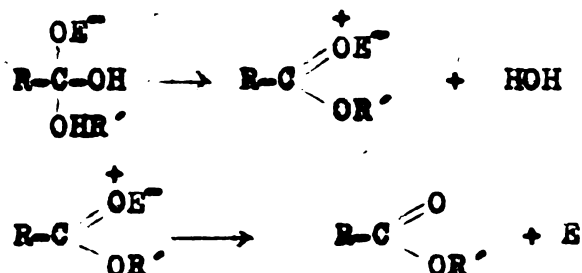
1. Un preechilibru rapid între agentul electrofil și acid, cu formarea unui complex activat:



2. Etapa lentă a atacului nucleofil, a grupării hidroxilice la carbonil:



3. Etapele rapide de scindare a unei molecule de intermediar cu eliminare de apă și apoi de agent electrofil, care devine disponibil pentru alt șir de procese:

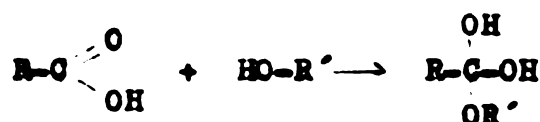


Cel mai utilizat agent electrofil pentru scopuri catalitice în astfel de procese este protonul unor acizi tari anorganici (sulfuric, clorhidric, etc.) sau organici (acizi sulfonici). În unele cazuri acești acizi tari trebuie evitați, deoarece nu pot fi eliminați integral prin prelucrări ulterioare și sînt responsabili de o acțiune corozivă marcantă.

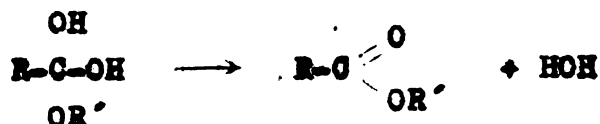
În absența acizilor tari adăugați în scop catalitic, acizii organici pot ei înșiși să joace acest rol, la temperaturi suficient de ridicate, reacția adoptînd un curs autocatalitic.

B. Esterificarea directă necatalizată, bimoleculară cu scindare acil-oxigen cu următoarele etape:

1. Atacul nucleofil, lent al unei molecule de alcool la gruparea carboxilică cu formarea unui intermediar tetraedric:



2. Eliminarea rapidă a unei molecule de apă cu formarea esterului:



Viteza globală de reacție a unui astfel de proces este redusă mai cu seamă în cazul acizilor cu moleculă mare sau cu atomi de carbon secundar sau terțiar în poziția alfa, situații în care apar efecte sterice importante. La temperaturi ridicate, în absența unor acizi tari cu rol de catalizatori pot interveni cu o pondere sensibilă /63/. O serie întreagă de alte lucrări /62,80-84/ se ocupă de studierea proceselor de esterificare.

3.1.4. Cataliza proceselor de esterificare

Este cunoscut faptul că viteza unei reacții poate fi mărită considerabil, iar temperatura de lucru micșorată, dacă se introduc în sistem catalizatori, substanțe care nu se consumă în reacție, dar modifică mecanismul prin care decurge procesul scăzând energia de activare necesară pentru ca acesta să aibă loc.

Cei mai importanți catalizatori de esterificare sînt acizii. Ei pot fi acizi anorganici (sulfuric, clorhidric, fosforic, etc.) sau acizi organici (p-toluen sulfonic, bensen sulfonic, clor aril sulfonici, etc.). Trebuie menționat faptul că radicalii acizi pot fi fixați și pe suport, cum este cazul schimbătorilor de ioni acizi /65-68/.

Utilizarea acizilor tari asigură viteze de reacție mari și deci timpi de esterificare scurți. Totuși folosirea lor are o serie de dezavantaje. Ei pot favoriza reacții de eliminare și apoi oxidare alterînd culoarea produsilor obținuți. La sfîrșitul esterificării este necesară neutralizarea și îndepărtarea lor din produsul finit, operație de regulă dificilă, care conduce și la pierderi în ester. În prezența urmelor de umiditate, ei pot favoriza reacții de hidroliză. În unele situații sînt totuși preferați pentru viteza de reacție mare pe care o asigură.

Literatura de specialitate mai indică drept catalizatori de esterificare metale ca: zinc, staniu, aluminiu, cupru, etc., oxizi metalici: PbO, CaO, ZnO, Na₂O /69-79/, cloruri: ZnCl₂, SnCl₂, FeCl₃, TiCl₄ /72/, acetati /73/ sulfati și piro-sulfati /74/. În ultima perioadă o serie de brevete indică drept catalizatori produși organometalici, compuși ai metalelor tranzitionale cu orbitali p și d de energie relativ joasă, vacanți, cum ar fi: Ti(OBu)₄; Sn OOC(CH₂)₇ CH₃ 2; Zn(CH₃COO)₂; Ti(OPh)₄; (EtO)₂Ti(OAc)₂; Ti(PrO)₄; AlEt₃; Al iBu₃; Hg(OOCCH₃)₂; etc. /74,75/.

Deși rezultatele obținute cu astfel de compuși sînt remarcabile, ei nu au făcut obiectul unor studii detaliate de mecanism de reacție.

3.2. Factori care influențează esterificarea. Purificarea finală a produselor. Alegerea variantei de sinteză.

3.2.1. Natura reactanților și raportul molar.

De mare interes pentru stabilirea condițiilor optime de sinteză este raportul molar al reactanților. În practica industrială se întâlnește atât tehnica utilizării excesului de componentă acidă cât și cea a utilizării excesului de componentă hidroxilică. De regulă se lucrează cu exces de acid când este dorită o esterificare completă (esteri superiori) și cu exces de componentă alcoolică când se dorește o esterificare parțială (esteri parțiali).

În general esterii sintetizați în prezenta lucrare sînt esterii parțiali ai unor alcooli polihidroxilici și de aceea s-a ales varianta de esterificare în exces de componentă alcoolică, raportul molar fiind variat de la caz la caz. Tehnica cu exces de componentă alcoolică are o serie de avantaje tehnologice:

1. Excesul de componentă alcoolică deplasează favorabil echilibrul reacției spre formarea esterilor.
2. În mod obișnuit alcoolii fiind produse mai volatile decît acizii utilizați se pot îndepărta mai ușor din sistem după terminarea reacției.
3. Unii compuși hidroxilici dau azeotropi cu apa servind și drept antrenanți.
4. Un exces de alcool este mult mai menajant pentru utilaj decît un exces de acid, care ar provoca corodarea lui.
5. Un exces de componentă alcoolică permite obținerea unor indici de aciditate corespunzători, eliminîndu-se operații dificile de neutralizare, spălare și uscare.

Se lucrează în general cu excese molare de reactanți hidroxilici de 10-150 %, dar cel mai des cu excese de 10-30 %. Cu cît excesul de componentă hidroxilică este mai mare, conversia totală a acidului se obține mai repede. Condiția esențială rămîne însă îndepărtarea apei din sistem. În esterificările cu antrenanți cantitatea adăugată trebuie să fie suficientă pentru a compensa pierderile prin evaporare, acumulările din răcitoare, separatoare, etc.

În cadrul obținerii esterilor alcoolilor polihidroxilici cu caracter de lubrifianți pentru mase plastice, nu se pot stabili reguli precise, general valabile de concepere a recepturilor, deoarece desfășurarea reacției este mult dependentă de natura și puritatea reactanților.

3.2.2. Catalizatorii

După cum am arătat anterior (cap.3:1.4.) există o mare diversitate de catalizatori utilizabili în procesele industriale de esterificare. În încercările noastre au fost testați catalizatori de cele mai diverse tipuri, cum ar fi: acizi, oxizi metalici, săruri, acizi de tip Lewis, compuși organometalici. Pe baza sintezelor efectuate au fost în final adoptați catalizatori din clasa acizilor Lewis, în speță $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și compuși organometalici, diocetoat stanos.

Acești catalizatori asigură viteze de reacție convenabile, la temperaturi de $180-220^\circ\text{C}$. Faptul că ei rămân în produsul finit, nefiind necesară îndepărtarea lor și neafectând proprietățile ulterioare ale esterilor lubrifianti, reprezintă un important câștig tehnologic. Se exclude astfel operații dificile și neeconomice de îndepărtare a resturilor de catalizator (în cazul catalizei acide), care încarcă inutil costurile.

3.2.3. Temperatura

Efectuarea reacției necesită un considerabil aport de căldură, ținând cont de faptul că viteza reacției este satisfăcătoare doar la temperaturi mai ridicate. Catalizatorii permit în general o coborîre a temperaturii de reacție, dar unii dintre ei își manifestă activitatea doar la temperaturi mai ridicate.

De regulă unul sau chiar ambii reactanți utilizați la sinteza esterilor lubrifianti sînt solizi. Urmărind regimul termic în primă fază curba este treptat ascendentă pînă la topirea reactanților, atingerea temperaturii de regim și eliminarea majorității apei de reacție, apoi se menține staționar pînă la eliminarea restului a apei, și în final să se realizeze răcirea produsului în vederea golirii.

În tehnologiile actuale există tendința de a se lucra la temperaturi mai înalte ($200-250^\circ\text{C}$) cînd se realizează viteze de reacție mari și timpi de reacție scurți, asigurîndu-se totuși conversii maxime. Asigurarea unor astfel de temperaturi necesită sisteme de încălzire speciale, cu agent termic sau electric cu inducție. În aceste condiții trebuie luate măsuri speciale de etanșare a reactorului și protejare a produsului la oxidare, prin conducerea esterificării în atmosferă inertă. Se mai pot folosi și antioxidanți care se introduc direct în masa de reacție.

3.2.4. Presiunea

În general reacția de esterificare se conduce la presiune atmosferică, urmată spre final de îndepărtarea apei și substanțelor ușor volatile sub vid.

În primă fază reacția se conduce fie sub pernă de gaz inert, fie în curent de gaz inert, ceea ce presupune apariția unei ușoare supra-presiuni în vasul de reacție. Spre final se trece la distilarea apei de reacție sub vid. Vidul se mărește treptat pînă se ajunge la o presiune reziduală de 0,01-0,03 bari. La terminarea reacției echilibrarea presiunii în vasul de reacție se face cu gaz inert.

Trebuie menționat faptul că atunci cînd se utilizează antrenanți se lucrează la presiune atmosferică, dar și atunci în final se utilizează vidul pentru eliminarea completă a antrenantului și substanțelor ușor volatile. Utilizarea presiunilor scăzute grăbește desăvîrșirea reacției de esterificare prin deplasarea echilibrului spre produși, ca urmare a eliminării mai rapide a apei de reacție.

3.2.5. Timpul de reacție

Timpii de reacție la obținerea esterilor lubrifianți variază în limite foarte largi. Durata reacției depinde de o serie de factori cum ar fi: natura reactanților, proporția dintre aceștia, tipul de catalizator, agitarea, regimul termic, presiune, utilizarea de antrenant, etc. Timpii de reacție prea mari, ținînd cont de temperatura ridicată la care se desfășoară reacțiile, pot influența negativ asupra calității produselor putînd apărea degradări termooxidative datorită unor reacții de eliminare urmate de oxidare.

Este deci evidentă însemnătatea alegerii unui timp optim de reacție. Procedeele de sinteză elaborate de noi, utilizînd temperaturi de 180-220°C asigură timpii de reacție variînd între 8-20 de ore.

3.2.6. Agitarea

Agitarea este prezentă în majoritatea procedeelor de obținere a esterilor polioliilor, indiferent dacă acestea sînt conduse în soluție sau în topitură. Ea ușurează dizolvarea, respectiv topirea reactanților solizi, făcînd ca reacția să decurgă pe cît posibil în fază omogenă. Prin agitare se asigură o repartizare uniformă a căldurii în masa de reacție, evitîndu-se apariția de zone cu încălzire locală diferită de a masei de reacție, unde se pot iniția reacții de descompunere termică a produsilor.

Agitarea permite o mai judicioasă utilizare a energiei termice și o preluare mai uniformă a căldurii la răcire. De asemenea se asigură viteze de reacție comparabile în întreaga masă de reacție. Agitatoarele folosite sînt de cele mai diverse tipuri: paletă, turbină, ancoră, etc. Turația variază între 50-300 rotații/minut, funcție de vîscozitatea mediului agitat, de faptul dacă acesta spumează sau nu, etc.

3.2.7. Purificarea finală a produselor

S-a arătat anterior (cap. 3.1.4.), că utilizarea catalizatorilor

acizi necesită purificări ulterioare ale produsului finit. Rămânerea catalizatorului acid în produse le conferă acestora un caracter care este coroziv, le mărește sensibilitatea la reacții de hidroliză și oxidare, cu urmări nefaste asupra comportării sale ulterioare ca lubrifiant.

Purificarea se execută de regulă cu soluții alcaline, apoase sau alcoolice de concentrații 1-10 % NaOH, 5-20 % Na₂CO₃ etc. Neutralizarea se efectuează la cald (40-80°C), sub agitare continuă. Trebuie menționat că pentru eliminarea acidității se pot utiliza și rășini schimbătoare de ioni (anioniți). În cazul când se folosesc anioniți operația se execută în coloane, esterul diluându-se cu un solvent adecvat, inert, care să-i ușureze curgerea. După trecerea prin coloană solventul se elimină prin distilare, fapt ce necesită o instalație anexă de recuperare și reciclare a solventilor. Se mai poate introduce anionitul și direct în vasul de reacție în prealabil făcându-se diluarea cu solvent a esterului. Amestecul se agită continuu și după un anumit timp se separă anionitul prin filtrare, amestecul ester-solvent trecându-se la recuperarea solventului. Periodic anionitul se reactivează. În general anioniții se utilizează doar când aciditatea produselor nu este prea mare. Tehnologiile sunt operații dificile și pretentioase. Solvenții utilizați sunt de regulă toxici și inflamabili.

Când se lucrează cu soluții alcaline se obțin săpunuri ale acizilor care se impun a fi eliminate prin spălare. Operația este dificilă din cauza emulsiilor stabile care apar în majoritatea cazurilor, separarea celor două straturi organice și apoase fiind greoaie și de durată, apărând pierderi în ester. Pentru a ușura separarea se pot utiliza soluții de electroliți cum ar fi clorura de sodiu. Spălarea se repetă de câte ori este necesar.

Apa provenită din spălare se elimină prin uscarea produsului la cald și sub vid. Uneori se utilizează și produse higroscopice ca: clorura de calciu, sulfatul de sodiu, sulfatul de magneziu, etc. Industrial, uscarea se cuplează de regulă cu faza de devolatilizare și se execută fie în blase prevăzute cu agitare, încălzire și posibilități de vidare, fie prin stripping în coloane cu umplutură.

Purificarea se poate continua prin decolorarea produsului cu substanțe decolorante sau absorbante (cărbune activ), la 60-80°C, urmată de filtrare pe un filtru presă.

3.2.8. Alegerea variantei de sinteză

Apa de reacție sau esterul se îndepărtează tehnologic în mod obișnuit prin distilare din sistemul în echilibru. În general se disting următoarele posibilități /80/ care determină tehnologia și aparatura adecvată

1. Esterul distilă împreună cu apa, de regulă ca amestec azeotropic.

2. Alcoolul formează cu apa un amestec azeotrop care distilă din sistem. După condensare formează două faze, stratul organic putând fi reintrodus după separare în amestecul de reacție.

3. În unele situații când alcoolii nu dau azeotropi favorabili se utilizează un antrenant ajutător, cu rolul de a îndepărta apa prin distilare azeotroică. Se folosesc: benzen, toluen, xilen, ciclohexan, tetraclorură de carbon, hidrocarburi aromatice. Procedul are ca dezavantaje faptul că temperatura de reacție este plafonată la temperatura de fierbere a antrenantului și deci viteza de reacție este limitată, se impurifică esterii cu acești antrenanți, iar antrenanții sînt de regulă toxici și inflamabili.

4. La alcoolii cu puncte de fierbere ridicate, apa se elimină prin antrenare cu aburi sau gaze inerte.

5. La produsele cu puncte de fierbere înalte se utilizează de multe ori tehnica vidului pentru îndepărtarea apei și în final a restului de componente ușor volatile din sistem.

Tehnicile prezentate mai sus se referă în general la procedee discontinue de esterificare, procedee utilizate și în prezenta lucrare. Utilizînd drept catalizatori compuși organometalici sau acizi de tip Lewis, se pot evita operațiile de neutralizare, spălare și uscare.

Plecînd de la aceste considerente s-au stabilit condițiile de sinteză pentru esterii alcoolilor polihidroxilici capabili de a fi utilizați ca lubrifianți pentru materiale plastice:

- Esterificare în topitură (cînd unul sau ambii reactanți sînt solizi), în atmosferă inertă.

- Raport molar adecvat tipului de ester.

- Exces de componentă alcoolică.

- Autocatalitic sau cu catalizatori acizi Lewis sau compuși organometalici.

- Temperaturi mai ridicate (180-220°C).

- Timpuri de reacție cît mai scurți.

- Utilizarea de antioxidanți (cînd este cazul).

- Agitare eficientă.

- Purificare prin decolorare și filtrare (cînd este cazul).

3.3. Metode de obținere a esterilor poliolilor.

Esterii alcoolilor polihidroxilici se obțin de regulă prin reacția de esterificare directă a alcoolului cu acidul, metodă mult utilizată și cu aplicabilitate practică în multe domenii. Mai există și alte

metode cum ar fi: oxidarea olefinelor la mono- și diesteri ai glicoolilor cu oxigen molecular, în mediu de acid alcanoic, în prezența unor catalizatori specifici /89-117/; prin reacția alchilen oxizilor cu acizi /118-146/; precum și alte metode, mai puțin aplicabile industrial, unele din ele utilizându-se totuși în anumite situații /147-194/.

3.3.1. Obținerea esterilor glicoolilor prin esterificare directă.

Reacția de esterificare a glicoolilor cu acizi monocarboxilici este un proces de echilibru, în care se formează în proporții bine definite mono- și diesteri. Raportul dintre aceștia este determinat de raportul molar dintre acid și glicol și temperatură. În cazul utilizării unui exces de acid predomină diesterul, iar în cazul unui exces de glicol, monoesterul.

Studiind literatura de specialitate /195-228/, s-au putut obține unele date privind sinteza prin esterificare directă a glicoolilor, date centralizate în tabelul 15. Se poate observa că cei mai studiați glicooli sînt: etilen-, dietilen- și propilenglicolul. Acizii utilizați sînt diverși, de regulă acizi monocarboxilici saturați cu lungimea lanțului variînd de la C_2 la C_{18} , dar și acizi nesaturați de exemplu oleic, acizi aromatici (benzoic) și chiar acizi naftenici $C_{11}-C_{14}$ cu formula generală: $C_n H_{2n-1} COOH$.

Raportul molar variază funcție de ceea ce se urmărește să se obțină, adică să predomine mono- sau diesterul. Temperatura de lucru este indicată într-un singur caz, $140^\circ C$, ea fiind condiționată desigur de temperatura de fierbere a solventului utilizat. De regulă se lucrează la temperaturi mai ridicate, $160-220^\circ C$.

Drept catalizatori se folosesc substanțe diverse cum ar fi: acizi anorganici (clorhidric, sulfuric), acizi aromatici (p-toluen sulfonic), săruri (halogenuri de Fe, Zn, Sn, sulfat de cupru), oxizi (oxid de zinc) și rășini schimbătoare de ioni puternic acide (KU-2; Ku-2.8; KU-2.23; Standard SX-8; Macroporos KP-1). Cînd se lucrează cu rășini schimbătoare de ioni se utilizează și un solvent, care ușurează eliminarea apei prin distilare azeotropică și totodată protejează rășina de degradări termice, reacția conducîndu-se la o temperatură relativ scăzută plafonată de temperatura de fierbere a solventului.

În general autorii sînt de acord, că indiferent de condițiile de lucru produșii finali sînt amestecuri de mono- și diesteri, predominînd unul sau altul din aceștia funcție de condițiile concrete de lucru. Viteza de reacție nu variază sensibil cu variația lungimii lanțului acidului în cazul acizilor liniari saturați /200/.

Tabelul 15. Obținerea esterilor glicolilor prin esterificare directă

Glicolul	Acidul	rap. molar ao./glicol	Temp. de lucru °C	Catalizator utilizat	Durata reacției (ore)	Solvent utilizat	Bibliografie
Etilen-	palmitic	-	-	HCl	-	-	/195-197/ /199/
Etilen-	amețec	-	-	HCl	-	-	
Etilen-	valerianic	-	-	HCl	-	-	/200/
	caproic	-	-	H ₂ SO ₄	-	-	
	heptanoic	-	-	p-toluen sulfonic	-	-	/202-205/ /208/
Metilen-	diverși	-	-	KU-2	-	-	/209/
Etilen-	acetic	-	-	p-toluen sulfonic	-	-	/210/
Etilen-	naftenic	2/1,75	-	halogenuri de Fe, Zn, Sn	-	-	/211/
Etilen-	diverși	-	-	-	-	-	
Etilen-	oleic	-	-	KU-2	10	benzen, toluen, ortoxilen	/65/
Etilen-	naftenic	1/12	140	-	-	-	/211/
Propilen-	stearic	-	-	KU-2, KU-2.8, KU-2.23	-	-	/212-214/ /220/
Etilen-	benzoic	-	-	ZnO	-	-	
Etilen-	acetic	-	-	CuSO ₄	-	-	
Etilen- și Metilen-	pivalic	1/1	-	Standard-SI 8 Macroporos-KP 1	-	-	/215-219/

Procente mari de monoesteri s-au obținut cînd s-au utilizat drept catalizatori rășini schimbătoare de ioni /179/, reacția decurgînd în porii rășinii. Obținerea de mono- și diesteri puri ai glicolilor este o operație dificilă, datorită faptului că pentru procesul de monoesterificare și diesterificare constantele de echilibru sînt foarte apropiate, iar punctele de fierbere sînt de asemenea apropiate, nepermițînd o purificare prin distilare fracționată /83/.

3.3.2. Obținerea esterilor glicerinei prin esterificare directă.

Esterificarea glicerinei cu acizi, conduce la amestecuri de mono-, di- și trigliceride, depinzînd de proporția reactanților, temperatură și alți factori. Literatura de specialitate studiată /229-284/, a permis urmărirea metodică de lucru și a tehnicilor de sinteză utilizate, o serie de date fiind prezentate în tabelul 16.

Reacția de esterificare a glicerinei cu acizi este un proces de echilibru în urma căruia rezultă produși conținînd de regulă toți cei trei esteri posibili. Raportul lor variază în funcție de condițiile concrete de lucru.

Esterificarea glicerinei a fost îndelung studiată, fiind utilizată o gamă largă de acizi, ponderea mare ocupînd-o acizii grași saturați și nesaturați. De regulă se lucrează la temperaturi cuprinse între 180-220°C cînd viteza de reacție este convenabilă și nu sînt necesari timpi mari de reacție. În general se lucrează în absența catalizatorilor, rolul catalizatorului fiind suplinat de acidul gras ce participă la reacție, dar se pot utiliza și catalizatori ca: acizi, alcalii, oxid de zinc /237, 246, 256/.

Utilizarea de solvenți ca: fenol, dioxan, acetonitril /198, 237, 238/, favorizează obținerea de monoesteri, lucru care se poate explica prin faptul că reacția decurge practic în fază omogenă și deci cu viteze de reacție mai mari, deci timpi de reacție mai scurți. O încălzire de durată a amestecului de reacție favorizează formarea esterilor superiori /229-231/. Viteza de reacție crește pentru acizi în ordinea: stearic, palmitic, miristic, oleic, lauric, linolenic, lucru explicat de autori /246/ pe baza miscibilității diferite a acizilor cu glicerina. HARTMANN /266/, a fost primul care a explicat acest fapt pe baza reactivității diferite a acizilor.

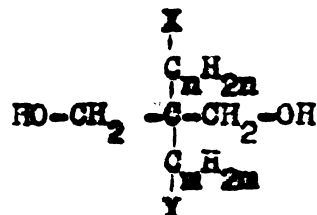
În general se lucrează la presiune atmosferică, dar se poate lucra și sub vid /232, 256/, pentru a ușura îndepărtarea apei, în special în faza finală a reacției.

Tabela 16. Obținerea esterilor glicerinei prin esterificare directă

Acidul	Rap. molar ac./glicer.	Temp. de lucru °C	Catalizator utilizat	Durata reacției (ore)	Solvent utilizat	Presiune bari	Bibliografie
Stearic Palmitic Oleic	1/1	200	-	-	-	-	/229-231/
Stearic Palmitic Oleic	-	215-220	-	-	-	0,04-0,05	/232/
Lauric	1/3	180	-	-	fenol	-	/198/
Lauric	-	80-100	-	-	acetoritril	-	/237/
Diverși	1/1	180	-	-	cu și fără	-	/245/
Diverși	1/1	180	alcalii	-	-	-	/246/
Diverși	Knocs mare de acid	200-270	-	-	-	-	/253-255/
Petro- selinic	3/1	180	ZnO 2%	-	-	-	/256/
Grași diverși	-	-	p-toluen sulfonic	-	-	-	/237/
Stearic	-	107	H ₂ SO ₄	3	dioxan	-	/238/

3.3.3. Obținerea esterilor neo-alkil polioliilor prin esterificare directă

Neo-alkil polioliilor pot fi reprezentați schematic prin formula generală:



Reprezentanți mai importanți ai clasei sînt: neo-pentil glicolul, 1,1,1,-trimetilol propanul, pentaeritrita și derivații acestora. Din literatura de specialitate studiată /285-326/ s-au centralizat unele date privind condițiile de sinteză a unor asemenea esteri, prezentarea lor făcîndu-se în tabelul 17.

Unii dintre neo-alkil polioliilor cei mai studiați sînt trimetilol propanul și pentaeritrita, substanțe care au fost prinse și în studiile noastre. Pentaeritrita a fost esterificată cu acizi diverși, saturați și nesaturați, ramificați sau cu o structură neo-carboxilică. În cazul esterificării alcoolilor polihidroxicilor cu acizi monocarboxilici se obțin amestecuri de esteri în care se regăsesc toți esterii posibili, proporția lor variînd în funcție de condițiile de sinteză.

Din tabelul 17 se observă că temperatura de lucru cînd nu se lucrează cu solvent, variază între 150-240°C. De regulă se lucrează la temperaturi în jur de 200°C pentru a avea viteze de reacție corespunzătoare. Gama de catalizatori este largă, ea incluzînd, oxizi: PbO, CaO, ZnO, Na₂O; acizi: sulfuric, p-toluen sulfonic, fosforic; hidroxizi: NaOH, KOH; săruri: NaHSO₄, esteri ai titanului; rășini schimbătoare de ioni.

Timpii de reacție variază între 3-10 ore funcție de condițiile în care se conduce sinteza. Solvenții utilizați sînt: fenol, hexan, toluen, etilbenzen, hidrocarburi alifatice. Solvenții se utilizează pentru a permite desfășurarea reacției într-un mediu cît mai omogen și servesc totodată la o mai ușoară eliminare a apei de reacție prin distilare. Trebuie menționat faptul că folosirea solvenților favorizează obținerea de esteri inferiori /292,293/.

Pentru ceilalți neo-alkili polioli, trimetilol propan, neo-pentil glicol și alții, condițiile de sinteză a esterilor sînt similare. În general se folosesc aceiași catalizatori, lucrîndu-se de asemenea cu sau fără solvent. Cînd se lucrează cu solvent, temperaturile de lucru sînt mai mici, fiind plafonate de temperatura de fierbere a solventului, și implicit sînt necesari timpi de reacție mai lungi pentru a avea randamente satisfăcătoare.

Tabela 17. Obținerea esterilor neo-alchil poliolilor prin esterificare directă

Poliolul	Acidul	Rep. molar	Temp. de lucru	Catalizator utilizat	Durata reacției (ore)	Solvent utilizat	Bibliografie
Pentaeri trită	diverși	-	180-240	-	6-10	-	/286, 287/ /288/
Pentaeri trită	diverși	-	220-235	-	6-10	-	/289-291/ /292, 293/
Pentaeri trită	diverși	-	190-240	NaOH, PbO, CaO, ZnO	3-5	-	
Pentaeri trită	grași esenț. de PR	-	-	-	-	fenol	
Pentaeri trită	grași din ulei de în și tall	-	225-230	-	-	-	/234, 294-296/
Pentaeri trită	leaurie și palmitic	-	230-235	-	3	cu și fără	/308/ /71/
Pentaeri trită	oleie amestec de caprilic, capric și oleic	-	170-172	ZnO	3-4	-	
Pentaeri trită	acrilic	-	220	ZnCl ₂	6	-	/310/ /312/
Pentaeri trită, trimetilolpropan ș.a.	ac. linauri C 4-12 sau ramificați și neo-alcanoici	1/1, 5-2/8	150-210	p-toluen sulfonic	-	hexan	
Pentaeri trită, trimetilolpropan.	amestec n- și izo-valerianic, capric, oenanțic, caprilic.	-	-	NaHSO ₄	-	xilen	/311/
Neopentilglic. ș.a.	monocarbox. linauri și ramificați	-	Pierbere reflux	H ₂ SO ₄	21	toluen	/285/
Neopentilglic. Trimetilolpr.	alifatic linauri C ₅₋₉	-	-	-	-	cumol	/309/

C E R C E T A R I O R I G I N A L E

4. REZULTATE SI DISCUTII

4.1. Sinteză de produse

4.1.1. Esteri oleici ai dietilenglicolului

Sinteze și testări preliminare au confirmat proprietăți bune de lubrifiere numai pentru monoesterul oleic al dietilenglicolului. În consecință încercările au fost orientate spre obținerea acestui compus. După cum am arătat anterior, reacția de esterificare a glicolilor cu acizi monocarboxilici este un proces de echilibru, în amestecul obținut putând fi evidențiați ambii esteri posibili. Proportia lor depinde de condițiile concrete de desfășurare a reacției.

Obținerea monooleatului de dietilenglicol s-a efectuat pe o instalație de laborator prezentată schematic în figura 60. Din datele prezentate în tabelul 18 se poate observa că s-a lucrat cu un exces de dietilenglicol de 20 % față de teoretic. Timpii de reacție s-au variat între 4-10 ore, urmărindu-se influența asupra conversiei și asupra compoziției masei de reacție. Reacția s-a condus autocatalitic, la temperaturi ridicate, variind între 180-230°C.

Asemenea temperaturi asigură viteze mari de reacție, astfel încât după numai 4 ore aciditatea scade sub 3 mg KOH/g. Indicii de saponificare și OH teoretici pentru monoester sînt egali cu 151. Comparînd indicii obținuți cu cei teoretici putem spune că produsul obținut este un amestec conținînd ambii esteri. Indicii de OH mai mari decît cei de saponificare indică prezența în produs a alcoolului liber. Lucrîndu-se în exces de componentă alcoolică, excesul de alcool se elimină prin distilare în finalul reacției. Prezența alcoolului liber după un timp de reacție de peste 6 ore, la 200°C se poate explica doar printr-o eliminare incompletă a alcoolului la devolatilizare.

Compoziția produselor obținuți s-a stabilit prin calcul utilizînd relațiile următoare, relații obținute din ecuații de bilanț de materiale:

$$\% \text{ glicol liber} = \frac{M_{\text{glicol}}}{2.561,1} (I_{\text{OH}} - I_{\text{S}})$$

$$\% \text{ monoester} = \frac{I_{\text{OH}} - I_{\text{A}}}{I_{\text{S}} + I_{\text{OH}} - I_{\text{A}}} \cdot 200$$

$$\% \text{ diester} = \frac{I_{\text{S}} - I_{\text{OH}} + I_{\text{A}}}{I_{\text{S}} + I_{\text{OH}} - I_{\text{A}}} \cdot 100$$

Tabela 18. Sinteza monooleatului de dietilenglicol în laborator, la raport molar acid oleic/dietilenglicol = 1/1,2

Nr.	MOL	Temp de	Temp de	I _A	I _g	I _{OH}	Indice de	Densitate	Mono-	Di-	Alcool	
												reacție
(ore)												
1.	4	4,8	4	230	1,8	152	151	1,4635	0,922	99	1	-
2.	4	4,8	4	230	1,7	153	145	1,4640	0,923	97	3	-
3.	4	4,8	5	220	1,7	148	175	1,4645	0,921	97	-	3
4.	4	4,8	6	200	1,1	150	163	1,4645	0,924	99	-	1
5.	4	4,8	6,5	200	1,1	153	144	1,4640	0,923	97	3	-
6.	1,5	1,8	6,5	200	1,8	151	157	1,4645	0,924	99	-	1
7.	1,5	1,8	7	200	1,5	153	145	1,4635	0,921	97	3	-
8.	4	4,8	9	180	1,5	154	139	1,4630	0,925	94	6	-
9.	1	1,2	10	200	0,2	156	126	1,4645	0,925	89	11	-

Concentrația de monoester variază între 90 și 99 %. Trebuie subliniat faptul că de regulă alături de monoester se obține și diester. Proporția de diester în general crește odată cu prelungirea duratei de reacție. Pentru a obține deci produse cu un conținut ridicat de monoester este indicat să se lucreze cu exces de componentă alcoolică, la temperaturi ridicate 200-250°C și un timp de reacție cât mai scurt.

Indicii de refracție și densitatea produsului nu variază notabil de la o sinteză la alta. indicele de refracție este cuprins între 1,4630-1,4645 iar densitatea între 0,9210-0,9250.

Spectrul IR (fig.14) este un spectru tipic al unui ester putând fi evidențiate benzile caracteristice: $\nu_{\text{COO}}=1157 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}}=1740 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}}=720 \text{ cm}^{-1}$. Se mai pot remarca benzile corespunzătoare grupărilor $\nu_{\text{CH}_3}=2955 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2}=2926 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2 \text{ sim}}=2953 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{OH}}=3520 \text{ cm}^{-1}$.

O cromatogramă HPLC a produsului obținut (proba 9 din tabelul 18), este prezentată în figura 15. Cromatograma s-a înregistrat pe un aparat WATERS ABC/GPC 244, utilizând drept eluent metanol și lucrând cu un debit de 1 ml/min., viteza hirtiei 12 cm/h, detector de indice de refracție.

Prin integrarea cîcurilor se obține un conținut de 88,49 % monoester și 11,51 % diester, date care concordă bine cu cele prezentate în tabelul 18.

Datele obținute în laborator au stat la baza efectuării de sintese în instalația pilot, (cap.5.1.2.). Produsele obținute sînt în condiții normale lichide uleioase, de culoare galben-roșcat, cu miros caracteristic.

Indicii de aciditate obținuți sînt sub 6 mg KOH/g, iar cei de saponificare și hidroxil variază între 145-160, respectiv 100-190 mg KOH/g. Procentul de monoester variază între 80-99 %. Tehnologia realizată este industrializată și face obiectul unui brevet de invenție /327/.

Produsele se comercializează sub denumirea de LUSTIM-011. Cantitățile fabricate de 120-150 tone/an sînt sub cantitatea cerută de beneficiari care se cifrează la 300-350 tone/an.

Esterul oleic al dietilenglicolului în care predomină monoesterul, este un bun lubrifiant preponderent intern, utilizat la prelucrarea poliolorurii de vinil dure, prin injecție. De asemenea constituie uleiul de bază în obținerea unui lubrifiant utilizat în industria metalurgică.

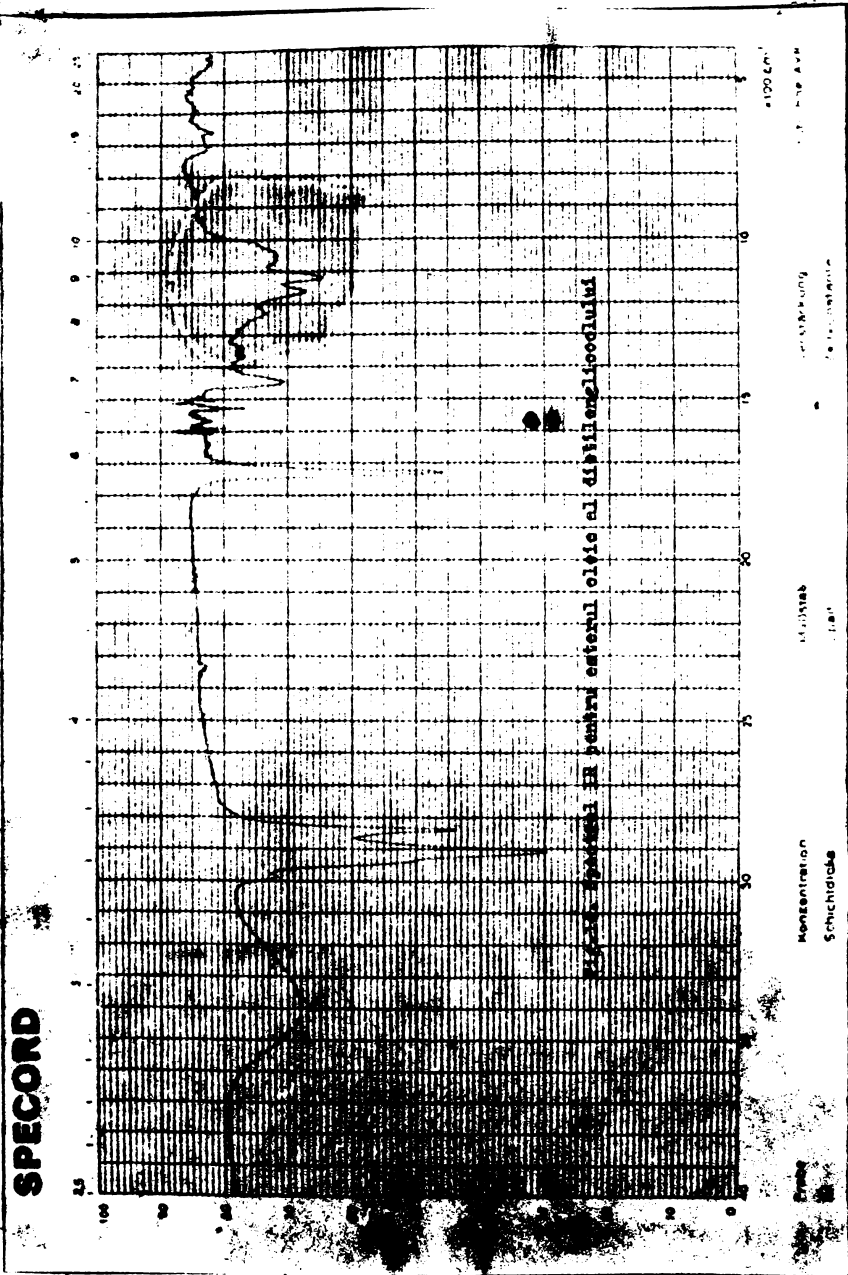
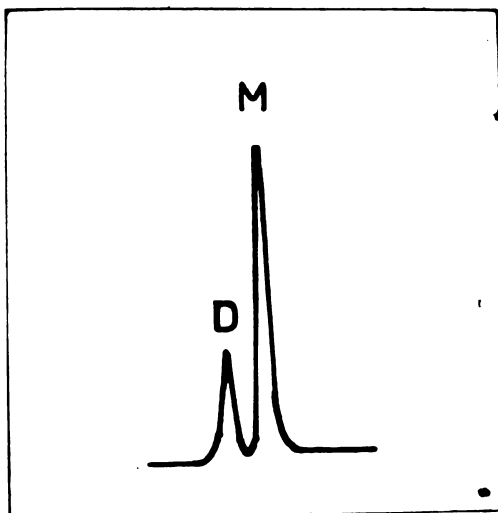


Fig. 15 Cromatograma HPLC pentru esterul oleic al dietilenglicolului.



4.1.2. Esteri oleici ai glicerinei

Inițial s-a stabilit prin încercări preliminare că doar esterii parțiali ai glicerinei cu acid oleic prezintă interes în domeniul lubrifierii polimerilor. Din acest motiv sintezele s-au condus astfel încât amestecul de reacție să conțină predominant mono- respectiv diesterul glicerinei cu acid oleic.

S-a lucrat la rapoarte molare glicerină/acid oleic de 1,07-1,2/ și 1/1,66-1,8. Rezultatele obținute pentru cele două serii de esterii sunt redate în tabelul 19. La esterificarea glicerinei cu acizi monocarboxilici, reacția fiind un proces de echilibru, în amestecul de reacție vor coexista toți esterii posibili, proporția lor fiind variabilă funcție de condițiile de sinteză.

Temperatura de reacție s-a variat între 180-200°C, temperatură suficient de mare pentru a asigura viteze de reacție relativ mari chiar în condiții necatalitice. Pentru protejarea masei de reacție la oxidare se lucrează în atmosferă inertă. Timpii de reacție s-au variat între 7-11 ore pentru prima serie și 6-18 ore pentru a doua serie de esterii. În ambele cazuri s-a lucrat atât catalizat cât și necatalizat.

În cazul primei serii de esterii (raport molar glicerină/acid oleic = 1,07-1,2/1), se poate observa efectul catalitic al clorurii stanoase dihidratate, comparând sintezele 1 și 2 cu 5, fiind la aceeași temperatură de 180°C aciditatea scade la 2,2 respectiv 1,8 mg KOH/g după 7 ore la procesul catalizat și la 2,3 mg KOH/g după 10 ore la procesul necatalizat. Evident cu creșterea duratei reacției, aciditatea se reduce progresiv chiar în condiții necatalitice.

Tabela 19 Sinteza esterilor oleici si glicerinei prin esterificare directa

Nr.	Moli	Rap.molar	Catalizator	Temp de	Temp.	pKOH/g		Indice	Indice	Visozit.	
						g	g				de 10d
		alcooli/ac. (grame/garzi)reactie		°C		g/100 la 20°C		mPas			
1.	1,6	1,5	SnCl ₂ (0,1)	7	180	2,2	168	216	75	1,4690	195
2.	1,6	1,5	SnCl ₂ (0,2)	7	180	1,8	166	235	78	1,4700	185
3.	1,8	1,5	-	7	200	14,7	150	394	75	1,4680	210
4.	1,65	1,5	-	9	200	1,5	168	216	75	1,4700	200
5.	1,6	1,5	-	10	180	2,3	172	178	77	1,4700	190
6.	1,65	1,5	-	11	200	0,7	169	203	70	1,4700	180
1.	0,6	1	SnCl ₂ (0,35)	6	200	3,07	168	217	70	1,4695	70
2.	0,6	1	p-toluen sulf. ^a	8	200	2,14	171	187	72	1,4695	96
3.	0,6	1	SnCl ₂ (0,2)	10	200	1,76	172	178	69	1,4695	95
4.	0,6	1	p-toluen sulf. ^b	14	180	2,49	174	159	60	1,4710	56
5.	0,55	1	-	18	180	2,47	172	178	79	1,4710	45.

^a 0,5 grame
^b 0,25 grame

Indicii de saponificare și OH variază între 150-172 și 178-394. Ținând cont de faptul că indicii de saponificare și OH teoretici pentru mono-, di- și triester sînt: 157, 181, 190 respectiv: 181, 157, 0, putem spune că produșii obținuți sînt amestecuri din cei trei esteri posibili ai glicerinei, amestecuri în care predomină mono- și diesterul oleic cu un ușor avantaj în favoarea monoesterului, dat fiind raportul molar la care s-au efectuat sintezele.

Indicele de refracție și viscozitatea produșilor nu a variat prea mult de la o șarjă la alta, ei fiind cuprinși între 1,468-1,470 și respectiv 180-210 mPas, iar indicii de iod în limitele unor erori experimentale corespunde cu cel al acidului utilizat la sinteză.

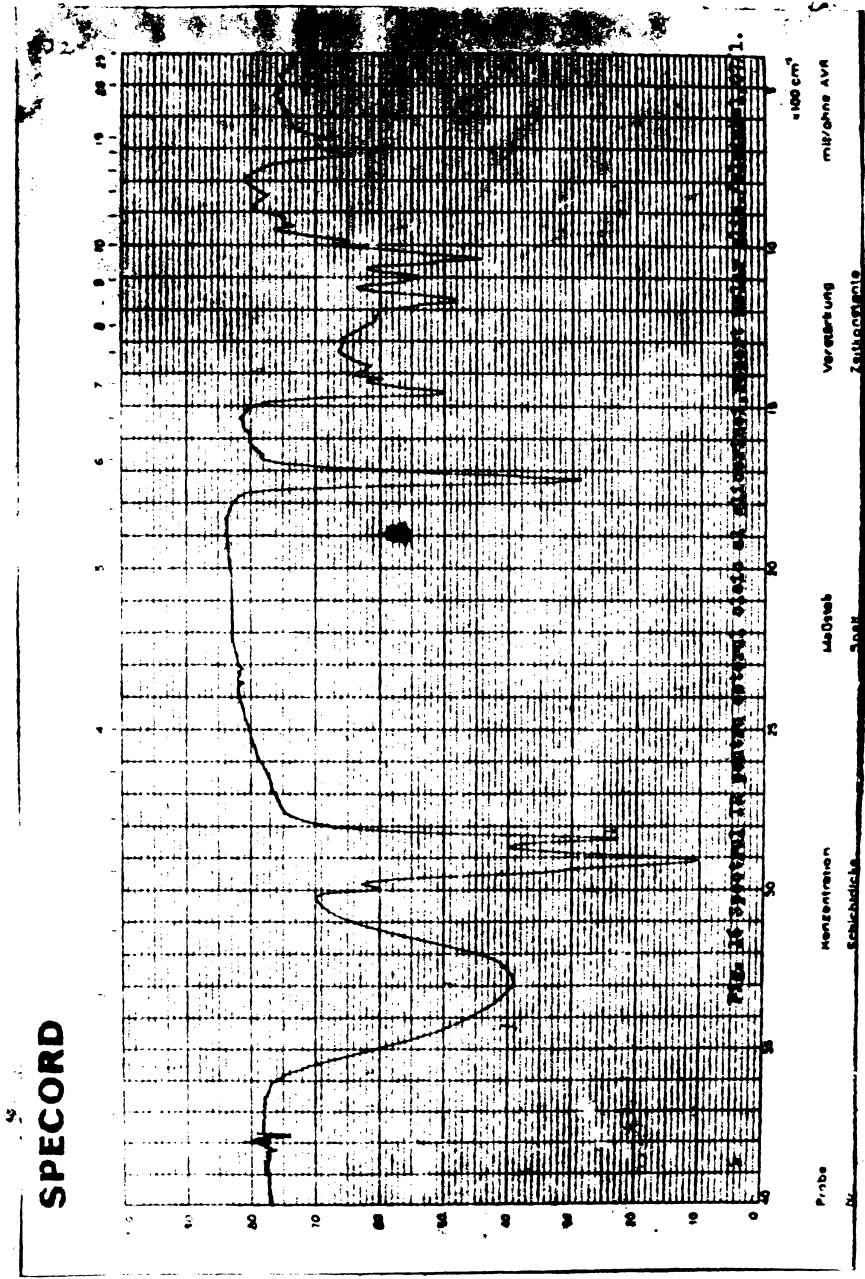
În cazul celei de a doua serii de esteri (raport molar glicerină/acid oleic=1/1,66-1,8) s-a urmărit creșterea conținutului de diester prin mărirea cantității de acid oleic utilizat. Drept catalizatori s-au încercat clorură stanoasă dihidratată și acid p-toluen sulfonic. Deși acidul are un efect catalitic evident, el favorizează apariția de reacții secundare de eliminare și apoi oxidare, dovedindu-se impropriu în acest caz. Utilizarea lui ar impune și unele operații de neutralizare, spălare și uscare, dificile și neeconomice.

Clorura stanoasă are o activitate catalitică satisfăcătoare la 200°C, aciditatea scăzînd la 3,07 mg KOH/g după 6 ore și la 1,7 mg KOH/g după 10 ore chiar la un conținut mai mic de catalizator. În procesul necatalizat, au fost necesare 18 ore la 180°C pentru a scădea aciditatea la 2,47 mg KOH/g. Indicii de saponificare și OH variază între 168-174 respectiv 159-217 mg KOH/g, lucru care confirmă existența în masa de reacție a unui amestec de esteri cu un conținut majoritar de mono- și diester.

Indicii de refracție și viscozitatea variază între 1,4695-1,4710 respectiv 45-96 mPas. O viscozitate mai scăzută la seria a doua de esteri se poate explica prin creșterea conținutului de esteri superiori. Spectrele IR corespunzătoare celor două serii de esteri sînt redate în figurile 16 și 17. Se remarcă prezența acelorși benzi caracteristice arătate la esterii cu dietilenglicol. De remarcat intensitatea mai scăzută a benzii $\nu_{OH} = 3520 \text{ cm}^{-1}$ la produsul din seria a doua la care cantitatea de esteri superiori este mai mare.

Cromatogramele lichid-lichid (HPLC), pentru cîte una din probele celor două serii de esteri sînt redate în figurile 18 și 19. Înregistrarea s-a efectuat în aceleași condiții ca și la esterul oleic al dietilenglicolului (cap.4.1.1.). Prin integrarea picurilor s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 20.

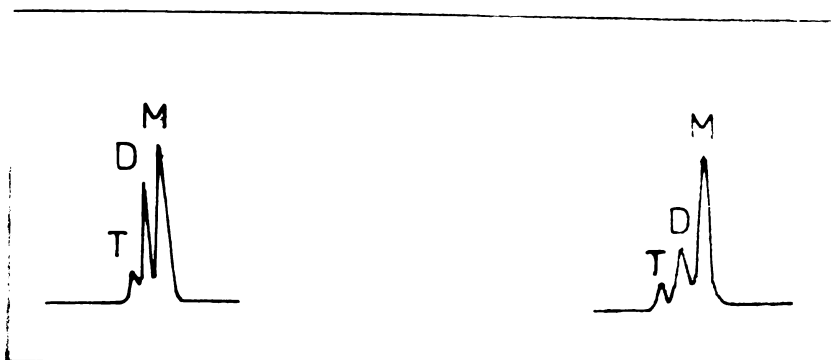
Se observă o creștere a conținutului de esteră superiori în



sul celei de a doua serii de esteri, lucru de altfel așteptat. Redușii obținuți în instalația pilot au acidități sub 3 mg KOH/g.

Fig. 18 Cromatograma HPLC pentru esterul glicerinei cu acid oleic, raport molar glicerină/acid=1,07-1,2/1

Fig. 19 Cromatograma HPLC pentru esterul glicerinei cu acid oleic, raport molar glicerină/acid=1/1,66-1,8

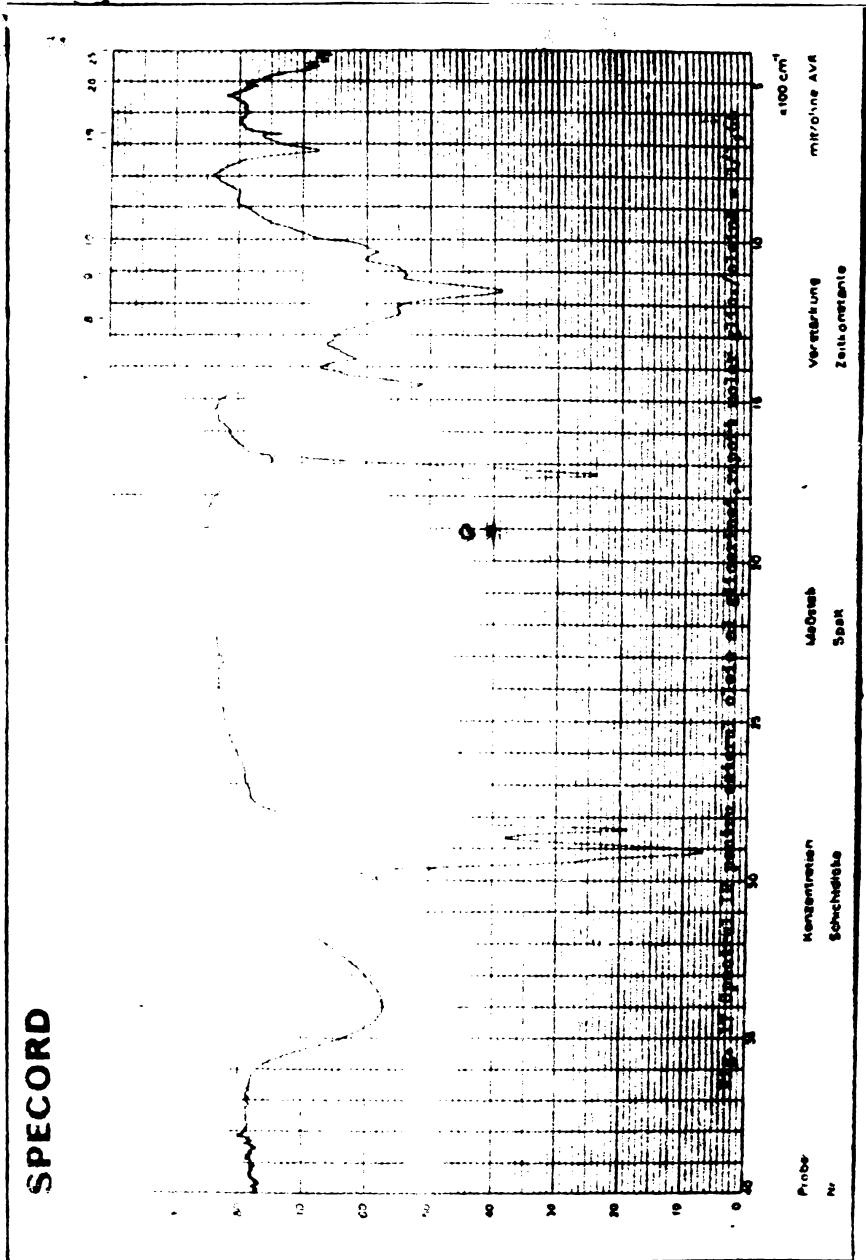


Tabelul 20. Compoziția esterilor oleici ai glicerinei

Tipul de ester	Conținut % molar	
	Seria I	Seria II
monoester	69,76	60,67
diester	24,42	31,46
triester	5,82	7,87

sul celei de a doua serii de esteri. Producții obținute în instalația pilot au acidități sub 3 mg KOH/g. Indicii de saponificare și OH sînt prinși între 160-180 și 80-220 mg KOH/g pentru prima serie și respectiv 170-190 și 5-120 pentru seria a doua de esteri.

Tehnologiile realizate pentru cele două tipuri de esteri sînt industrializate și fac obiectul unei cereri de brevet de invenție /328/. Redușii se comercializează sub denumirile de LUSTIM-01 și LUSTIM-02. Cantitățile fabricate sînt de 30-40 tone/an. Se utilizează ca lubrifianți în prelucrarea policlorurii de vinil dure prin extrudare, extrudare-afilare și calandrare.



4.1.3. Esteri oleici ai pentaeritritei

Dintre esterii oleici ai pentaeritritei s-a găsit că un efect bun de lubrifiere au de regulă di-, tri- și tetraesterii. Incepoările noastre s-au orientat spre obținerea unor amestecuri în care să predomine di- și respectiv triesterul oleic. Au fost sintetizate două serii de esterii, lucrându-se la rapoarte molare pentaeritrită/acid oleic = 1/2 și respectiv 1/3,33. Rezultatele sînt redată în tabelul 21.

La esterificarea pentaeritritei cu acid oleic se obțin amestecuri de esterii care dată fiind echivalența celor 4 grupe OH, conțin toți cei patru esterii posibili, proporția lor variind cu condițiile concrete de lucru. În ambele cazuri temperatura a fost 180°C, temperatura care asigură viteze de reacție suficient de mari în condiții catalitice și nu favorizează reacții de degradare a produșilor. Drept catalizator s-a utilizat clorura stanoasă dihidratată 0,002 moli/Kg amestec de reacție.

Din tabelul 21 se observă că timpii de reacție s-au variat între 4-10 ore pentru prima serie de esterii (raport molar pentaeritrită/acid oleic = 1/2), respectiv între 12-17 ore pentru seria a doua (raport molar pentaeritrită/acid oleic = 1/3,33). În cazul primei serii, aciditatea scade normal cu creșterea duratei de reacție, după 10 ore atin-gînd 2 mg KOH/g. Indicii de saponificare și OH sînt cuprinși între 165-176 mg KOH/g și respectiv 86-185 mg KOH/g. Indicii de saponificare și OH teoretici pentru cei patru esterii posibili ai pentaeritritei cu acid oleic sînt prezentați în tabelul 22.

După cum se vede din tabelul 22, acceptînd că în amestecul de reacție nu mai avem alcool liber, indicii de OH mai mari decît cei de saponificare pot indica că în amestec predomină esterii inferiori. Prelungind durata reacției se favorizează formarea de esterii superiori. Indicele de refracție și densitatea variază între 1,477-1,478 respectiv 0,942-0,950.

În cazul celei de a doua serii de esterii, prelungirea timpului de reacție de la 12 la 17 ore conduce la o scădere evidentă a acidității de la 4 la 1,48 mg KOH/g. Indicii de saponificare de 184-185 mg KOH/g și cei de OH sub 16 mg KOH/g indică faptul că în amestec predomină esterii superiori, în special triesterul oleic. Indicii de refracție și densitatea nu variază notabil, fiind cuprinși între 1,4740-1,4745 respectiv 0,921-0,931. Datele de literatură privind esterii oleici ai pentaeritritei sînt puține. În lucrarea /322/ fără a se menționa condițiile de lucru se prezintă pentru produsul obținut următoarele caracteristici: indice de aciditate = 2,1 ; indice de

Tabela 21. Sinteza esterilor oleici ai pentaeritritolului la 180°C

Nr.	Raport molar Pentaeritritol/Ac.oleice	Durata reactiei (ore)	MR. KOH/K			Indice de refracție la 20°C	Densitate la 20°C
			I _A	I _S	I _{OH}		
1.	1/2	4	5,36	165	185	1,4780	0,942
2.	1/2	5	4,21	168	158	1,4770	0,944
3.	1/2	6	4,00	175	96	1,4780	0,950
4.	1/2	7	2,77	176	86	1,4770	0,950
5.	1/2	8,5	2,34	176	86	1,4770	0,945
6.	1/2	10	2,04	175	94	1,4770	0,949
1.	1/3,33	12	4,00	184	16	1,4740	0,931
2.	1/3,33	14	3,56	185	7	1,4745	0,928
3.	1/3,33	15	3,33	185	6	1,4745	0,927
4.	1/3,33	17	1,48	185	5	1,4740	0,921

saponificare=160; indice de OH =165,4; densitate/40°C=0,944; viscozitate la 40°C=188 mPas. Prin comparație cu datele noastre și cu cele teoretice, putem spune că în produsul respectiv s-ar putea să predominie diesterul oleic.

Tabloul 22. Indicii de saponificare și OH teoretici pentru esterii oleici ai pentaeritritei

Tipul de ester	mg KOH/g	
	I _S	I _{OH}
Monoester	140	420
Diester	169	169
Triester	181	60
Tetraester	188	0

Spectrele IR pentru cele două tipuri de produse sînt redată în figurile 20 și 21. Se pot evidenția benzile specifice esterilor, arătate anterior. De remarcat intensitatea mai scăzută a benzii $\nu_{OH}=3520\text{cm}^{-1}$ la esterii obținuți pentru raport molar pentaeritrită/oleină= 1/3,33. Cromatogramele lichid-lichid (HPLC) pentru cele două tipuri de produse sînt prezentate în figurile 22 și 23.

Din cauza lipsei de etaloane și a complexității lor interpretarea acestora este dificilă. De aceea cele prezentate în continuare pot fi considerate doar ca o ipoteză de lucru. Dacă admitem că acidul oleic tehnic utilizat are doi componenți majoritari, acizii A și B, esterii posibili a se forma în acest caz sînt:

Monoesteri- A și B

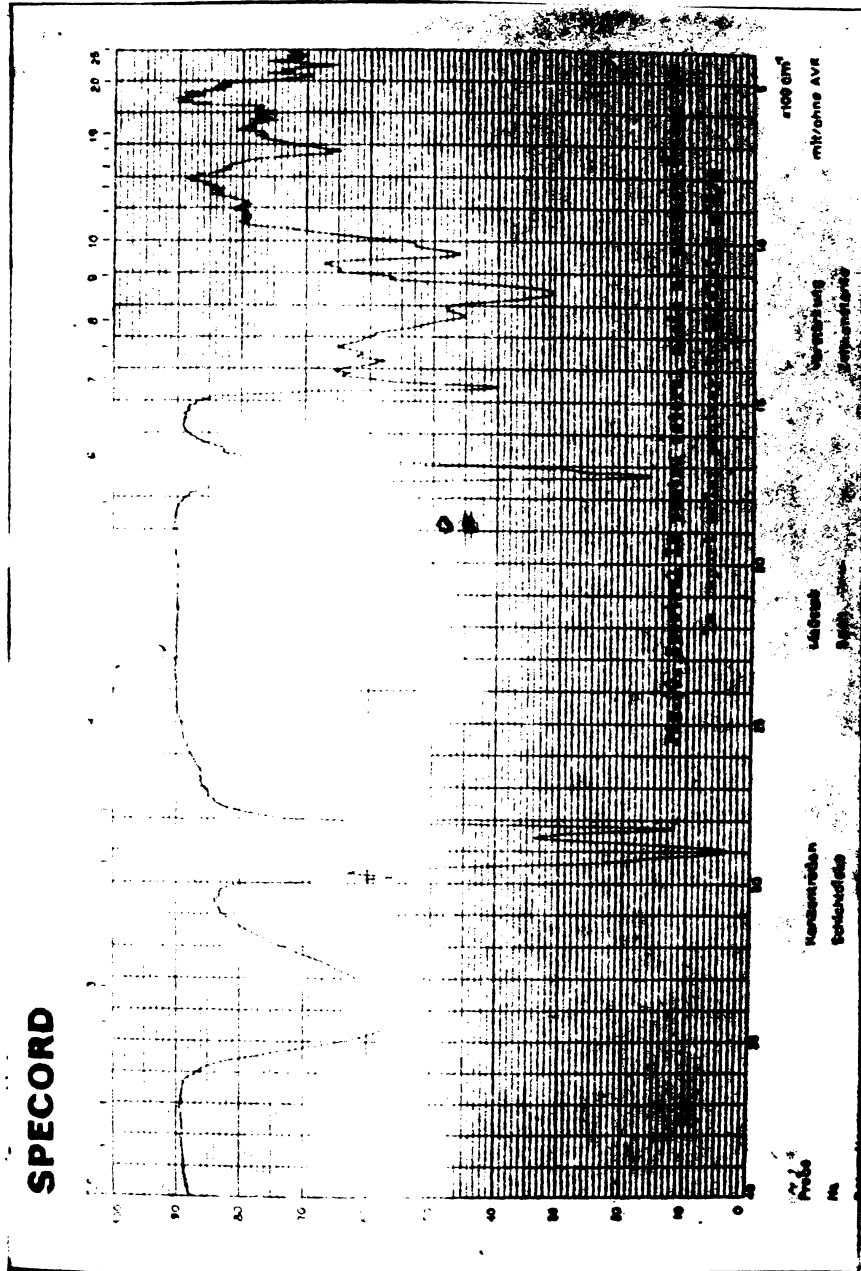
Diesteri- AA;BB și AB

Triesteri- AAA;AAB;ABB; și BBB

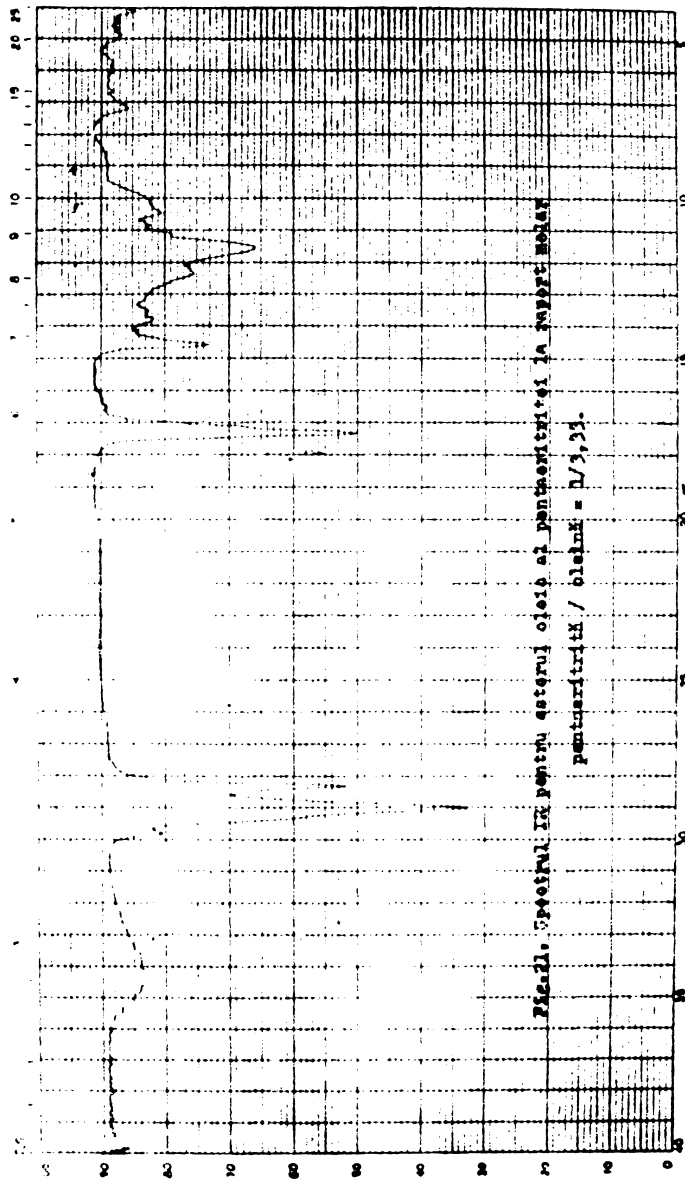
Tetraesteri- AAAA;AAAB;AABB;ABBB și BBBB

Am arătat anterior că proporția fiecărui ester în amestec este funcție și de raportul molar cu care se lucrează. În primul caz, la raport molar pentaeritrită/acid oleic =1/2 (fig.22) ne așteptăm ca majoritari în amestec să fie esterii inferiori. Picul 1 probabil reprezintă cei doi monoesteri neseparați distinct; picul 2 poate reprezenta diesterii la fel neseparați. Picurile 3,4,5,6 pot reprezenta triesterii, iar picurile 7,8,9,10,11 tetraesterii.

În cazul al doilea, la raport molar pentaeritrită/acid=1/3,33 ne așteptăm să predominie esterii superiori și să lipsescă monoesterii (fig.23). Picurile 1,2,3, ar putea reprezenta diesterii; 4,5,6,7, triesterii; 8,9,10,11,12, tetraesterii.



SPECORD



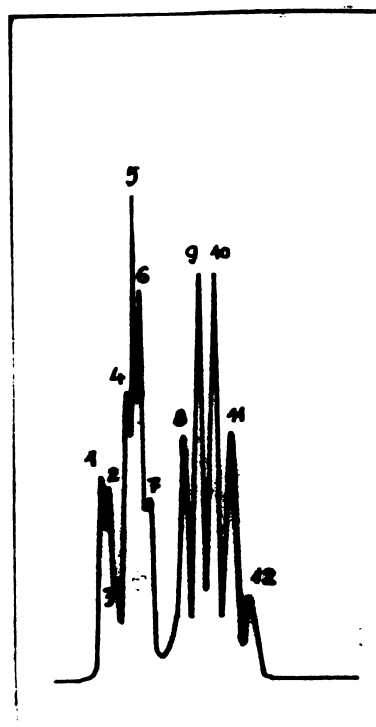
Proba /
Nr

konzentracion Schichtdicke	meßstab Skala	Verarbeitung Zeitkonstante	1000 cm ⁻¹ mit/ohne AVR
-------------------------------	------------------	-------------------------------	---------------------------------------

Fig.22. Cromatograma HPLC pentru esterul oleic al pentaeritritei, la raport molar penta./acid = 1/2



Fig.23. Cromatograma HPLC pentru esterul oleic al pentaeritritei, la raport molar = 1/3,33



Ceea ce intrigă este perfecta simetrie între picurile 8,11 și 9,10 din figura 23, lucru explicabil într-o oarecare măsură dacă ne gândim la perfecta echivalență a grupelor OH din pentaeritrită și deci putem admite o probabilitate egală de formare a esterilor AAAA cu BBBB și AAAB cu ABBB, în cazul fiind reactivitatea acizilor A și B nu diferă prea mult.

În general acidul oleic tehnic conține majoritar acizii oleic și linoleic a căror reactivitate nu diferă substanțial. Fără a dispune de substanțe etalon o apreciere cantitativă a compoziției ar fi însă hazardată. Pentru ambele tipuri de esteri s-au realizat tehnologii care au fost industrializate și fac obiectul unei solicitări de brevet de invenție /329/.

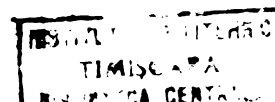
Prođuși se comercializează sub denumirea de LUSTIM-OPE 2 și LUSTIM-OPE 4. Cantitățile fabricate sînt de 80-100 tone/an. Se utilizează ca lubrifianți la prelucrarea policlorurii de vinil dure și plastificate prin: calandrare, extrudare și extrudare-suflare.

4.1.4. Esteri ai pentaeritritei cu acizi grași saturați C₄₋₁₈.

Literatura de specialitate este săracă în ceea ce privește studiul sistematic al proprietăților de lubrifiere într-o serie bine precizată de compuși. Esterii pentaeritritei cu acizi grași alifatici datorită structurii lor, a maselor moleculare suficient de mari, a polarității lor diferite funcție de raportul molar pentaeritrită/acid și de numărul atomilor de carbon din molecula acidului, pot fi considerate modele deosebite de studiu a variației proprietăților de lubrifiere a polimerilor.

S-au sintetizat un număr de 43 de esteri ai pentaeritritei cu acizi alifatici C₄₋₁₈, rezultatele fiind prezentate în tabelul 23. S-a lucrat la temperaturi de 180-220°C utilizînd drept catalizator clorura stanoasă dihidratată (C, 09-0,80 moli/100 moli amestec de reacție). Raportul molar pentaeritrită/acid s-a variat astfel: 1/1; 1/2; 1/3; 1/4. Prođuși obținuți sînt în toate cazurile amestecuri de esteri în care esterul majoritar este determinat de raportul molar între pentaeritrită și acid utilizat.

Datele de literatură privind esterii pentaeritritei cu acizi alifatici liniari sînt puține și o caracterizare exactă a lor nu s-a găsit. Datele înfățișate constituie de regulă o caracterizare funcțională a acestora, ei fiind intermediari în obținerea unor uleiuri sintetice și fluide hidraulice. În tabelul 24 se prezintă cîteva date /305/, date similare fiind prezentate și în lucrarea /306/.



Tabelu 23. Sinteza esterilor pentateritrici cu acizi saturati C₄₋₁₈

Acidul	Rap.molar penta/ae.	Durata react. (ore)	Aciditate mg KOH/g	Teoretic. mg	Obtinut mg KOH/g	Teoretic mg KOH/g	Obtinut mg KOH/g	Interval de topire Bogtus	Indice de refracție la 20°C	Conversie %
Butiric	1/1	6	4,30	272	350	816	580	-	1,4630	99,28
	1/2	11	0,63	406	400	406	425	-	1,4580	99,82
	1/3	11	1,86	485	460	162	242	-	1,4530	99,55
	1/4	11	4,40	538	523	0	51	-	1,4407	99,20
Valerianic	1/1	11	4,65	274	255	764	770	-	1,4630	97,05
	1/2	11	9,45	365	390	365	300	-	1,4590	95,14
	1/3	16	13,20	432	432	144	152	-	1,4560	93,75
	1/4	-	-	477	-	0	-	-	-	-
Caproic	1/1	7	6,70	222	238	666	730	-	1,4640	96,98
	1/2	10	9,60	337	350	337	295	-	1,4570	96,84
	1/3	10	16,40	390	397	130	115	-	1,4530	95,27
	1/4	12	12,70	424	412	0	55	-	1,4530	96,60
Oenanthic	1/1	13	0,79	226	238	678	640	-	1,4640	99,63
	1/2	11	2,70	311	332	311	225	-	1,4590	99,04
	1/3	14	6,90	356	342	118	183	-	1,4550	97,84
	1/4	24	6,80	389	376	0	37	-	1,4520	98,00
Caprilic	1/1	7	1,52	214	223	641	600	-	1,4640	99,24
	1/2	6	0,51	288	267	288	392	-	1,4610	99,81
	1/3	6	0,47	327	331	109	92	-	1,4570	99,84
	1/4	6	1,33	365	325	0	8	-	1,4550	99,53
Pelargonic	1/1	5	1,79	203	241	608	416	-	1,4610	99,06
	1/2	7	1,95	270	260	270	217	-	1,4570	99,21
	1/3	5	4,36	302	312	101	54	-	1,4570	98,42
	1/4	7	4,50	322	320	0	13	-	1,4560	98,46
Caprimic	1/1	10	0,89	192	226	576	396	35-40	-	99,51
	1/2	10	1,49	251	270	251	152	30-35	-	99,36
	1/3	16	5,23	279	290	93	43	25-30	-	97,96
	1/4	16	19,80	296	295	0	22	25-30	-	92,68

Tabelul 23 (continuare)

Lauric	1/1	5	5,70	176	178	528	520	38-40	-	96,58
	1/2	6	4,70	224	228	224	202	37-39	-	97,75
	1/3	4	5,95	246	240	82	126	35-38	-	97,39
	1/4	8	3,80	259	259	0	4	46-51	-	98,41
Myristic	1/1	6	2,48	162	165	485	465	45-48	-	98,38
	1/2	4	1,10	201	196	201	242	34-36	-	99,42
	1/3	4	3,52	219	220	73	70	38-40	-	98,28
	1/4	3	4,28	229	229	0	6	45-48	-	97,88
Palmitic	1/1	6	0,71	150	159	450	376	53-55	-	99,50
	1/2	7	0,74	183	196	183	80	48-52	-	99,57
	1/3	10	0,46	198	200	66	48	55-58	-	99,75
	1/4	6	0,75	206	230	0	16	65-68	-	99,61
Stearic ^a	1/1	13,5	1,95	139	145	418	396	60-62	-	98,54
	1/2	13	3,22	168	170	168	149	49-52	-	98,00
	1/3	20	3,21	180	184	60	25	49-51	-	98,37
	1/4	30	11,10	187	187	0	3	61-62	-	93,70

^a S-a lucrat la temperatură mai joasă (180°C).

Tabelul 24 / 305/ p.548. Caracteristici ale esterilor pentaeritritei cu acizi alifatici liniari la rap.molar penta/acid=1/4

Acidul	Viscozitate, $10^6 \text{ m}^2/\text{s}$		Temp. de congel. $^{\circ}\text{C}$	Indice de refracție la 25°C	Interval de fierbere $^{\circ}\text{C}/\text{mm Hg}$
	$t=37,77^{\circ}\text{C}$	$t=98,88^{\circ}\text{C}$			
Butiric	-	-	-82	1,4430	-
Valerianic	17,2	3,66	-56	1,4480	176-186/0,15
Capronic	21,2	4,23	-54	1,4519	231-236/0,3
Oenanțic	22,4	4,47	-32	1,4530	233/0,1
Caprilic	27,6	5,32	4	1,4542	247-248/0,09
Pelargonio	32,7	5,89	10	1,4554	269-274/0,1
Caprinic	35,3	6,35	4	1,4553	-
Undecanoic	-	-	39	-	-
Miristic	-	-	60	-	-
Heptadecanoic	-	-	70	-	-

Comparând aceste rezultate în măsura în care este posibil, se observă în cazul indicilor de refracție o bună concordanță. Indicii de aciditate obținuți sînt în general mici, valorile fiind comparabile cu cele admise pentru unii lubrifianți consacrați pentru materiale plastice.

Indicii de saponificare și OH comparați cu valorile teoretice pot indica existența unui amestec de esteri ai pentaeritritei, în produsii obținuți, fapt constatat ulterior și prin cromatografie de lichid-lichid. Conversia calculată funcție de aciditatea residuală este în general bună oscilînd între 90-99 %.

Esterii cu acizi C_{4-14} s-au putut analiza prin cromatografie de lichid-lichid de înaltă performanță (HPLC). Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 25. Aceste date trebuiesc considerate drept semi-cantitative, avîndu-se în vedere că nu a fost posibilă o calibrare prealabilă și nici o corecție de indice de refracție, din lipsă de etaloane standard. Pe de altă parte intervin și evaluarea manuală a arilor.

Pentru a compensa aceste erori, rezultatele obținute s-au folosit împreună cu unele date de bilanț de materiale, compunîndu-se un sistem de ecuații prin rezolvarea cărui s-au obținut date mai apropiate de cele reale.

- Dacă notăm:
- A_0 = concentrația inițială a acidului
 - A = concentrația acidului în produsul sintetizat
 - B_0 = concentrația inițială a alcoolului
 - B = concentrația alcoolului în produsul sintetizat
 - M = concentrația de monoester în produs

Tabolu 25. Analiza esterilor pentaeritritului cu acizi C₄₋₁₄ prin cromatografie de lichid-lichid.

Report	Produs	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	
		mol/l/Kg									
1/1	Acid	0,0768	0,0830	0,1196	0,0141	0,0271	0,0319	0,0159	0,1017	0,0443	
	Alcool	1,3163	1,4338	0,9309	0,8413	0	0	0,8037	0,8037	0,6723	
	Mono-	0,4521	0,4632	0,4218	0,4218	0,4299	0,4188	0,4392	0,4218	0,3857	
	Di-	0,4177	0,4072	0,4359	0,4332	0,3950	0,3853	0,4180	0,3929	0,3503	
	Tri-	0,1199	0,1171	0,1423	0,1328	0,1616	0,1706	0,1124	0,1473	0,2032	
Tetra-	0,0102	0,0124	0	0	0,0134	0,0252	0,0303	0,0369	0,0369	0,0607	
1/2	Acid	0,0112	0,1687	0,1714	0,0482	0,0091	0,0348	0,0266	0,0839	0,0196	
	Alcool	0,3700	0	0,2331	0	0,4250	0	0	0	0,1838	
	Mono-	0,1505	0,1903	0,1532	0,1626	0,1726	0,1647	0,1429	0,0738	0,1868	
	Di-	0,4127	0,4337	0,4129	0,4250	0,4068	0,3691	0,3938	0,2222	0,4955	
	Tri-	0,3493	0,3043	0,3520	0,3310	0,3596	0,3675	0,3439	0,1845	0,6010	
Tetra-	0,0874	0,0776	0,0819	0,0813	0,0863	0,0987	0,1193	0,0809	0,0809	0,2009	
1/3	Acid	0,0332	0,2357	0,2928	0,1232	0,0084	0,0778	0,0934	0,1062	0,0628	
	Alcool	0,0301	0	0	0,0362	0	0	0	0,0544	0	
	Mono-	0,0372	0,0288	0,0191	0,0328	0,0440	0,0746	0,0093	0,0156	0,0182	
	Di-	0,2332	0,1962	0,1432	0,1914	0,1665	0,1430	0,0666	0,1804	0,1300	
	Tri-	0,4693	0,4407	0,3900	0,5270	0,5017	0,4423	0,2850	0,4678	0,4479	
Tetra-	0,2602	0,3343	0,2758	0,2487	0,2877	0,3351	0,1390	0,3361	0,3361	0,4385	
1/4	Acid	0,0785	-	0,2267	0,1214	0,0237	0,0803	0,3535	0,0678	0,0764	
	Alcool	-	-	0	0	0	0	0	0	0	
	Mono-	-	-	0,0158	0,0112	0,0307	0,0439	0,0228	0	0,1096	
	Di-	-	-	0,0522	0,2021	0,1475	0,1987	0,0478	0,0141	0,1199	
	Tri-	-	-	0,1204	0,2738	0,3573	0,4093	0,0992	0,0128	0,2865	
Tetra-	-	-	0,8115	0,5128	0,4645	0,3481	0,8302	0,9731	0,5826		

**Tabellul 26. Compozitia esterilor pentaertitrii cu acizi C₄-14 obtinuti prin
rezolvarea sistemului de ecuatii**

Report	Produs	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄
molar										
mol/L/Kg										
1/1	Acid	0,0768	0,0830	0,1196	0,0141	0,0271	0,0319	0,0159	0,1017	0,0443
	Alcool	1,8604	1,7460	1,7296	1,5528	1,5544	1,5302	1,3779	1,3767	1,3517
	Mono-	1,1720	1,1353	0,9425	0,9554	0,8657	0,7823	0,8153	0,6730	0,5369
	Di-	1,0820	0,9980	0,9741	0,9539	0,7955	0,7197	0,7759	0,6285	0,4877
1/2	Tri-	0,3110	0,2869	0,3179	0,2924	0,3254	0,3187	0,2086	0,2350	0,2828
	Retra-	0,0264	0,0303	0	0	0,0269	0,0470	0,0562	0,0583	0,0845
	Acid	0,0112	0,1687	0,1714	0,0492	0,0091	0,0348	0,0266	0,0839	0,0196
	Alcool	0,5090	0,4442	0	0,3788	0,3554	0,3830	0,3851	0,3974	0,3713
1/3	Mono-	0,4050	0,4660	0,3409	0,3485	0,3368	0,3009	0,2417	0,1925	0,1655
	Di-	1,1110	1,0620	0,9189	0,9109	0,7939	0,6744	0,6662	0,5796	0,4391
	Tri-	0,9400	0,7451	0,7834	0,7094	0,7018	0,6715	0,5818	0,4813	0,5326
	Retra-	0,2350	0,2200	0,1822	0,1742	0,1684	0,1803	0,2018	0,2110	0,1780
1/4	Acid	0,0332	0,2357	0,2928	0,1232	0,0084	0,0778	0,0934	0,1062	0,0628
	Alcool	0	0,1355	0	0,0359	0	0,0460	0,0829	0,0880	0,1155
	Mono-	0,0939	0,0612	0,0497	0,0611	0,0764	0,1187	0,0268	0,0198	0,0194
	Di-	0,5890	0,4167	0,3276	0,3565	0,2893	0,2355	0,1926	0,2288	0,1385
1/4	Tri-	1,1850	0,9361	0,8922	0,9817	0,8716	0,7040	0,8241	0,5935	0,4771
	Retra-	0,6530	0,7100	0,6309	0,4633	0,4998	0,5340	0,4019	0,4264	0,4671
	Acid	-	-	0,2267	0,1214	0,0237	0,0803	0,3535	0,0678	0,0764
	Alcool	-	-	0	0	0	0	0	0	0
1/4	Mono-	-	-	0,0273	0,0203	0,0527	0,0940	0,0273	0	0,1156
	Di-	-	-	0,0901	0,3668	0,2532	0,4732	0,0573	0,0149	0,1265
	Tri-	-	-	0,2078	0,4970	0,6135	0,2554	0,1190	0,1357	0,3023
	Retra-	-	-	1,4006	0,9300	0,7975	0,8290	0,9961	1,0322	0,6147

D = concentrația de diester în produs

T = concentrația de triester în produs

Te = concentrația de tetraester în produs

și exprimând ceilalți esteri în funcție de diester, putem scrie sistemul de ecuații:

$$A_0 - A = M + 2D + 3T + 4Te$$

$$B_0 = M + D + T + Te + B$$

$$M/D = a$$

$$T/D = b$$

$$Te/D = c$$

Rezolvarea sistemului de ecuații s-a făcut cu ajutorul unui calculator electronic TI-59 Programabil. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 26. Aceste rezultate s-au folosit în cele ce urmează pentru calculul coeficientului molar de extincție din date de spectroscopie IR.

Pentru toți esterii sintetizați s-au înregistrat spectrele IR. Un spectru de acest tip se prezintă în figura 24. Pentru benzile din spectru: $\nu = 1095 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{COO}} = 1170 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv $\nu_{\text{OH}} = 1055 \text{ cm}^{-1}$ s-a calculat extincția:

$$E = \log \frac{I_0}{I}$$

Valorile obținute s-au reprezentat grafic (pentru fiecare acid) funcție de concentrația carbonilului ($c_{\text{CO}} = c_M + 2c_D + 3c_T + 4c_{Te}$) respectiv concentrația hidroxilului ($c_{\text{OH}} = 3c_M + 2c_D + c_T$), valori calculate din datele de cromatografie lichid-lichid, la fiecare raport molar în parte. Aceste reprezentări se redau în figurile: 25, 26, 27 și 28.

Coeficienții de extincție nu variază prea mult de la un acid la altul. Fiecărei familii de drepte obținute i se poate asocia o dreaptă medie pentru care s-a determinat coeficientul molar de extincție mediu $\epsilon = \text{tg } \alpha$. Valorile obținute se prezintă în tabelul 27.

Tabelul 27. Coeficienții molari de extincție medii pentru esterii pentaeritritei cu acizi C_{4-14}

$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{\text{med.}} = \text{tg}$
1055	0,0211
1095	0,0389
1170	0,0971
1740	0,1923

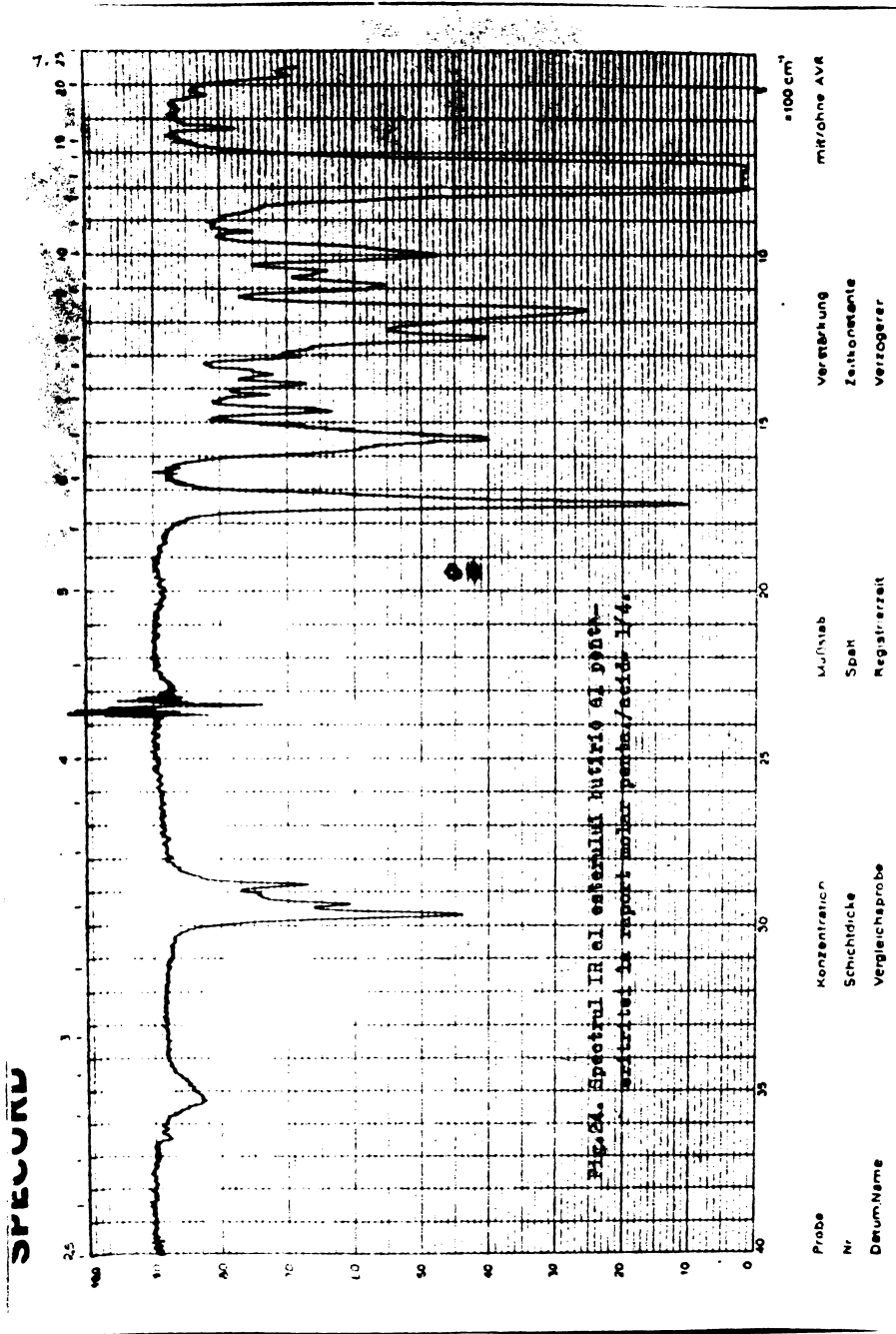


Fig.25. Variația extincției cu concentrația grupeii hidroxil la esterii pentaeritritului cu acizi alifatici C₄₋₁₄ pentru $\nu = 1055 \text{ cm}^{-1}$.

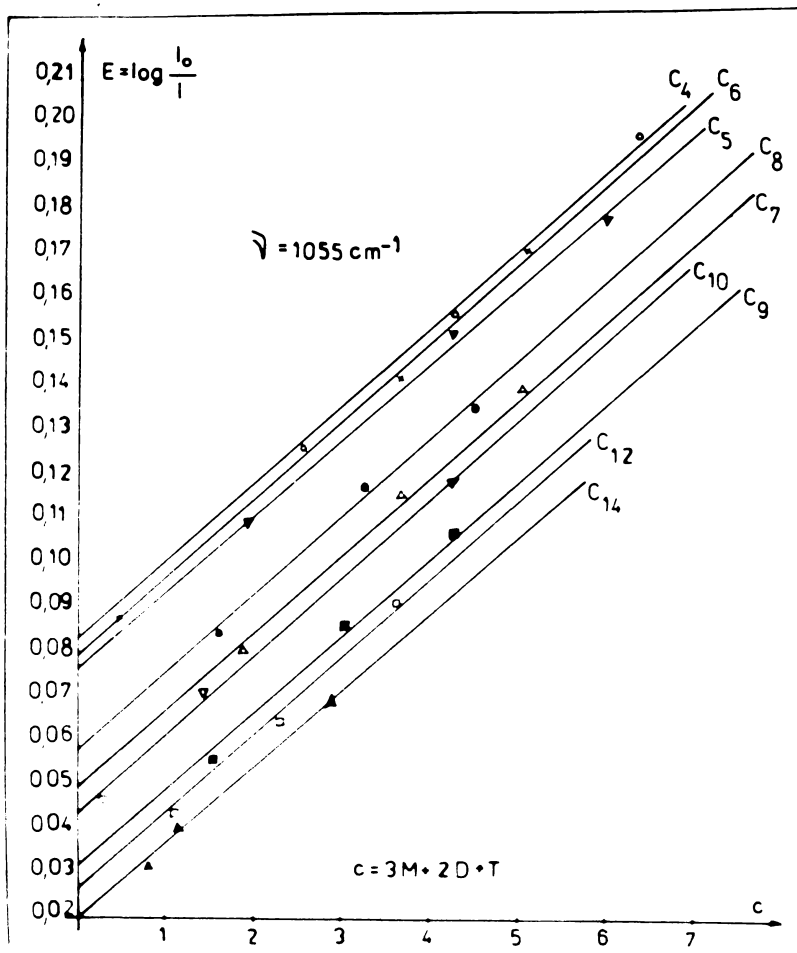


Fig.26. Variația extincției cu concentrația grupei carbonil la esterii pentaeritritici cu acizi alifatici C₄₋₁₄ pentru $\nu = 1095 \text{ cm}^{-1}$.

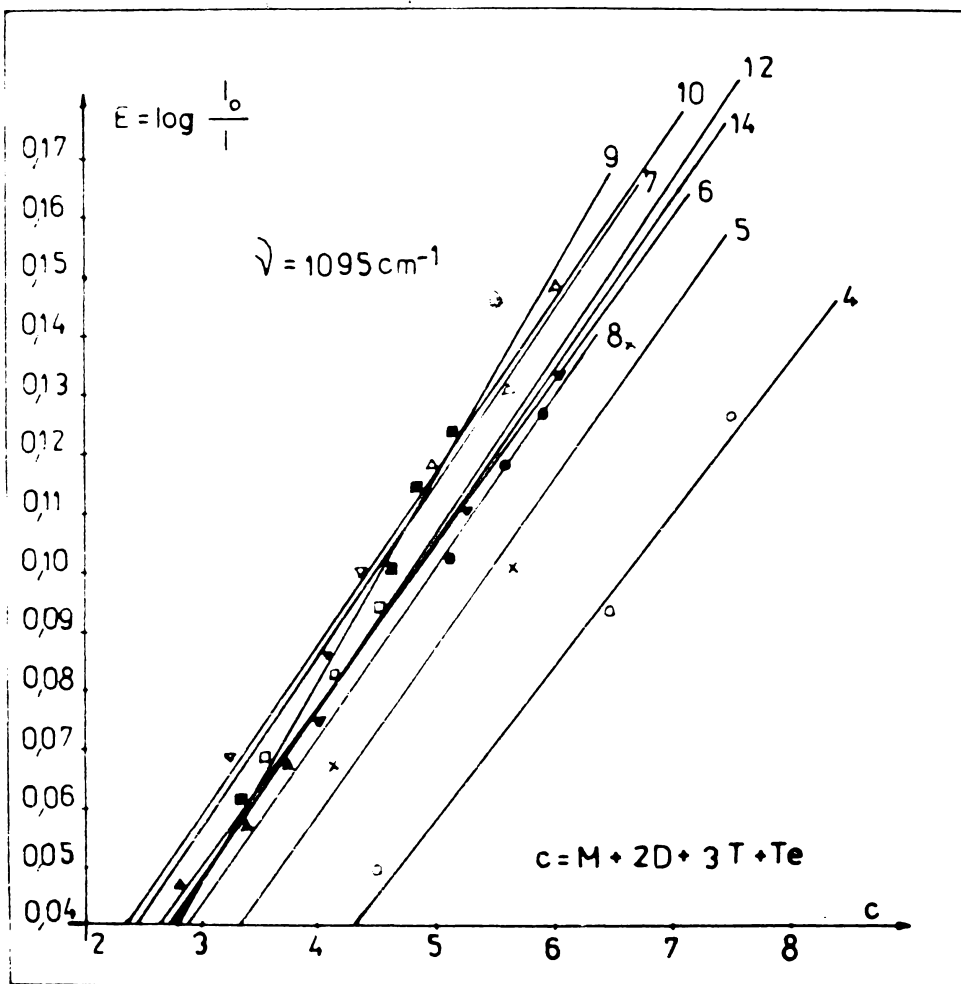


Fig.27. Variația extincției cu concentrația grupeii carbonil la esterii pentaeritritei cu acizi alifatici C₄₋₁₄ pentru $\nu = 1170 \text{ cm}^{-1}$.

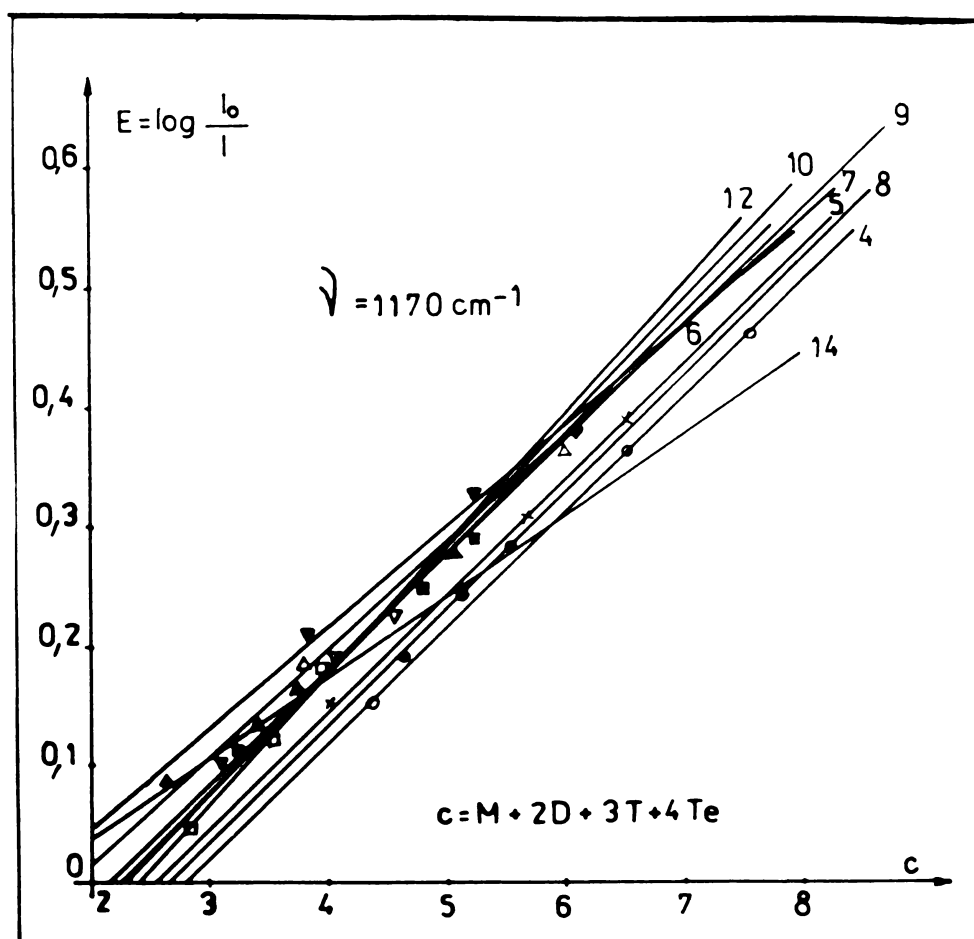
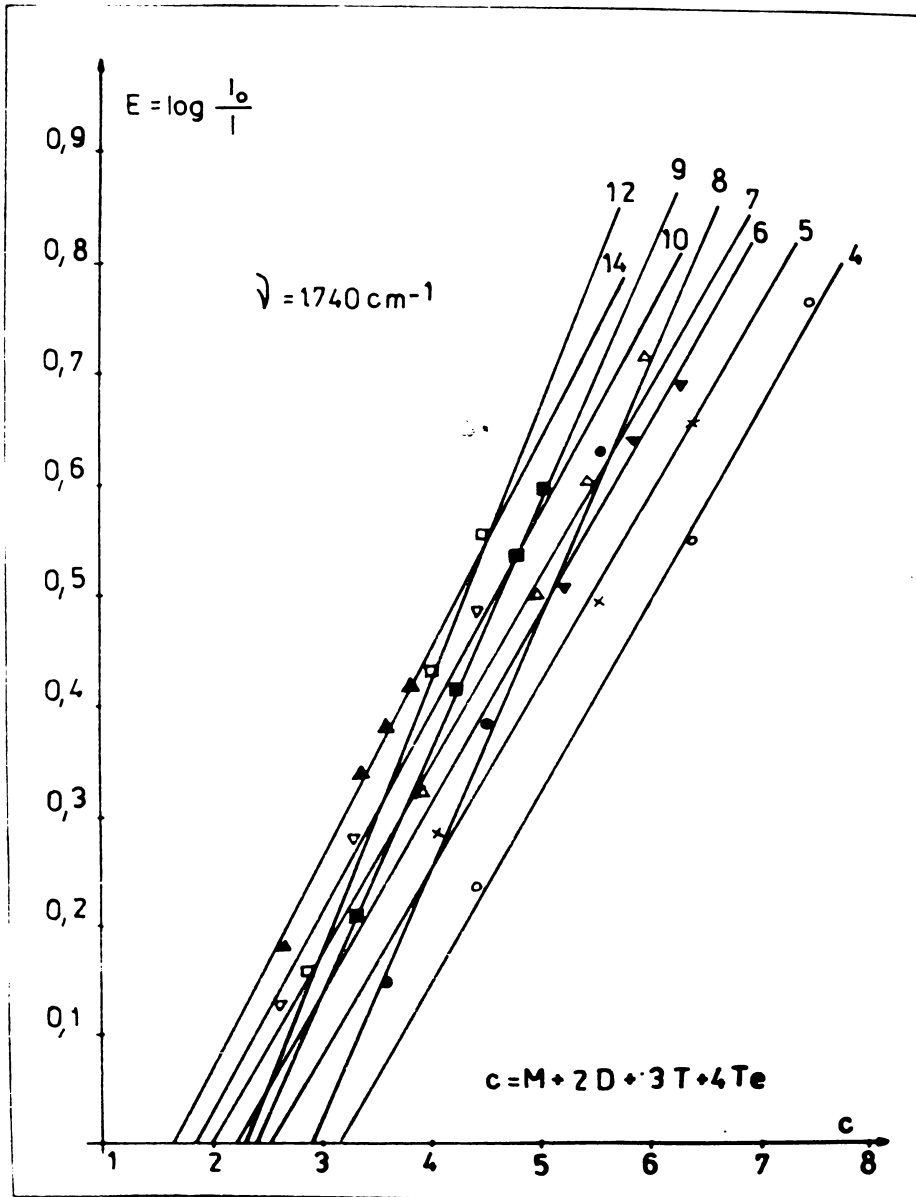


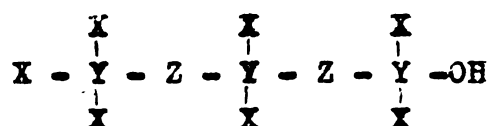
Fig. 28. Variația extincției cu concentrația grupeii carbonil la esterii pentaeritritului cu acizi alifatici C₄₋₁₄ pentru $\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$.



4.1.5. Esteri complecși.

Esterii complecși includ derivați din reacția a cel puțin trei compuși diferiți, unul din ei conținând o grupare funcțională hidroxi-lică sau carboxilică, ceilalți doi conținând două sau mai multe grupări funcționale hidroxi-lice sau carboxilice. Reacția de obținere a esterilor complecși se poate conduce într-o etapă sau în două etape /331/. Se preferă de regulă procesul în două etape pentru a se evita forma-rea unor compuși poliesterici cu moleculă mare.

Unul din esterii complecși studiați este de tipul:



unde: X = rest de acid monocarboxilic.

Y = rest de alcool tetrahidroxilic.

Z = rest de acid dicarboxilic.

În urma sintezei s-au obținut produși cu aspect de ceară, de culoare gălbuie. Rezultatele unor sinteze se prezintă în tabelul 29.

Tabelul 29. Sinteza esterului complex pe bază de pentacritrită, acid stearic și acid adipic.

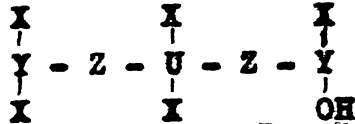
Moli			Catalizator (tip/grame)	Durata (ore)		mg KOH/g		
Penta.	Stearic	Adipic		Etapa		I _A	I _S	I _{OH}
				I	II			
0,6	1,4	0,6	SnCl ₂ /2	5	5	29,60	272	15,5
0,67	1,4	0,6	SnCl ₂ /2	4,5	11,5	3,62	256	-
0,6	1,4	0,4	SnCl ₂ /2	4,5	2	46,24	-	-
0,6	1,4	0,4	SnCl ₂ /5	4	5	12,5	248	12,4
0,6	1,4	0,4	NaHSO ₄ /4	2	3	12,2	285	-
0,6	1,4	0,4	APTS/3	2	2	17,2	218	30,2
0,6	1,4	0,4	APTS/3	4	3	17,6	266	21,4
0,6	1,4	0,4	SnCl ₂ +ZnCl ₂ /2+2	4	8	15,8	258	12,6
0,6	1,4	0,4	SnCl ₂ +ZnCl ₂ /3+3	5	6	5,44	271	8,8
0,6	1,4	0,4	SnCl ₂ +ZnCl ₂ /4+3	5	7	5,40	268	10,2
0,4	1,4	0,4	SnCl ₂ +ZnCl ₂ /4+3	5	6	3,20	270	6,2

APTS= acid p-toluen sulfonic.

Cînd s-a lucrat cu acid p-toluen sulfonic drept catalizator, s-au obținut produși poliesterici nedorțiți. În urma încercărilor s-a ajuns la concluzia că cele mai bune rezultate se obțin lucrînd în

topitură, la 180°C cu catalizator clorură stanoasă dihidratată (0,01-0,1 % greutate față de amestecul de reacție) și la un raport molar pentaeritrită/acid stearic/acid adipic = 1,5/3,5/1. Culoarea produsului s-a ameliorat prin introducerea în mediul de reacție a acidului hipofosforos soluție 50 % (0,01-0,05 % greutate față de amestecul de reacție). Tehnologia realizată este industrializată și face obiectul unei cereri de brevet de invenție /330/.

Un al doilea tip de ester complex realizat este următorul:



- unde: X = este rest de acid monocarboxilic.
 Y = este rest de alcool trifuncțional.
 Z = este rest de acid dicarboxilic
 U = este rest de alcool tetrafuncțional.

Reacția s-a condus în topitură, în două etape, folosind drept catalizator octoat stanos (0,01-0,02 moli/Kg amestec de reacție). Drept reactanți s-a folosit pentaeritrită, glicerină, acid stearic și acid adipic în raport molar 1/2/5-6/2. Producții obținute sînt ceruri de culoare gălbuie, cu puncte de topire între 35-50°C. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 29.

Tabelul 29. Caracteristicile esterului complex pe bază de pentaeritrită, acid stearic, glicerină și acid adipic.

Durata		Temp. °C	mg KOH/g			Interval de top. Boștius °C
Etapa			I _A	I _S	I _{OH}	
I	II					
3	10	200	19,90	291	12,2	38-40
4,5	15,5	200	17,84	286	-	39-42
5	15	200	21,60	286	-	40-42
5	35	200	8,00	340	-	46-48
5	25	200	11,20	318	-	45-47

4.2. Studii termodinamice

Date privind termodinamica proceselor de di- și poliesterificare nu am întîlnit în literatura studiată. De aici interesul studierii echilibrilor care se realizează la di și poliesterificare.

Determinarea compoziției unui amestec de esteri ai polioliilor ridică probleme deosebite, astfel că alegerea modelelor pe care s-a efectuat studiul a fost deosebit de importantă. S-a lucrat cu etilen și dietilenglicol, iar drept componentă acidă s-a folosit acid acetic glacial.

Amestecuri de mono- și diesteri ai dietilenglicolului cu acid acetic sînt utilizate ca solvenți pentru lacuri și vopsele /332/. De asemenea mono- și diacetatul etilenglicolului sînt buni solvenți pentru nitroceluloză, acetat de celuloză, etilceluloză, bensilceluloză, etc. /333/. Acetații etilen- și dietilenglicolului au fost aleși ca modale deoarece analiza lor s-a putut realiza ușor prin cromatografie de gaz metodă rapidă și suficient de precisă. Reacția s-a condus într-o instalație de laborator (fig. 62 II), lucrîndu-se în sistem termodinamic, fără a se îndepărta apa de reacție, pînă la atingerea echilibrului.

Vasul de reacție s-a termostatat cu ajutorul unui termostat U-10 (VEB MLW PRÜFGERÄTE-WERK ; R.D.Germană). Acidul acetic s-a încălzit într-o altă instalație (fig. 62 I) cu 5-10°C deasupra temperaturii de lucru. Se adaugă rapid glicolul încălzit peste acid acetic, sub agitare. Cronometrul se pornește cînd s-a adăugat circa 1/2 din cantitatea de glicol. După 5-10 minute, sistemul ajunge la regim și se pot preleva probe, care se analizează prin: cîntărire și titrare potențio-metrică a acidului cu NaOH soluție 0,1 N și prin cromatografie de gaz.

Titrarea acidului s-a efectuat cu un sistem automat obținut prin cuplarea unui titrimetru automat Redelkis Tip FO-506 (R.P.U.) cu o biuretă automată Redelkis Tip OP-930 (R.P.U.). Proba s-a dizolvat în 80 ml. etanol și s-a titrat sub agitare magnetică.

Analiza cromatografică s-a realizat cu un aparat Fractovap T400 Carlo-Erba, utilizînd o coloană de oțel (4mx 1 m) cu Poropak P, temperatură 200°C, debit gaz 45 ml/min, detector catarametru.

În încercările efectuate s-au variat raportul molar acid acetic/glicol (0,5 ; 0,555 ; 0,625 ; 0,834 ; 1,0) și temperatura 100° și 120°. Etilen- și dietilenglicolul utilizați au fost produși ai firmei Carlo-Erba, iar acidul acetic glacial a fost produs Reactivul-București. Inițial s-au trasat curbele de aciditate (fig. 29-32) iar analiza gascromatografică a sistemelor ajunse la echilibru este prezentată în tabelele 30-32.

Tabloul 30. Compoziția la echilibru a sistemului acid acetic/ etilen glicol la 100°C și diverse rapoarte molare.

Raport molar ac./gl.	mol/l		Compoziția % molară				
	A _o	A _e	Apă	Acid	Glicol	Mono-	Diester
0,500	4,98	1,28	3,66	6,57	28,99	46,21	14,56
0,555	5,46	1,40	3,74	7,45	27,75	46,17	14,87
0,625	6,21	1,61	4,27	7,79	25,45	45,56	15,88
0,715	6,86	2,02	4,84	9,38	24,46	44,06	18,23
0,834	7,18	2,34	5,07	9,70	22,06	42,77	21,08
1,000	7,84	2,91	6,12	10,09	19,37	40,83	23,56

Fig. 29. Curbele de aciditate pentru sistemul acid acetic/etilen-
glicol, la 100°C și diverse rapoarte molare.

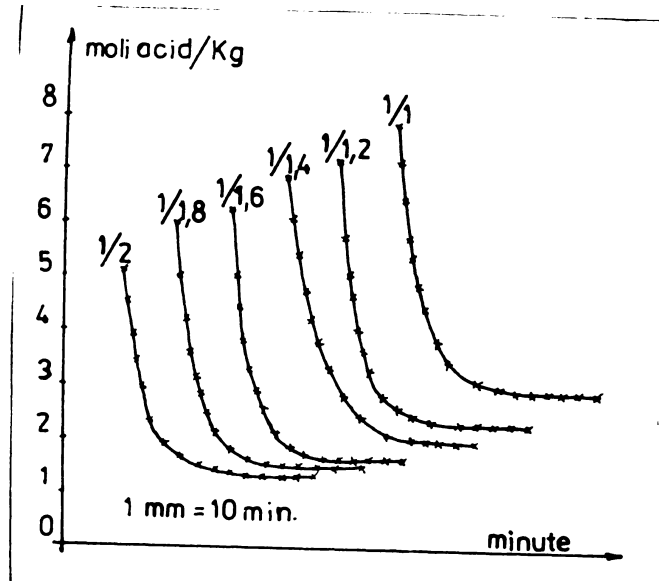


Fig. 30. Curbele de aciditate pentru sistemul acid acetic/etilen-
glicol, la 120°C și diverse rapoarte molare.

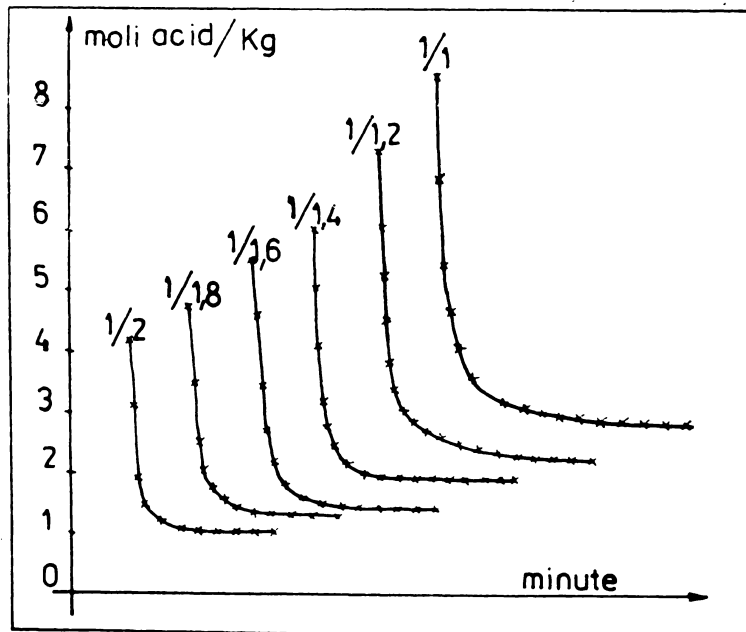


Fig. 31. Curbele de aciditate pentru sistemul acid acetic/di-
etilenglicol, la 100°C și diverse rapoarte molare.

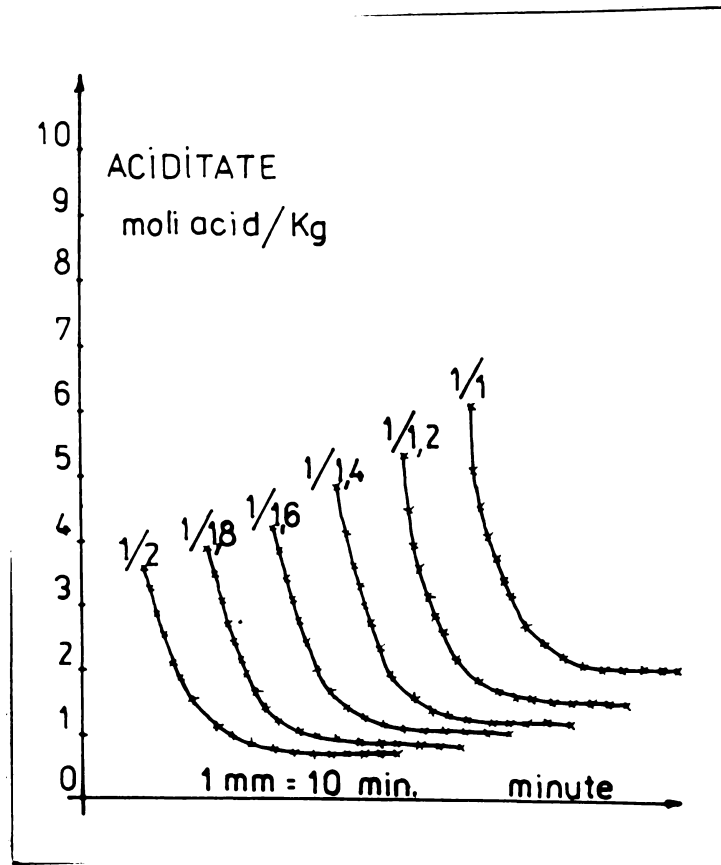
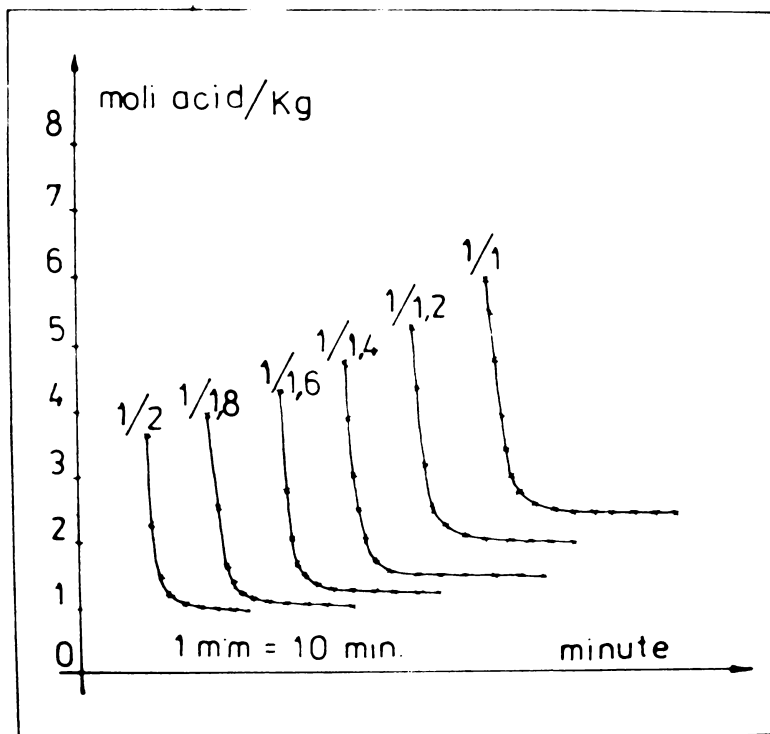


Fig. 32. Curbele de aciditate pentru sistemul acid acetic/di-
etilenglicol, la 120°C și diverse rapoarte molare.



Tabelul 31. Compoziția la echilibru a sistemului acid acetic/etilenglicol la 120°C și diverse rapoarte molare.

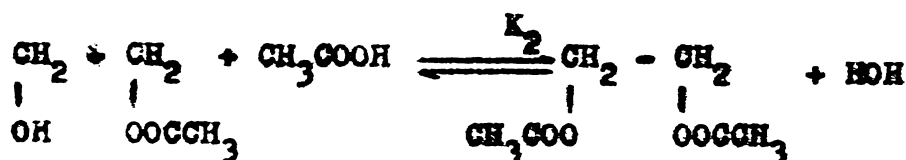
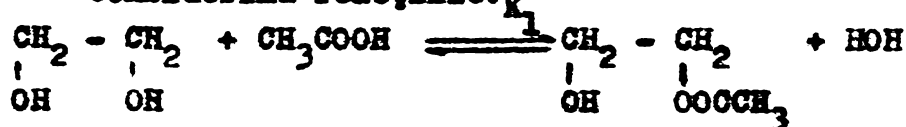
Raport molar ac./gl.	moli/l.		Compoziția % molare				
	A _o	A _e	Apă	Acid	Glicol	Mono-	Diester
0,500	4,40	1,06	2,73	3,66	33,94	49,88	9,78
0,555	4,82	1,36	2,97	5,45	27,66	47,22	16,70
0,625	5,54	1,45	3,77	5,95	26,52	46,25	17,49
0,715	6,16	1,97	3,96	7,17	25,29	44,52	19,04
0,834	7,45	2,36	4,07	7,50	22,42	41,69	24,30
1,000	8,12	2,70	4,24	7,68	17,14	40,17	30,75

A_o = moli acid inițial ; A_e = moli acid la echilibru.

Tabelul 32. Compoziția la echilibru a sistemului acid acetic/di-etilenglicol la 100°C și diverse rapoarte molare

Raport molar ac./gl.	moli/l.		Compoziția % molare				
	A _o	A _e	Apă	Acid	Glicol	Mono-	Diester
0,500	3,56	0,75	4,09	2,88	55,08	34,75	3,80
0,555	3,80	0,84	4,47	2,46	51,63	35,67	5,77
0,625	4,12	1,09	4,63	2,94	44,68	37,87	9,88
0,715	4,75	1,21	7,84	5,15	42,65	34,46	7,90
0,834	5,36	1,54	8,22	6,28	36,41	36,26	12,83
1,000	6,14	2,07	8,42	6,97	31,59	38,15	14,87

Considerînd reacțiile:



și notînd cu: G = glicolul
 A = acidul
 M = monoesterul
 D = diesterul

putem scrie relațiile constantelor de echilibru K₁ și K₂ :

$$K_1 = \frac{[M]_e \cdot [Ap\acute{e}]_e}{[A]_e \cdot [G]_e} \qquad K_2 = \frac{[D]_e \cdot [Ap\acute{e}]_e}{[M]_e \cdot [A]_e}$$

Pe baza datelor din tabelele 30-32 s-au calculat constantele de echilibru, care se prezintă în tabelele 33, 34 și 35.

Tabelul 33. Constantele de echilibru K_1 și K_2 la esterificarea etilenglicolului cu acid acetic la 100°C

Raport molar acid/glicol	K_1	K_2	$K_{med} \pm \sigma$
0,500	1,77	0,42	
0,555	1,66	0,38	$K_1=1,85 \pm 0,19$
0,625	1,99	0,46	
0,715	2,06	0,56	$K_2=0,49 \pm 0,08$
0,834	1,99	0,60	
1,000	1,63	0,51	

Tabelul 34. Constantele de echilibru K_1 și K_2 la esterificarea etilenglicolului cu acid acetic la 120°C.

Raport molar acid/glicol	K_1	K_2	$K_{med} \pm \sigma$
0,500	2,18	0,35	
0,555	1,71	0,42	$K_1=2,10 \pm 0,29$
0,625	2,18	0,56	
0,715	1,92	0,56	$K_2=0,58 \pm 0,18$
0,834	2,01	0,74	
1,000	2,57	0,82	

Tabelul 35. Constantele de echilibru K_1 și K_2 la esterificarea dietilenglicolului cu acid acetic la 100°C

Raport molar acid/glicol	K_1	K_2	$K_{med} \pm \sigma$
0,500	1,13	0,20	
0,555	1,25	0,29	$K_1=1,30 \pm 0,11$
0,625	1,33	0,41	
0,715	1,30	0,33	$K_2=0,36 \pm 0,10$
0,834	1,30	0,46	
1,000	1,46	0,47	

Pentru etilenglicol s-au calculat entalpiile de reacție care s-au găsit 7,73 Kj/mol pentru prima treaptă de esterificare și 10,28 Kj/mol pentru treapta a doua. Comparînd datele din tabelele 33 și 35 se poate vedea cum prin creșterea masei moleculare a glicolului, datorită unor efecte electronice și sterice la gruparea OH, constantele de echilibru se modifică substanțial pentru dietilenglicol.

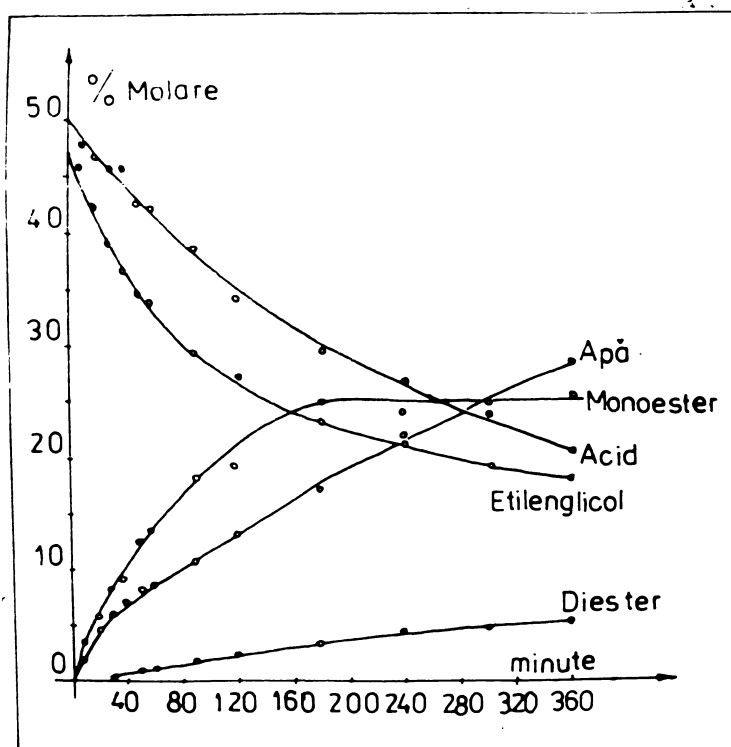
Creșterea constantelor de echilibru cu temperatura este evidentă (tabelele 33 și 34). Valorile apropiate ale constantelor de echilibru demonstrează imposibilitatea obținerii unor mono- sau diesteri

puri chiar la excese considerabile de reactanți /83/. În cazul acetaților etilenglicolului ținând cont de temperaturile de fierbere foarte apropiate, $190,9^{\circ}\text{C}$ pentru monoester și $190,5^{\circ}\text{C}$ pentru diester /474/, practic în procesele tehnologice industriale este imposibil să se obțină produși puri. Amestecul celor doi esteri a căror raport depinde de condițiile de lucru, este însă un solvent des utilizat în industria de lacuri și vopsele.

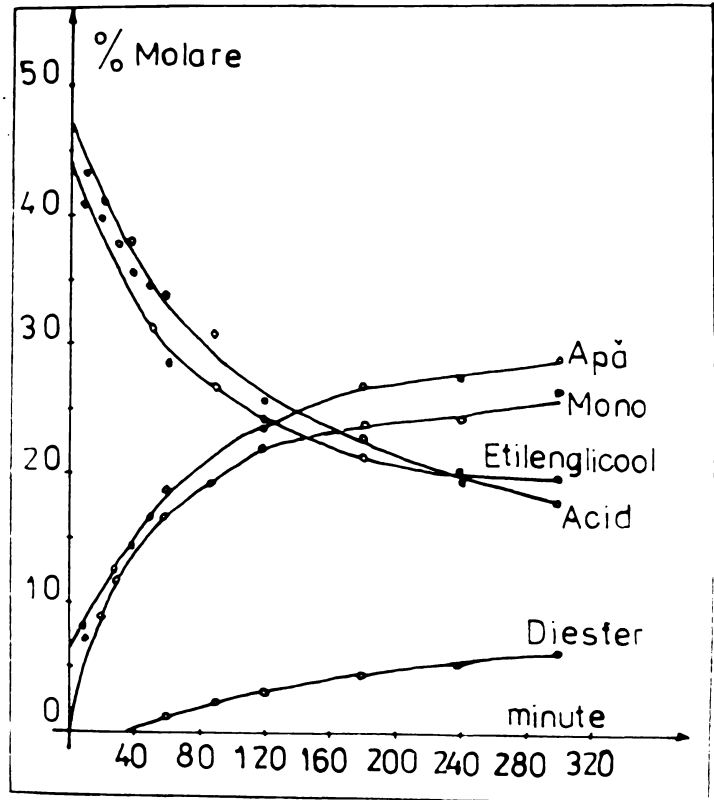
Pentru sistemul acid acetic/etilenglicol s-a efectuat un studiu sistematic al evoluției esterificării până la echilibru. S-a lucrat la temperaturi de 110°C și respectiv 120°C rapoartele molare acid acetic/etilenglicol variindu-se astfel: 0,625 ; 0,769 și 1,0. Modul de lucru a fost analog celui când s-au trasat curbele de aciditate. Probele prelevate periodic au fost analizate gas-cromatografic.

Rezultatele obținute se prezintă în figurile 33-38. Efectul temperaturii chiar la o creștere cu numai 10°C este evident asupra vitezei de reacție. Trebuie remarcat faptul că în prima fază a reacției, în sistem se poate detecta o anumită cantitate de diester, cantitate care scade cu creșterea excesului de glicol, dar care nu dispare în întregime nici la un exces destul de mare.

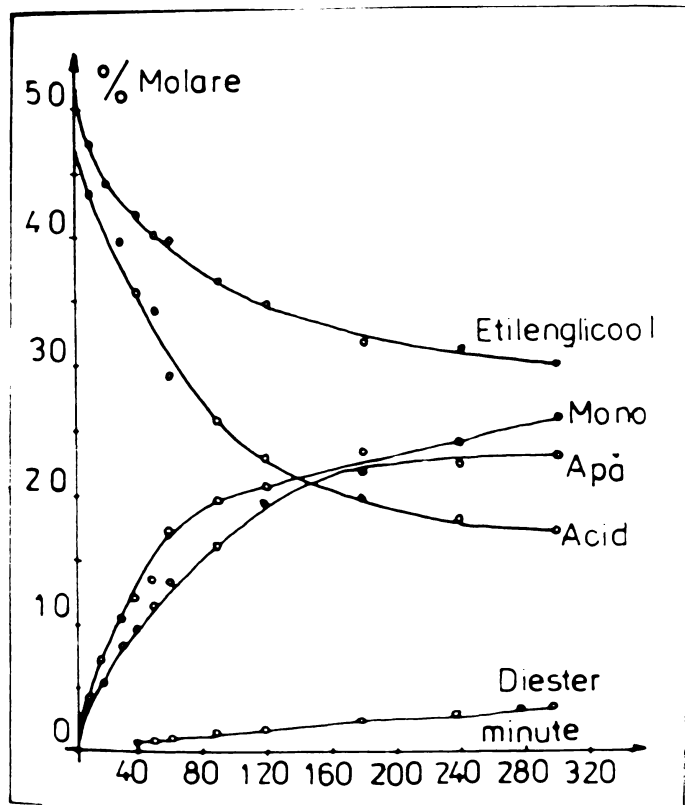
Fig. 33. Variația compoziției sistemului acid acetic/etilenglicol la raport molar acid/glicol = 1,0 și 110°C



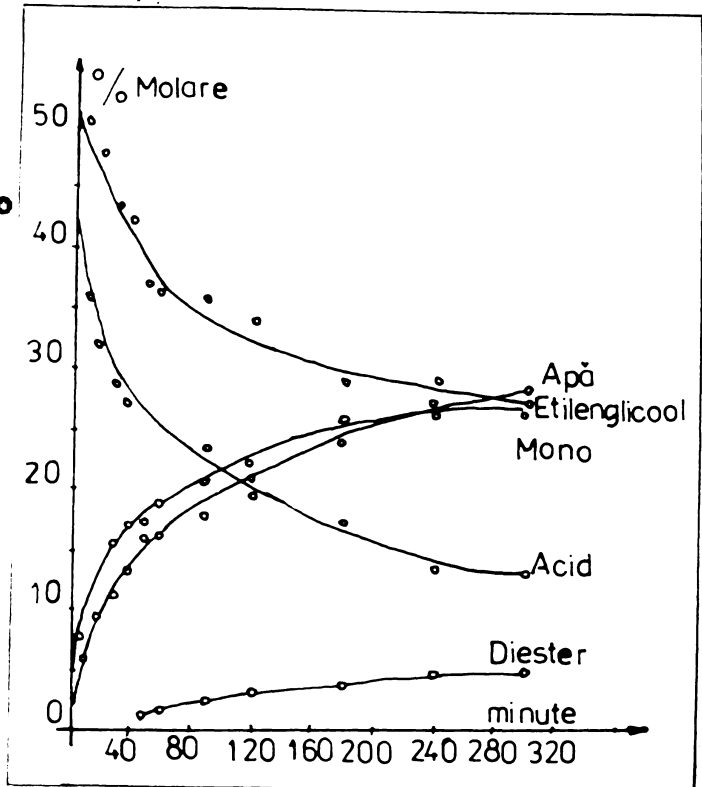
**Fig.34. Variația
compoziției sistemului
acid acetic/etilengli-
col la raport molar
acid/glicol =1,0 și 120°**



**Fig.35. Variația
compoziției sistemului
acid acetic/etilengli-
col la raport molar
acid/glicol=0,769 și 110°**



**Fig. 36. Variația
compoziției sistemului
acid acetic/etilengli-
col la raport molar
acid/glicol=0,769 și 120°**



**Fig. 37. Variația
compoziției sistemului
acid acetic/etilengli-
col la raport molar acid/gli-
col =0,625 și 110°C.**

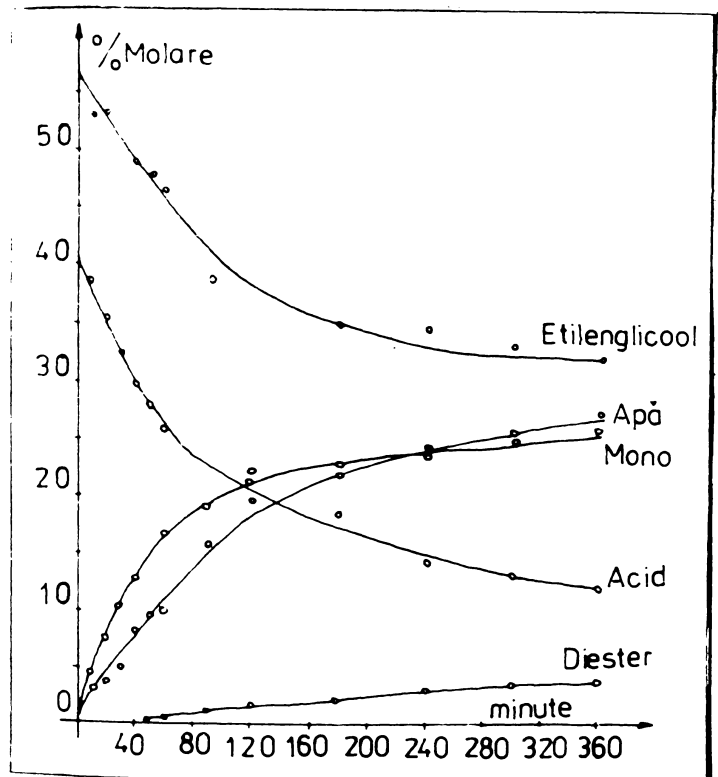
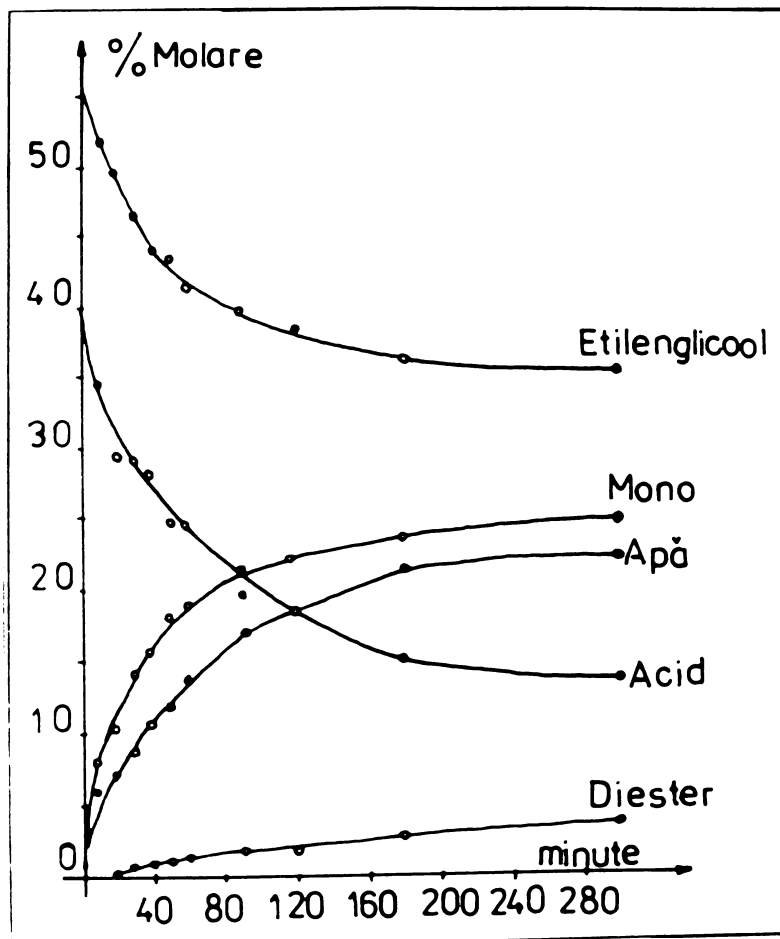


Fig. 38. Variația compoziției sistemului acid acetic/etilenglicol la raport molar acid/glicol=0,625 și 120°C



4.3. Studii cinetice a reacției de esterificare și mecanism.

Realizarea controlată a esterificării unui acid alifatic superior cu un alcool superior nu este posibilă decât dacă se cunoaște evoluția proceselor în timp. Pentru o generalizare a datelor obținute din studii cinetice este necesară stabilirea legii cinetice a procesului de esterificare. Cunoșcând această lege devine posibilă prevederea anticipată prin calcul a compoziției amestecului reactiv în funcție de timp și condițiile experimentale. Este astfel posibilă realizarea unor programe de calcul care să permită determinarea exactă a compoziției unui amestec reactiv în condiții date, sau precizarea condițiilor în care poate fi obținut un amestec dat, dacă acest lucru este experimental posibil.

Dificultățile principale în atingerea acestor desiderate sînt în primul rînd de natură experimentală. În vederea stabilirii legii

cinetice este necesară analiza completă a sistemului, ceea ce presupune dozarea simultană a mai multor componente, problemă nu întotdeauna rezolvată de literatura de specialitate, decât pentru unele cazuri particulare simple.

Greutățile de calcul rezidă în faptul că ecuațiile diferențiale care ar putea reprezenta procesul nu sînt rezolvabile întotdeauna prin integrare, deoarece nu permit separarea variabilelor. Astfel de probleme pot fi rezolvate numai prin calcul numeric de recurență.

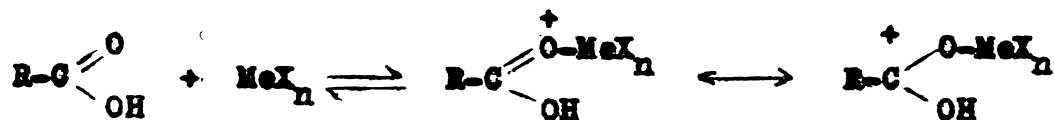
4.3.1. Cinetica și mecanismul reacției de esterificare a alcoolilor monohidroxilici cu acizi monocarboxilici în condiții tehnologice.

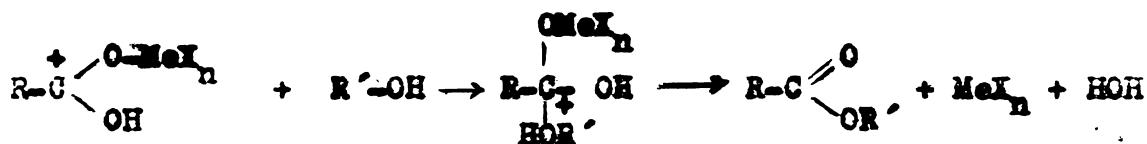
Condițiile în care au fost în general studiate cinetic reacțiile de esterificare; temperaturi relativ scăzute, prezența catalitică a unui acid tare, exces mare de alcool; nu corespund de regulă cu cele adoptate tehnologic.

Pentru a realiza sinteza unor produși a căror purificare ulterioară să nu ridice probleme dificile, tehnologic aceste procese se realizează în amestec echimolar al acidului și alcoolului, în absența catalizatorilor acizi. Pentru a compensa vitezele de reacție relativ mici în aceste condiții, se recurge la ridicarea temperaturii peste 160°C, uneori pînă la 210-220°C.

Acizii deși au o acțiune catalitică demonstrată asupra procesului de esterificare, sînt în general evitați tehnologic. Lubrifianții care se obțin pe baza acestor esteri, sînt produse care vin în contact cu suprafețe metalice care au puterinc de suferit în prezența unor acizi tari. Îndepărtarea acizilor din amestecul reactant după esterificare este un proces complicat care adesea este mai dificil tehnologic decât operarea sintezei în condiții energetice în care catalizatorii sînt evitați.

La temperaturi relativ ridicate se pot utiliza cu succes agenți electrofili cum ar fi de exemplu: $Ti(OBu)_4$; $Ti(OPh)_4$; $(EtO)_2Ti(OAc)_2$; $SnCl_2$; $Sn/OOC(CH_2)_7CH_3/2$; $Zn(CH_3COO)_2$; $AlEt_3$; $i-Bu_3Al$; $Hg(CH_3COO)_2$; Ph_3P ; care în esență sînt combinații avînd un atom deficitar în electroni, cu orbitali de energie joasă vacanți. Aceștia pot complexa la nivelul atomului de oxigen carbonilic din acizii carboxilici, variînd astfel caracterul electrophil al atomului de carbon:





Incercările noastre s-au orientat spre studiul cinetic urmat de modelarea reacțiilor de esterificare în condiții tehnologice.

4.3.1.1. Cinetica și mecanismul esterificării acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxicili în absența catalizatorilor.

Rezultatele experimentale și interpretarea lor.

Reacția de esterificare a acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxicili a fost urmărită în condiții de deplasare a echilibrului spre produse prin îndepărtarea continuă a apei de reacție formată, la 150-170°C în curent de azot uscat. S-au prelevat probe din timp în timp, care au fost răcite brusc și titrate automat potențiomtric, în soluție alcoolică pentru dozarea acidului nereacționat.

Cunoscând concentrația acidului reacționat în fiecare moment al procesului a fost posibilă calcularea constantelor de viteză. În tabelele 36-43 se prezintă valorile concentrațiilor acizilor în funcție de timp pentru diversele esterificări efectuate. Prima încercare în acest scop a fost efectuată pe baza expresiei cinetice de ordinul 2 cunoscută ca fiind adecvată pentru reacții de esterificare în exces de alcool, în soluții relativ diluate.

În cazul concentrațiilor mari de acizi, la temperaturi ridicate s-a constatat însă că pe această cale nu se pot obține constante de viteză a căror valoare să nu depindă de gradul de conversie. Pentru găsirea expresiei cinetice reale se procedează la efectuarea unor calcule succesive pentru diverse expresii cinetice integrate. Pentru selectarea legii cinetice celei mai adecvate sînt necesare criterii corespunzătoare de analiză a datelor experimentale.

Cea mai bună strategie pentru găsirea legii cinetice pornește de la un experiment în care concentrațiile tuturor reactanților sînt egale. Un astfel de proces este descris de o expresie cinetică de forma:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (1)$$

unde n este ordinul global de reacție al procesului. Expresia anterioară este direct integrabilă obținîndu-se relația:

$$k \cdot t = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) \quad (2)$$

Această expresie poate fi particularizată pentru diferite valori ale lui n.

Există două metode diferite de a stabili concordanța dintre expresia legii cinetice și datele experimentale într-un proces dat. Prima presupune calculul constantelor de viteză pentru fiecare moment și compararea rezultatelor între ele, iar cea de a doua folosește reprezentarea grafică a expresiei:

$$t = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$$

în funcție de timp și calcularea pantei dreptei astfel obținute.

Tabelul 36. Variația acidității în timp la esterificarea necatalizată a acidului caprilic cu 2-etilhexanol la diverse temperaturi și raport molar acid/alcool = 1/2.

Nr. det.	t=150°C			t=160°C			t=170°C		
	a ₀ = 2,47 mol/Kg b ₀ = 4,95 mol/Kg			a ₀ = 2,47 mol/Kg b ₀ = 4,95 mol/Kg			a ₀ = 2,47 mol/Kg b ₀ = 4,95 mol/Kg		
moli acid/Kg									
Minute		a-x							
1.	5	2,4394	2,4233	2,2200					
2.	10	2,3238	2,3088	2,0322					
3.	15	2,1675	2,1367	1,9324					
4.	20	2,1317	2,0609	1,8212					
5.	25	2,0688	1,9915	1,7104					
6.	30	1,9413	1,9047	1,6147					
7.	35	1,8899	1,7998	1,5508					
8.	40	1,8502	1,7246	1,4444					
9.	45	1,8212	1,6590	1,3911					
10.	50	1,7894	1,5649	1,2909					
11.	55	1,7576	1,4893	1,2495					
12.	60	1,7089	1,4301	1,1643					
13.	70	1,5971	1,3588	1,0531					
14.	80	1,5046	1,2601	0,9487					
15.	90	1,4597	1,1399	0,8659					
16.	100	1,3859	1,0306	0,8139					
17.	110	1,3239	0,9664	0,7321					
18.	120	1,2359	0,8918	0,6892					
19.	130	1,1811	0,8617	0,6367					
20.	140	1,1585	0,8203	0,5636					
21.	150	1,0755	0,7389	0,5529					
22.	160	1,0397	0,6702	0,5305					
23.	170	0,9978	0,6395	0,4787					
24.	180	0,9430	0,6028	0,4571					

Tabelul 37. Variația acidității în timp la esterificarea necatalizată a acidului pelargonico cu 2-etilhexanol la diverse temperaturi pentru raport molar acid/alcool =1/2.

Nr. det.	moli acid/Kg		
	t=150°C a ₀ =2,39 mol/Kg b ₀ =4,78 mol/Kg	t=160°C a ₀ =2,39 mol/Kg b ₀ =4,78 mol/Kg	t=170°C a ₀ =2,39 mol/Kg b ₀ =4,78 mol/Kg
	Minute		
1.	20	-	1,889
2.	30	1,997	-
3.	40	1,698	1,593
4.	50	1,588	-
5.	60	1,492	1,191
66.	70	1,406	-
7.	80	1,329	-
8.	90	-	-
9.	100	-	1,053
10.	110	1,114	-
11.	120	-	0,942
12.	140	1,001	0,853
13.	160	-	0,778
14.	170	0,890	-
15.	180	-	0,716
16.	200	0,800	0,664
17.	220	-	0,618
18.	230	0,724	-
19.	240	-	0,578
20.	250	-	-
21.	260	0,666	0,542
22.	270	0,641	-
23.	280	-	0,510
24.	300	0,589	0,480
25.	310	-	-
26.	320	-	0,452
27.	340	-	0,426
28.	360	-	0,401
29.	380	-	0,377

Ambele metode au fost ilustrate pentru esterificarea acidului caprilic cu 2-etilhexanol la 160°C. Modificarea concentrației în timp a acidului caprilic ca și rezultatele de calcul pentru ordinele de reacție: 1 ; 2,5 ; 3 și 4 sînt cuprinse în tabelul 44. Se prezintă alături de concentrația acidului și esterului în fiecare moment și expresia integrată I, respectiv constantele obținute prin împărțirea acestuia la timp.

Tabelul 38. Variația acidității în timp la esterificarea necatalizată a 2-etilhexanolului cu acizi organici C₄₋₆ la un raport molar acid/alcool=1/2 și temperatură 160°C.

Nr. det.	Acid butiric		Acid valerianic		Acid caproic		
	a ₀ =2,87 mol/Kg	b ₀ =5,74 mol/Kg	a ₀ =2,76 mol/Kg	b ₀ =5,52 mol/Kg	a ₀ =2,66 mol/Kg	b ₀ =5,31 mol/Kg	
Minute		moli/Kg					
1.	5	2,764		2,630		2,530	
2.	10	2,650		2,520		2,410	
3.	15	2,540		2,447		2,342	
4.	20	2,430		2,324		2,192	
5.	25	2,320		2,194		2,120	
6.	30	2,230		2,1 9		2,040	
7.	35	2,140		2,021		1,956	
8.	40	2,073		1,958		1,874	
9.	45	1,963		1,834		1,499	
10.	50	1,857		1,825		1,719	
11.	55	1,830		1,740		1,645	
12.	60	1,742		1,662		1,572	
13.	70	1,648		1,559		1,467	
14.	80	1,544		1,423		1,339	
15.	90	1,443		1,337		1,260	
16.	100	1,336		1,270		1,191	
17.	110	1,290		1,219		1,139	
18.	120	1,209		1,149		1,113	
19.	130	1,149		1,070		1,015	
20.	140	1,088		1,025		0,995	
21.	150	1,050		1,002		0,957	
22.	160	1,015		0,950		0,914	
23.	170	0,975		0,920		0,887	
24.	180	0,950		0,890		0,863	

Pentru un ordin de reacție adecvat, reprezentarea grafică a variației expresiei integrate I în funcție de timp, trebuie să fie o dreaptă care trece prin origine. Coeficientul de corelare poate fi un criteriu de respectare a liniarității. Valoarea lui nu trebuie să fie mai mică de 0,98. Dezavantajul utilizării acestui criteriu constă în faptul că este relativ, puțin sensibil la necorecordanța dintre ordinul de reacție real și cel calculat și că nu dă nici un fel de indicații asupra modului în care trebuie modificate acestea pentru o concordanță mai bună.

Din tabelul 45 care prezintă rezultatele corelării datelor existente în tabelul 44, se observă că pentru un ordin de reacție global între 1 și 4 coeficientul de corelare se modifică doar între 0,9889 și 0,9993 fiind cu puțin mai mare în cazul ordinului de reacție 2,5. Dacă ordinul de reacție este corespunzător, dreapta de corelare trece prin origine. În cazul unor ordine de reacție prea mari, punctele experimentale se dispun deasupra acestei linii ceea ce duce la o ordonată în origine negativă.

Tabelul 39. Variația acidității în timp la esterificarea 2-etilhexanolului cu acizi organici C_7, C_{10} și C_{12} (necatalizat), la un raport molar acid/alcool=1/2 și temperatură de 160°C.

Nr. det.	Acid oenantic			Acid caprinic			Acid lauric		
	a_0	b_0		a_0	b_0		a_0	b_0	
	2,56	5,12	mol/Kg	2,31	4,64	mol/Kg	2,17	4,34	mol/Kg
Minute		(a-x) moli acid/Kg							
1.	5	2,376		2,311		2,170			
2.	10	2,307		2,240		2,020			
3.	15	2,232		2,100		1,889			
4.	20	2,116		1,965		1,783			
5.	25	2,050		1,899		1,668			
6.	30	2,000		1,793		1,594			
7.	35	1,875		1,737		1,551			
8.	40	1,793		1,678		1,481			
9.	45	1,706		1,578		1,410			
10.	50	1,684		1,530		1,375			
11.	55	1,684		1,454		1,300			
12.	60	1,521		1,433		1,269			
13.	70	1,420		1,378		1,255			
14.	80	1,361		1,313		1,172			
15.	90	1,254		1,234		1,104			
16.	100	1,175		1,201		1,017			
17.	110	1,120		1,100		0,948			
18.	120	1,071		1,034		0,898			
19.	130	0,996		1,010		0,859			
20.	140	0,959		0,957		0,807			
21.	150	0,914		0,929		0,760			
22.	160	0,882		0,887		0,719			
23.	170	0,842		0,840		0,667			
24.	180	0,766		0,766		0,615			

Tabelul 40. Variația acidității în timp la esterificarea necatalizată a 2-etilhexanolului cu acizi organici C_{14}, C_{16}, C_{18} la raport molar acid/alcool=1/2 și temperatură de 160 grade.

Nr. det.	Acid miristic			Acid palmitic			Acid stearic		
	a_0	b_0		a_0	b_0		a_0	b_0	
	2,0455	4,0914	mol/Kg	1,9347	3,8694	mol/Kg	1,8350	3,6702	mol/Kg
Minute		(a-x) moli/Kg							
1.	5	1,920		1,795		1,740			
2.	10	1,783		1,681		1,660			
3.	15	1,709		1,649		1,598			
4.	20	1,644		1,580		1,507			
5.	25	1,530		1,512		1,470			
6.	30	1,507		1,467		1,415			
7.	35	1,443		1,406		1,378			
8.	40	1,417		1,344		1,311			
9.	45	1,386		1,338		1,280			
10.	50	1,330		1,266		1,247			
11.	55	1,307		1,226		1,220			
12.	60	1,244		1,199		1,169			
13.	70	1,161		1,163		1,121			
14.	80	1,094		1,129		1,092			
15.	90	1,009		1,060		1,060			
16.	100	0,943		1,010		1,000			
17.	110	0		0		0			

Tabelul 41. Variația acidității în timp la esterificarea necatalizată a alcoolului stearilic cu acizi organici C₅₋₇, la un raport molar acid/alcool=1/2 și o temperatură de 160°C.

Nr. det.	Acid valerianic		Acid caproic		Acid oenantic		
	a ₀ =1,5556 mol/Kg	b ₀ =3,1097 mol/Kg	a ₀ =1,5223 mol/Kg	b ₀ =3,0434 mol/Kg	a ₀ =1,490 mol/Kg	b ₀ =2,979 mol/Kg	
Minute		(a-x) moli acid/kg					
1.	5	1,363	1,325	1,340			
2.	10	1,374	1,191	1,277			
3.	15	1,334	1,120	1,243			
4.	20	1,366	1,075	1,185			
5.	25	1,212	1,045	1,148			
6.	30	1,742	1,009	1,099			
7.	35	1,141	0,979	1,060			
8.	40	1,087	0,955	1,044			
9.	45	1,046	0,930	0,990			
10.	50	1,005	0,905	0,959			
11.	55	0,979	0,885	0,935			
12.	60	0,962	0,860	0,910			
13.	70	0,875	0,833	0,868			
14.	80	0,828	0,802	0,825			
15.	90	0,765	0,755	0,776			
16.	100	0,730	0,745	0,745			
17.	110	0,722	0,700	0,715			
18.	120	0,690	0,686	0,698			
19.	130	0,644	0,666	0,665			
20.	140	0,634	0,635	0,640			
21.	150	0,598	0,627	0,625			
22.	160	0,569	0,592	0,587			
23.	170	0,562	0,575	0,570			
24.	180	0,557	0,560	0,546			

Invers, în cazul unor ordine de reacție prea mici se obține o ordonată în origine pozitivă (vezi fig.39).

Exprimând în procente ordonata în origine față de valoarea maximă reprezentată, se poate aprecia măsura în care ordinul de reacție global corespunde și cum trebuie să fie el modificat, astfel încât să se obțină o lege cINETICĂ corespunzătoare. Pentru conversii de 80-90 % ordonata în origine nu trebuie să depășească 3-6 % din valoarea maximă a expresiei integrate I.

Constantele de viteză calculate pentru diverse momente ale reacției trebuie să se găsească în jurul aceleiași valori, cu o abatere de cel mult 10-15 %. Pentru ordine de reacție prea mari constantele cresc, iar pentru ordine de reacție prea mici descresc odată cu creșterea converșiei. Abaterea standard a mediei, calculată cu formula:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n k_i^2 - (\sum_{i=1}^n k_i)^2/n}{n-1} \quad (3)$$

Tabelul 42. Variația acidității în timp la esterificarea necatalizată a alcoolului stearilic cu acizi organici C₈₋₁₀ și C₁₂ la un raport molar acid/alcool=1/2 și o temperatură de 160°C.

Nr. det.	C ₈		C ₉		C ₁₀		C ₁₂	
	a ₀ =1,4597	b ₀ ^o =2,9188	a ₀ =1,4305	b ₀ ^o =2,8602	a ₀ =1,4023	b ₀ ^o =2,8040	a ₀ =1,3490	b ₀ ^o =2,6980
Minute		(a-x) moli acid/Kg						
1.	5	1,380	1,090	1,337	1,305			
2.	10	1,315	0,918	1,260	1,260			
3.	15	1,275	0,864	1,175	1,270			
4.	20	1,195	0,847	1,110	1,160			
5.	25	1,139	0,837	1,032	1,115			
6.	30	1,100	0,807	0,971	1,060			
7.	35	1,072	0,790	0,944	1,050			
8.	40	1,037	0,775	0,921	0,994			
9.	45	0,992	0,765	0,890	0,959			
10.	50	0,965	0,750	0,870	0,937			
11.	55	0,941	0,730	0,855	0,918			
12.	60	0,910	0,734	0,840	0,872			
13.	70	0,868	0,705	0,805	0,829			
14.	80	0,829	0,670	0,775	0,790			
15.	90	0,779	0,666	0,745	0,757			
16.	100	0,750	0,625	0,720	0,710			
17.	110	0,724	0,600	0,695	0,677			
18.	120	0,690	0,591	0,666	0,650			
19.	130	0,664	0,505	0,635	0,614			
20.	140	0,660	0,531	0,630	0,592			
21.	150	0,628	0,532	0,600	0,587			
22.	160	0,616	0,505	0,585	0,569			
23.	170	0,590	0,486	0,565	0,558			
24.	180	0,569	0,474	0,549	0,530			

nu trebuie să depășească 10 % din media valorilor constantelor. Din tabelul 45 rezultă că față de criteriile de mai sus, ordinul global 2,5 dă satisfacție în măsura cea mai mare în cazul reacției de esterificare a acidului caprilic cu 2-etilhexanol.

După stabilirea ordinului de reacție global, trebuie efectuate o serie de experimente cu concentrații cât mai diferite a reactanților. Se efectuează apoi calcule similare cu cele de mai sus pentru toate expresiile cinetice posibile, corespunzătoare ordinului global de reacție stabilit. În cazul reacției 2-etilhexanolului cu acid caprilic se pot utiliza următoarele expresii:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{5/2} \quad (4)$$

$$I = \frac{1}{2,5-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{1,5}} - \frac{1}{a^{1,5}} \right] \quad (5)$$

Tabelul 43. Variația acidității în timp la esterificarea necatalitică a alcoolului stearilic cu acizi organici C₁₄, C₁₆, C₁₈ la un raport molar acid/alcool=1/2 și o temperatură de 160°C.

Nr. det.	Acid miristic (C ₁₄) a ₀ =1,300 mol/Kg b ₀ =2,600 mol/Kg	Acid palmitic (C ₁₆) a ₀ =1,254 mol/Kg b ₀ =2,508 mol/Kg	Acid stearic (C ₁₈) a ₀ =1,2115 mol/Kg b ₀ =2,4229 mol/Kg
Minute	(a-x) moli acid/Kg.		
1. 5	1,250	1,220	1,165
2. 10	1,210	1,204	1,123
3. 15	1,160	1,166	1,093
4. 20	1,120	1,100	1,039
5. 25	1,080	1,060	1,026
6. 30	1,045	1,050	0,965
7. 35	0,997	0,990	0,913
8. 40	0,970	0,964	0,876
9. 45	0,935	0,911	0,867
10. 50	0,910	0,890	0,830
11. 55	0,880	0,860	0,810
12. 60	0,850	0,838	0,790
13. 70	0,811	0,789	0,776
14. 80	0,771	0,748	0,730
15. 90	0,721	0,703	0,700
16. 100	0,699	0,673	0,690
17. 110	0,665	0,641	0,650
18. 120	0,645	0,627	0,624
19. 130	0,620	0,596	0,608
20. 140	0,606	0,570	0,587
21. 150	0,588	0,557	0,576
22. 160	0,563	0,530	0,560
23. 170	0,535	0,510	0,543
24. 180	0,520	0,492	0,525

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2} (b-x) \quad (6)$$

$$I = \frac{2}{a-b} \left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{1}{\sqrt{a-x}} \right) + \frac{1}{(a-b)^{1,5}} \ln \left| \frac{\sqrt{a} - \sqrt{a-b}}{\sqrt{a} + \sqrt{a-b}} \cdot \frac{\sqrt{a-x} + \sqrt{a-b}}{\sqrt{a-x} - \sqrt{a-b}} \right| \quad (7)$$

pentru a > b și:

$$I = \frac{2}{a-b} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) + \frac{2}{(b-a)^{3/2}} \left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a-x}{b-x}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a}{b-a}} \right) \quad (8)$$

pentru b > a.

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^{3/2} \quad (9)$$

$$I = \frac{2}{b-a} \left(\frac{1}{\sqrt{b}} - \frac{1}{\sqrt{b-x}} \right) + \frac{1}{(b-a)^{1,5}} \ln \left| \frac{\sqrt{b} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b} + \sqrt{b-a}} \cdot \frac{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}} \right| \quad (10)$$

Taboulul 44. Cinetica esterificării acidului caprilic (3,647 mol/l) cu 2-etilhexanol (3,644 mol/l) la 160°C.

Minute	Acid	Ester	n=1			n=2,5			n=3			n=4		
			I.10	k.10 ³	I.10 ²	I.10 ³	k.10 ³	I.10 ²	I.10 ³	k.10 ⁴	I.10 ³	I.10 ⁴	k.10 ⁴	
25.	2,9196	0,7274	2,225	8,904	4,797	1,519	1,519	8,442	6,538	2,615				
30.	2,8397	0,8073	2,504	8,345	4,366	1,455	1,455	8,115	7,704	2,568				
35.	2,7610	0,8860	2,785	7,957	4,967	1,419	1,419	8,015	8,988	2,568				
40.	2,6498	0,9972	3,196	7,995	5,893	1,473	1,473	8,421	11,073	2,768				
45.	2,5697	1,0073	3,503	7,785	6,623	1,472	1,472	8,489	12,806	2,846				
50.	2,4852	1,1618	3,804	7,676	7,457	1,491	1,491	8,690	14,886	2,977				
55.	2,4113	1,2157	4,057	7,377	8,027	1,459	1,459	8,562	16,367	2,976				
60.	2,3788	1,2682	4,276	7,127	8,614	1,486	1,486	8,478	17,942	2,990				
70.	2,2584	1,3886	4,796	6,851	10,089	1,441	1,441	8,653	22,132	3,162				
80.	2,1342	1,5128	5,362	6,702	11,833	1,479	1,479	9,043	27,504	3,438				
90.	1,9977	1,6493	6,023	6,669	14,066	1,562	1,562	9,767	35,053	3,895				
100.	1,9196	1,7274	6,423	6,422	15,526	1,552	1,552	9,834	40,389	4,039				
110.	1,8368	1,8102	6,864	6,240	17,244	1,567	1,567	10,080	47,082	4,280				
120.	1,7685	1,8785	7,244	6,036	18,814	1,568	1,568	10,216	53,587	4,465				
130.	1,6932	1,9538	7,676	5,907	20,732	1,594	1,594	10,552	62,028	4,771				
140.	1,6413	2,0057	7,991	5,707	22,183	1,584	1,584	10,601	68,783	4,913				
150.	1,5811	2,0659	8,365	5,558	24,017	1,601	1,601	10,860	77,771	5,185				
160.	1,5199	2,1271	8,760	5,475	26,069	1,629	1,629	11,210	88,429	5,526				
170.	1,4868	2,1602	8,981	5,283	27,267	1,604	1,604	11,130	94,940	5,585				

Forma diferențială: $-\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ Forma integrală: $I = \ln \frac{a}{a-x} = k \cdot t$

Forma diferențială: $-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^c$ Forma integrală: $I = \frac{1}{c-1} \cdot \frac{1}{(a-x)^{c-1}} - \frac{1}{c-1} = k \cdot t$

unde c este ordinul global de reacție.

Tabelul 45. Criteriul de alegere a ordinului de reacție global pentru esterificarea acidului caprilic (3,647 mol/l) cu 2-etilhexanol (3,644 mol/l), la 160°C

Ordinul de reacție	1	2,5	3	4
Ordonata în origine %	+ 15,19	-3,30	-8,33	-16,43
Coefficient de corelare	0,9947	0,9974	0,9974	0,9889
k prin corelare.10 ³	4,756	1,654	1,178	0,6087
k mediu.10 ³	6,245	1,521	0,943	0,3767
Varianța probei.10 ³	± 1,064	± 0,067	± 0,1095	± 0,1052
Varianța probei %	± 15,5	± 4,4	± 11,6	± 27,9
Dimensiunile lui k	1/min	1 ^{1,5} /mol ^{1,5} min	1 ² /mol ² min	1 ³ /mol ³ min

pentru b > a și:

$$I = \frac{2}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b} \right) + \frac{1}{(b-a)^{1,5}} \left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{b}{a-b}} \right) \quad (11)$$

pentru a > b.

$$- \frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}(b-x)^2 \quad (12)$$

$$I = \frac{1}{a-b} \ln \frac{\sqrt{a} - \sqrt{a-b}}{\sqrt{a} + \sqrt{a-b}} \cdot \frac{\sqrt{a-x} + \sqrt{a-b}}{\sqrt{a-x} - \sqrt{a-b}} \quad (13)$$

pentru a > b și:

$$I = \frac{\sqrt{a}}{(b-a)^b} - \frac{\sqrt{a-x}}{(b-a)(b-a)} - \frac{1}{(b-a)^{3/2}} \left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a-x}{b-a}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a}{b-a}} \right) \quad (14)$$

pentru b > a.

$$- \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 (b-x)^{1/2} \quad (15)$$

$$I = \frac{1}{1-a} \ln \frac{\sqrt{b} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b} + \sqrt{b-a}} \cdot \frac{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}} \quad (16)$$

pentru b > a și:

$$I = \frac{b}{(a-b)a} - \frac{b-x}{(a-b)(a-x)} - \frac{1}{(a-b)^{3/2}} \left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{b}{a-b}} \right) \quad (17)$$

unde a reprezintă concentrația inițială a acidului, iar b concentrația inițială a alcoolului.

În tabelul 46 sînt cuprinse constantele de viteză k calculate din corelarea liniară I ca funcție de t precum și din media valorilor k determinate în diverse momente. Utilizînd aceleași criterii ca mai sus, dar mai cu seamă comparînd valoarea constantelor obținute între ele se poate deduce care din legile cinetice este cea mai corespunzătoare. Expresia cinetică cea mai exactă trebuie să ducă la constante de viteză de aceeași valoare, în limita unor erori rezonabile, constante egale cu cele calculate pentru ordinul global de reacție în determinările în care concentrația tuturor reactanților este egală.

Din examinarea tabelului 46 rezultă că acesta este cazul pentru expresia cinetică redată în formulele 6, 7 și 8. În toate celelalte cazuri constantele de viteză sînt foarte diferite în cazul unor rapoarte molare diferențiate între reactanți. Ordinul de reacție stabilit corespunde deci cu 1,5 pentru acid și 1 pentru alcool, expresia cinetică pentru condițiile experimentului redat de tabelul 46 fiind:

$$- \frac{dx}{dt} = 1,595 \cdot 10^3 (a-x)^{1,5} (b-x) \quad (18)$$

Expresia cinetică stabilită, a permis calcularea constantelor de viteză a reacției acidului caprilic și pelargonic cu 2-etilhexanol, la raport molar acid/alcool = 1/2, la diverse temperaturi. Datele sînt cuprinse în tabelul 47. După cum se observă deși viteza de reacție este în general mică, energia de activare a procesului are o valoare medie, entropia de activare fiind însă foarte scăzută. Aceasta corespunde cu o ordine foarte avansată a stării de tranziție față de starea inițială.

În tabelul 48 (fig. 40), sînt cuprinse constantele de viteză ale reacției 2-etilhexanolului cu acizi saturați avînd un număr progresiv crescător de atomi de carbon în moleculă.

După cum se observă constantele de viteză sînt foarte apropiate dar apare totuși o creștere progresivă a valorii lor, între acidul butiric și acidul lauric, urmînd apoi o ușoară scădere. Aceste modificări depășesc erorile experimentale și nu pot fi explicate prin efectele electronice sau sterice ale radicalilor alchil diferiți.

Pentru radicalii alchilici cu număr mai mare de cinci sau șase atomi de carbon, aceste efecte sînt practic identice, indiferent de mărimea radicalului respectiv. Singura explicație a modificării constantelor de viteză poate fi găsită numai dacă admitem că în soluții concentrate de tipul amestecului acizi-alcooli în raport molar 1/2 apar orientări ale moleculelor.

	$(a-x)^{1/2}$	$(a-x)^{3/2}$	$(a-x)^{5/2}$	$(a-x)^{7/2}$	$(a-x)^{9/2}$	$(a-x)^{11/2}$	$(a-x)^{13/2}$	$(a-x)^{15/2}$	$(a-x)^{17/2}$	$(a-x)^{19/2}$	$(a-x)^{21/2}$	$(a-x)^{23/2}$	$(a-x)^{25/2}$
Logan eluotid													
Gene. sed. eluotid													
empyrtio mol/l	3,647	2,473	2,465	4,774	2,473	2,465	4,773	2,473	2,465	4,777	2,473	2,465	
Gene. Post. Thoma-													
mol/l mol/l,	3,644	4,942	4,951	2,397	4,942	4,951	2,396	4,942	4,951	2,396	4,942	4,951	
Ordona in													
ordina	-3,3	0,60	-4,05	-3,13	-3,10	-7,32	-7,59	9,92	0,81	4,07	9,95	1,36	
Geofidant de													
corolare	0,9993	0,9994	0,9960	0,9976	0,9985	0,9980	0,9938	0,9915	0,9986	0,9966	0,9927	0,9987	
x prin corolare.													
$\cdot 10^3$	1,654	1,507	1,704	1,698	0,574	0,815	4,351	0,413	0,615	7,019	2,724	4,034	
x modu. 10^3	1,521	1,550	1,629	1,501	0,652	0,676	3,397	0,602	0,625	7,906	4,010	4,158	
Varianta probel.													
$\cdot 10^3$	0,067	0,091	0,120	0,126	0,061	0,070	0,509	0,128	0,018	0,571	0,901	0,119	

Fig. 39. Modificarea expresiei integrate I în funcție de timp

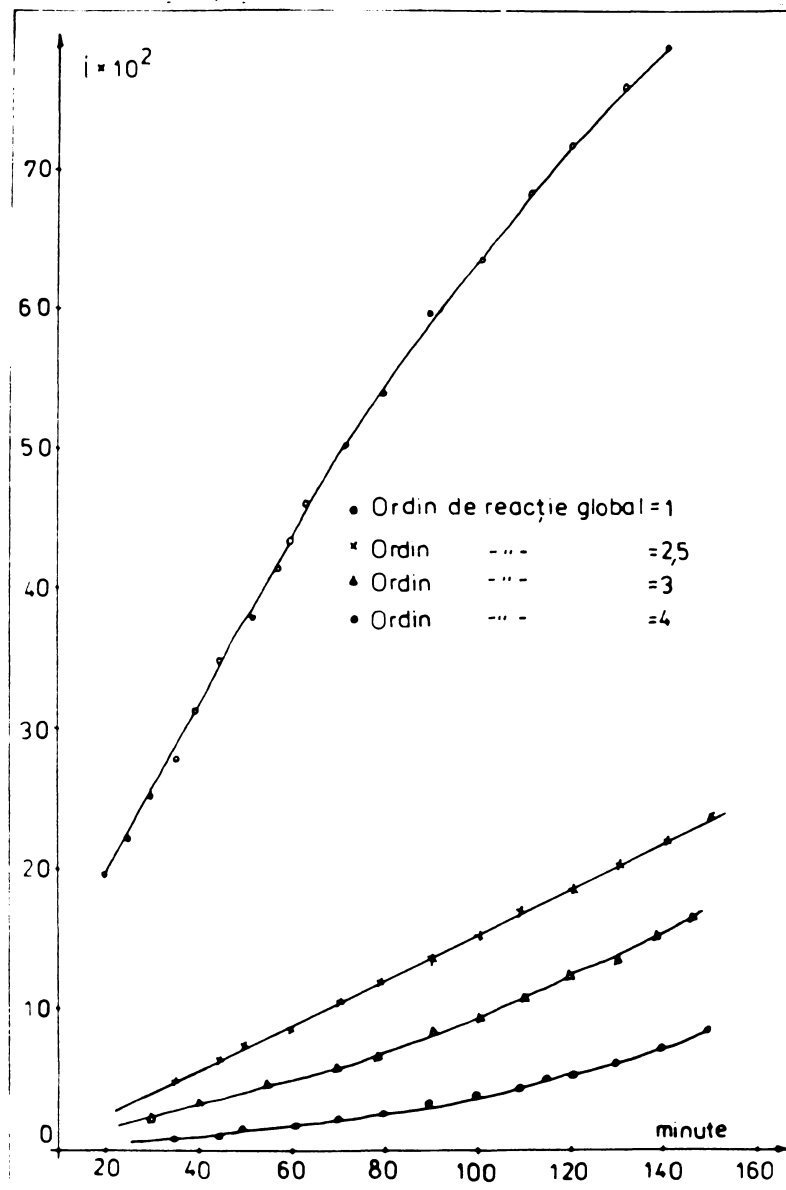
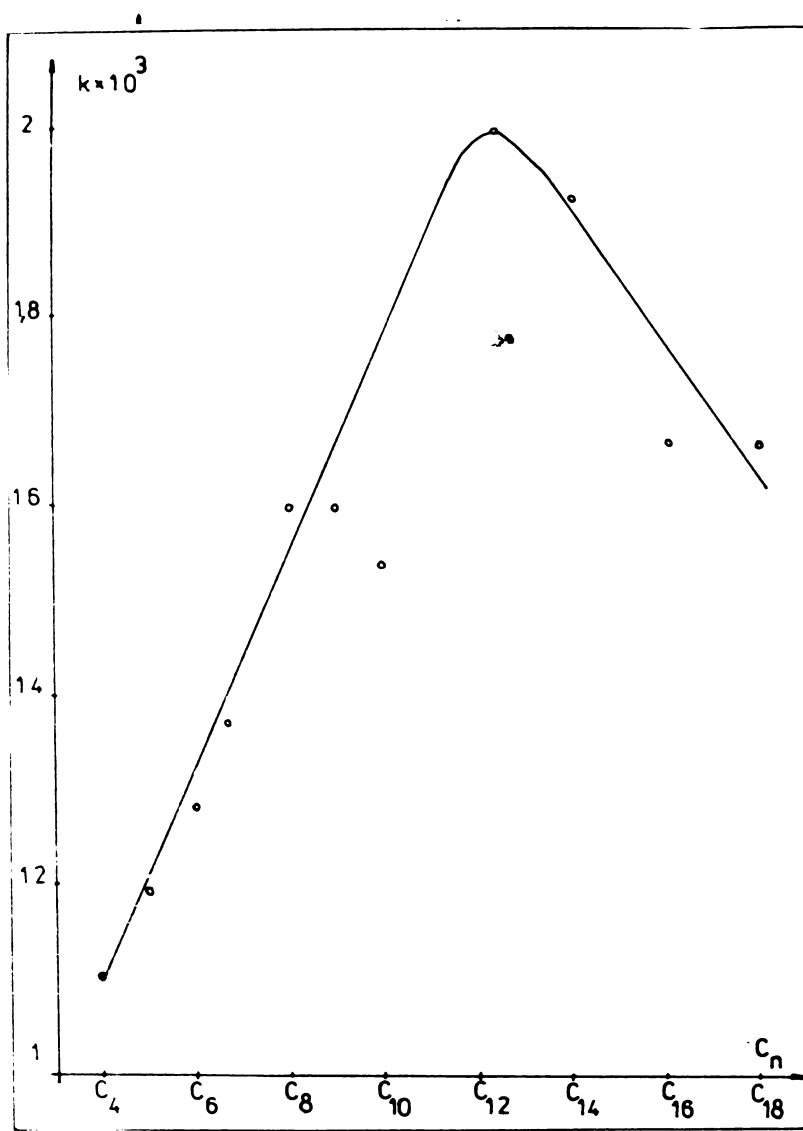


Fig. 40. Variația constantelor de viteză la esterificarea acizilor carboxilici saturați cu 2-etilhexanol pentru un raport molar acid/alcool = 1/2 și la 160°C.



Tabelul 47. Constantele de viteză ale reacției acidului caprilic cu 2-etilhexanol la diverse temperaturi; expresia cinetică (6,7 și 8).

Acidul	Concentrația mol/L		Temp. °C	k.10 ⁻³	ΔH [‡] KJ/mol	ΔS [‡] J/mol ^o K
	acid	alcool				
Caprilic	2,47	4,95	150	0,893 ^x	75,7	-118
	2,47	4,95	160	1,595		
	2,47	4,95	170	2,415		
Pelargonic	2,39	4,78	150	1,260	49,3	-178
	2,39	4,78	160	1,578		
	2,39	4,78	170	2,460		

^x Valoarea medie din tabelul 46.

Tabelul 48. Constantele de viteză ale reacției 2-etilhexanolului cu acizi organici, la raport molar acid/alcool de 1/2 și temperatură de 160°C

Nr.	Acidul	C _n	k.10 ³
1.	Butiric	4	1,10
2.	Valerianic	5	1,21
3.	Caproic	6	1,29
4.	Oenanțic	7	1,38
5.	Caprilic	8	1,60
6.	Pelargonic	9	1,60
7.	Caprinic	10	1,54
8.	Lauric	12	2,00
9.	Miristic	14	1,93
10.	Palmitic	16	1,67
11.	Stearic	18	1,67

Ordinea astfel realizată în sistem, poate fi în funcție de lungimea catenei, mai favorabilă sau mai puțin favorabilă interacției dintre grupările carboxilice ale acidului și hidroxilice ale alcoolului respectiv. Optimumul se atinge se pare pentru catene ale acizilor cu 2-3 atomi de carbon mai mari decât cea a alcoolului, de 8 atomi de carbon.

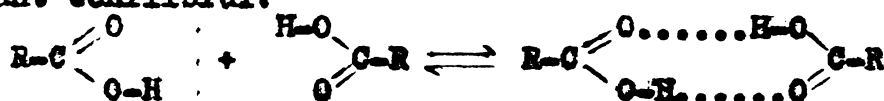
Pentru verificarea acestor aspecte studiile au fost reluate cu aceeași serie de acizi, în cazul esterificării alcoolului stearic (tabelul 49). Toți acizii studiați au molecula mai mică decât a alcoolului stearic. În limitele unor erori acceptabile, constantele de viteză nu depind practic de natura acidului. Se poate observa doar o tendință de creștere pentru molecule de acid mai apropiate de cea a alcoolului ca mărime.

Tabloul 49. Constantele de viteză ale reacției alcoolului stearic cu diverși acizi organici la un raport molar acid/alcool de 1/2 și temperatură de 160°

Nr.	Acidul	C_n	$k \cdot 10^3$
1.	Valerianic	5	2,62
2.	Caproic	6	2,75
3.	Oenanitic	7	2,59
4.	Caprilic	8	2,46
5.	Pelargonic	9	2,23
6.	Caprinic	10	2,62
7.	Lauric	12	2,76
8.	Miristic	14	2,74
9.	Palmitic	16	2,89
10.	Stearic	18	2,74

Discuții

Cinetica de ordinul 1,5 față de acizi carboxilici presupune cu necesitate existența unui preechilibru rapid care condiționează existența în sistem a unei molecule active. Fiind cunoscută tendința foarte mare a moleculelor de acizi de a forma asociate chelatice binare, cu o energie a legăturilor de protoni de 20-25 Kj/mol, se poate admite ca important echilibrul:



Dacă considerăm că marea majoritate a moleculelor de acid se află asociate, rezultă că se poate exprima concentrația acidului neasociat printr-o expresie de forma:

$$K = \frac{[RCOOH]_1 \cdot [RCOOH]_1}{[RCOOH]_a} \quad (19)$$

în care: $[RCOOH]_a = a-x =$ concentrația acidului în momentul t.

Vom avea:

$$[RCOOH]_1 = K [RCOOH]_a = K^{1/2} (a-x)^{1/2} \quad (20)$$

Dacă admitem că alcoolul care formează legături de protoni mult mai puțin importante se află în cea mai mare măsură disociat în condițiile de temperatură în care se lucrează, rezultă că reacția acidului cu alcoolul exprimată prin ecuația :



va avea o viteză exprimată prin relația:

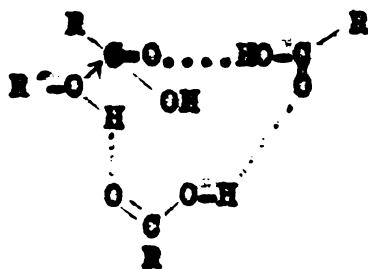
$$v = k[\text{R}'\text{OH}] \cdot [\text{RCOOH}]_1 \quad (21)$$

Înlocuind valoarea $[\text{RCOOH}]_1$ din relația (20) obținem:

$$v = k K^{1/2} (b-x)(a-x)^{1/2} \quad (22)$$

unde $b-x$ reprezintă concentrația alcoolului în momentul t .

Reacția de mai sus poate fi catalizată de două molecule asociate de acid dacă avem în vedere o stare de tranziție de forma:



Procesul „catalitic” va avea o expresie cinetică de forma:

$$v = k[\text{R}'\text{OH}] [\text{RCOOH}]_1 [\text{RCOOH}]_2 \quad (23)$$

$$v = k K^{1/2} (b-x)(a-x)^{1/2} (a-x) \quad (24)$$

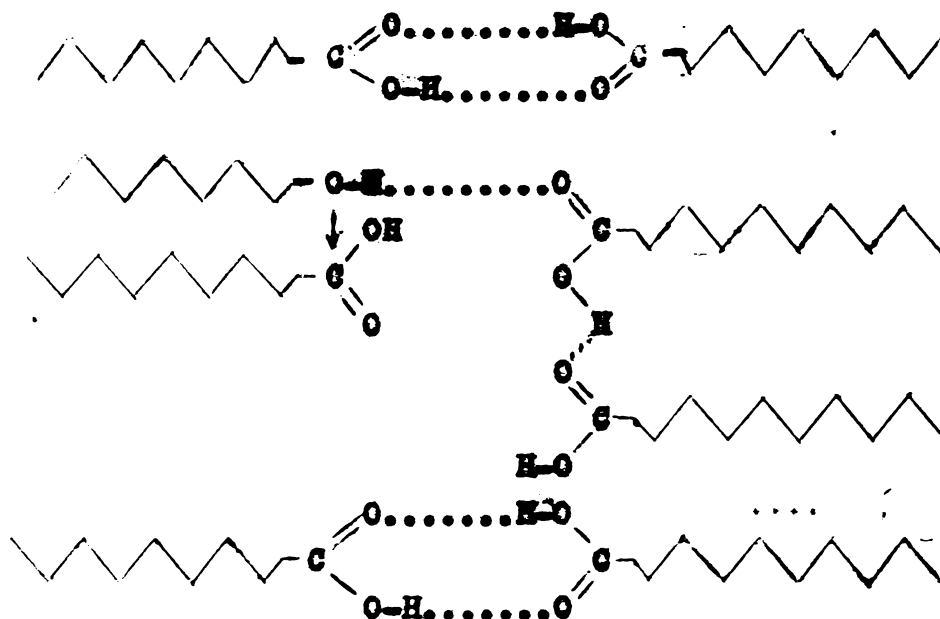
$$v = K (b-x)(a-x)^{3/2} \quad (25)$$

Se obține astfel o expresie cinetică de tipul celei obținute în studiile cinetice anterioare.

Putem astfel deduce că reacția decurge într-o cataliză acidă prin intermediul unei stări de tranziție puternic ordonate, ceea ce corespunde cu entropia de activare foarte scăzută și energia de activare medie a reacției. Entropia de activare foarte scăzută determină valorile foarte reduse ale constantelor de viteză și de aici necesitatea operării la temperaturi ridicate, cu atât mai mult cu cât entalpia medie de reacție face ca variația constantelor de viteză cu temperatura să nu fie prea mare.

Radicalii R influențează reacția probabil datorită ordonării sistemului cu grupele carboxilice în vecinătate și radicalii alcoolici paraleli. Pentru ca reacția să aibă loc, moleculele de alcooli trebuie să se intercaleze între moleculele asociate de acid. După cum reiese din datele experimentale, privind constantele de viteză, catena alcoolului trebuie să fie de ordinul de mărime a catenei acidului, atingându-se un optim în cazul alcoolilor cu catene având 2-3 atomi de car-

bon mai puțin decât catena acizilor. O schemă aproximativă a sistemului astfel ordonat ar putea fi de forma:



4.3.1.2. Cinetica și mecanismul esterificării acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxilici în prezența catalizatorilor electrofili.

Rezultatele experimentale și interpretarea lor.

Cercetări anterioare au arătat că dintre catalizatorii electrofili descriși în literatură, dioctoatul stanos este unul din cei mai acți și în consecință dintre cei mai promițători. Având în vedere importanța catalizatorilor pentru reducerea temperaturii de lucru și a duratei procesului de esterificare, s-au întreprins cercetări în vederea elucidării cineticii și mecanismului esterificării în prezența acestui catalizator.

S-a urmărit variația concentrației acidului caprilic în reacția de esterificare cu 2-etilhexanol, în prezența catalitică a dioctoatului stanos. Probe prelevate din timp în timp din sistemul reactant menținut la temperatură constantă au fost titrate potențiometric cu hidroxid de sodiu soluție 0,1 n pentru determinarea conținutului în acid caprilic. Rezultatele experimentale sînt cuprinse în tabelele 50-53.

Deși temperaturile de reacție în procesele catalizate sînt mai mici, iar duratele reacției mai scurte, totuși procesul autocatalizat descris anterior nu poate fi neglijat față de cel catalizat electrophil. În aceste condiții expresia cinetică devine cu siguranță prea complicată pentru

integrare analitică. Metoda integrală de calcul a constantelor de viteză prezentată anterior nu mai poate fi în consecință utilizată. Singura soluție posibilă rămâne utilizarea unei metode numerice care să facă apel la calcule cu ajutorul unor calculatoare electronice.

Variația în timp a concentrației acidului în procesul catalitic poate fi exprimată prin ecuația empirică de forma:

$$\ln(a-x) = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 \ln t + b_4 1/t \quad (26)$$

Tabelul 50. Variația acidității în timp la esterificarea acidului caprilic cu 2-etilhexanol, în prezența dioctoațului stanoș, la un raport molar acid/alcool = 1/2 și 150°C.

.....				
Nr. det.	$a_0 = 2,47$ mol/Kg	$b_0 = 4,95$ mol/Kg	$a_0 = 2,47$ mol/Kg	$b_0 = 4,95$ mol/Kg	$a_0 = 2,47$ mol/Kg	$b_0 = 4,95$ mol/Kg	$a_0 = 2,47$ mol/Kg	$b_0 = 4,95$ mol/Kg
	cat = 0,03933 mol/Kg		cat = 0,05155 mol/Kg		cat = 0,06026 mol/Kg			
Minute	a-x	Minute	a-x	Minute	a-x			

moli acid/Kg								

1.	5	2,240	3	2,302	3	2,200		
2.	10	1,987	6	2,102	6	2,073		
3.	15	1,860	9	2,006	9	1,930		
4.	20	1,741	12	1,847	12	1,800		
5.	25	1,528	15	1,732	15	1,714		
6.	30	1,423	18	1,650	18	1,570		
7.	35	1,271	21	1,523	21	1,500		
8.	40	1,153	24	1,441	24	1,321		
9.	45	1,033	27	1,307	27	1,224		
10.	50	0,919	30	1,224	30	1,156		
11.	55	0,822	35	1,073	35	1,020		
12.	60	0,736	40	0,961	40	0,911		
13.	70	0,601	45	0,855	45	0,789		
14.	80	0,462	50	0,766	50	0,673		
15.	90	0,384	55	0,657	55	0,584		
16.	100	0,299	60	0,586	60	0,519		
17.	110	0,252	70	0,465	70	0,416		
18.	120	0,210	80	0,378	80	0,341		
19.	-	-	90	0,312	90	0,288		
20.	-	-	100	0,270	100	0,255		
21.	-	-	110	0,223	110	0,229		

Viteza de reacție se obține prin derivarea expresiei de mai sus:

$$v_0 = \frac{dx}{dt} = -(b_1 + 2b_2 t + b_3 1/t + b_4 1/t^2) \cdot e^{(b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 \ln t + b_4 1/t)} \quad (27)$$

Dacă se efectuează în aceleași condiții de temperatură și raport molar între reactanți, viteza procesului necatalitic (v_N) poate fi calculată cunoscând concentrațiile reactanților și constanta de

viteză dedusă din studiile anterioare: $v_H = k(a-x)^{1/2}(b-x)$ (28)

Viteza datorată procesului catalitic rezultă prin diferență:

$$v_c = v_0 - v_H \quad (29)$$

Tabloul 51. Variația acidității în timp la esterificarea acidului caprilic cu 2-etilhexanol, în prezența diacetatului stanoș, la un raport molar acid/alcool=1/2 și 160°C.

Nr. det.	$a_0 = 2,47$ mol/Kg		$a_0 = 2,43$ mol/Kg		$a_0 = 2,42$ mol/Kg		$a_0 = 2,40$ mol/Kg		
	$b_0 = 4,94$ mol/Kg		$b_0 = 4,86$ mol/Kg		$b_0 = 4,83$ mol/Kg		$b_0 = 4,79$ mol/Kg		
		cat=0,03019		cat=0,03712		cat=0,05202		cat=0,04370	
Minute		(a-x) moli acid/Kg							
1.	5	2,219	-	-	-	-	-	-	-
2.	10	1,937	1,888	-	1,854	-	1,563	-	-
3.	20	1,498	1,456	-	1,269	-	0,913	-	-
4.	30	1,160	1,046	-	0,891	-	0,503	-	-
5.	40	0,829	0,732	-	0,535	-	0,299	-	-
6.	50	0,627	0,509	-	0,333	-	0,206	-	-
7.	60	0,440	0,332	-	0,232	-	0,166	-	-
8.	90	0,199	0,137	-	0,085	-	0,121	-	-
9.	120	-	0,073	-	-	-	-	-	-

Această valoare poate fi calculată cu o expresie de forma:

$$v_c = \frac{k_c}{(a-x)^{n_a} (b-x)^{n_b}} \quad (30)$$

unde n_a și n_b reprezintă ordinele de reacție pentru acid și alcool. Încercări efectuate pentru diverse expresii cinetice au dus la concluzia că rezultatele cele mai bune se obțin pentru expresii de formă:

$$v_0 = k (a-x)^{1/2} \quad (31)$$

Constantele k astfel calculate în baza corelărilor din tabelul 54, privind reacția acidului caprilic cu 2-etilhexanol (și a acidului pelargononic cu 2-etilhexanol), la raport molar acid/alcool=1/2 și 160°C sînt cuprinse în tabelul 55. Ele sînt proporționale cu concentrația catalizatorului, putînd fi definită o constantă catalitică k_c :

$$k = k_c \cdot c_{\text{catalizator}} \quad (32)$$

unde $c_{\text{catalizator}}$ reprezintă concentrația catalizatorului.

Constantele catalitice k_c ale reacției acidului caprilic și pelargononic cu 2-etilhexanol sînt cuprinse în tabelul 55 împreună cu parametrii de activare. Entropia de activare pozitivă ca și valoarea foarte mare a entalpiei de activare corespund cu o reacție de ordinul 1 prin care are loc scindarea unei legături.

Tabelul 52. Variația acidității în timp la esterificarea acidului caprilic cu 2-etilhexanol, în prezența diosteatului stanos, la raport molar acid/alcool=1/2, la 170°C.

Nr. det.	a = 2,47 mol/Kg b ₀ = 4,95 mol/Kg cat = 0,01986	a = 2,47 mol/Kg b ₀ = 4,95 mol/Kg cat = 0,02974	a = 2,47 mol/Kg b ₀ = 4,95 mol/Kg cat = 0,03925
Minute	(a-x) moli acid/Kg		
1. 3	2,124	2,016	1,972
2. 6	1,788	1,654	1,638
3. 9	1,639	1,436	1,383
4. 12	1,459	1,233	1,092
5. 15	1,290	1,039	0,894
6. 18	1,159	0,878	0,663
7. 21	1,031	0,733	0,465
8. 24	0,868	0,577	0,375
9. 27	0,806	0,433	0,301
10. 30	0,669	0,330	0,213
11. 33	0,580	0,223	0,195
12. 36	0,449	0,166	0,147
13. 39	-	0,135	0,118
14. 40	0,369	-	-
15. 42	-	0,105	0,111
16. 45	0,249	-	-
17. 50	0,191	0,089	-
18. 55	0,137	0,078	-
19. 60	0,096	0,070	-

Tabelul 53. Variația acidității în timp la esterificarea acidului pelargonio cu 2-etilhexanol, în prezența octoatului stanos, la raport molar acid/alcool=1/2 și 160 grade C.

Nr. det.	a = 2,36 mol/Kg b ₀ = 4,72 mol/Kg cat = 0,0313	a = 2,35 mol/Kg b ₀ = 4,70 mol/Kg cat = 0,0429	a = 2,34 mol/Kg b ₀ = 4,68 mol/Kg cat = 0,0510
Minute	(a-x) moli acid/Kg		
1. 5	-	1,934	-
2. 10	-	1,523	-
3. 11	-	-	1,373
4. 15	-	1,170	0,992
5. 16	1,172	-	-
6. 20	-	0,871	0,752
7. 22	0,965	-	-
8. 25	-	0,658	0,533
9. 28	0,703	-	-
10. 30	-	0,455	0,387
11. 34	0,531	-	-
12. 35	-	0,312	0,278
13. 40	0,374	-	-
14. 42	-	0,177	-
15. 48	0,221	-	-

Tabelul 54. Corelări ale concentrației acidului caprilic cu timpul, în prezența dioctatului stanos pentru un raport molar acid/alcool = 1/2.

Temp.	Catalizator moli/Kg.	b_0	$b_1 \cdot 10^3$	$b_2 \cdot 10^{-6}$	b_3	b_4	r
150°	0,03933	-0,5110	-39,14	67,55	0,5511	3,1258	0,9998
	0,05155	0,2372	-39,91	100,56	0,3095	1,1486	0,9999
	0,06026	-0,1262	-52,35	176,89	0,4780	1,7007	0,9997
160°	0,03019	3,7605	20,32	-267,90	-1,1289	-6,2662	0,9999
	0,03712	-3,1963	-95,04	210,81	1,6147	10,3522	0,9999
	0,05202	-4,8189	-129,92	4655,00	2,2455	15,1710	0,9997
	0,07340	15,3726	-55,43	-60,86	-4,7644	-45,0620	0,9993
170°	0,01986	-2,2802	-0,092	27,099	1,2914	6,6690	0,9995
	0,02974	-17,1736	-0,5497	3,709	0,2070	36,8810	0,9983
	0,03925	-2,7193	-0,2752	2,190	2,1552	5,5102	0,9992

Tabelul 55. Constante de viteză ale esterificării acidului caprilic și pelargononic cu β -etilhexanol în prezența dioctatului stanos, la raport molar acid/alcool = 1/2

Temp. °C	Catalizator moli/Kg	$k \cdot 10^3$	k_0	ΔS^\ddagger j/mol°K	ΔH^\ddagger Kj/mol
<u>Acid caprilic</u>					
150°	0,03933	27,05			
	0,05155	30,25	0,559		
	0,06030	31,19			
160°	0,03019	34,43		6,93	120
	0,03712	40,34	1,320		
	0,05200	55,96			
	0,07340	106,63			
170°	0,01986	45,35			
	0,02974	97,94	2,718		
	0,03925	98,14			
<u>Acid pelargononic</u>					
160°	0,03130	36,90			
	0,04290	57,10	1,220		
	0,05100	60,20			

Viteza de reacție depinde foarte puțin de natura acidului supus esterificării.

Discuții

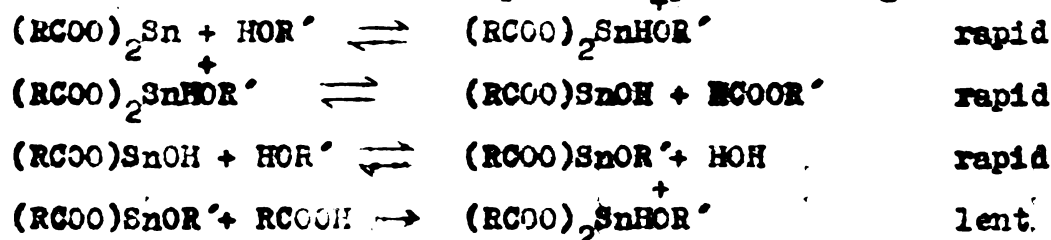
Ordinul de reacție fracționar al acidului, din expresia cinetică presupune existența unui preechilibru rapid din care rezultă produsul activ. Considerând și în acest caz reacția de formare a asociatului binar al acidului:



se poate deduce concentrația acidului liber (vezi relația 20) de forma:

$$[\text{RCOOH}]_1 = k^{1/2} (a-x)^{1/2} \quad (33)$$

Intrucât viteza globală a procesului este proporțională numai cu concentrația acidului, trebuie să admitem ca etapă lentă atacul moleculei de acid la un complex constituit din alcool și catalizator. În cadrul complexului astfel format, ce conține alcoolul, catalizatorul și acidul, trecerea în ester trebuie să fie un proces rapid ca și scindarea moleculei esterului și reformarea complexului alcoolului. Concentrația complexului catalizator-alcool nu trebuie să depindă de concentrația alcoolului ceea ce înseamnă că este practic egală cu concentrația catalizatorului. Schematic procesul poate decurge astfel:



Entropia și entalpia de activare reprezintă sume ale entropiilor și entalpiilor echilibrelor rapide și a parametrilor de activare a etapei lente. Se înțelege acum de ce entropia de activare poate avea o valoare atât de pozitivă iar entalpia este destul de mare.

4.3.2. Cinetica și mecanismul esterificării alcoolilor polihidroxicilici cu acizi monocarboxilici în condiții tehnologice.

Rezultatele experimentale și interpretarea lor.

Scopul lucrării fiind studiul cineticii esterificării trimetilolpropanului cu acizi monocarboxilici superiori, experimentele au urmărit obținerea de date primare adecvate acestui scop, adică urmărirea compoziției sistemului de reacție în cursul sintezei, în funcție de timp. Astfel s-au efectuat seturi de sinteze de esteri ai trimetilolpropanului cu diferiți acizi (pelargonic, lauric și 2-etilhexanoic) la diferite temperaturi, menținându-se constanți parametrii de lucru de la un

set de sinteze la altul (de la un acid la altul), pentru a urmări în final influența naturii acidului asupra constantelor de viteză.

Dată fiind complexitatea cineticii reacțiilor succesive de esterificare a trimetilol-propanului cu acizi organici, s-a recurs la metoda diferențială de interpretare a rezultatelor. Analiza sistemului reactiv s-a efectuat prin: determinarea acidității prin titrare potențiometrică, analiza prin spectroscopie de RMN și prin gaz-cromatografie. Pentru efectuarea calculelor s-a utilizat un calculator electronic TI-59 programabil, respectiv un calculator Tektronix 31. Metodologia de calcul se va prezenta într-un capitol separat.

Datele preliminare provenite din analiza de RMN, gaz-cromatografie și titrare potențiometrică se prezintă în tabelele 56-73. Cu titlu de exemplificare se prezintă în tabelul 74 constantele de viteză calculate pentru reacția trimetilol-propanului cu 2-etilhexanol la un raport molar acid/alcool = 2/1 și temperatura de 205°C.

Tabelul 56. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului pelargonice cu trimetilol-propan, din date de RMN, la raport molar acid/alcool=3/1 și o temperatură de 185 grade C.

		$X_A^0 = 4,9191 \text{ moli/Kg}$			$X_P^0 = 1,6499 \text{ moli/Kg}$	
Nr. det.	Timp (min.)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/Kg						
1.	10	3,4846	0,5915	0,7267	0,3329	-
2.	15	3,3097	0,4583	0,7664	0,4012	0,1121
3.	20	2,9855	0,3304	0,7491	0,4938	0,0979
4.	25	2,6913	0,2275	0,7073	0,5800	0,1096
5.	30	2,4492	0,1556	0,6596	0,6538	0,1323
6.	35	2,2529	0,1101	0,6125	0,7132	0,1621
7.	40	2,0929	0,0833	0,5683	0,7583	0,1970
8.	50	1,8508	0,0639	0,4905	0,8102	0,2769
9.	60	1,6781	0,0804	0,4261	0,8227	0,3626
10.	70	1,5489	0,0804	0,3726	0,8094	0,4464
11.	80	1,4480	0,0760	0,3280	0,7812	0,5232
12.	90	1,3663	0,0000	0,2904	0,7460	0,5901
13.	100	1,2976	-	0,2585	0,7092	0,6466
14.	110	1,2380	-	0,2312	0,6743	0,6932
15.	130	1,1357	-	0,1873	0,6173	0,7637
16.	145	1,0673	-	0,1614	0,5895	0,8050
17.	160	1,0024	-	0,1402	0,5765	0,8446
18.	180	0,9180	-	0,1174	0,5843	0,9064
19.	200	0,8341	-	0,0993	0,6264	0,9933
20.	220	0,7082	-	0,0787	0,7802	1,2132

După cum se vede, în limita unor erori rezonabile față de caracterul extrem de complicat al sistemului se pot obține constante de viteză bune.

Tabelul 57. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului pelargonic cu trimetilolpropan, din date de RMN, la raport molar acid/alcool = 2/1 și o temperatură de 185 grade C.

$$X_A^0 = 4,4080 \text{ moli/Kg}$$

$$X_P^0 = 2,2040 \text{ moli/Kg}$$

Nr. det.	Timp (min.)	moli/Kg				
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
1.	10	3,0210	1,0727	0,8926	0,2366	-
2.	15	2,6090	0,9719	1,0115	0,3296	0,0428
3.	20	2,3019	0,7094	1,0558	0,4365	0,0395
4.	25	2,0620	0,5285	1,0706	0,5395	0,0483
5.	30	1,8674	0,4162	1,0719	0,6303	0,0628
6.	35	1,7053	0,3456	1,0664	0,7054	0,0813
7.	40	1,5674	0,2995	1,0573	0,7644	0,1024
8.	50	1,3444	0,2452	1,0337	0,8403	0,1473
9.	60	1,1710	0,2133	1,0068	0,8752	0,1893
10.	70	1,0321	0,1880	0,9784	0,8874	0,2239
11.	80	0,9184	0,1626	0,9492	0,8912	0,2505
12.	90	0,8240	0,1347	0,9197	0,8971	0,2712
13.	100	0,7445	0,1552	0,8888	0,9128	0,2890
14.	115	0,6471	0,0633	0,8421	0,9686	0,8177
15.	-	-	-	-	-	-

Tabelul 58. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului pelargonic cu trimetilolpropan, din date de RMN, la raport molar acid/alcool = 1/1 și o temperatură de 185 grade C.

$$X_A^0 = 3,4149 \text{ moli/Kg}$$

$$X_P^0 = 3,4254 \text{ moli/Kg}$$

Nr. det.	Timp (min.)	moli/Kg				
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
1.	10	2,2502	2,3752	0,9510	0,1071	-
2.	15	1,9455	2,1599	1,0946	0,2147	-
3.	20	1,6813	1,9720	1,1956	0,2879	0,0116
4.	25	1,4778	1,8290	1,2720	0,3356	0,0159
5.	30	1,3205	1,7175	1,3323	0,3680	0,0142
6.	40	1,0959	1,5572	1,4209	0,4102	0,0118
7.	50	0,9431	1,4493	1,4816	0,4397	0,0152
8.	60	0,8312	1,3732	1,5240	0,4650	0,0262
9.	70	0,7443	1,3174	1,5537	0,4888	0,0483
10.	80	0,6736	1,2756	1,5740	0,5120	0,0784
11.	95	0,5872	1,2304	1,5917	0,5460	0,0916

Discuții

Constantele de viteză calculate pentru reacțiile trimetilolpropanului cu acizi: pelargonic, lauric și 2-etilhexanoic sînt prezentate în tabelul 75.

Examinarea datelor din acest tabel ne permite să tragem următoarele concluzii:

1. Raportul dintre constantele de viteză ale reacției de monoesterificare și diesterificare (k_1/k_2) prezintă pentru cei trei acizi următoarele valori medii:

acid pelargonic = $1,75 \pm 0,58$

acid lauric = $1,87 \pm 0,42$

acid 2-etilhexanoic = $1,78 \pm 0,25$

valori care se apropie foarte mult de valoarea statistică corespunzătoare cu raportul dintre numărul de grupări hidroxilice libere în trimetilol propan și monoester: $3/2=1,5$

Tabelul 59. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului pelargonic cu trimetilolpropan, din date gas-cromatografice, la raport molar acid/alcool = 3/1 și temperatură de 185 grade C.

$X_A^0 = 4,8291$ moli/Kg

$X_D^0 = 1,6499$ mol/Kg

Nr. det.	Timp (min.)	moli/Kg				
		X_A	X_D	X_H	X_D	X_T
1.	10	3,0209	1,3287	0,5815	0,2121	-
2.	15	2,6090	0,7240	1,1476	0,3121	-
3.	20	2,3019	0,4808	1,3197	0,4304	-
4.	25	2,0620	0,3603	1,3132	0,5484	-
5.	30	1,8674	0,2915	1,2556	0,6563	-
6.	35	1,7053	0,2472	1,1929	0,7488	-
7.	40	1,5674	0,2176	1,1388	0,8243	0,0290
8.	50	1,3444	0,1768	1,0632	0,9280	0,0618
9.	60	1,1710	0,1473	1,0199	0,9831	0,0996
10.	70	1,0321	0,1217	0,9933	1,0092	0,1419
11.	80	0,9184	0,0976	0,9710	1,0230	0,1863
12.	90	0,8240	0,0749	0,9436	1,0372	0,2253
13.	100	0,7445	0,0546	0,9047	1,0613	0,2483
14.	115	0,6471	0,0306	0,8177	1,1338	0,2332
15.	130	0,5996	0,0145	0,6969	1,2752	0,1630
16.	145	0,4563	-	0,4072	1,9614	-
17.	160	0,4025	-	-	-	-
18.	180	0,3610	-	-	-	-

Raportul dintre constantele de viteză ale reacției de monoesterificare și triesterificare (k_1/k_3) prezintă pentru cei trei acizi următoarele valori medii:

acid pelargonic = $3,87 \pm 0,76$

acid lauric = $3,93 \pm 1,29$

acid 2-etilhexanoic = $3,92 \pm 1,14$

care se apropie foarte mult de valoarea statistică corespunzătoare cu raportul dintre grupările hidroxilice: $3/1=3$.

In sfirşit, raportul dintre constantele de viteză ale reacţiei de diesterificare şi triesterificare (k_2/k_3) prezintă pentru cei trei acizi următoarele valori medii:

acid pelargonic = $2,31 \pm 0,43$ acid lauric = $2,36 \pm 0,40$
 acid 2-etilhexanoic = $2,04 \pm 0,23$

care se apropie foarte mult de valoarea statistică corespunzătoare cu raportul dintre grupele hidroxilice 2/1=2.

Tabelul 60. Variaţia compoziţiei amestecului de reacţie în timp la esterificarea acidului pelargonic cu trimetilolpropan, din date gaz-cromatografice, la raport molar acid/alcool = 2/1 şi temperatura de 160 grade C.

Nr. det.	Timp (min.)	$X_A^0 = 4,4097$ moli/Kg		$X_P^0 = 2,2520$ moli/Kg		
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
		moli/Kg				
1.	10	3,5264	1,5138	0,8963	0,1005	0,0165
2.	15	3,2728	1,2388	0,7940	0,1270	0,0146
3.	20	3,0335	1,0547	1,0289	0,1656	0,0178
4.	25	2,8294	0,9229	1,0675	0,2099	0,0232
5.	30	2,6559	0,8235	1,0949	0,2570	0,0299
6.	35	2,5067	0,7544	1,1117	0,3051	0,0376
7.	40	2,3766	0,6822	1,1223	0,3530	0,0462
8.	50	2,1599	0,5857	1,1284	0,4447	0,0649
9.	60	1,9818	0,5150	1,1206	0,5275	0,0844
10.	70	1,8327	0,4607	1,1041	0,5996	0,1034
11.	80	1,7041	0,4175	1,0822	0,6607	0,1212
12.	90	1,5912	0,3823	1,0570	0,7117	0,1376
13.	115	1,2399	0,2887	0,9479	0,8406	0,1892
14.	130	1,1358	0,2654	0,9092	0,8708	0,2055
15.	145	1,0422	0,2462	0,8733	0,8976	0,2221
16.	160	0,9305	0,2252	0,8305	0,9336	0,2473

In baza celor de mai sus rezultă că grupările hidroxilice ale trimetilol propanului se află la distanţe suficient de mari în moleculă pentru a putea considera că reacţia celor trei grupări decurge independent şi cu o viteză de reacţie aproape egală. Această constatare este deosebit de utilă deoarece permite calculul aproximativ al celor trei constante de viteză dacă se cunoaşte doar variaţia în timp a concentraţiei acidului care în primă aproximaţie se poate scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^{3/2} (3b-x) \quad (34)$$

unde a reprezintă concentraţia iniţială a acidului, iar b a trimetilol propanului. Constanta astfel obţinută va permite calculul tuturor celor trei constante de viteză:

$$k_1 = 3k \quad k_2 = 2k \quad k_3 = k \quad (35)$$

Tabloul 61. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului palargonic cu trimetilul propan, din date de HPL, la raport molar acid/alcool=2/1 și o temperatură de 160 grade C.

		$X_A^0 = 4,4097 \text{ mol/l/Kg}$			$X_B^0 = 2,2528 \text{ mol/l/Kg}$	
Er. det.	Timp (min.)	X_A	X_B	X_C	X_D	X_E
mol/l/Kg						
1.	10	3,5264	1,6272	0,7219	0,0417	-
2.	15	3,2728	1,2554	0,8650	0,1202	-
3.	20	3,0335	1,0588	0,9493	0,2035	-
4.	25	2,8294	0,9294	1,0031	0,2789	-
5.	30	2,6559	0,8336	1,0390	0,3445	-
6.	35	2,5606	0,7579	1,0632	0,4012	-
7.	40	2,3767	0,6954	1,0793	0,4504	-
8.	50	2,1590	0,5963	1,0958	0,5316	-
9.	60	1,9818	0,5197	1,0989	0,5967	-
10.	70	1,8327	0,4579	1,0940	0,6506	0,0551
11.	80	1,7041	0,4068	1,0843	0,6965	0,0650
12.	90	1,5912	0,3636	1,0714	0,7365	0,0816
13.	115	1,3568	0,2807	1,0325	0,8179	0,1335
14.	130	1,2399	0,2430	1,0076	0,8570	0,1600
15.	145	1,1398	0,2120	0,9830	0,8903	0,1790
16.	160	1,0422	0,1861	0,9592	0,9183	0,1929
17.	180	0,9503	0,1579	0,9297	0,9480	0,2224
18.	200	0,8313	0,1353	0,9031	0,9655	0,2492

Tabloul 62. Variația concentrației componentilor amestecului de reacție la esterificarea acidului palargonic cu trimetilul propan, din date gas-cromatografice, la raport molar acid/alcool=1/1 și temperatura de 185 grade C.

		$X_A^0 = 3,3139 \text{ mol/l/Kg}$			$X_B^0 = 3,4254 \text{ mol/l/Kg}$	
Er. det.	Timp (min.)	X_A	X_B	X_C	X_D	X_E
mol/l/Kg						
1.	10	2,2502	2,3427	0,9616	0,0899	-
2.	15	1,9455	2,1038	1,1240	0,1779	-
3.	20	1,6813	1,9053	1,2115	0,2449	-
4.	25	1,4778	1,7518	1,2635	0,2941	-
5.	30	1,3205	1,6321	1,3270	0,3847	-
6.	40	1,0959	1,4602	1,3326	0,4230	-
7.	50	0,9431	1,3442	1,3227	0,4539	-
8.	60	0,8312	1,2619	1,3019	0,4805	-
9.	70	0,7443	1,2012	1,2731	0,5046	-
10.	80	0,6736	1,1553	1,2180	0,5370	-
11.	95	0,5872	1,1052	1,0789	0,5913	-
12.	125	0,4546	1,0455	1,0002	0,6128	-
13.	140	0,4001	1,0276	0,8908	0,6347	-
14.	160	0,3354	1,0110	0,7803	0,6480	-
15.	180	0,2783	0,9997	-	-	-

Tabelul 63. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului lauric cu trimetilol propan, din date de RMN, la un raport molar acid/alcool=3/1 și temperatura de 185 grade C.

		$X_A^0 = 4,0756 \text{ moli/Kg}$		$X_P^0 = 1,3623 \text{ moli/Kg}$		
Nr. det.	Timp (min.)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/Kg						
1.	10	3,0736	0,5978	0,5271	0,2374	-
2.	15	2,7855	0,4427	0,5802	0,3086	0,0308
3.	20	2,6493	0,3946	0,5698	0,3372	0,0607
4.	25	2,4072	0,2900	0,5438	0,4609	0,0676
5.	35	2,1121	0,1768	0,5161	0,5610	0,1084
6.	40	1,9480	0,1053	0,5131	0,6182	0,1257
7.	50	1,7659	0,0921	0,4596	0,5818	0,2288
8.	60	1,6118	0,0931	0,3772	0,5894	0,3026
9.	70	1,5077	0,0493	0,3495	0,6722	0,2913
10.	85	1,3448	0,0400	0,3027	0,6307	0,3889
11.	100	1,2667	0,0193	0,2923	0,6355	0,4152
12.	115	1,1107	0,0044	0,2531	0,6226	0,5022
13.	135	1,0416	0,0329	0,1826	0,5891	0,5577
14.	150	1,0085	0,0062	0,2162	0,5690	0,5709
15.	170	0,9163	0,0236	0,1538	0,5494	0,6355
16.	180	0,8564	0,0195	0,1807	0,5648	0,6363

Tabelul 64. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului lauric cu trimetilol propan, din date de RMN, la raport molar acid/alcool=2/1 și temperatura de 185 grade C.

		$X_A^0 = 3,7313 \text{ moli/Kg}$		$X_P^0 = 1,8768 \text{ moli/Kg}$		
Nr. det.	Timp (min.)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/Kg						
1.	10	2,6921	1,0768	0,5614	0,2389	-
2.	15	2,4477	0,8518	0,7776	0,2364	0,0110
3.	20	2,1520	0,6953	0,7837	0,3978	-
4.	30	1,7891	0,4856	0,8574	0,5166	0,0172
5.	40	1,5479	0,3627	0,8696	0,6178	0,0267
6.	50	1,3168	0,3277	0,8048	0,6051	0,1392
7.	65	1,1403	0,2438	0,8084	0,6909	0,1336
8.	80	0,9559	0,2213	0,7304	0,7300	0,1947
9.	95	0,8298	0,1633	0,7254	0,7884	0,1997
10.	110	0,7283	0,1359	0,6935	0,8326	0,2143
11.	131	0,6133	0,1133	0,6620	0,8487	0,2528
12.	150	0,5594	0,1027	0,6649	0,8209	0,2883
13.	170	0,5584	0,1194	0,5862	0,8881	0,2901
14.	200	0,5215	0,1877	0,5214	0,8147	0,3530
15.	250	0,3495	0,0903	0,5627	0,8525	0,3713
16.	270	0,2869	0,0152	0,5242	0,0922	0,2452

Pentru a arăta verificarea acestei ipoteze se prezintă rezultatele din tabelul 76. După cum se vede din acest tabel, coincidența dintre constanta k calculată ca și mai sus și valoarea medie k :

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{6}$$

este foarte bună în limita erorilor experimentale. De asemenea sînt foarte buni coeficienții de corelare, respectiv varianța calculată pentru constantele k utilizînd relația anterioară (3). Se poate conchide deci că relația de mai sus poate fi aplicată fără rezerve în cazul reacției trimetilol propanului cu acizi organici monocarboxilici.

Tabelul 65. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului lauric cu trimetilol propan, din date de RMN, la un raport molar acid/alcool=1/1 și la temperatura de 185 grade C.

		$X_A^0 = 2,9869 \text{ mol/l/Kg}$			$X_B^0 = 2,9965 \text{ mol/l/Kg}$	
Nr. det.	Timp (min.)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_A
mol/Kg						
1.	10	2,0636	2,0662	0,9233	-	-
2.	15	1,8278	-	-	-	-
3.	20	1,6018	1,7713	1,0513	0,1169	-
4.	25	1,4279	1,6670	1,0880	0,2355	-
5.	31	1,2605	1,5864	1,0799	0,3232	-
6.	40	1,0596	1,4280	1,1958	0,3657	-
7.	50	0,9372	1,3413	1,2572	0,3809	-
8.	60	0,8051	1,2280	1,3412	0,4203	-
9.	70	0,7488	1,2248	1,2913	0,4734	-
10.	85	0,6399	1,2743	1,1495	0,4998	-
11.	100	0,5455	1,1139	1,3315	0,5225	-
12.	115	0,4707	1,0263	1,4151	0,5434	-
13.	130	0,4558	1,0406	1,3942	0,5273	-
14.	150	0,4038	1,0162	1,4045	0,5278	-
15.	170	0,3914	1,0106	1,2370	0,5674	-
16.	190	0,3017	-	-	-	-

2. Constantele de viteză ale reacției de esterificare a acidului pelargonie și lauric diferă foarte puțin. Diferențele nu depășesc limita erorilor experimentale. De aici se poate deduce că este probabil ca pentru acizi carboxilici cu oatenă de o mărime începînd de la o dimensiune dată, să fie posibilă utilizarea unor constante de viteză standard care să permită în consecință simularea procesului fără o evaluare a lor prealabilă.

Rezultatele din tabelele 75 și 76 au fost utilizate în tabelul 77 pentru calculul parametrilor aparenti de activare. Rezultatele cele mai bune au fost obținute în cazul acidului 2-etilhexanoic, datorită existenței unui număr mai mare de determinări, mai exacte deoarece reacția este ceva mai lentă.

Tabelul 66. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului lauric cu trimetilol propan, din date de RMN, la raport molar aci/alcool=2/1 și temperatură de 185 grade C.

		$X_A^0 = 3,7313 \text{ moli/Kg}$		$X_P^0 = 1,8768 \text{ moli/Kg}$		
Nr. det.	Timp (min.)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/Kg						
1.	10	2,1094	0,6190	0,9138	0,3239	0,0201
2.	15	1,7516	0,4637	0,8699	0,5200	0,0232
3.	20	1,4858	0,4704	0,7410	0,5217	0,1537
4.	25	1,3177	0,4387	0,6605	0,5899	0,1977
5.	30	1,0516	0,3589	0,6040	0,6663	0,2476
6.	40	0,7893	0,3919	0,5293	0,6542	0,3041
7.	50	0,7557	0,2280	0,5086	0,6537	0,3865
8.	60	0,6465	0,2865	0,5076	0,6710	0,4117
9.	70	0,5867	0,2107	0,4317	0,5741	0,5215
10.	85	0,5247	0,2307	0,5040	0,7241	0,4180
11.	100	0,4622	0,1675	0,5428	0,7732	0,3933
12.	115	0,3919	0,0919	0,5778	0,8589	0,3473
13.	130	0,3565	0,1356	0,4984	0,8522	0,3906
14.	150	0,3396	0,1241	0,5018	0,8629	0,3880
15.	170	0,2992	0,0981	0,5017	0,9008	0,3762
16.	200	-	0,1590	0,4421	0,8373	0,4384

Tabelul 67. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului lauric cu trimetilol propan, din date RMN, la raport molar acid/alcool =2/1 și temperatură de 160 grade C.

		$X_A^0 = 3,7313 \text{ moli/Kg}$		$X_P^0 = 1,8768 \text{ moli/Kg}$		
Nr. det.	Timp (min.)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/Kg						
1.	10	3,2289	1,4741	0,3030	0,0997	-
2.	15	3,0517	1,3535	0,3671	0,1562	-
3.	20	2,8510	1,2102	0,4529	0,2137	-
4.	30	2,5659	0,9733	0,3416	0,2619	-
5.	41	2,3813	0,8802	0,6432	0,3534	-
6.	51	2,1379	0,6808	0,7987	0,3973	-
7.	65	1,9707	0,6481	0,6968	0,5319	-
8.	75	1,8374	0,5337	0,8306	0,4736	0,0379
9.	85	1,7654	0,5148	0,8112	0,4977	0,0531
10.	100	1,6264	0,4563	0,8203	0,5159	0,0843
11.	115	1,4986	0,3775	0,8591	0,5472	0,0930
12.	131	1,3250	0,2810	0,8756	0,6299	0,0903
13.	145	1,2857	0,3153	0,7856	0,6664	0,1088
14.	165	1,1698	0,2725	0,7887	0,6741	0,1415
15.	182	1,0811	0,1994	0,8189	0,7444	0,1141
16.	205	0,9789	0,1745	0,7951	0,7645	0,1427

În acest caz apare o concordanță bună între parametrii aparenti de activare a celor trei procese precum și între parametrii obținuți

prin calculul ce utilizează toate concentrațiile sau cel ce utilizează în exclusivitate variația concentrației acidului. Parametrii de activare a reacțiilor de esterificare a trimetilol propanului cu acizi organici prezintă în ansamblu o entropie foarte scăzută și o entalpie moderată.

Tabelul 68. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului 2-etilhexanoic cu trimetilol propan, din date de RMN, la raport molar acid/alcool 2/1 și temperatură 160°C.

Nr. det.	Timp (min.)	$X_A^0 = 4,74 \text{ moli/Kg}$			$X_P^0 = 2,36 \text{ moli/Kg}$	
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/Kg						
1.	10	4,7906	-	-	-	-
2.	20	4,5928	-	-	-	-
3.	40	4,5578	-	-	-	-
4.	55	4,2896	-	-	-	-
5.	70	4,2172	1,8927	0,4126	0,0536	-
6.	90	3,9186	1,6247	0,6509	0,0843	-
7.	110	3,8837	1,6018	0,6618	0,0963	-
8.	130	3,5999	1,3578	0,8659	0,1361	-
9.	155	3,5656	1,3647	0,8179	0,1773	-
10.	180	3,4809	1,2916	0,8794	0,1889	-
11.	210	3,2884	1,1109	1,0484	0,2006	-
12.	235	3,2567	1,1201	0,9983	0,2415	-
13.	265	3,1720	1,0613	1,0311	0,2675	-
14.	295	3,1081	1,0231	1,0437	0,2931	-
15.	330	3,0311	0,9990	1,0149	0,3460	-
16.	365	2,8770	0,8776	1,1035	0,3788	-
17.	400	2,8063	0,8340	1,1201	0,4058	-
18.	440	2,7351	0,8313	1,0644	0,4543	0,0099
19.	485	2,5353	0,7064	1,1255	0,5069	0,0211
20.	535	2,4266	0,6778	1,1340	0,4669	0,0812

Forma legii cinetice ca și parametrii aparenti de activare corespund cu mecanismul reacției de esterificare a alcoolilor monohidroxicilor cu acizi monocarboxilici prezentat în capitolul anterior, care considerăm că se menține și în aceste cazuri.

Tabelul 69. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului 2-etilhexanoic cu trimetolol propan, din date de RMN, la raport molar acid/alcool =3/1 și temperatură de 185 grade C.

Nr. det.	Timp (min.)	$X_A^0 = 5,30$ mol/Kg		$X_P^0 = 1,7666$ mol/Kg		
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
mol/Kg						
1.	15	4,9510	-	-	-	-
2.	30	4,5421	1,0791	0,6043	0,0755	-
3.	45	4,4544	1,0270	0,6208	0,1110	-
4.	60	4,2014	0,8489	0,7238	0,1861	-
5.	80	4,0069	0,7249	0,7774	0,2565	-
6.	95	3,7361	0,5422	0,8720	0,3446	-
7.	120	3,5462	0,4526	0,8613	0,4449	-
8.	145	3,3836	0,3684	0,8671	0,5233	-
9.	171	3,1832	0,3142	0,8199	0,5799	0,0448
10.	197	2,9829	0,2560	0,8076	0,5789	0,1163
11.	220	2,8587	0,2007	0,7708	0,6941	0,0932
12.	284	2,6712	0,2535	0,5998	0,6902	0,2153
13.	310	2,5464	0,1746	0,6252	0,7514	0,2076
14.	350	2,3507	0,1667	0,5157	0,7983	0,2781
15.	380	2,2318	0,1025	0,5137	0,8706	0,2702
16.	415	2,2036	0,1216	0,4854	0,8471	0,3047
17.	455	2,1652	0,1521	0,4098	0,8683	0,3285
18.	496	1,9960	0,1206	0,3570	0,8993	0,3819

Tabelul 70. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului 2-etilhexanoic cu trimetolol propan, din date de RMN, la raport molar acid/alcool =2/1 și temperatură de 185 grade C.

Nr. det.	Timp (min.)	$X_A^0 = 4,74$ mol/Kg		$X_P^0 = 2,36$ mol/Kg		
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
mol/Kg						
1.	10	4,6809	-	-	-	-
2.	25	4,0364	1,5732	0,7866	-	-
3.	40	3,7416	1,5548	0,6139	0,1912	-
4.	55	3,5880	1,3718	0,8261	0,1620	-
5.	70	3,3913	1,2467	0,8796	0,2336	-
6.	85	3,2143	1,1571	0,9072	0,2704	-
7.	100	2,9900	1,0284	0,9526	0,3414	0,0375
8.	120	2,8292	0,8853	1,0628	0,3879	0,0234
9.	142	2,6757	0,7745	1,1384	0,4169	0,0300
10.	160	2,5727	0,7702	1,0677	0,4683	0,0537
11.	180	2,3945	0,6341	1,1445	0,5450	0,0363
12.	200	2,3068	0,5644	1,1935	0,5683	0,0337
13.	230	2,1183	0,5427	1,1132	0,6117	0,0923
14.	260	2,0210	0,4674	1,1344	0,6917	0,0664
15.	290	1,8781	0,3181	1,2740	0,7322	0,0405
16.	320	1,9240	0,4412	1,1033	0,7355	0,0799
17.	350	1,6538	0,2801	1,1603	0,8347	0,0848
18.	380	1,5533	0,2587	1,1204	0,8781	0,1027
19.	430	1,4380	0,2331	1,0861	0,9081	0,1326

Tabelul 71. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului 2-etilhexanoic cu trimetilol propan, din date de RMH, la raport molar acid/alcool 1/1 și temperatură de 185 grade C.

Nr. det.	Timp (min.)	$X_A^0 = 3,59 \text{ mol/Kg}$			$X_D^0 = 3,59 \text{ mol/Kg}$	
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/Kg						
1.	11	3,2326	-	-	-	-
2.	20	3,0979	-	-	-	-
3.	30	2,9747	-	-	-	-
4.	40	2,9443	2,9750	0,5898	0,0283	-
5.	50	2,8698	2,9163	0,6315	0,0453	-
6.	65	2,6466	2,7059	0,8304	0,0568	-
7.	80	2,4969	2,5657	0,9608	0,0666	-
8.	95	2,3428	2,4764	0,9847	0,1320	-
9.	115	2,0907	2,3216	1,0426	0,2289	-
10.	135	2,0330	2,2138	1,2007	0,1786	-
11.	155	1,9325	2,1604	1,2068	0,2259	-
12.	175	1,8315	2,0566	1,3132	0,2233	-
13.	195	1,6559	1,9715	1,3161	0,2977	0,0078
14.	220	1,6182	1,9075	1,3979	0,2877	0,0000
15.	250	1,4543	1,8352	1,4108	0,3149	0,0322
16.	280	1,4358	1,7925	1,4458	0,3548	0,0000
17.	320	1,2876	1,7437	1,4010	0,4425	0,0059
18.	360	1,1637	1,6553	1,4502	0,4855	0,0021
19.	400	1,0880	1,6022	1,4891	0,4913	0,0105
20.	460	0,9419	1,5103	1,5363	0,5265	0,0200

Tabelul 72. Variația compoziției amestecului de reacție în timp la esterificarea acidului 2-etilhexanoic cu trimetilol propan, din date de RMH, la raport molar acid/alcool 2/1 și temperatură de 205 grade C.

Nr. det.	Timp (min.)	$X_A^0 = 4,74 \text{ mol/Kg}$			$X_D^0 = 2,36 \text{ mol/Kg}$	
		X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
moli/kg						
1.	10	4,1480	-	-	-	-
2.	15	3,9248	1,6535	0,5992	0,1072	-
3.	20	3,7878	1,5302	0,7089	0,1208	-
4.	25	3,5291	1,3362	0,8382	0,1855	-
5.	30	3,4478	1,3283	0,7783	0,2589	-
6.	40	3,1918	1,0918	0,9942	0,2739	-
7.	50	2,9956	0,9539	1,0692	0,3368	-
8.	60	2,8008	0,8405	1,1013	0,4181	-
9.	70	2,6484	0,7582	1,1198	0,4753	0,0065
10.	82	2,4690	0,6558	1,1811	0,4807	0,0423
11.	91	2,3605	0,6001	1,1726	0,5564	0,0308
12.	100	2,2254	0,5403	1,1753	0,5951	0,0492
13.	115	2,0788	0,4959	1,1501	0,6316	0,0823
14.	135	1,8396	0,3813	1,1510	0,7350	0,0926
15.	145	1,8207	0,4011	1,1194	0,7199	0,1195
16.	160	1,7207	0,3692	1,0886	0,7770	0,1251

Tabelul 73. Variația acidității în timp la esterificarea acidului 2-etilhexanoic cu trimetilol propan, din date potențio-metrice, la temperatura de 185 grade C.

Nr. det.	$R=3/1$		$R=2/1$		$R=1/1$		$R=3/1$	
	X_A^0	X_P^0	X_A^0	X_P^0	X_A^0	X_P^0	X_A^0	X_P^0
	1,03 moli/Kg	0,34 moli/Kg	4,74 moli/Kg	1,58 moli/Kg	3,60 moli/Kg	1,20 moli/Kg	5,30 moli/Kg	1,76 moli/Kg
Timp min.	X_A moli/Kg	Timp min.	X_A moli/Kg	Timp min.	X_A moli/Kg	Timp min.	X_A moli/Kg	
1.	20	4,72	20	3,998	20	3,074	10	4,821
2.	40	4,50	30	3,863	30	2,859	20	4,560
3.	60	4,15	40	3,718	40	2,653	30	4,555
4.	80	3,92	50	3,546	50	2,472	40	4,272
5.	100	3,68	60	3,361	60	2,552	60	4,027
6.	120	3,53	80	3,087	80	2,315	80	3,831
7.	140	3,33	100	2,892	100	2,079	100	3,416
8.	160	3,27	120	2,774	120	1,934	120	3,400
9.	180	3,01	140	2,573	140	1,852	140	3,391
10.	200	2,94	160	2,433	160	1,712	160	3,211
11.	220	2,80	180	2,208	185	1,604	180	3,029
12.	240	2,75	210	2,076	210	1,427	210	2,855
13.	270	2,59	240	1,971	240	1,346	240	3,159
14.	300	2,47	300	1,589	270	1,216	270	2,541
15.	332	2,39	330	1,518	300	1,213	300	2,509
16.	360	2,19	360	1,491	330	1,061	360	2,282
17.	390	2,16	390	1,467	360	0,991	420	2,022
18.	420	2,04	450	1,249	390	0,887	480	1,875
19.	450	2,02	510	1,136	420	0,857	540	1,786
20.	480	1,92	570	1,070	450	0,793	-	-

Tabelul 74. Calculul constantelor de viteză pentru reacția de esterificare a trimetilol propanului cu acid 2-etilhexanoic, la raport molar acid/alcool=2/1 și 205 grade C.

Timp min.	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$
60	2,618	2,469	2,733	-	1,214	1,245	-	0,385	0,470
70	2,633	2,535	2,799	-	1,217	1,284	-	0,423	0,614
80	2,642	2,698	2,776	-	1,220	1,314	-	0,489	0,702
90	2,643	2,967	2,661	1,405	1,248	1,336	0,900	0,566	0,753
100	2,631	3,105	2,538	1,509	1,285	1,353	1,088	0,644	0,779
110	2,603	2,961	2,509	1,485	1,329	1,366	1,007	0,717	0,786
120	2,557	2,503	2,581	1,354	1,377	1,375	0,740	0,779	0,777
130	2,491	1,944	2,650	1,217	1,426	1,383	0,479	0,827	0,755
140	2,402	1,574	2,575	1,174	1,476	1,388	0,384	0,859	0,721
150	2,290	1,662	2,228	1,304	1,523	1,392	0,544	0,873	0,677
160	2,153	2,555	1,444	1,704	1,567	1,395	1,061	0,867	0,622

$$k_1 \text{ med.} = 2,488 \cdot 10^{-3}$$

$$n = 0,3666$$

$$n-1 = 0,3723$$

$$k_2 \text{ med.} = 1,362 \cdot 10^{-3}$$

$$n = 0,1173$$

$$n-1 = 0,1193$$

$$k_3 \text{ med.} = 0,710 \cdot 10^{-3}$$

$$n = 0,1850$$

$$n-1 = 0,1882$$

Tabelul 75. Constantele de viteză ale reacției trimetilol propamului cu acid pelargonic, lauric și 2-etilhexanoic, la diverse rapoarte molare și temperaturi.

Acidul utilizat	Raport molar	Temp. °C	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$	k_1/k_3	k_2/k_3	k_1/k_2
			min. ⁻¹					
Pelargonic	2/1	160	4,530	2,416	1,055	4,29	2,29	1,87
			4,221 ^x	2,847 ^x	1,345 ^x	3,14	2,11	1,48
	2/1	185	12,073	5,778	2,909	4,15	1,98	2,08
			12,341 ^x	4,573 ^x	2,436 ^x	5,06	1,88	2,69
1/1	185	7,585	5,790	2,270	3,34	2,55	1,31	
3/1	185	7,890	7,434	2,436	3,24	3,05	1,07	
Lauric	2/1	160	5,354	2,150	0,689	7,77	3,12	2,49
		185	13,029	6,650	2,418	5,39	2,75	1,96
		205	22,633	15,531	6,493	3,48	2,39	1,46
	1/1	185	6,340	3,249	-	-	-	1,95
3/1	185	11,487	7,719	3,949	2,91	1,95	1,49	
2-Etilhexanoic	2/1	160	0,361	0,212	-	-	-	1,70
		205	2,488	1,362	0,710	3,50	1,92	1,82
		185	1,404	0,621	0,269	5,21	2,31	2,20
	1/1	185	0,756	0,475	-	-	-	1,59
3/1	185	1,138	0,703	0,371	3,06	1,89	1,62	

^x S-au notat valorile constantelor de viteză determinate din date de analiză gaz-cromatografică.

Tabelul 76. Constantele de viteză determinate în cazul reacției acizilor carboxilici cu trimetilol propan, asumând o relație statistică între constantele de viteză.

Acidul	Raport molar	Temp. °C	$k_{cor.}^x \cdot 10^3$	r	$k_{med.}^x \pm$ 10^3	$k_{med.}^{xx} \pm$ 10^3
Pelar-gonic.	2/1	160	0,88	0,999	0,963 [±] 0,11	1,33
	1/1	185	2,88	0,996	2,31 [±] 0,21	3,46
	2/1	185	3,61	0,999	3,47 [±] 0,07	3,44
	3/1	185	4,17	0,993	3,90 [±] 0,03	4,62
	Media		3,55 [±] 0,65		3,22 [±] 0,82	3,84 [±] 0,67
Lauric	2/1	160	1,27	0,992	1,32 [±] 0,07	1,43
	1/1	185	2,75	0,992	2,28 [±] 0,31	1,92
	2/1	185	3,30	0,990	3,39 [±] 0,22	3,68
	3/1	185	3,96	0,998	4,02 [±] 0,16	3,86
	Media		3,34 [±] 0,60		3,23 [±] 0,88	3,15 [±] 1,07
2-Etil-hexanoic	2/1	205	5,52	0,992	6,79 [±] 0,72	7,44
	2/1	160	0,11	0,993	0,12 [±] 0,02	0,11
	1/1	185	0,23	0,998	0,27 [±] 0,06	0,24
	1/1	185	0,28	0,998	0,32 [±] 0,05	-
	2/1	185	0,352	0,995	0,358 [±] 0,07	0,38
	2/1	185	0,399	0,997	0,432 [±] 0,045	-
	3/1	185	0,356	0,997	0,368 [±] 0,027	0,369
	3/1	185	0,404	0,998	0,384 [±] 0,023	-
	3/1	185	0,402	0,989	0,452 [±] 0,012	-
	Media		0,347 [±] 0,065		0,371 [±] 0,060	0,332 [±] 0,075
	2/1	205	0,745	0,999	0,804 [±] 0,062	0,760

^x din corelare liniară cu coeficientul de corelare alăturat

^x valori medii cu erorile alăturate

^{x x} suma constantelor $k_1 + k_2 + k_3$ împărțite prin 6.

Tabelul 77. Parametrii aparenti de activare pentru reactia trimetilol propanului cu acizi organici, constante de viteză.

Acidul	Temp. °C	Constante de viteză (min. ⁻¹)					
		Calculate din valori de concentrație ale tuturor componentelor,			Calculate din concentrația acidului		
		$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$
Pelar-gonic	160	4,38	2,63	1,20	2,67	1,78	0,89
	185	12,47	5,89	2,84	10,15	6,77	3,39
Lauric	160	5,35	2,15	0,70	3,90	2,59	1,30
	185	10,28	5,87	3,18	9,86	6,57	3,29
	205	22,63	15,53	6,49	18,47	12,31	6,16
2-Etil-hexanoic	160	0,36	0,21	-	0,36	0,24	0,12
	185	1,10	0,60	0,32	1,08	0,72	0,36
	205	2,49	1,36	0,71	2,32	1,55	0,77

Parametrii aparenti de activare

		k_1	k_2	k_3	k_1	k_2	k_3
Pelar-gonic	ΔS^\ddagger	-97,0	-137,7	-135,8	-57,3	-60,6	-66,1
	ΔH^\ddagger	66,0	50,5	54,1	85,3	85,3	85,4
Lauric	ΔS^\ddagger	-129,5	-89,4	-72,5	-119,7	-122,8	-128,7
	ΔH^\ddagger	51,7	72,3	83,3	56,9	57,0	56,9
2-Etil-hexanoic	ΔS^\ddagger	-106,5	-117,1	-119,8	-100,4	-115,6	-121,4
	ΔH^\ddagger	71,2	68,6	69,8	68,6	68,7	68,7

4.3.3. Simularea reacției trimetilol propanului cu acizi monocarboxilici.

Pentru reacțiile de esterificare a trimetilol propanului cu acizii monocarboxilici se poate scrie un sistem de ecuații diferențiale de forma:

$$\frac{dX_A}{dt} = -k_1 X_A^{1,5} X_P - k_2 X_A^{1,5} X_M - k_3 X_A^{1,5} X_D \quad (36)$$

$$\frac{dX_P}{dt} = -k_1 X_A^{1,5} X_P \quad (37)$$

$$\frac{dX_M}{dt} = k_1 X_A^{1,5} X_P - k_2 X_A^{1,5} X_M \quad (38)$$

$$\frac{dX_D}{dt} = k_2 X_A^{1,5} X_M - k_3 X_A^{1,5} X_D \quad (39)$$

$$\frac{dX_T}{dt} = k_3 X_A^{1,5} X_D \quad (40)$$

unde X_A, X_P, X_M, X_D și X_T reprezintă concentrațiile componentelor sistemului (acid, trimetilol propan, mono-, di- și triester), iar k_1, k_2 și k_3 , constantele celor trei procese succesive de esterificare.

Un astfel de sistem de ecuații diferențiale nu este rezolvabil analitic, el putînd servi la simularea reacției numai pe baza unui calcul numeric iterativ. Metoda cea mai recomandată în acest scop, metoda Runge-Kutta constă în următoarele:

Se alege un pas de timp Δt și pornind de la concentrațiile inițiale ale componentelor se calculează concentrațiile după acest timp cu o ecuație de forma:

$$C_X' = C_X + \Delta t/6 [v_1 + 2(1-1/\sqrt{2})v_2 + 2(1+1/\sqrt{3})v_3 + v_4] \quad (41)$$

$$\text{unde: } v_1 = f(C_X) \quad (42)$$

$$v_2 = f(C_X + 1/2 \Delta t v_1) \quad (43)$$

$$v_3 = f(C_X + (-1/2 + 1/\sqrt{2}) \Delta t v_1 + (1-1/\sqrt{2}) \Delta t v_2] \quad (44)$$

$$v_4 = f[C_X - 1/\sqrt{2} \Delta t v_2 + (1+1/\sqrt{2}) \Delta t v_3] \quad (45)$$

reprezintă valoarea vitezei de formare sau dispariție a compusului respectiv conform cu ecuația diferențială corespunzătoare, în care concentrațiile componentelor sînt înlocuite cu expresii de forma celor de mai sus. Ecuațiile de mai sus pot servi la calcule prin recurență pentru obținerea valorii concentrației tuturor componente-

lor pentru orice moment al procesului de esterificare pornind de la concentrațiile inițiale ale lor și constantele de viteză de reacție. Intrucît concentrațiile inițiale sînt cunoscute iar constantele de viteză se pot determina prin metodele expuse în capitolul anterior, un astfel de calcul este posibil cu ajutorul unui calculator adecvat.

În cap.5 se va prezenta un program conversațional în limbaj BASIC scris pentru un computer de tip ZX 81 Sinclair, cu o memorie activă de 64 K. Programul poate fi păstrat pe o bandă obișnuită de magnetofon sau casetofon iar rezultatele se pot afișa pe ecranul unui televizor folosind canalul de recepție 36.

În tabelele 78-81 și figurile 41-44 se prezintă rezultatele simulării reacției de esterificare a acidului pelargonice și 2-etilhexanoic cu trimetilol propan. După cum se vede concordanța între rezultatele experimentale și datele calculate este satisfăcătoare în limita unor erori acceptabile. Această metodică de calcul este foarte avantajoasă dacă ave în vedere ușurința cu care se poate urmări titrimetric dispariția acidului liber față de procedeele complexe de analiză completă a sistemului reactiv.

Tabelul 78. Simularea reacției de esterificare a trimetilol propanului (2,204 moli/Kg) cu acid pelargonice (4,408 moli/Kg) la 185 grade C. utilizînd constantele de viteză calculate în baza determinării concentrației tuturor componentelor:
 $k_1=0,01247$ $k_2=0,00599$ $k_3=0,00284$

Timpul (min.)	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
10	2,904	0,959	1,001	0,226	0,016
15	2,517	0,727	1,096	0,346	0,034
20	2,229	0,519	1,121	0,445	0,054
25	2,005	0,478	1,123	0,526	0,076
30	1,824	0,405	1,109	0,595	0,096
35	1,674	0,352	1,088	0,646	0,117
40	1,548	0,309	1,066	0,691	0,136
50	1,345	0,249	1,019	0,762	0,172
60	1,189	0,208	0,976	0,814	0,204
70	1,065	0,179	0,938	0,853	0,232
80	0,963	0,158	0,904	0,883	0,257
90	0,878	0,141	0,874	0,907	0,280
100	0,805	0,128	0,848	0,926	0,300
110	0,744	0,118	0,825	0,942	0,318
115	0,716	0,114	0,815	0,948	0,327
120	0,690	0,110	0,804	0,955	0,335
130	0,642	0,103	0,786	0,965	0,349
140	0,600	0,097	0,770	0,974	0,362
145	0,581	0,094	0,762	0,978	0,369
150	0,562	0,091	0,755	0,982	0,375

Tabelul 79. Simularea reacției de esterificare a acidului pelargonic (4,408 moli/Kg) cu trimetilol propan (2,204 moli/Kg) la 185 grade C utilizând constante de viteză calculate în baza variației concentrației acidului.
 $k_1=0,01015$ $k_2=0,00677$ $k_3=0,00339$

Timpul (min.)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
10	3,025	1,090	0,864	0,228	0,020
15	2,624	0,857	0,951	0,351	0,043
20	2,317	0,704	0,977	0,451	0,069
25	2,075	0,598	0,977	0,532	0,097
30	1,879	0,519	0,964	0,597	0,123
35	1,716	0,456	0,946	0,649	0,149
40	1,578	0,412	0,925	0,692	0,172
50	1,358	0,344	0,885	0,757	0,216
60	1,189	0,298	0,847	0,803	0,254
70	1,056	0,264	0,814	0,837	0,287
80	0,947	0,238	0,786	0,862	0,316
90	0,857	0,219	0,761	0,882	0,341
100	0,781	0,203	0,739	0,879	0,363
110	0,716	0,190	0,720	0,909	0,383
115	0,688	0,184	0,711	0,915	0,393
120	0,660	0,179	0,703	0,919	0,401
130	0,612	0,170	0,688	0,925	0,417
140	0,569	0,162	0,675	0,934	0,431
145	0,549	0,159	0,669	0,937	0,438
150	0,531	0,156	0,663	0,939	0,444

Tabelul 80. Simularea reacției de esterificare a trimetilol propanului (1,7588 moli/Kg) cu acid 2-etilhexanoic (5,2974 moli/Kg) utilizând constante medii de viteză calculate în baza determinării concentrației tuturor componentelor.

$k_1=1,10 \cdot 10^{-3}$ $k_2=0,60 \cdot 10^{-3}$ $k_3=0,32 \cdot 10^{-3}$

Timpul (min)	X_A	X_P	X_M	X_D	X_T
14	4,994	1,469	0,275	0,014	0,500
30	4,701	1,218	0,487	0,052	0,002
44	4,810	1,047	0,612	0,094	0,505
50	4,395	0,984	0,653	0,113	0,506
60	4,262	0,892	0,709	0,147	0,011
80	4,026	0,741	0,785	0,212	0,020
94	3,880	0,656	0,816	0,257	0,029
100	3,821	0,624	0,825	0,276	0,032
120	3,644	0,533	0,845	0,334	0,047
144	3,457	0,446	0,849	0,397	0,065
150	3,414	0,428	0,848	0,411	0,070
172	3,268	0,369	0,839	0,460	0,089
198	3,116	0,313	0,820	0,512	0,112
200	3,105	0,310	0,819	0,515	0,114
220	3,000	0,276	0,802	0,549	0,132
280	2,860	0,233	0,772	0,592	0,159
300	2,659	0,181	0,722	0,649	0,205
310	2,624	0,173	0,659	0,659	0,214
350	2,492	0,144	0,672	0,691	0,249
380	2,404	0,127	0,644	0,711	0,275
400	2,349	0,117	0,626	0,722	0,292
450	2,225	0,097	0,564	0,744	0,332
500	2,117	0,084	0,545	0,760	0,371

Tabelul 81. Simularea reacției de esterificare a acidului 2-etil-hexanoic (5,2974 moli/Kg) cu trimetilol propan (1,7588 moli/Kg) la 185 grade C folosind constantele calculate în baza variației concentrației acidului.
 $k_1=0,00108$ $k_2=0,00072$ $k_3=0,00036$

Timpul (min.)	X_A	X_P	X_H	X_D	X_T
14	4,996	1,474	0,268	0,016	0,550
30	4,699	1,226	0,450	0,060	0,002
44	4,474	1,057	0,587	0,108	0,006
50	4,385	0,995	0,624	0,130	0,009
60	4,246	0,903	0,674	0,167	0,014
80	3,999	0,754	0,737	0,240	0,026
94	3,847	0,670	0,762	0,289	0,035
100	3,785	0,638	0,769	0,308	0,041
120	3,598	0,548	0,781	0,370	0,058
144	3,402	0,463	0,778	0,436	0,081
150	3,356	0,444	0,775	0,451	0,087
172	3,203	0,385	0,762	0,501	0,110
198	3,043	0,331	0,739	0,552	0,137
200	3,031	0,326	0,734	0,555	0,139
220	2,922	0,292	0,718	0,588	0,160
250	2,775	0,250	0,687	0,629	0,191
300	2,565	0,197	0,633	0,681	0,243
310	2,530	0,189	0,625	0,690	0,254
350	2,395	0,160	0,587	0,718	0,292
380	2,305	0,143	0,560	0,734	0,320
400	2,248	0,132	0,543	0,743	0,339
414	2,211	0,126	0,532	0,749	0,352
450	2,122	0,132	0,503	0,760	0,382
456	2,109	0,109	0,499	0,762	0,388
500	2,013	0,094	0,468	0,771	0,424

Fig. 41. Simularea reacției de esterificare a trimetilol propamului (1,76 moli/Kg) cu acid 2-etilhexanoic (5,29 moli/Kg) la 185°C, utilizând constante de viteză calculate în baza determinării concentrației tuturor componentelor.

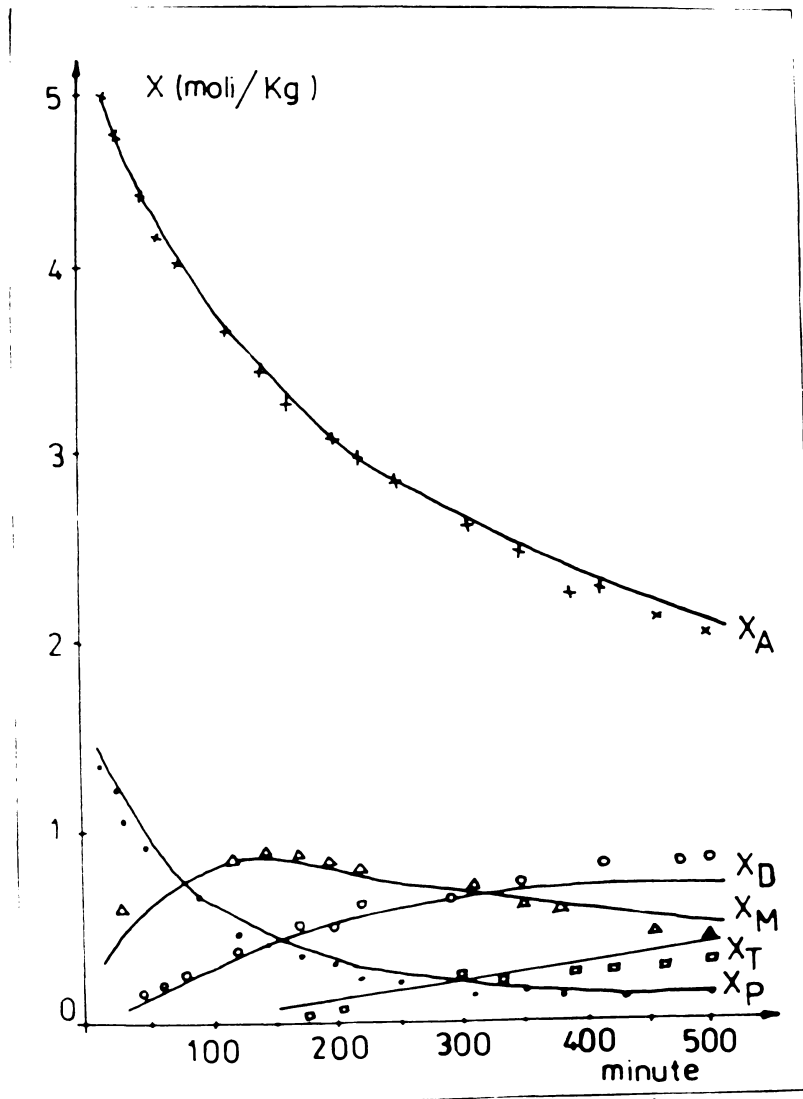


Fig. 42. Simularea reacției de esterificare a acidului pelargonic (4,41 moli/Kg) cu trimetilol propan (2,20 moli/Kg), la 185°C utilizând constante de viteză calculate din variația concentrației acidului.

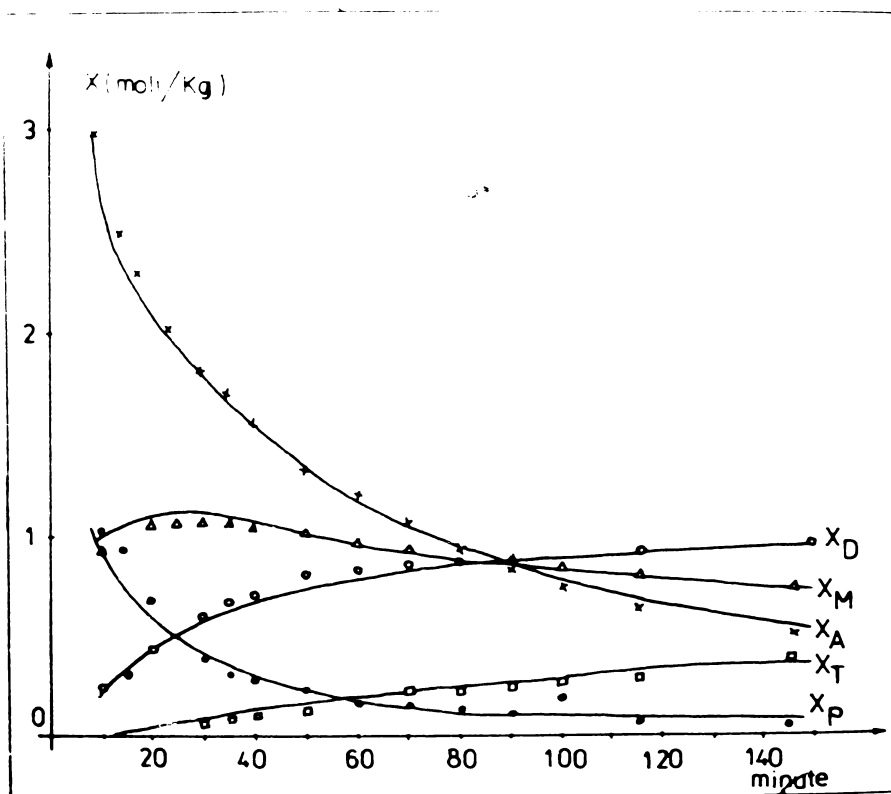


Fig.43. Simularea reacției de esterificare a trimetilol propanului (2,20 moli/Kg) cu acid pelargonic (4,41 moli/Kg) la 185°C utilizând constantele de viteză calculate în baza determinării concentrației tuturor componentelor.

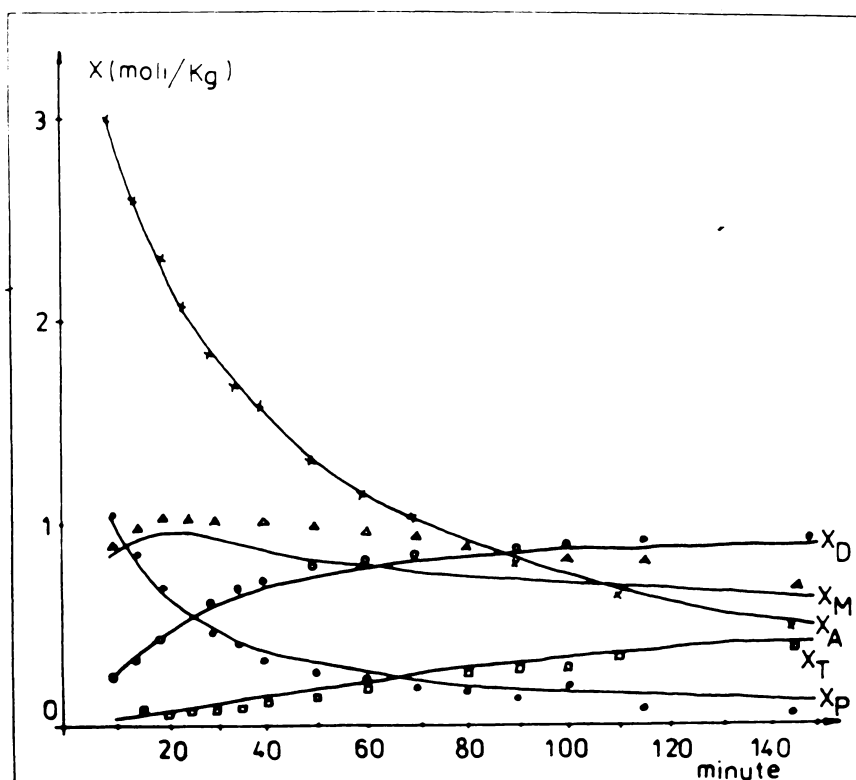
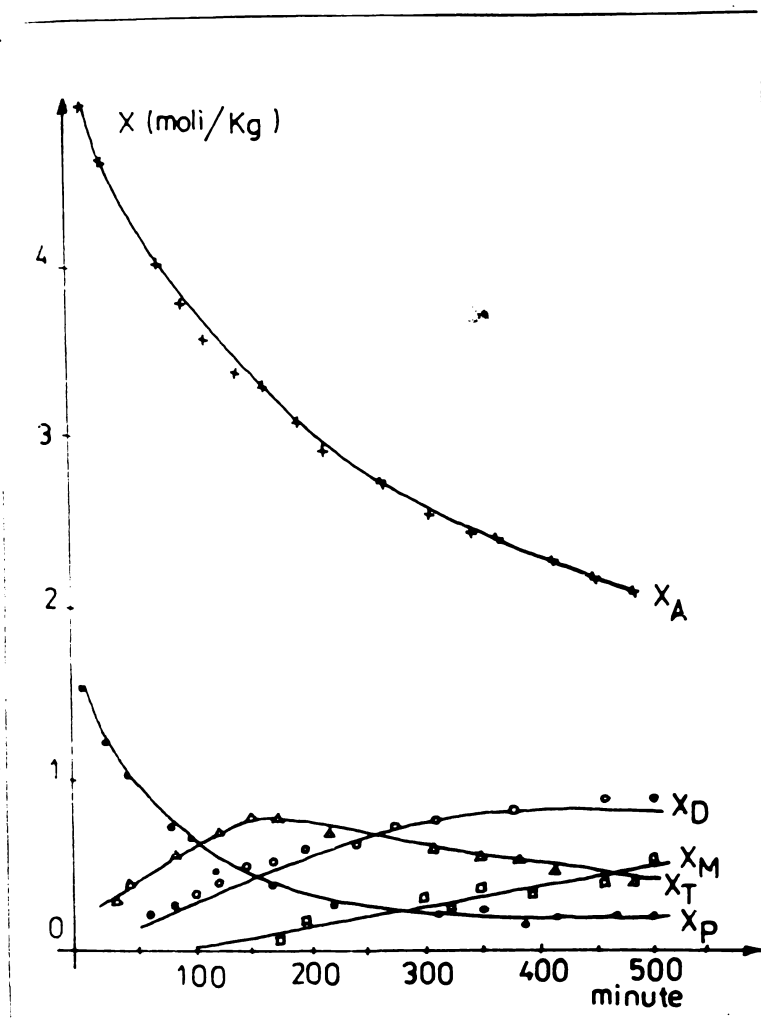


Fig. 44. Simularea reacției de esterificare a acidului 2-etilhexanoic (5,29 moli/Kg) cu trimetilol propan (1,76 moli/Kg) la 185°0 folosind constantele de viteză calculate în baza variației concentrației acidului.



4.4. Caracterizarea produselor ca lubrifianti

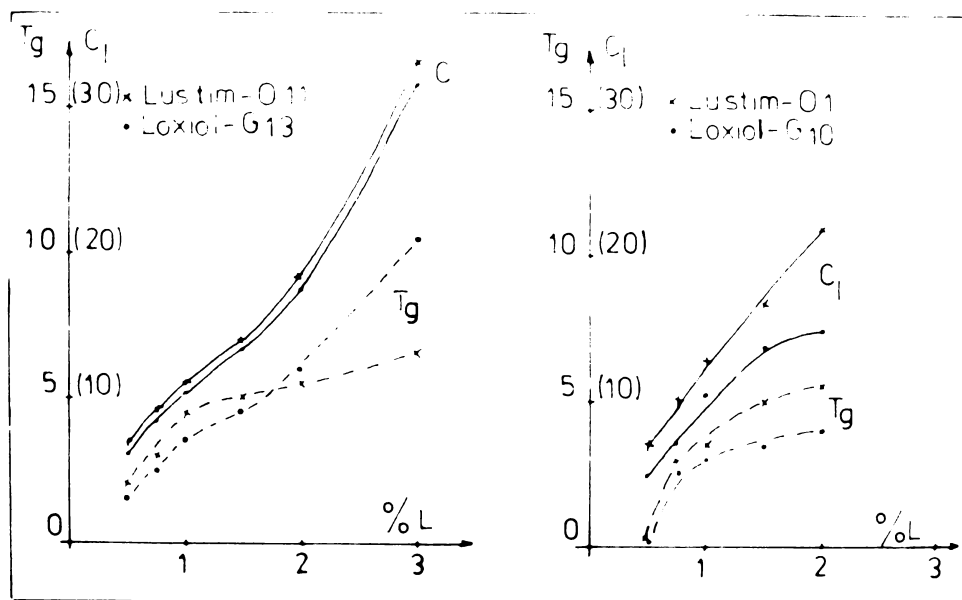
4.4.1. Caracterizarea utilizând metoda determinării cifrei de lubrifiere și a timpului de gelifiere.

După cum s-a arătat anterior (cap.2.3),metodica carcerării proprietăților de lubrifiere este complexă și uzează de o multitudine de tehnici,dintre care unele destul de sofisticate.

In încercările noastre am utilizat metoda determinării cifrei de lubrifiere și a timpului de gelifiere /16/,metodă descrisă anterior. Lubrifiantii esteri sintetizați au fost comparați ca performanțe cu unui lubrifianti consacrați,produși de firma Henkel (R.F.Germană),de tip Loxiol,pe care ne-am propus să-i înlocuim.Rezultatele testărilor se prezintă în figurile 45-50.

Fig.45. Variația C_1 și T_g la testarea pe plastograful Brabender a produșilor Lustim-O11 și Loxiol-G13.

Fig. 46. Variația C_1 și T_g la testarea pe plastograful Brabender a produșilor Lustim-O1 și Loxiol-G10



In fig.45 se prezintă comparativ evoluția cifrei de lubrifiere și a timpului de gelifiere pentru produsele Lustim-O11 (ester oleic al dietilenglicolului) și Loxiol-G13, în funcție de procentul de lubrifiant utilizat.

Fig.47. Variația C_1 și T_g la testarea pe plastograful Brabender a produșilor Lustim-02 și Loxiol-G16

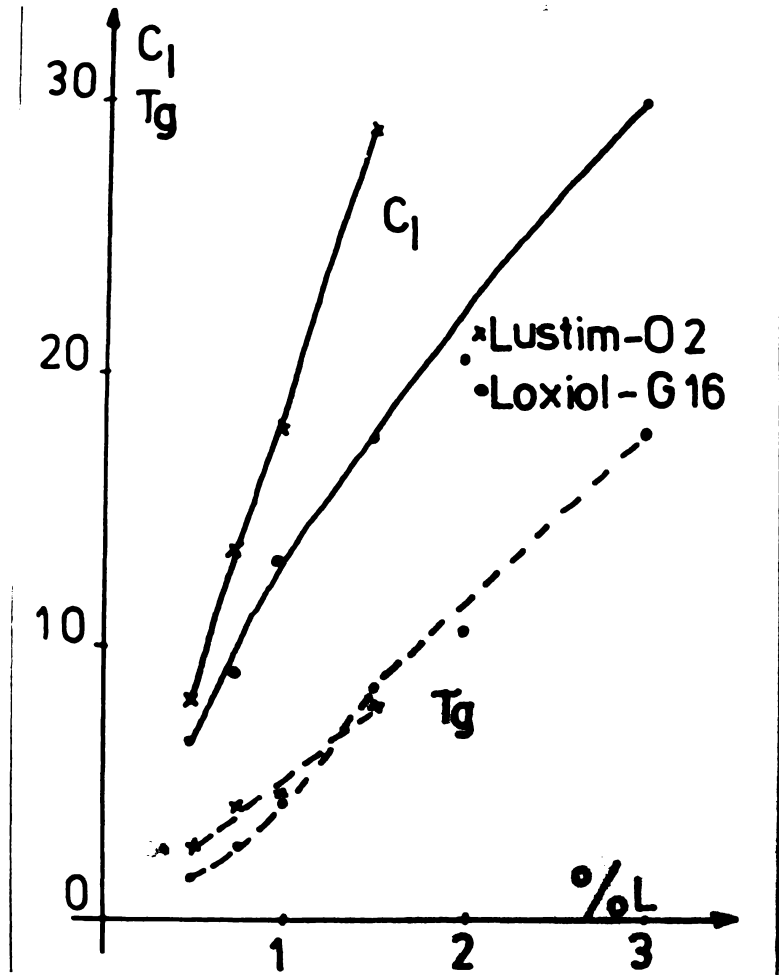


Fig.48. Variația C_1 și T_g la testarea pe plastograful Brabender a prod. Lustim-OPE 2 și Loxiol-G40

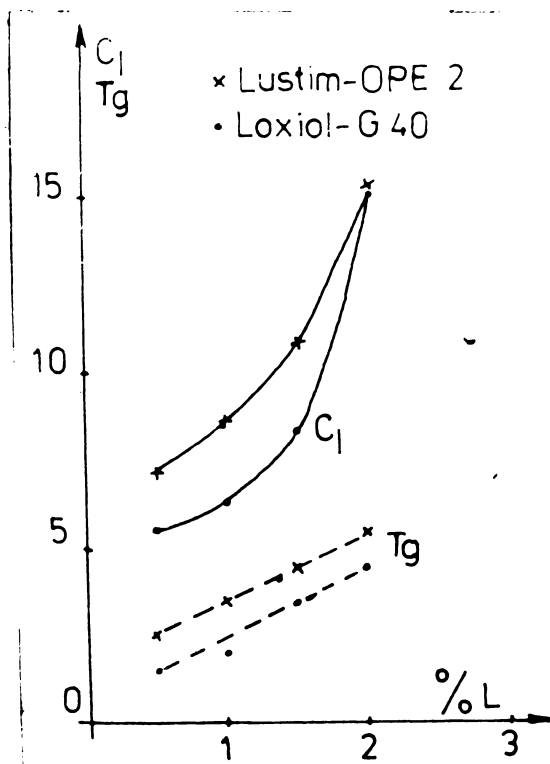


Fig.49. Variația C_1 și T_g la testarea pe plastograful Brabender a produșilor Lustim-OPE 4 și Loxiol-G72

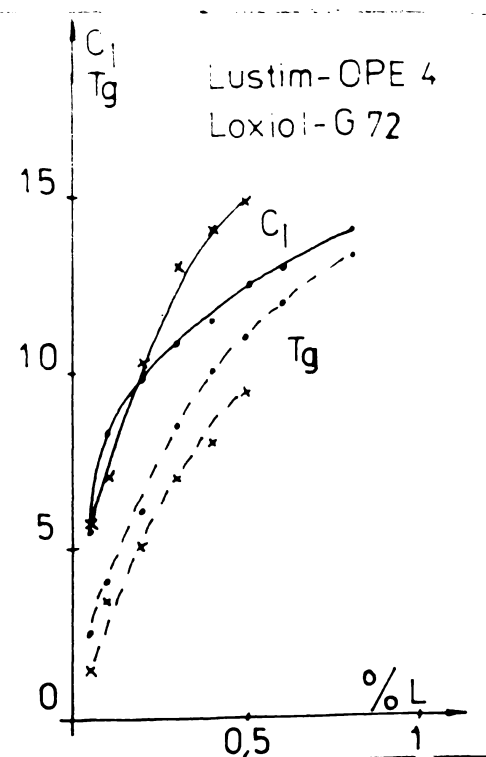
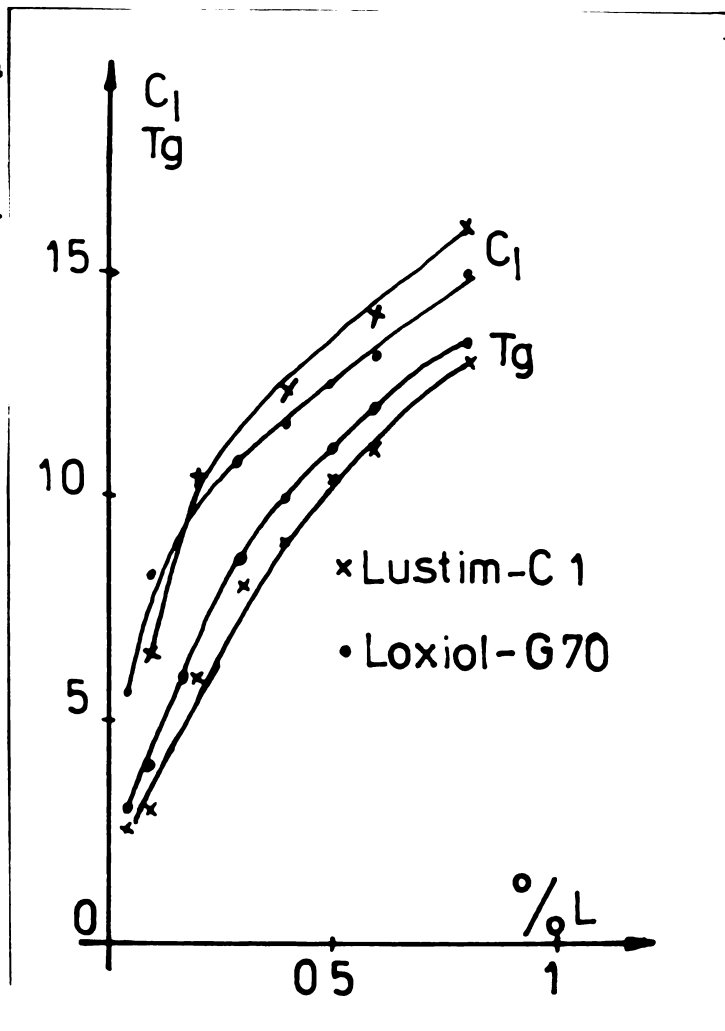


Fig.50. Variația C_1 și T_g la testarea pe plastografal Brabender a produșilor Lustim-C1 și Loxiol-G70.



Este evidentă evoluția paralelă a cifrelor de lubrifiere, cu un ușor avantaj pentru produsul nostru. În ceea ce privește timpii de gelifiere, pînă la un procent de 2 % lubrifiant produsul Lustim-O11 produce o ușoară întîrziere a gelifierii comparativ cu Loxiol-G13, după care timpii de gelifiere scad față de cei generați de Loxiol-G13. Produsul Lustim-O11 înlocuiește în bune condiții produsul din import Loxiol-G13.

Din fig.46 unde se prezintă comparativ performanțele produselor Lustim-O1 și Loxiol-G10 se poate vedea că produsul nostru are performanțe mai ridicate decît cel similar din import. Paralel cu creșterea cifrelor de lubrifiere se poate remarca un efect de creștere a timpilor de gelifiere, deci un fenomen de întîrziere a gelifierii, lucru care tehnologic în anumite situații este chiar de dorit, binențele dacă această întîrziere se încadrează în limite rezonabile. Testări industriale au confirmat buna comportare a lubrifiantului Lustim-O1 în recepturi de policlorură de vinil.

În cazul lubrifiantilor Lustim-O2 și respectiv Loxiol-G16, a căror comportare este redată în fig.47, se observă o mai mare eficiență a produsului autohton, cifrele de lubrifiere fiind evident superioare. Timpii de gelifiere sînt comparabili. Produsul Loxiol-G16 are o mai bună compatibilitate cu polimerul, limita lui de compatibilitate depășind valoarea de 3 %. În cazul produsului Lustim-O2 la procentaje mai mari

de 1,5 % (in condițiile de studiu) s-a obținut un efect de supralubrifiere.

In fig.48 se prezintă produșii Lustin-OPE 2 și Loxiol-G40. Atât cifrele de lubrifiere cât și timpii de gelifiere sînt superiori pentru produsul Lustin-OPE 2. Intîrzierea gelifierii nu este prea pronunțată și evoluția paralelă a timpilor de gelifiere și a cifrelor de lubrifiere indică o comportare tehnologică similară.

In cazul produșilor Lustin-OPE 4 și Loxiol-G72 prezentați în fig. putem remarca eficiența deosebită a celor doi produși. La procente relativ mici de lubrifianț cifrele de lubrifiere sînt destul de mari. Timpii de gelifiere mai mari ne fac să ne gîndim la un caracter preponderent extern. Acest lucru poate fi confirmat și de limitele scăzute de compatibilitate.

In fig.50 se prezintă comparativ produsele Lustin-G1 și Loxiol-G. Evoluția cifrelor de lubrifiere și a timpilor de gelifiere este comparabilă, cu un ușor avantaj pentru produsul nostru. Timpii de gelifiere mai ridicați pot indica un comportament de lubrifianț preponderent extern.

4.4.2. Determinarea caracterului intern-extern pentru un lubrifianț

In recepturile tehnologice este necesar a se asigura un echilibru între lubrifierea internă și cea externă. Pentru aceasta este absolut necesar să se cunoască limita de compatibilitate și mai ales caracterul fiecărui lubrifianț în parte. Din păcate literatura de specialitate nu indică o metodă exactă, universal valabilă de determinare a caracterului intern sau extern al unui lubrifianț.

In cele ce urmează se prezintă o metodă simplă, care permite aprecierea caracterului preponderent intern sau preponderent extern al lubrifianților. S-au studiat o serie de lubrifianți ai firmei Henkel și unii produși autohtoni, majoritatea descriși în cursul prezentei lucrări. Testarea s-a efectuat pe un plastograf Brabender tip 3 S, utilizînd următoarea receptură:

Policlorură de vinil (s) Kw-64	100 părți
Sulfat tribazic de plumb	2 părți
Lubrifianț	0,5 părți

Condițiile de înregistrare a curbelor Brabender au fost:

Turație	45 rot/min.
Cuvă	30 cmc.
Temperatura cuvei	180°C.

S-au trasat curbele Brabender cuplu-timp pentru toți lubrifianții testați. Din diagramă s-au determinat (vezi fig.5 cap.2.3) cuplul minim

Mk_1 , cuplul maxim Mk_2 și cuplul la echilibru Mk_3 ; respectiv timpii t_1, t_2 de început și sfârșit a gelifierii. Datele obținute se prezintă în tabelul 82. Înregistrările au durat 15 minute, cu unele excepții unde timpul a fost mărit.

Tabelul 82. Date Brabender și valori ale L, F și P pentru diverși lubrifianți.

Lubrifiant	Kgm			minute			Kgm/min.		
	Mk_1	Mk_2	Mk_3	t_1	t_2	t_3	L	F	P
Lustim-O1	1,75	2,90	2,10	0,25	1,00	0,75	2,90	4,80	1,53
Lustim-O11	2,35	2,90	2,10	0,25	1,00	0,75	2,90	3,58	0,73
Lustim-M1	1,80	2,80	2,10	0,50	1,25	0,75	2,24	1,24	1,33
Lustim-O2	1,80	2,80	2,05	0,20	1,00	0,80	2,80	1,55	1,25
Lustim-C1	0,65	2,20	2,05	9,50	23,00	13,50	0,09	0,32	0,11
Lustim-OPE 2	1,60	2,80	2,05	0,25	0,50	0,25	5,60	9,80	4,80
Lustim-OPE 4	0,70	2,30	1,95	0,50	3,00	2,50	0,76	2,52	0,64
Wachs-E	0,60	2,35	2,00	1,75	11,20	9,50	0,21	0,82	0,18
Edenol-W 101	2,10	2,80	2,05	0,20	1,20	1,00	2,80	1,33	0,87
Loxiol-G10	1,95	2,80	2,10	0,20	1,25	1,05	2,24	3,21	0,81
Loxiol-G13	1,40	2,50	2,05	0,25	1,50	1,25	1,66	2,97	0,88
Loxiol-G16	1,70	2,70	2,05	0,50	2,25	1,75	1,20	1,90	0,57
Loxiol-G40	1,70	2,70	2,05	0,20	1,50	1,30	1,80	2,86	0,66
Loxiol-G70	0,55	2,50	2,10	2,70	7,20	4,50	0,35	1,58	0,43
Loxiol-G71	1,20	2,80	2,10	0,30	1,50	1,20	1,86	4,35	1,33
Loxiol-G72	1,40	2,70	2,10	0,20	2,00	0,80	2,70	5,21	1,62
Loxiol-G73	1,00	2,60	2,10	0,40	2,00	1,60	1,30	3,38	1,00
Loxiol-GH4	2,20	2,90	2,15	0,40	1,80	1,40	1,61	2,12	0,50

MÜLLER /475/ a introdus noțiunile de:

Capacitate de lubrifiere-
$$L = \frac{Mk_2}{t_2} \quad (\text{Kgm/min.})$$

Factor de lubrifiere-
$$P = \frac{Mk_2^2}{t_2 Mk_1} \quad (\text{Kgm/min.})$$

CHENOCH și colaboratorii /19/, au introdus încă un parametru:

Viteza de lubrifiere:
$$P = \frac{Mk_2 - Mk_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{Kgm/min.})$$

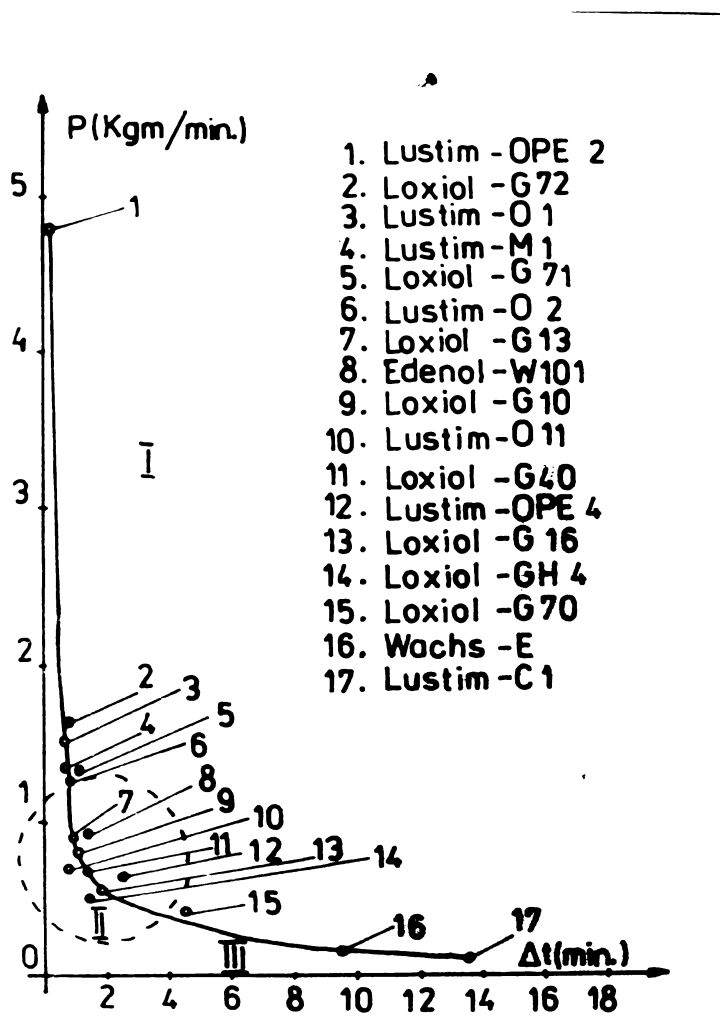
Valorile calculate pentru parametrii L, F și P sînt prezentate în tabelul 82. Dacă pentru fiecare lubrifiant se determină valoarea P în condițiile de lucru descrise anterior și această valoare se reprezintă grafic funcție de $t_2 - t_1$, se obțin o serie de puncte care în limita unor erori experimentale se așează pe o curbă (fig.51.).

Punctele care se situează în partea stîngă a curbei (zona I), reprezintă lubrifianții cu caracter preponderent intern, cele din partea dreaptă a curbei (zona III), corespund lubrifianților cu caracter preponderent extern. În zona de curbură (zona II) proprietățile se întrepătrund.

Pentru lubrifiantii cu caracter preponderent intern sint caracteristici timpi t_2 coboriti (in general sub 2 minute). Aceasta se explica prin faptul ca lubrifiantii patrund relativ usor in interiorul conglomeratelor de polimer, amestecul heterogen transformandu-se rapid intr-o masa omogena. Valorile cuplurilor minim si maxim in acest caz, sustin aceasta afirmatie.

Lubrifiantii preponderent externi se caracterizeaza prin valori mari ale lui t_2 (mai mari de 5 minute), in acest caz spatiul dintre conglomeratele de molecule este umplut treptat cu lubrifiant, forte de frecare se reduc, se reduce si efectul termic si gelifierea decurge relativ incet. Comparativ cu lubrifiantii interni, se reduc considerabil Mk_1 si Mk_2 .

Fig. 51. Determinarea caracterului intern-extern cu ajutorul parametrului P_2



Pentru toți indicii L, F și P există o diferență netă între un lubrifiant preponderent intern și unul preponderent extern. Astfel la cei preponderent externi valorile lui P sînt cuprinse între 0,1-0,4 Kgm/min., iar la cei preponderent interni pot ajunge la 4,8 Kgm/min. și chiar mai mult.

Pentru L la cei preponderent externi valorile sînt sub 1 iar la cei preponderent interni sînt cuprinse între 1,5-6 Kgm/min. Metoda descrisă a permis aprecierea caracterului intern-extern a mai multor lubrifianți, compararea lor și a deschis perspectiva înlocuirii unor lubrifianți din import cu produși autohtoni.

4.4.3. Studiul proprietăților de lubrifiere în seria esterilor pentaeritrici cu acizi C₄₋₁₈

Studii sistematice a proprietăților de lubrifiere a unei clase de substanțe sînt rare în literatura de specialitate. În cele ce urmează ne-am propus realizarea unui studiu privind evoluția proprietăților de lubrifiere a esterilor pentaeritrici cu acizi monocarboxilici liniari C₄₋₁₈. Sinteza acestor esteri a fost descrisă în detaliu în cap.

4.1.4. Pentru studiul capacității de lubrifiere s-a utilizat metoda determinării cifrei de lubrifiere și timpului de gelifiere. Conținutul de lubrifiant la 100 părți poliolorură de vinil s-a variat astfel: 0,5 ; 0,75 ; 1,0 și 1,5 părți.

Evoluția cifrelor de lubrifiere la un raport molar pentaeritrică/acid, precizat, funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul hidrocarbonat al acidului, la fiecare conținut de lubrifiant în parte se prezintă în figurile 52-55, iar al timpilor de gelifiere în figurile 56-59.

Fig. 52. Evoluția C_1 funcție de numărul atomilor de carbon al acidului la raport molar pentaeritrică/acid de 1/1.

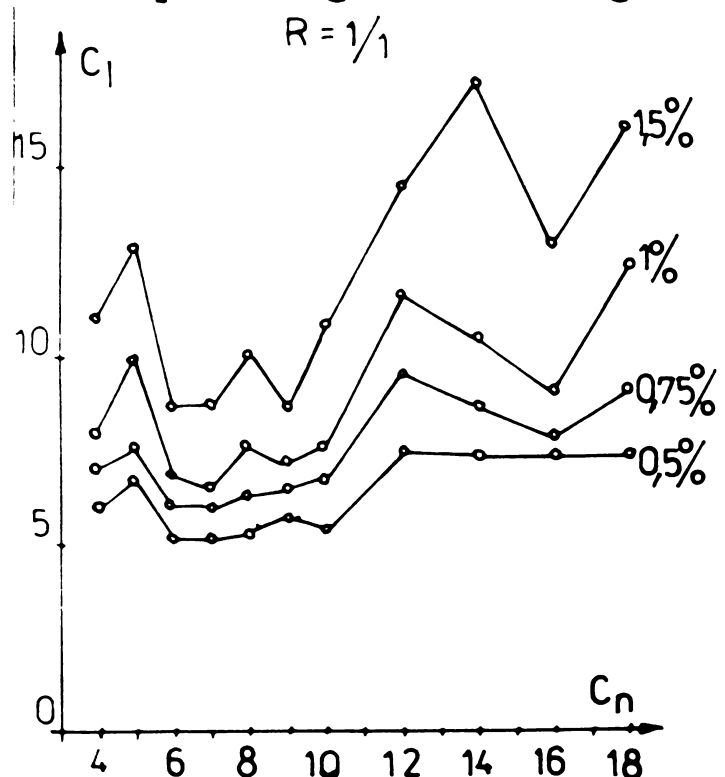


Fig. 53. Evoluția C_1 funcție de numărul atomilor de carbon ai acidului la raport molar pentaeritrită/acid de 1/2.

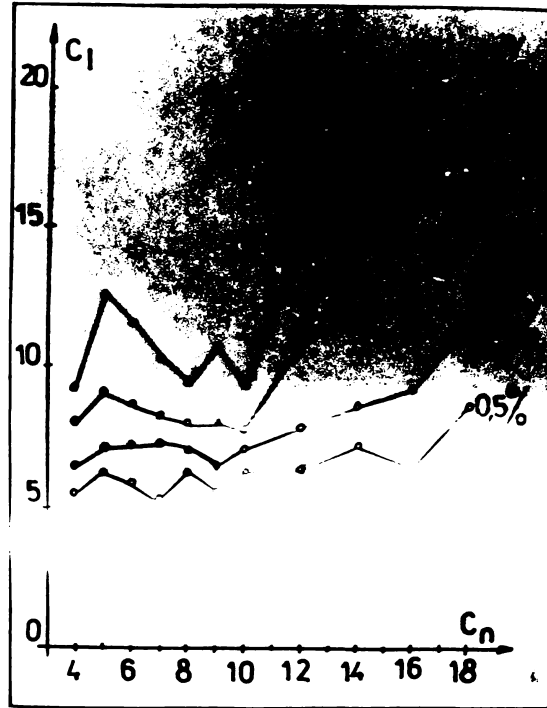


Fig. 54. Evoluția C_1 funcție de numărul atomilor de carbon ai acidului la raport molar pentaeritrită/acid de 1/3.

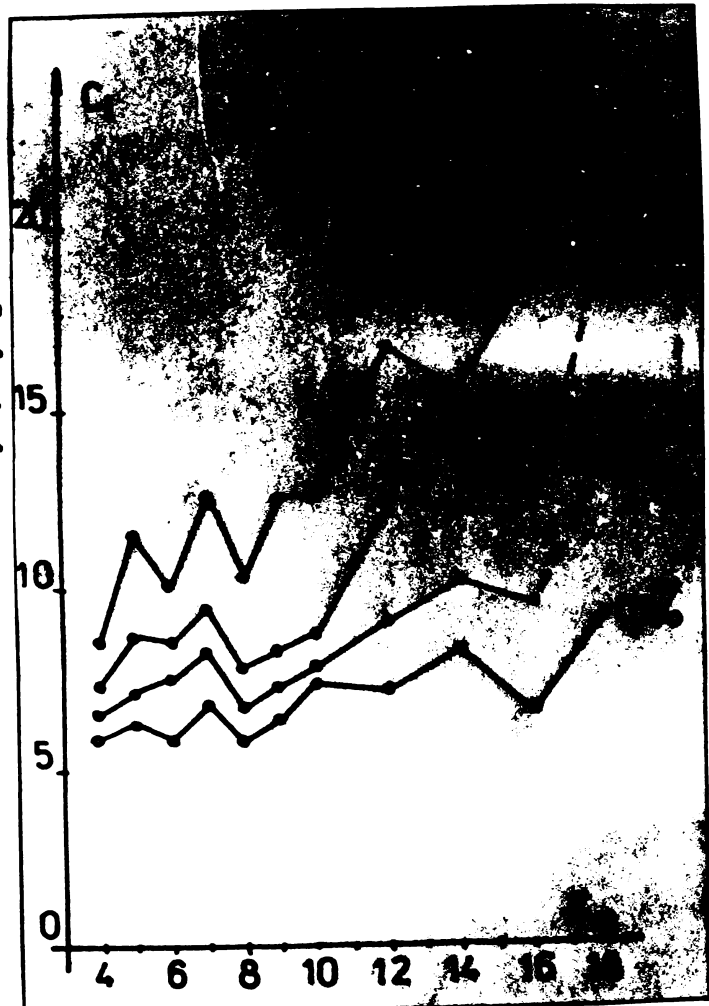


Fig. 55. Evoluția C_1 funcție de numărul atomilor de carbon ai acidului la raport molar pentaeritrită/acid de 1/4.

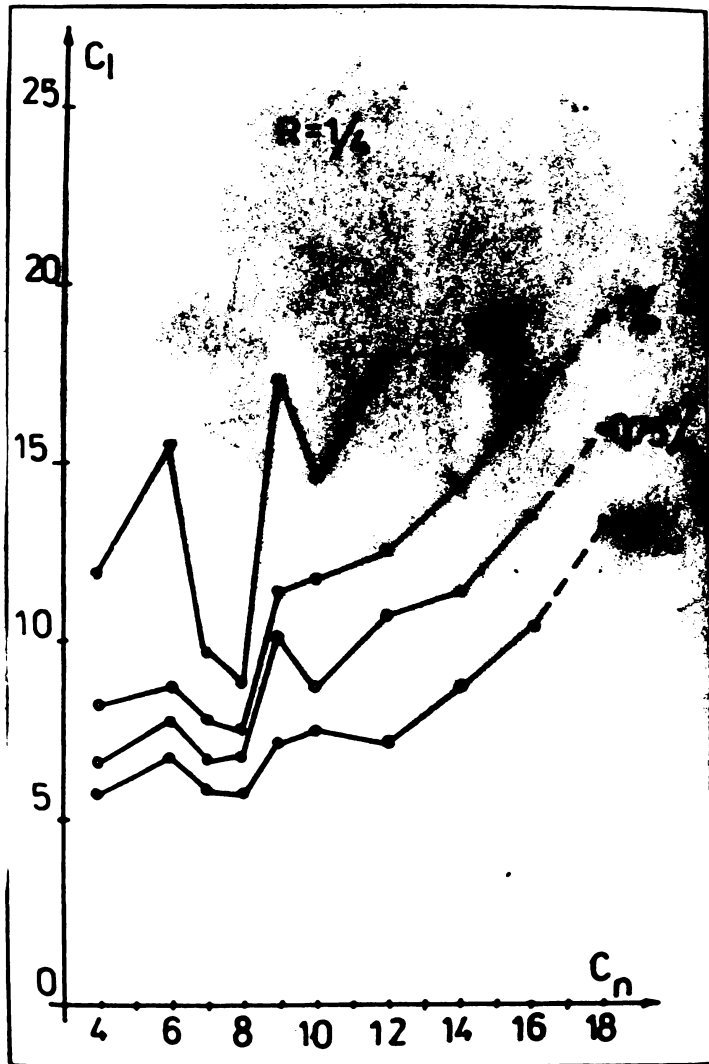


Fig. 56. Evoluția T_g funcție de numărul atomilor de carbon ai acidului la raport molar pentaeritrită/acid de 1/1.

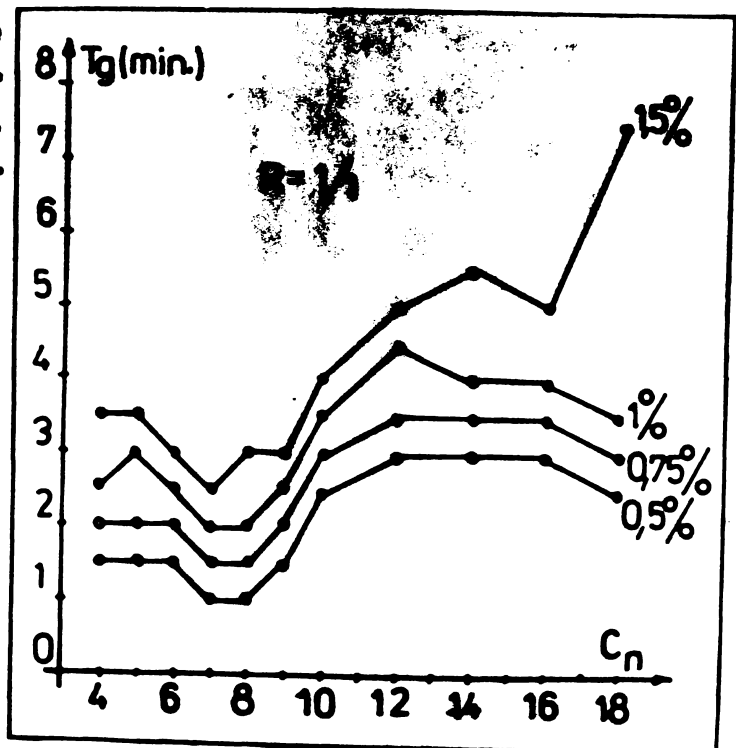


Fig. 57. Evoluția T_g funcție de numărul atomilor de carbon ai acidului la raport molar pentaeritrită/acid de $1/2$.

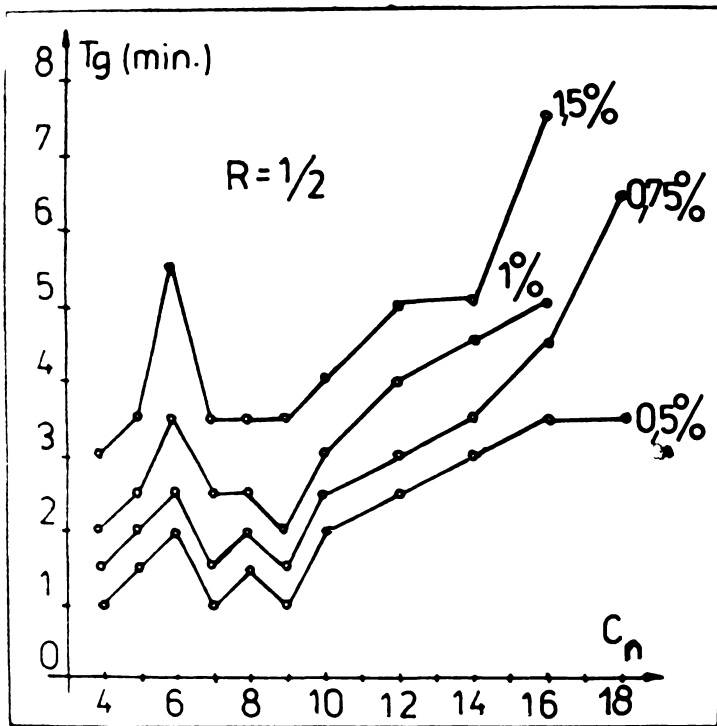


Fig. 58. Evoluția T_g funcție de numărul atomilor de carbon ai acidului la raport molar pentaeritrită/acid de $1/3$.

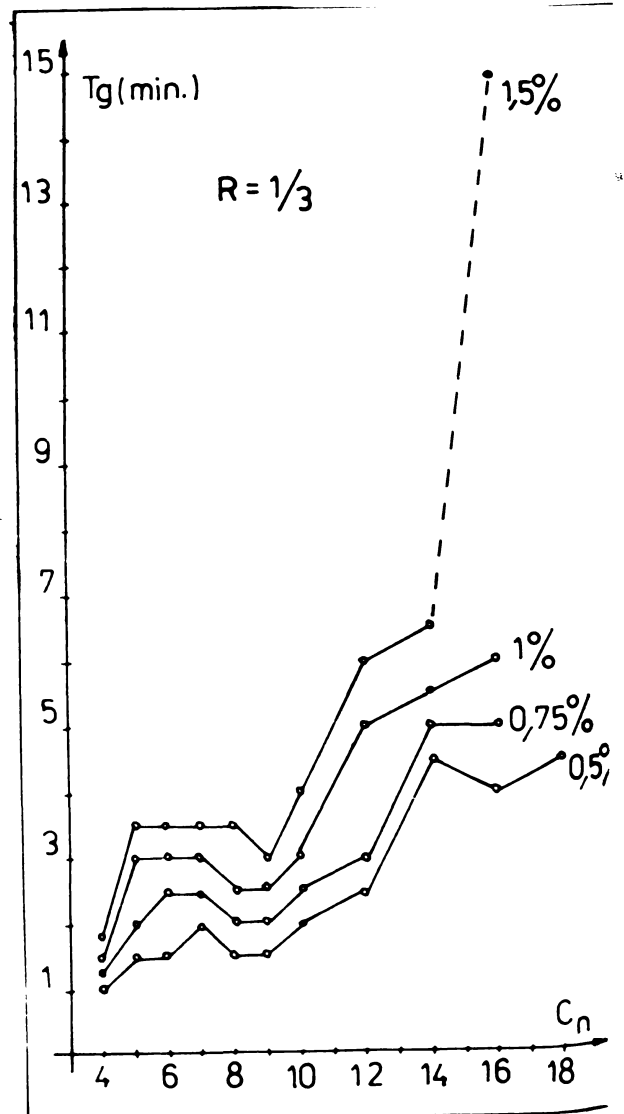
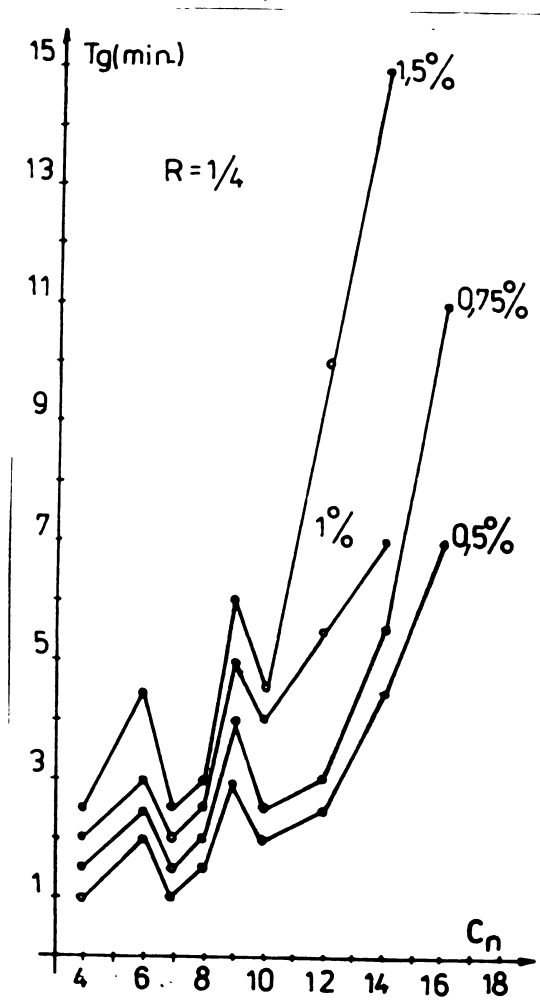


Fig.59. Evoluția T_g funcție de numărul atomilor de carbon ai acidului la raport molar pentaeritrită/acid de 1/4.



Urmărind evoluția cifrelor de lubrifiere (fig.52-55) putem observa următoarele:

- creșterea cifrei de lubrifiere odată cu creșterea procentului de lubrifiant și a masei moleculare a acidului este evidentă în limita unor erori experimentale.

- o creștere spectaculoasă a cifrei de lubrifiere se observă de regulă fiind numărul atomilor de carbon ai acidului (n) devine mai mare decît 10.

- variația în zig-zag s-ar putea explica printr-o acțiune diferită lubrifiant-polimer, favorizată sau nu de criterii structurale. Acest fapt ne face să ne gândim la variația punctelor de topire ale acizilor monocarboxilici saturați /334/, lucru explicat prin poziția diferită pe care o pot ocupa în spațiu grupele polare, funcție de lungimea lanțului hidrocarbonat.

Analog, grupele polare ale esterului lubrifiant pot ocupa diferite poziții în spațiu, poziții care permit sau nu, o interacțiune favorabilă lubrifiant-polimer.

- în cazul acizilor superiori în special la rapoarte molare pentaeritrită/acid de 1/3 și 1/4 se produc fenomene de supralubrifiere.
- cu creșterea procentului de lubrifiant, evoluția în zig-zag a cifrei de lubrifiere este mai accentuată.

Din studierea figurilor 56-59 care redau evoluția timpilor de gelifiere putem observa:

- timpii de gelifiere cresc odată cu creșterea masei moleculare a esterilor și cu creșterea procentului de lubrifiant, lucru de altfel așteptat
- timpii de gelifiere cresc brusc când n depășește valoarea 10, fapt explicat prin aceea că scade compatibilitatea esterilor cu polimerul (molecole cu polaritate în scădere în raport cu mărimea moleculei), astfel încât lubrifiantii încep să-și manifeste un caracter preponderent extern
- se menține variația în zig-zag ca și la cifra de lubrifiere, lucru explicabil prin aceeași interacțiune lubrifiant-polimer, favorabilă sau nă guvernată de criterii structurale. O interacțiune lubrifiant-polimer nă favorabilă imprimă un comportament de lubrifiant preponderent extern și deci implicit o creștere a timpilor de gelifiere. În mod invers, o interacțiune lubrifiant-polimer favorabilă imprimă un caracter preponderent intern și deci timpii de gelifiere mai scăsuți. Lucrurile sînt însă ceva mai complicate (cap. 2.2.), depinzînd și de alți factori.
- timpii de gelifiere maximi se obțin pentru produșii cu raport molar pentaeritrită/acid de 1/4, în cazul acizilor superiori C_{14-18} , unde pot apărea chiar fenomene nedorite de supralubrifiere.

Comparînd rezultatele obținute pentru această clasă de esteri cu cele obținute pentru un lubrifiant preponderent intern tipic cum este Loxiolul-@10 (fig. 46) și unul preponderent extern tipic cum este Lustis (fig. 50), putem spune că în general esterii pentaeritritei cu acizi C_{4-11} sînt lubrifianti cu caracter preponderent intern iar cei cu acizi C_{12-14} au un caracter preponderent extern.

La linia de demarcație, esteri cu acizi C_{8-12} proprietățile se întrepătrund. Caracterul preponderent extern se manifestă în special nă evident la rapoarte pentaeritrită/acid de 1/4, deci atunci cînd polaritatea scade fcarte mult în raport cu mărimea moleculei, scăzînd astfel compatibilitatea lubrifiantului cu polimerul.

în cadrul laboratorului. Termometrul de contact (5) este de tip MLW (R.D. Germană). Termometrul de control (6) este un termometru cu alcool 0-350°C de proveniență R.F. Germană.

Agitatorul (7) este din sticlă, prevăzut cu palete rabatabile din teflon. Piesa (8) este un KPG din sticlă termorezistentă, tip Wertheim (R.F. Germană). Piesa (9) este o piesă de legătură din sticlă termorezistentă. Barbotorul de gaz inert (10) este confecționat din sticlă termorezistentă. Coloana Vigreau (11) este din sticlă termorezistentă, cu o lungime de 40 cm și diametrul de 2,5 cm. Colectorul de condens Dean-Stark (12) este din sticlă termorezistentă, prevăzut cu robinet de golire. Refrigerentul ascendent (13) este un refrigerent cu bule. Piesa (14) este din sticlă termorezistentă, fiind prevăzută cu doi robineți. Pompa de vid (15) este de tip IPA-Măgurele, cu un debit de 4 mc/h. Vasel tampon (16) sînt din sticlă, rezistente la vid, unul umplut cu silicagel iar celălalt cu cărbune activ granulat.

Instalația se montează pe o masă de laborator, poziționarea reperelor făcîndu-se cu ajutorul unor cleme pe un rastel metalic. Cuibul de încălzire și agitatorul electric se alimentează de la o sursă de 220 V iar pompa de vid de la o sursă de 380 V. Racordurile la apă, gaz inert și vid s-au efectuat cu furtune de cauciuc.

5.1.2. Instalația pilot de sinteză a lubrifianților esteri.

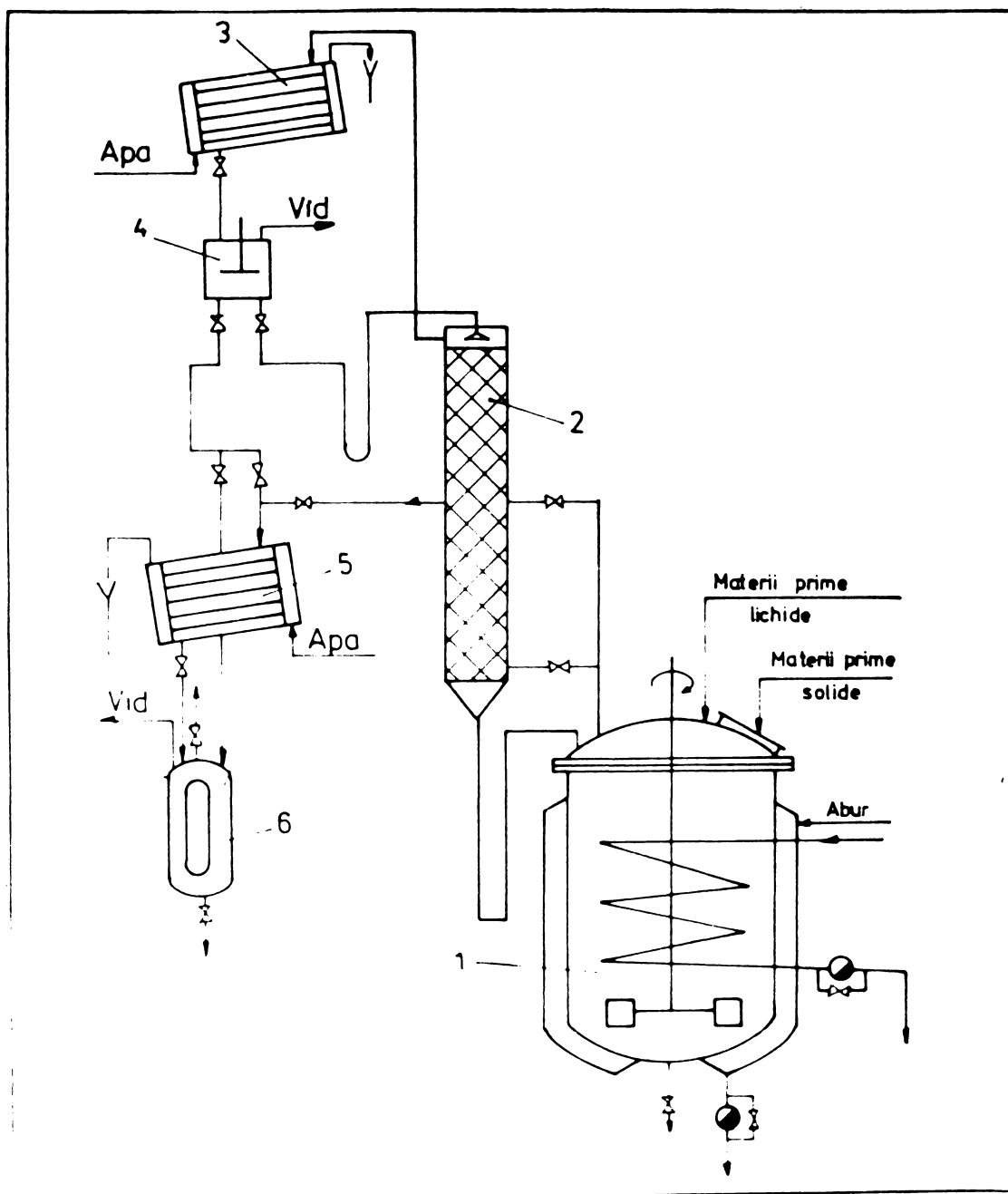
Obținerea în pilot a lubrifianților esteri s-a realizat pe o instalație universală de esterificare existentă la laboratorul ICECHIM-COMP Timișoara. Schematic instalația se prezintă în figura 61.

Reactorul de sinteză (1) este cilindric, cu fund și capac bombat, confecționat din oțel inoxidabil V₄A, cu o capacitate de 300 litri. Este prevăzut cu manta de încălzire cu abur de 5-15 atm. și o serpentină interioară de încălzire cu abur de 25 atm., agitator de tip impeler cu turație de 100-200 ture/minut.

Pe capacul reactorului sînt prevăzute ștuțuri și o gură de alimentare, racord la vid și gaz inert, aparatură de control a temperaturii (termometru cu mercur) și presiunii (manovacuumetru). La partea inferioară reactorul are un ștuț de golire și un dispozitiv de prelevare sub vid a probelor în timpul reacției.

Coloana de rectificare (2) este din oțel inoxidabil, realizată din tronsoane demontabile. Este umplută cu inele ceramice Raschig. Prin construcție s-a prevăzut și posibilitatea de ocolire a coloanei. Răcitorul tubular (3) este din oțel inoxidabil și are o suprafață de răcire de 4 m². Servește la condensarea substanțelor volatile care distilă din masa de reacție.

Fig.61. Instalație pilot de obținere a esterilor lubrifianți



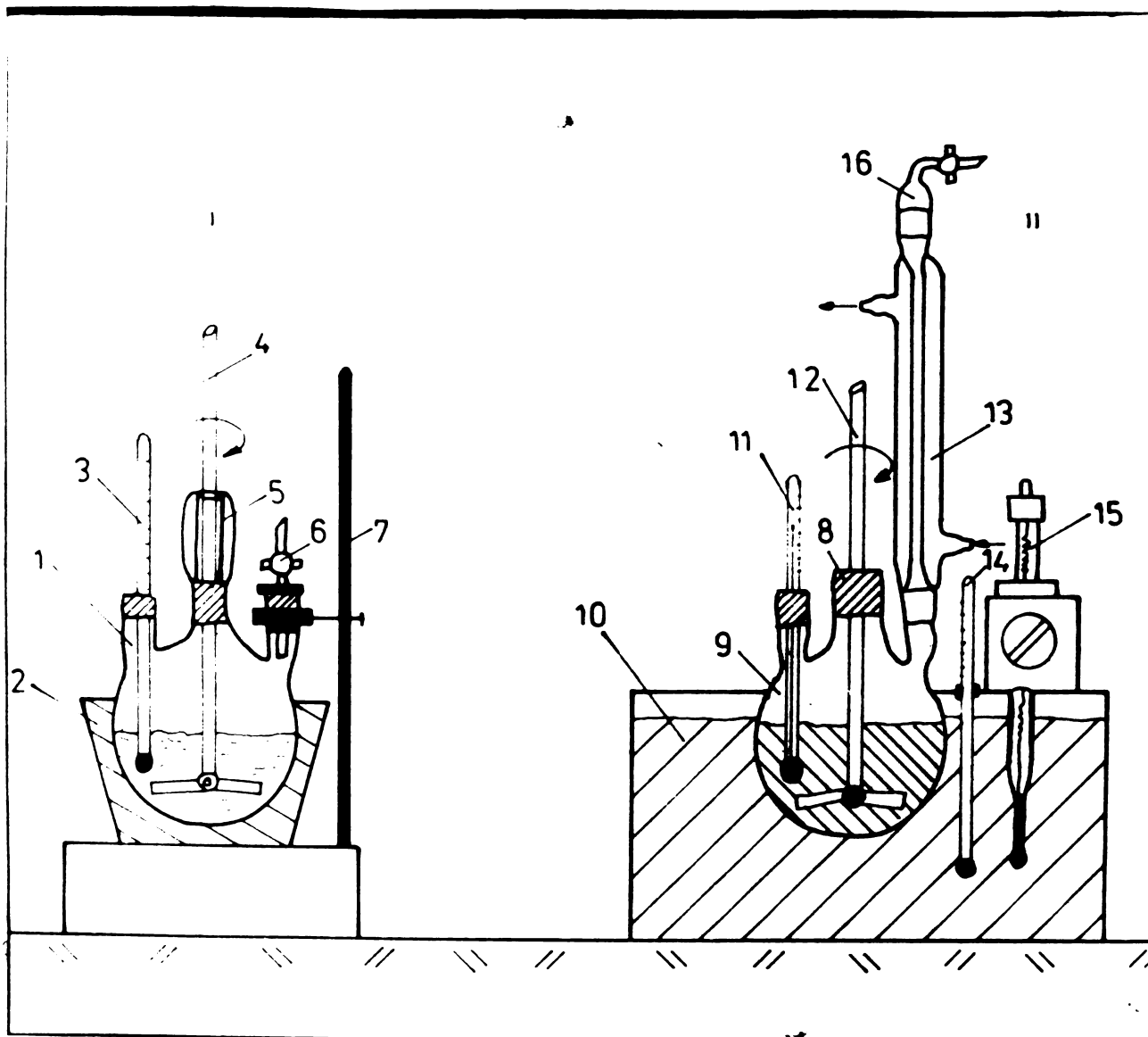
Separatorul florentin (4) este din oțel inoxidabil și permite separarea fazei organice de apa de reacție, creând posibilitatea de reglare și a refluxului în coloană. Răcitorul tubular (5) este din oțel inoxidabil având o suprafață de răcire de 1 m^2 . Se utilizează în momentul cînd tehnologic se cooling coloana (2). Vasul tampon (6) este din oțel inoxidabil, rezistent la vid. Prin intermediul lui se realizează vidarea instalației și servește și ca vas colector pentru apa de reacție.

In afara utilitatilor de bază instalația mai cuprinde: pompe de apă (una cu inel de apă asigurând o presiune reziduală de 100-150 mbari și una cu inel de apă și ejector care asigură o presiune reziduală de 10-15 mbari), un solzificator cu tambur (1000 x 600 mm) pentru produsele solide, rezervoare pentru materii prime și produse finite, un filtru presă cu rame, cu o suprafață de filtrare de 7 m².

5.1.3. Instalație de laborator pentru studii termodinamice.

Studiile privind echilibrele de esterificare a glicolilor cu acido monocarboxilici s-au realizat pe o instalație prezentată schematic în figura 62.

Fig. 62. Instalație de laborator pentru studii termodinamice.



Glicolul se încălzește separat în vasul de reacție cu trei gaturi (fig.62 I) cu ajutorul cuibului de încălzire (2). Temperatura se măsoară cu termometrul (3). Vasul de reacție este prevăzut cu agitator cu palete rabatabile (4) antrenat cu un motor electric. Racordul agitatorului se face prin intermediul KFG-ului (5). Al treilea gât este închis cu un dop prevăzut cu robinet de aerisire (6). Întreaga instalație se poziționează cu ajutorul suportului (7).

Studiul termodinamic propriu-zis se realizează în instalația din figura 62 II, unde la momentul inițial se introduce glicolul din instalația anterioară (fig.62 I). Acidul se aduce la temperatura de studiu în balonul cu trei gaturi (9), prevăzut cu termometrul (11), KFG (8), agitator cu palete (12). La al treilea gât al balonului se montează refrigerentul ascendent (13) care are la capăt piesa de aerisire (16).

Sistemul se menține la temperatura de studiu cu ajutorul unui termostat de laborator tip U-10 (10), umplut cu glicerină. Temperatura se prescrie la termometrul de contact (15) și se urmărește la termometrul (14). Reglarea temperaturii s-a realizat cu o precizie de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

3.1.4. Instalație de laborator pentru studii cinetice

Studiile cinetice de esterificare a alcoolilor mono- și trihidroxilici s-au efectuat într-o instalație de laborator care se prezintă schematic în figura 63.

Instalația se compune dintr-un balon de 500 cmc cu cinci gaturi (1), cuib de încălzire cu trei trepte de încălzire (2), termometru de contact pentru prescrierea temperaturii (3), termometru de control (4) agitator cu palete (5), barbotor pentru gaz inert (6), coloană de sticlă termostată la 100°C , izolată cu șnur de asbest. Vasul de reacție și traseele până la colectorul de condens s-au izolat cu șnur de asbest pentru a se împiedica pierderile de căldură.

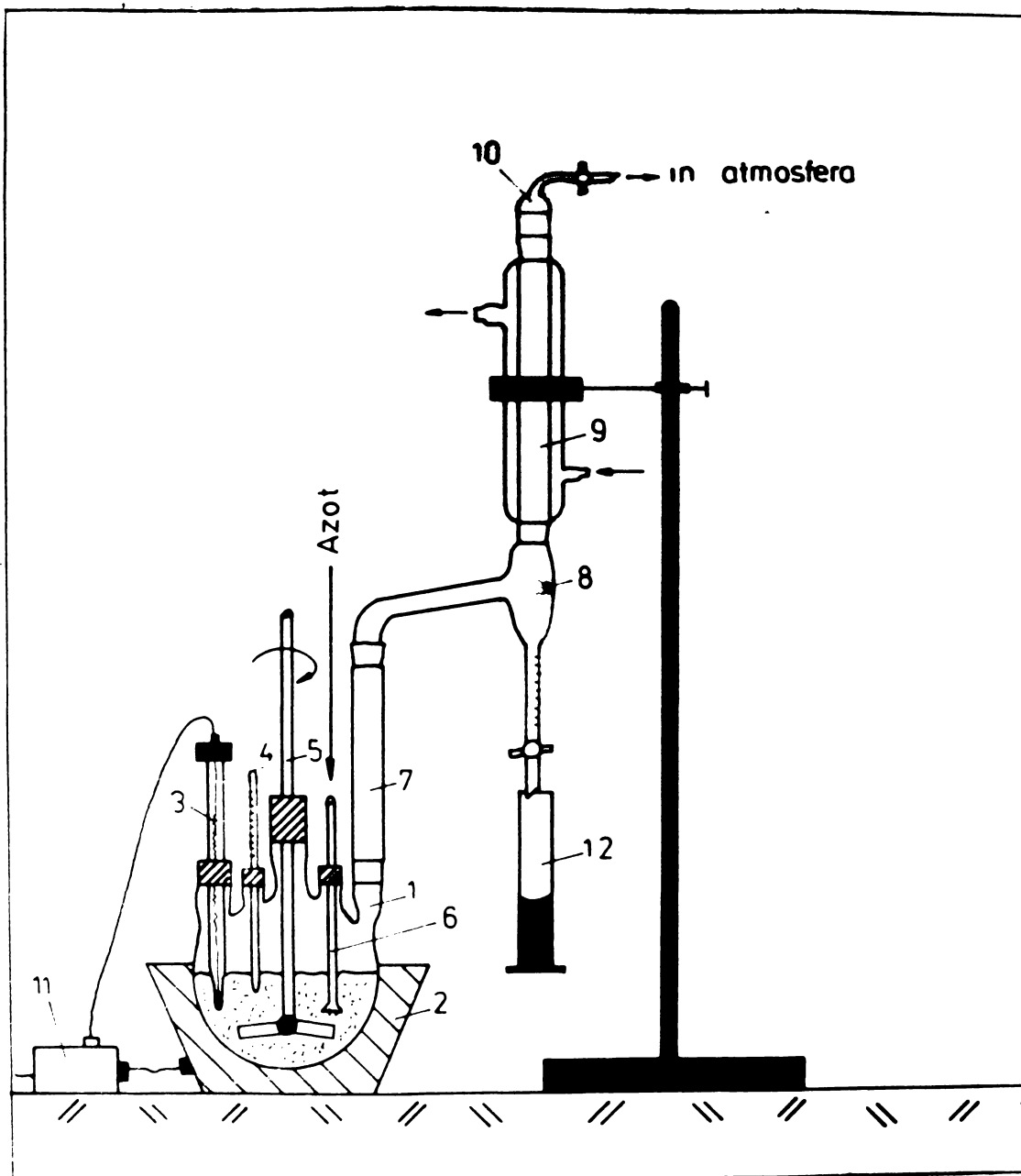
3.1.5. Instalația automată de titrare potențimetrică a acidității

În cadrul studiilor termodinamice și cinetice s-au efectuat un număr foarte mare de determinări ale acidității masei de reacție. S-a optat pentru titrarea potențimetrică, metodă suficient de precisă. Titrarea s-a efectuat cu un sistem automat, obținut prin cuplarea unui titrimetru automat Radelkis tip OP-506 (R.F.Ungară), cu o biuretă automată Radelkis tip OP-930 (R.F.Ungară). Sistemul permite titrarea automată a acidității oprind titrarea la un pH prescris, stabilit anterior prin trasarea unor curbe etalon pentru sistemul reactant respectiv.

3.1.6. Cromatografia de gaze

În studiile termodinamice s-a utilizat un cromatograf de gaze

Fig. 63. Instalație de laborator pentru studii cinetice.



Fractovap T 400 Carlo Erba. S-a lucrat cu o coloană de oțel de 1 m lungime și 4 mm diametru, cu Porapak P., detector catarometru.

În studiile cinetice s-a utilizat un aparat Chromatron GHP-18. S-a lucrat cu o coloană de oțel de 1 m lungime și 3 mm diametru, fază staționară OV-7; 5 % pe Caromisorb W silanizat 80-100 mesh.

5.1.7. Cromatograf de lichid-lichid.

În analiza esterilor pentaeritrici cu acizi monocarboxilici liniari C_{4-14} s-a utilizat cromatografia de lichid de înaltă performanță (HPLC). S-a lucrat cu un aparat Waters AbG/GPO 244 utilizat cu:

- pompă 6000 A
- injector U 6K
- detector de indice de refracție R 401
- înregistrator Servogor 220

S-a utilizat tehnica de fază inversă, folosind o coloană Bondapak-C 18 (30 cm x 3,9 mm), $d_p = 10$ microni, tip Waters.

5.1.8. Spectroscop IR

Spectrele IR s-au înregistrat cu un aparat de tip Specord IR 75 Carl Zeiss Jena, lucrându-se în următoarele condiții:

- compensare = fârcăstră de NaCl
- fanta = 3
- constantă de timp = 10
- amplificare = 2
- viteză = 11 min.
- corespondență = $7,5 \text{ cm}/100 \text{ cm}^{-1}$.

Spectrele s-au înregistrat în film lichid pentru produșii lichizi și în peliculă pentru cei solizi.

5.1.9. Spectrometru RMN

Analizele s-au efectuat în cazul esterilor trimetilol propamului cu acizi monocarboxilici, utilizând un aparat Tesla BS-487 C. Drept standard s-a folosit tetrametilsilan. S-a lucrat în următoarele condiții:

- temperatura de înregistrare $25-30^\circ\text{C}$, la o frecvență de 80 MHz și cimp constant peste care se modulează o frecvență de înregistrare de 2-3 Hz.
- lărgimea benzii de filtru a fost de 1 Hz pentru spectre și de 0,5 Hz pentru integrale.
- viteza de înregistrare a spectrului a fost de 1-2 Hz/sec., iar cea de înregistrare a integralelor de 2,5 Hz/sec.

5.1.10. Plastograful Brabender

Plastograful și principiul său de funcționare s-a descris în detaliu în cap. 2.3.

5.2. Materii prime și auxiliare. Mod de lucru.

5.2.1. Materii prime și Diethylenglicolului.

Materii prime și auxiliare

Diethylenglicol - fabricat de C.P. Brazi STAS 8038-72

Aspect

lichid limpede, incolor sau slab colorat în galben, fără impurități mecanice

Densitate la 20° C	1,170 ± 0,0015 g/cm ³
Interval de distilare	242-247° C
Culoare Hazen	max. 30
Distilenglicol	min. 98,5 %

Acid oleic tehnic - fabricat de Stela - București, STAS 2617-79

Aspect	lichid uleios
Culoare	galben-roșcat
Indice de aciditate	190-205 mg KOH/g
Indice de saponificare	195-210 mg KOH/g
Indice de iod	min 80 g/100 g.

Distilenglicolul s-a purificat prin distilare pe o coloană cu umplutură, colectându-se fracțiunea 243-246° C. Acidul oleic s-a utilizat ca atare.

Mod de lucru

Reacția s-a condus în laborator, în instalația prezentată în figura 60. Materiile prime, acidul oleic și distilenglicolul se cîntăresc separat conform recepturii stabilite și se introduc în vasul de reacție (1). Se pornește agitarea de la butonul agitatorului (3) și se reglează o turație adecvată. Sub agitare se pornește gazul inert reglînd un debit convenabil. Robinetul A al piesei (14) trebuie să fie deschis. Se pornește apa de răcire la refrigerentul (13). Se preserie la termometrul de contact (5) temperatura de lucru și se pornește încălzirea prin conectarea releeului (4) la rețea. Creșterea treptată a temperaturii se urmărește la termometrul (6). În intervalul 160-170° C începe să distileze apa de reacție.

Vaporii de apă parcurg coloana (11), sînt condensați în refrigerentul (13) și se colectează în colectorul de condens Dean-Stark (12), de unde se golește periodic într-un cilindru gradat. Odată atinsă temperatura de regim aceasta se menține automat cu ajutorul releeului de reglare. Avansarea reacției se apreciază prin determinarea acidității masei de reacție și prin intensiții de apă de reacție condensate. Inițial cînd viteza de distilare a apei de reacție este mare, se lucrează la presiune atmosferică. Spre final pentru a ușura eliminarea apei se lucrează sub vid. La trecerea la conducerea reacției la presiuni scăzute, se oprește gazul inert, se închide robinetul A al piesei (14) și se deschide robinetul B spre pompa de vid.

Butonul (10) este astfel construit încît poate funcționa și drept capilară. Se pornește pompa de vid și vidul se mărește treptat prin închiderea aerisirii de la manometrul cuplat cu pompa de vid. În final vidul atinge 100-150 mmbari presiune reziduală astfel încît odată cu apa se elimină și alți produși ușor volatili.

Când aciditatea produşilor scade sub limita dorită, se consideră reacţia terminată. Se opreşte încălzirea prin decuplarea refului (4) de la reţea. Răcirea se efectuează sub vid iar în final egalizarea presiunilor se face cu azot. Ameliorarea culorii produselor se poate face fie prin decolorare cu cărbune activ (0,5 % faţă de produs) la 60-80°C sub agitare timp de 30-60 minute, urmată de filtrare.

Obţinerea monooleatului de dietilenglicol în pilot s-a realizat pe o instalaţie prezentată schematic în figura 61. Materiile prime, dietilenglicolul şi acidul oleic cîntărite conform reţeturii stabilite, se încarcă în reactorul (1). Se închide capacul reactorului şi se porneşte agitarea. Se deschide gazul inert şi se reglează un debit convenabil. Se porneşte apa de răcire la răcitorul (3). Se deschide admisia aburului în mantaua reactorului.

Temperatura urcă gradat pînă se atinge temperatura de regim de 180 ± 5°C. În intervalul 160-170°C începe să distileze apa de reacţie. Pentru a îmbogăţi distilatul în apă şi a se evita antrenarea unor cantităţi mari din masa de reacţie, se lucrează circa 30 de minute cu reflux total şi abia apoi se trece la colectare. Faza organică antrenată se separă în separatorul-distribuitoare (4) şi se refluxează continuu în reactorul (1) prin coloana (2). Apa de reacţie se colectează în vasul tampon (6).

Se conduce timp de trei ore esterificarea la presiune atmosferică, apoi se trece la eliminarea apei sub vid. Se goleşte vasul tampon (6) de lichid şi cu ajutorul pompei de vid cu inel de apă se videază instalaţia. Vidul se măreşte treptat închizînd aerisirea de pe vasul tampon (6) şi în final atinge 100-150 mbari. Spre final cînd debitul de distilare scade mult, se cooleşte coloana (2), vaporii fiind condensaţi pe răcitorul (5). Se realizează astfel o eliminare a produşilor uşor volatili.

Cînd aciditatea produsului scade sub 6 mg KOH/g şi punctul de inflamabilitate Marousson este peste 180°C se consideră reacţia terminată. Se opreşte admisia aburului în manta şi se permite intrarea în manta a apei de răcire. Răcirea se execută sub vid pînă la 50-60°C, egalizarea presiunilor făcîndu-se cu azot. Cînd este necesar se ameliorază culoarea produsului prin decolorare cu cărbune activ (5 % faţă de produs) prin agitare la 60-80°C timp de 30-60 de minute. Produsul se filtrează pe un filtru cu rame. Presiunea de filtrare se asigură cu o pompă cu reţi dinţate. Produsul filtrat se ambalează în butoaie de tablă de 200 litri.

3.2.2. Materi oleici şi glicerinei.

Materii prime şi auxiliare

S-au utilizat glicerină şi acid oleic tehnic cu caracteristicile

următoare:

Glicerină - fabricată de Stela București STAS 193-67.

Aspect	lichid viscos
Culoare	incolor-slab galbui
Conținut în glicerină	min.99 %

Acid oleic tehnic- fabricat de Stela București STAS 2617-79

Idem cap.5.2.1. p.149

Clorură stanoasă dihidratată- produs I.C.Dudaști N.I.I. 4246-68

Aspect	solid cristalin
Culoare	albă
Conținut de SnCl_2	min.95 %

Mod de lucru

Obținerea în laborator a esterilor oleici ai glicerinei s-a efectuat pe instalația prezentată schematic în figura 60. Conducerea reacției este similară celei din cazul esterilor oleici ai dietilenglicolului. Drept catalizatori pot fi introduse în mediul de reacție $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și acid p-toluen sulfonic. Ei se pot introduce fie de la început fie spre final pentru desăvirgirea reacției. Temperatura de lucru a fost de 180-200°C. S-a adoptat drept catalizator clorura stanoasă care nu necesită o eliminare ulterioară din masa de reacție.

Conducerea reacției în pilot s-a efectuat pe instalația prezentată în figura 61, realizându-se analog modulul de lucru prezentat la esterii dietilenglicolului (cap.5.2.1.). Reacția se consideră terminată când aciditatea masei de reacție este sub 3 mg KOH/g. Ameliorarea culorii produsului s-a realizat prin utilizarea unui anti oxidant, acid hipofosforos soluție 50 % (0,01-0,03 % greutate raportat la masa de reacție) sau prin decolorare cu cărbune activ urmată de filtrare pe filtrul presă. Produsul are tendința de congelare în timp, la temperatura normală fiind fluide păstoase. Se ambalează în butoaie de 200 litri. Prin încălzire ușoară devin lichizi (circa 50°C) și se pot manipula și doza ușor.

5.2.3. Esteri oleici ai pentaeritritei.

Materii prime și auxiliare.

S-a lucrat cu mai multe tipuri de pentaeritrită fără a se constata diferențe notabile între produșii obținuți prin sinteză.

Pentaeritrita

Caracteristici	Proveniență	
	C. C. Făgăraș ^X NII 5740-74	Perstop-Suedia Reactiv Loba-Chemie
Aspect	masă crist.	pulbere crist. pulbere crist.

Culoare	albă	albă	albă
T. topire °C	250-260	258	260
Puritate % min.	98	99	99,8
Indice de OH (mg KOH/g)	1620-1650	-	-

^x din instalația pilot.

Acid oleic tehnic - fabricat de Stela București STAS 2617-79 (cap.5.2.1)

Clorură stanoasă - fabricată de I.C.Dudești NII 4246-63 (cap.5.2.2.)

Mod de lucru:

Reacția în laborator s-a condus în instalația prezentată în fig. 60, analog cu modul de lucru prezentat anterior (cap.5.2.1). Drept catalizator s-a utilizat clorura stanoasă dihidratată (0,001-0,004 moli/Kg masă de reacție). Temperatura de lucru a fost 180-200°C. Pentaeritrita se introduce în vasul de reacție sub agitare, după acid oleic. Inițial reacția are loc în suspensie, apoi pe măsură ce reacția avansează și temperatura urcă, pentaeritrita se dizolvă în mediul de reacție și reacția decurge practic în fază omogenă. Reacția se consideră terminată când aciditatea masei de reacție scade sub 3 mg KOH/g.

În pilot experimentările s-au efectuat pe instalația prezentată în figura 61. Conducerea procesului este similară cu cea descrisă la cap.5.2.1. Drept catalizator s-a utilizat clorura stanoasă (0,001-0,002 moli/Kg masă de reacție). Ameliorarea culorii produselor s-a realizat prin decolorare cu cărbune activ uzat de filtrare. Produsii sînt lichide uleioase de culoare galben-roșcat. Se ambalează în butoaie de tablă de 200 de litri.

5.2.4. Materii complexe.

Materii prime și auxiliare

Pentaeritrita - fabricată de firma Perstop-Suedia (cap.5.2.3.)

Acid stearic - fabricat de Stela București STAS 2618-70

Aspect	masă omogenă cristalină
Culoare	albă
Titlul	52°C
Indice de aciditate (mg KOH/g)	min.195
Indice de saponificare (-"-)	min.200
Indice de iod (g/100 g)	max 10

Acid adipic - fabricat de CIPC Săvinești NII 5125-73

Conținut în ac.adipic	min 99,6 %
Culoarea topiturii Hazen	max 40
Cernuță	max 0,005 %
Temperatură de topire	152-153°C
Umiditate	max. 0,3 %

Clorură stanoasă - fabricată de I.C.Dudaști III 4246-68 (cap 5.2.2.)

Mod de lucru

Reacția în laborator s-a condus în instalația prezentată în fig. 60, analog cu modul de lucru prezentat anterior (cap. 5.2.1.). Drept catalizator s-a utilizat clorura stanoasă dihidratată (0,01-0,1 % față de masă de reacție). Temperatura de lucru a fost 180-200°C. Pentaeritrita se introduce în vasul de reacție în prima etapă împreună cu acidul stearic (pentru esterul Lustin-C1) respectiv împreună cu glicerina și acidul stearic (pentru esterul Lustin-C2). Reacția se conduce la presiune atmosferică timp de 6-7 ore, când se formează esteri parțiali ai pentaeritritei, respectiv pentaeritritei și glicerinei cu acid stearic. Pentru esterul Lustin C2 s-a utilizat drept catalizator dioctoaț stanos, 0,001-0,002 moli/100 grame amestec de reacție. Catalizatorul se împarte egal în cele două tranșe. (etape ale procesului).

După terminarea formării esterilor parțiali, masa de reacție se răcește la 60-80°C și în faza a doua se adaugă acidul adipic și tranșa a doua de catalizator. Se continuă esterificarea la presiune atmosferică și 180-200°C, timp de 3-4 ore, după care se trece la distilarea apei de reacție sub vid, vid care în final atinge 100-150 mbari. După 9-10 ore de esterificare sub vid, aciditatea masei de reacție scade sub 10 mg KOH/g și reacția se consideră terminată. Pentru protejarea produsului împotriva oxidării se lucrează în atmosferă de azot și se poate utiliza ca antioxidant acid hipofosforos soluție 50 % (0,01-0,05 % greutate raportat la masa de reacție).

Incercările în pilot s-au efectuat pe instalația prezentată în figura 61. S-a lucrat la 180°C modul de lucru fiind similar cu cel descris pentru instalația de laborator. Produsul obținut fiind mase cereasă s-au solșificat pe un microsolsificator cu tambur, confecționat din oțel inoxidabil. Turajia acestuia este de circa 6 rot/minut. Produsul se golește în tava solșificatorului cu o temperatură în jur de 100°C. Se obțin solși de culcare alb-gălbui care se ambalează în saci de polietilenă de 25-30 Kg.

5.2.5. Esteri și pentaeritritai cu acizi monocarboxilici

anexați C4-18

Materii prime și auxiliare

Majoritatea materiilor prime au fost de înaltă puritate provenind de la diverse firme, după cum urmează:

<u>Pentaeritrita</u> - produs Loba-Chemie Austria	99,80 %
<u>Acizi monocarboxilici liniari</u>	
Butiric- produs Merle-R. F. Germană	100,00 %
Valerianic- produs Loba-Chemie-Austria	100,00 %

Caproic-	produs Loba-Chemie Austria	99,02 %
Caproic-	produs Loba Chemie-Austria	98,18 %
Caprilic-	produs Mark-R.F.Germană	100,00 %
Palargonic-	produs Mark-R.F.Germană	93,06 %
Caprinic-	produs Fluka AG- Elveția	100,00 %
Lauric-	produs Loba Chemie- Austria	91,37 %
Miristic-	produs Riedel de Haenag-R.F.Germană	96,90 %
Palmitic-	produs Fluka AG- Elveția	97,02 %
Stearic-	produs Loba Chemie-Austria	45,5 %

Conținutul de pentaeritrită s-a apreciat din indicele de OH, iar pentru acisi compoziția s-a determinat prin gas-cromatografie și cromatografie de lichid de înaltă performanță. Produsul livrat ca acid stearic, conține pe lângă altele 51,40 % acid palmitic.

Clorură stanoasă- fabricată de I.C.Ducești HII 4246-68

Mod de lucru

Sinteza acestor esteri s-a efectuat pe instalația reprezentată în figura 60. S-a lucrat la temperaturi de 200-220°C, cu catalizator clorură stanoasă (0,08-0,09 moli/100 moli amestec de reacție), în atmosferă de azot, reacția conducându-se în topitură la rapoarte molare pentaeritrită/acid de: 1/1, 1/2, 1/3 și 1/4. S-a urmărit avansarea reacției prin scăderea acidității masei de reacție, oprirea sintezii efectuându-se la acidități cât mai mici realizabile în condițiile de lucru și în limita unor timpi de sinteză rezonabili.

Spre final pentru desăvirgirea reacției esterificarea a fost condusă sub vid, acesta atingând 100-150 mbari presiune reziduală. Indicii de aciditate s-au determinat prin titrare potențiometrică, intervalul de topire cu un aparat Beutius, iar indicii de refracție cu un refractometru Abbe.

2.2.6. Studii termodinamice

Materii prime și auxiliare.

Produsii utilizați au fost de puritate înaltă provenind de la firmele:

<u>Etilenglicol</u> - produs Carlo Erba-Italia	100 %
<u>Dietilenglicol</u> - produs Carlo Erba-Italia	100 %
<u>Acid acetic glacial</u> - produs Reactivul București	99 %

Mod de lucru

Studiul proceselor de esterificare a glicolilor cu un acid monocarboxilic s-a efectuat pe o instalație de laborator prezentată schematic în figura 62. Esterificarea se conduce în instalația din fig. 62II

Cei doi reactanți se încălzesc separat, acidul în vasul de reacție (9) din fig. 52 II iar glicolul în vasul (1) din fig. 62 I. Glicolul se încălzește cu $5-10^{\circ}\text{C}$ peste temperatura de studiu, pentru a compensa pierderile de căldură în timpul transvazării. În momentul când temperatura acidului a atins valoarea dorită, glicolul se transvazăază cât mai rapid posibil în vasul (9) fig. 62 II. Se pornește cronometrul când circa $1/2$ din cantitatea de glicol a fost transvazăată. Se lasă sistemul să ajungă la echilibru termic, fapt care se realizează în $5-10$ min. după care se prelevează probe din masa de reacție la anumite intervale de timp bine stabilite. Temperatura în vasul de reacție se menține cu o precizie de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Probele prelevate se răcesc brusc și sînt apoi analizate prin titrare potențiometrică în vederea determinării acidității și prin gaz-cromatografie pentru stabilirea compoziției. Se continuă prelevarea de probe pînă la atingerea echilibrului când aciditatea masei de reacție rămîne practic neschimbată. Utilizînd datele obținute s-au trasat curbele de aciditate, curbele de evoluție a componentelor sistemului reactiv și s-au calculat constantele de echilibru.

5.2.7. Studii cinetice

Materii prime și auxiliare

Materiile prime de o puritate sub 96 % s-au purificat prin distilare astfel încît să se obțină o puritate de minimum 98 %.

2-Etilhexanol - STAS 9120-71

Aspect	lichid limpede
Densitate	0,832-0,833
Interval de distilare (min. 95 % v.)	182-185
Indice de refracție/ 20°C	1,4310-1,4320
Puritate	min. 99,5 %
Aciditate (CH_3COOH)	max. 0,01 %

Alcool stearilic- produs Merck

Puritate	min. 98 %
Culoarea topiturii (Hasen)	max. 40
Densitate/ 60°C	0,811
Indice de OH	200-210 mg KOH/g
Temp. de inflamabilitate Marcussen	185°C

Trietilol propen- produs Perstop-Suedia

Puritate	98 %
Punct de topire experimental	55°C
Punct de topire în literatură	$56-58^{\circ}\text{C}$
Solubilitate (1 g/10 ml. apă)	disolvare completă

Acid 2-etilhexanoic- produs C.C. Rîmnicu-Vilcea

S-a purificat prin distilare pînă la o puritate de 98 %.

Indice de refracție în literatură/20°C	1,4250
Indice de refracție experimental/20°C	1,4265
Indice de aciditate în literatură	388 mg KOH/g
Indice de aciditate experimental	408 mg KOH/g

Proveniența și compoziția acizilor C₄₋₁₈ utilizați este redată în tabelul 83, compoziția fiind determinată prin cromatografie de gaz și lichid-lichid (HPLC).

Mod de lucru

Modul de lucru și abordarea studiilor cinetice precum și modalitățile de calcul vor face obiectul unui capitol aparte.

5.3. Analiza și caracterizarea produselor.

5.3.1. Determinarea acidității.

După cum s-a mai amintit, determinarea acidității produselor s-a efectuat prin titrare potențimetrică. Proba de 0,5-1,2 grame din produs cîntărită la balanța analitică, se dizolvă în 80 ml. alcool etilic și se titrează potențimetric cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N de factor cunoscut. Titrarea s-a efectuat cu un sistem automat obținut prin cuplarea unui titrimetru automat cu o biuretă automată. S-a utilizat un electrod de sticlă și calomel, conectat printr-o punte de clorură de potasiu, tip Kadelkis.

Pentru calculul volumului de echivalență, din volumul total de sol soluție de NaOH 0,1 N folosit la titrare se scade volumul de soluție folosit la titrarea unei probe martor (80 ml. alcool etilic). Cu volumul la echivalență se calculează aciditatea fie în mg KOH/g fie în moli acid/Kg:

$$I_A = \frac{5,6 V_{ech} \cdot F_{NaOH\ 0,1\ N}}{m} \quad (\text{mg KOH/g})$$

$$C_A = \frac{V_{ech} \cdot F_{NaOH\ 0,1\ N}}{10.000 m} \quad (\text{moli acid/Kg})$$

unde: I_A - indicele de aciditate

V_{ech} - volumul la echivalență

$F_{NaOH\ 0,1\ N}$ - factorul soluției de NaOH 0,1 N.

m - masa probei luată în lucru

C_A - concentrația acidului

5.3.2. Determinarea indicelui de saponificare.

Se cîntăresc la balanța analitică 1-2 grame produs, în două baloane de 250 ml. prevăzute cu șlif. Se adaugă în fiecare balon 40 ml. de soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,5 N și se montează la baloane câte un refrigerent ascendent.

Acidul	C _n	Firma	Compozitia % molar																			
			C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂							
Butiric	4	Riedel	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Valerandic	5	Loba Chemie	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Caproic	6	Loba Chemie	-	0,92	99,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Oenanthic	7	Loba Chemie	-	-	0,71	98,18	1,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Caprilic	8	Merk	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Pelargonic	9	Merk	-	-	-	0,53	0,71	93,06	0,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Caprinic	10	Fluka AG	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Lauric	12	Loba Chemie	-	-	-	-	1,05	-	4,13	91,37	3,32	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-		
Miristic	14	Riedel	-	-	-	-	-	-	0,93	96,90	2,02	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-		
Palmitic	16	Fluka AG	-	-	-	-	-	-	0,50	1,82	97,02	0,66	-	-	-	-	-	-	-	-		
Stearic	18	Loba Chemie	-	-	-	-	-	-	0,22	2,30	51,40	45,50	0,50	0,08	-	-	-	-	-	-		

Probele se fierb pe baie de apă o oră la reflux. În paralel se efectuează o probă martor. După răcire se spală refrigerantul și gîtul balonului cu alcool etilic neutralizat. Amosul de alcalinitate se titrează cu o soluție de acid clorhidric 0,5 N în prezență de fenolftaleină. Valoarea indicelui de saponificare se calculează cu formula:

$$I_S = \frac{28 \cdot P_{HCl} \cdot 0,5N \cdot (V_0 - V_1)}{m} - I_A \quad (\text{mg KOH/g})$$

- unde: I_S = indicele de saponificare
 P = factorul soluției de acid clorhidric 0,5N
 V_0 = volumul soluției de acid clorhidric folosit la titrarea probei martor
 V_1 = volumul soluției de acid clorhidric folosit la titrarea probei
 I_A = indicele de aciditate al probei

Valoarea indicelui de saponificare reprezintă media celor două determinări.

3.1.3. Determinarea indicelui de OH

Într-un balon de 250 ml se cântărește la balanța analitică 0,5-0,6 grame produs, circa 1 se adaugă 10 ml soluție de acetilare (93 ml piridin și 12 ml anhidridă acetică). Se atașează balonului un refrigerant ascendent și se fierbe proba la reflux pe baie de apă timp de o oră. După răcire se adaugă 10 ml apă distilată și se fierbe din nou la reflux 10 minute. Apoi se răcește și se spală gîtul balonului și refrigerantul cu 10 ml alcool etilic neutralizat.

Acidul acetic se titrează cu o soluție alcoolică de KOH 0,5N în prezență de fenolftaleină. În paralel se efectuează o probă martor. Indicele de OH se calculează cu formula:

$$I_{OH} = \frac{28 (V_0 - V_1) P_{KOH} 0,5N}{m} \quad (\text{mg KOH/g})$$

- unde: V_0 = volumul de soluție de KOH 0,5N utilizat la titrarea probei martor
 V_1 = volumul soluției de KOH 0,5N utilizat la titrarea probei
 P = factorul soluției de KOH 0,5N
 m = masa probei luate în lucru.

3.1.4. Determinarea indicelui de iod

Se cântărește la balanța analitică 0,2 grame produs într-un balon de 250 ml cu șlif, special pentru determinarea indicelui de iod. Se adaugă probei 25 ml soluție Ianus și 10 ml tetraclorură de carbon. Se

Lasă o oră la întuneric, apoi se adaugă 20 ml soluție de iodură de potasiu 15 g și 100 ml apă distilată. Iodul eliberat se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1N în prezență de soluție de amidon 2%. Calculul se efectuează cu formula:

$$I_{\text{iod}} = \frac{1,27 \cdot N_{\text{tiosulfat}} \cdot V_{\text{tiosulfat}}}{m} \quad (\text{g}/100 \text{ g})$$

unde: n = volumul soluției de tiosulfat utilizat la titrare

N = factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 N

m = masa probei luată în lucru

5.3.5. Determinarea indicelui de refracție

Indicele de refracție s-a determinat la 20°C cu un refractometru Abbe, Carl Zeiss Jena. Termostatarea aparatului s-a realizat cu ajutorul unui termostat tip U-3 V D Kälgerate-Werk (R.D. Germană).

5.3.6. Determinarea densității

La produsele lichide densitatea s-a determinat cu ajutorul unei balanțe Mohr-Westphal, la 20°C. Termostatarea probei s-a efectuat cu un termostat tip U-3. S-a apelat la balanța Mohr-Westphal din cauza volumului mai mic de produs de analizat pe care-l reclază, în comparație cu cazul când se lucrează cu densimetre etalonate.

5.3.7. Determinarea viscosității dinamice

Viscozitatea dinamică s-a determinat la esterii oleici ai glicerinei la 30°C, lucrându-se cu un viscosimetru Höppler tip BV-2. Termostatarea aparatului s-a realizat cu un termostat tip U-3.

5.3.8. Determinarea intervalului de topire

Majoritatea produselor implicate în această lucrare sînt amestecuri de esteri, deci nefiind substanțe pure nu au punct de topire net. Din acest motiv s-a efectuat determinarea intervalului de topire cu un aparat Abetius cu masă încălzitoare. Aparatul se compune dintr-un microscop optic sub obiectivul căruia eșantioanele de produs se pun între două lamale de sticlă pe o masă cu posibilitate de încălzire electrică.

Se reglează cîmpul optic al aparatului și mișcînd lamela cu produs se aduce în zona de observație o porțiune unde aglomerarea particulelor de produs este maximă. Se pornește încălzirea „vite” de încălzire fiind reglabilă prin intermediul unui roostat cu cursor. Creșterea temperaturii se poate urmări privind prin ocularul microscopului. Prin observare continuă se notează temperatura de început și de sfîrșit a topirii produsului, temperaturi care corespund unor prime transformări în structura materialului în cîmpul optic și respectiv la o uniformizare a cîmpului optic cînd produsul s-a topit integral.

5.3.9. Cromatografia de gaz.

Analiza prin cromatografie de gaz a esterilor polioliilor a fost abordată de o serie de cercetători în lucrările lor /335-383/. După cum s-a arătat anterior, în determinările gaz-cromatografice s-a lucrat cu două aparate diferite, utilizând coloane și tehnici diferite. În cazul studiilor termodinamice când s-au analizat esteri acetici ai etilen- și dietilenglicolului, produse cu mase moleculare mai scăzute și cu puncte de fierbere nu prea ridicate, problema a constă doar în găsirea unei coloane adecvate care să asigure o bună separare a componentilor din amestec și a condițiilor concrete de operare. Utilizând un aparat cu bune performanțe, Fractovap T 400 Carlo Erba și o coloană de 1 m lungime, cu Porapak P, lucrând izoterm la 200°C, cu detector catarometru, s-a obținut o bună separare a componentilor ceea ce a permis o determinare suficient de precisă a compoziției sistemelor analizate.

În cazul studiilor cinetice când s-au studiat și produse de reacție a trimetilol propanului cu acizi C₈, C₉ și C₁₂ analiza gaz-cromatografică a trebuit să asigure separarea unor compuși cu greutate moleculare cuprinse între 260-680, valori care se situează la limita superioară a posibilităților cromatografiei de gaz-lichid. S-a lucrat cu un aparat Chromatron GJMF 18.3. cu coloane de natură siliconică, detecție FID cu conținut mare de hidrogen, un solvent adecvat polarității variabile a probelor și temperaturi ridicate la injectare. Injectarea probelor s-a efectuat cu o seringă Hamilton 7005 de 5 microlitri, cu schimbarea septumului siliconic la 5-7 injecții. Detectorul FID a fost curățat periodic prin injecție de Freon 113, la 125°C.

Analiza cantitativă a unor astfel de amestecuri de esteri și acizi, este practic imposibilă în absența probelor etalon care să permită raportarea ariilor semnalelor cromatografice la cantitățile de probe injectate, prin intermediul factorilor de răspuns specific sau molar ai detectorului. Literatura de specialitate sugerează un calcul incremental /384/, care în cazul nostru are o valoare practică redusă date fiind condițiile instrumentale de precizie relativ scăzută (reglarea debitului, precizia de măsurare a temperaturii, măsurarea volumului injectat).

Decarece obiectivul principal al studiului este urmărirea cineticii esterificării, s-a determinat un factor de corecție intermediar mai exact un factor de corecție relativ a raportului de înălțimi a picurilor mono-/di- și tri-/di-, cu ajutorul măsurărilor efectuate prin analiza de RMN. Existența legăturii liniare s-a pus în evidență prin determinarea coeficientului de corelare r.

Pentru studiul dependenței dintre două variabile fiecare dintre ele supusă la o împărțire aleatoare, se aplică metoda de analiză a corelației. Măsura dependenței dintre mărimi este caracterizată prin

raportul de corelație. Cu cât raportul de corelare în modul se apropie mai mult de valoarea 1, cu atât este mai strînsă dependența liniară între variabile. În cazul nostru s-au corelat rapoartele mono-/di- și tri-/di- din analiza gaz-cromatografică, cu aceleași rapoarte din analiza de RMN. Valorile obținute prin calcul sînt prezentate în tabelul 84.

Tabelul 84. Date de corelare a rapoartelor mono-/di și tri-/di- din date gaz-cromatografice și RMN

Raportul	r	a	b
Mono-/di-	0,8696	- 0,1829	0,5794
Tri-/di-	0,9207	- 0,1323	1,5144

r = raportul de corelare

a = ordonata la origine

b = factor de corecție

Ecuațiile dreptelor de legătură se pot scrie:

$$(L/D)_{\text{crom.}} = a + b (L/D)_{\text{RMN}}$$

$$(T/D)_{\text{crom.}} = a' + b' (T/D)_{\text{RMN}}$$

Deoarece răspunsul detectorului FID este un răspuns gravimetric, pentru a obține un răspuns molar, ecuațiile se rearanjează:

$$(L/D)_{\text{crom.}} = a + b (L/D)_{\text{RMN}} \cdot \frac{M_D}{M_M}$$

$$(T/D)_{\text{crom.}} = a' + b' (T/D)_{\text{RMN}} \cdot \frac{M_D}{M_T}$$

unde: M_M , M_D și M_T sînt masele moleculare ale mono-, di- și triesterului respectiv. Pentru ușurarea calculului s-a folosit un program de corelare și regresie liniară adecvat calculatorului Tektronix-31.

5.3.10. Spectroscopia IR

Spectroscopia IR dă relativ puține informații în cazul esterilor acizilor carboxilici. După cum s-a mai arătat, se pot evidenția o serie de benzi specifice cum ar fi: $\nu_{\text{CO}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{COO}} = 1157 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}} = 3520 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}_2 \text{ sim.}} = 2853 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{CH}_2 \text{ asim.}} = 2926 \text{ cm}^{-1}$. Combinînd datele de IR cu datele furnizate de analiza prin cromatografie de lichid-lichid de înaltă performanță s-au putut determina coeficienții molari medii de extincție pentru anumite valori ale lui ν .

În vederea determinării acestor coeficienți molari de extincție medii (vezi cap.4.1.4.) spectrele IR ale esterilor pentacitrici cu acizi C₄₋₁₈ s-au înregistrat în soluție de tetraclorură de carbon (0,2 g produs/10 ml solvent). În celelalte cazuri spectrele pentru producții lichizi s-au înregistrat în film lichid, iar pentru produsele solide în peliculă. Aparatul utilizat a fost un spectrofotometru de tip Specord IR-75 Carl Zeiss Jena, lucrându-se în condițiile precizate anterior (cap.5.1.8.).

5.3.11. Spectroscopia de RMN

Înregistrarea spectrelor de RMN pentru esterii trimetilol propilului cu acizi C₈, C₉ și C₁₂ s-a efectuat utilizând soluții în tetraclorură de carbon. Soluțiile s-au obținut dizolvând în tubușor aprox. 0,05 grame produs cu 0,5 ml tetraclorură de carbon conținând 2 % tetrametilsilan. Condițiile de înregistrare s-au precizat la cap.5.1.9.

Efectuarea analizei cantitative a probelor prin analiza de RMN se bazează pe faptul că speciile prezente în sistemul reactant (mono-, di-, triester și trimetilol propan) pot fi caracterizate prin semnale clare și distincte, care pot fi relativ ușor integrate și deci oferă o măsură cantitativă a raportului molar dintre diversele specii. Semnalele specifice utilizate pentru analiza cantitativă sînt următoarele:

δ = 4,08	-CH ₂ -O-CO-	în monoester	E	(mm)
δ = 3,96	-CH ₂ -O-CO-	în diester	}	D+T (mm)
δ = 3,94	-CH ₂ -O-CO-	în triester		
δ = 3,60	-CH ₂ -OH	în trimetilolpropan	P'	(mm)
δ = 3,45	-CH ₂ -OH	în monoester	H'	(mm)
δ = 3,31	-CH ₂ -OH	în diester	D	(mm)

unde cu majuscule s-a notat înălțimea în mm a palișelor rezultate prin integrarea semnalelor corespunzătoare. Luînd în considerare numărul de protoni care dau un anumit semnal pentru fiecare din speciile chimice menționate și făcînd rapoartele:

$$\lambda_1 = \frac{H'}{D} = \frac{H'}{2D} \quad \lambda_2 = \frac{D+T}{D} \quad \lambda_3 = \frac{P'}{H}$$

se pot scrie următoarele rapoarte molare:

$$1 = \frac{X_{H'}}{X_D} \quad 2 = \frac{2X_D + X_T}{X_D} \quad 3 = \frac{3X_{P'}}{X_H}$$

În calcul s-a preferat să se folosească primele două rapoarte, deoarece semnalul P' este afectat de cele mai multe ori de erori relativ mari datorită protonilor hidroxilici, ceea ce face ca semnalul să fie larg și cu o mică precizie de integrare. Utilizînd cele două rapoarte 1 și 2 precum și două ecuații de bilanț de materiale a acidului și

alcoolului se poate obține sistemul :

$$\begin{aligned} X_A^0 - X_A &= X_M + 2X_D + 3X_T \\ X_P^0 &= X_P + X_M + X_D + X_T \\ 0 &= X_M - \gamma_1 X_D \\ 0 &= (\gamma_2 - 2) X_D - 3X_T \end{aligned}$$

unde X_A^0, X_P^0 = concentrațiile inițiale ale acidului și alcoolului

X_M, X_D, X_T, X_P, X_A = concentrațiile corespunzătoare speciilor din amestecul reactant la momentul t .

Rezolvarea sistemului de ecuații duce la următoarele soluții:

$$X_D = \frac{X_A^0 - X_A}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad X_M = \gamma_1 X_D \quad X_T = \frac{\gamma_2 - 2}{3} X_D$$

$$X_P = X_P^0 - X_M - X_D - X_T$$

Pentru calculul concentrațiilor din datele analitice de HPL s-a utilizat un program de calcul numeric pentru calculatorul Tektronix-31. Programul realizează calculul pe baza relațiilor prezentate mai sus. Pentru valori $\gamma_2 < 2$ (ceea ce ar duce la valori negative ale concentrației triesterului) concentrația triesterului este anulată, în calcul utilizându-se valoarea $X_T = 0$.

5.3.12. Cromatografia de lichid-lichid de înaltă performanță.

Cromatografia de lichid-lichid permite analiza și separarea unor amestecuri care depășesc posibilitățile cromatografiei de gaz. Este vorba în special de produse cu mase moleculare mari și având puncte de fierbere mai ridicate /385,386/.

În cazul analizei esterilor pentaeritrici cu acizi grași C_{4-14} (esterii cu acizi C_{16} și C_{18} au depășit chiar și posibilitățile cromatografiei de lichid-lichid) s-a apelat la tehnica de fază inversă. Condițiile de lucru au fost diferite funcție de lungimea lanțului hidrocarbonat al acidului cu care s-a esterificat pentaeritritul, lungime care determină modificări ale polarității și solubilității esterilor de analizat. Condițiile de cromatografiere se indică în tabelul 85.

S-a arătat mai sus că pentru esterii cu acizi C_{16} și C_{18} , analiza prin cromatografie de lichid-lichid nu a dat rezultate. Trebuie menționat faptul că și la acizii cu moleculă mai mică în cazul unui raport molar pentaeritrit/acid = 1/4 rezultatele obținute au fost mai puțin exacte. Rezolvarea acestor probleme s-ar fi putut face probabil prin utilizarea cromatografiei de gel permeabil, pentru care nu am dispus de coloane adecvate.

Tabelul 85. Condiții de cromatografiere HPLC a esterilor pentaeritritici cu acizi C₄₋₁₄

Proba (C _n)	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
Eluent (%)	MeCN/80 H ₂ O/20	MeCN/80 H ₂ O/20	MeCN/80 H ₂ O/20	MeCN/80 H ₂ O/20	MeCN/95 H ₂ O/5
Debit (ml/min.)	1	1	1,5	2	1,5
V/h (cm/h)	30	30	30	30	30

Proba (C _n)	C ₉	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄
Eluent (%)	MeOH	MeOH	MEF/88 H ₂ O/12	MEF/90 H ₂ O/10
Debit (ml/min.)	0,5	1	1	1
V/h (cm/h)	30	30	30	30

MeCN = acetonitril
 MeOH = metanol
 MEF = tetrahidrofuren

Analiza prin cromatografie de lichid-lichid a acizilor carboxilici C₁₀₋₁₈ utilizați la sinteza esterilor pentaeritritici și în studiile cinetice s-a efectuat cu o coloană Bondapak C 18 în următoarele condiții:

- gradient eluent liniar 50 % MeCN/H₂O → 100 % MeCN în 25 min.
- debit 1 ml/min.
- detector UV (254 nm)
- agent de derivatizare - bromură de fenocil.

Modul de lucru este descris în detaliu în lucrarea /387/.

O serie de autori au folosit și alte tehnici cromatografice în studiul esterilor polioliilor cum ar fi: cromatografia pe strat subțire /388-442/, cromatografia de gel permeabil, cromatografia pe hârtie și cromatografia de coloană /443-464/, pe care ne rezumăm a le cita doar bibliografic.

5.3.13. Testarea cu plastograficul Brabender.

Principiul plastograficului Brabender (fig.3), a fost descris în cap.2.3. Aparatul permite simularea unor procese de prelucrare a materialelor plastice cu înregistrarea unor parametri specifici. Anestecoul de prelucrare cu care se alimentează aparatul se impune să fie cât mai omogen posibil, adică înglobarea ingredientilor în polimer să fie perfectă. După cîntărire conform recepturii polimerul și ingredientii (stabilizatorul și lubrifianțul în cazul nostru) se introduc într-un anestecitor ultrarapid unde datorită profilului special al rotorului, turației foarte mari, precum și faptului că temperatura polimerului atinge 80-100°C, are loc o dispersare pe cât posibil perfectă a ingre-

dienților cu polimerul. Răciră amestecului se face într-o apă în orientor. După răcire amestecul se poate alimenta în cuva plastografului. În vederea executării testării, plastografului se aduce în prealabil în regim de funcționare. Se prescrie la termometrul de contact montat la termostatul aparatului o temperatură cu 5°C mai mare decât temperatura de testare, care se măsoară cu un termocuplu în cuva aparatului. Se pornește încălzirea uleiului siliconic în termostat, iar după ce acesta depășește o temperatură de $80-100^{\circ}\text{C}$ se pornește pompa care recirculă uleiul siliconic prin mantaua cuvei.

Controlul temperaturii cuvei se face și cu un termometru special plasat într-o teacă cu ulei pe carcasa cuvei. În momentul când temperatura cuvei atinge valoarea stabilită pentru experiment, acesta poate începe. Se verifică dacă penița sistemului de înregistrare este în stare de funcționare și se pornește dispozitivul de înfășurare a hârtiei. Se pornește motorul electric care asigură învârtirea roților pentru ca ei să ia o temperatură cât mai apropiată de cea a cuvei.

Scotând pistonul pînii de umplere a aparatului amestecul de testare se introduce pe cât posibil integral în cuva aparatului. Se închide sistemul prin apăsarea pistonului cu mâna pînă la reper și apoi se atășează greutatea de 10 Kg pe capul pistonului. În tot acest timp aparatul înregistrează curba cuplu rezistent-timp specifică amestecului respectiv.

Alura curbei precum și parametrii ce se pot determina cu ajutorul ei sînt specifici pentru un anumit amestec putîndu-l caracteriza funcțional. Utilitatea testării cu ajutorul plastografului Drabender a fost discutată anterior.

5.4. Metode de studiu și calcul cinetic.

5.4.1. Studiul cinetic al esterificării alcoolilor monohidroxilici cu un acid monocarboxilic.

Reacția de esterificare a alcoolilor monohidroxilici cu acizi monocarboxilici s-a efectuat pe instalația prezentată schematic în figura 6. Ea s-a condus în condiții de deplasare a echilibrului spre produse prin îndepărtarea continuă a apei de reacție. Acidul monocarboxilic s-a introdus în vasul de reacție (1) și s-a adus la temperatura de studiu. Alcoolul monohidroxilic s-a încălzit pe o instalație specială (vezi fig. 62 I), la o temperatură cu 5°C mai ridicată decât temperatura de lucru, pentru a compensa pierderile de căldură din timpul transvazării alcoolului peste acid. În momentul inițial alcoolul se transvazează rapid peste acid fără pierderi. Cronometrul se pornește cînd circa $1/2$ din alcool a fost transvazat. Se așteaptă stabilizarea temperaturii în vasul de reacție 5-10 min. Prime probe se prelevează după 4-5 minute după stabilizarea temperaturii.

Pentru a putea urmări evoluția concentrației de acid în amestecul de reacție în funcție de timp, se prelevează probe la intervale de timp prestabilite, mai mici la început când viteza reacției este mai mare și mai mari spre final. Prelevarea probelor se efectuează pînă la o conversie a acidului de peste 80 %. Probele se prelevează cu pipete speciale, curate și uscate. Ele se introduc în pahare Berzelius de 150 ml curate și uscate, tarate anterior. Prin cîntărire la balanța analitică și diferență se determină masa de substanță luată în lucru. Probele se dizolvă în 80 ml alcool etilic absolut, (în cazul acidului lauric întîi în 10 ml eter etilic și apoi se completează cu alcool etilic pînă la 80 ml). Probele astfel pregătite se titrează potenționetric determinîndu-se conținutul de acid în moli/Kg. Strategia și modul de calcul pentru acest caz au fost prezentate în detaliu în cap. 4.3.1.1.

5.4.2. Studiul cinetic al esterificării unui alcool trihidroxilic cu acizi monocarboxilici.

5.4.2.1. Pregătirea materiilor prime, a instalației și efectuarea sintezei.

Studiul s-a efectuat pe o instalație de esterificare prezentată în figura 63. S-a efectuat esterificarea trimetilol propanului cu acizii pelargonic, 2-etilhexanoic și lauric. Materiile prime s-au purificat după cum urmează: acizii s-au purificat prin distilare; acidul 2-etilhexanoic (fracțiunea 122,5-123°C/13 mm Hg) și acidul pelargonic (fracțiunea 134-136°C/7 mm Hg), obținîndu-se purități de peste 98 %. Acidul lauric avînd puritate peste 98 % s-a utilizat ca atare. Trimetilol propanul are o puritate avansată și s-a efectuat doar o uscare prin păstrare într-un exicator cu acid sulfuric vidat. Materiile prime utilizate s-au caracterizat prin:

Acidul 2-etilhexanoic (98 %)

$$M = 144,22$$

$$n_{d \text{ exp.}}^{20} = 1,4265$$

$$I_{A \text{ exp.}} = 408,53 \text{ mg KOH/g}$$

$$n_{d \text{ literatură}}^{20} = 1,4250$$

$$I_{A \text{ lit.}} = 388 \text{ mg KOH/g}$$

Acidul pelargonic (98 %)

$$M = 158,24$$

$$n_{d \text{ exp.}}^{20} = 1,4310$$

$$I_{A \text{ exp.}} = 341,10 \text{ mg KOH/g}$$

$$n_{d \text{ lit.}}^{20} = 1,4330$$

$$I_{A \text{ lit.}} = 354,30 \text{ mg KOH/g}$$

Acid lauric (98 %)

M = 200,32

P_{t exp.} = 43°C

I_{A exp.} = 271,90 mg KOH/g

P_{t lit.} = 43-44,5°C

I_{A teoretic} = 279,55 mg KOH/g

Trimetilol propan (98 %)

M = 134,18

P_{t exp.} = 55°C

P_{t lit.} = 56-58°C

Calculul necesarului de materii prime pentru un raport molar stabilit se face utilizând următoarele relații:

$$A = R \cdot M_a \frac{M}{M_a R + M_{alc.}} \quad (\text{grame})$$

$$B = M_{alc} \frac{M}{M_a R + M_{alc.}} \quad (\text{grame})$$

unde: A și B = cantitățile de acid respectiv alcool necesare

R = raportul molar acid/alcool

M_a și M_{alc.} = masele moleculare ale acidului și alcoolului

M = cantitatea de amestec de reacție (grame)

Cântărirea materiilor prime se efectuează în pahare Berzelius de circa 400 ml etichetate, cîntărite goale înainte de fiecare sinteză. Cîntăririle se efectuează la balanța farmaceutică și se ține cont de următoarele:

- acidul adăugîndu-se direct în vasul de reacție, deci fără pierderi apreciable după cîntărire, se măsoară în cantitate egală cu cea calculată.

- trimetilol propanul, deoarece înainte de amestecare cu acidul se aduce la o temperatură cu 5°C mai ridicată decît cea de lucru, într-un balon cu 3 gîturi (fig.62 I), turnîndu-se cu ajutorul unei pîlnii în vasul de reacție, este necesar să se măsoare într-o cantitate superioară celei calculate, echivalentă cu pierderile suferite la transvazarea lui. Experimental s-au apreciat aceste pierderi la 1,5 g deci cîntărirea trimetilol propanului se face cu 1,5 g peste cantitatea calculată.

După cîntărirea materiilor prime acestea se introduc în vasul de reacție. Vasul de reacție (1) din fig.63 se izolează cu șnur de azbest iar cuibul de încălzire (2), prin intermediul releului (11), agitatorul și rezistența de încălzire a coloanei (7) se conectează la rețea. Se pornește agitarea (la acid lauric numai după topire) și încălzirea cuibului și a rezistenței coloanei (7). Se prescrie la termometrul de contact temperatura de lucru stabilită. În paralel se pornește și încălzirea la vasul unde se află trimetilol propanul. Se reglează debitul de azot și se pornește apa de răcire la refrigerentul (9). Robinetul piesei (10) trebuie să fie deschis spre atmosferă.

Se așteaptă stabilizarea temperaturii în cele două vase de reacție. Când se ating cele două temperaturi se transvazează rapid trimetilolpropanul în vasul de reacție (1) din fig. 63, cu ajutorul unei pîlnii prin gîtul unde este montat termometrul (4) pe unde se vor preleva și probele. După transvazarea a aprox. 1/2 din cantitatea de trimetilolpropan se pornește cronometrul. Se urmărește și se notează temperatura în vasul de reacție, care datorită agitării trebuie să scadă la o valoare cît mai apropiată de cea prescrisă. Se așteaptă stabilizarea temperaturii, prima probă prelevîndu-se la 10 minute de la pornirea sintezei. Pentru a se putea urmări evoluția concentrațiilor speciilor prezente în sistemul reactant în funcție de timp, se prelevează probe din masa de reacție la intervale de timp prestabilite, la început mai mici apoi spre final mai mari, funcție de viteza de reacție. Prelevarea de probe se continuă pînă la o conversie de 80 % a acidului.

Prelevarea probei se face oprind pentru scurt timp agitarea și cu ajutorul pipetei se scoate circa 1 ml din masa de reacție după care se repornește agitarea. În vederea analizelor proba prelevată se împarte astfel:

- o picătură (aprox. 0,05 g) în tubușorul pentru analiza de RMN
- 2-3 picături (aprox. 0,15 g) în pahare Erlenmayer cu dop rodat pentru analiză gaz-cromatografică.
- 10-20 picături (0,5-1,0 g) în pahare Berzelius de 150 ml pentru titrarea potențimetrică.

Din timp în timp condensatul colectat în biureta (8) se golește într-un cilindru gradat, notîndu-se volumul de apă și cel de amestec organic. Pentru a compensa pierderile în acid datorate antrenării accidentale se introduc periodic în vasul de reacție volume de acid egale cu cele colectate. Probele prelevate se diluează imediat (cea pentru titrarea potențimetrică numai după cîntărire) după cum urmează:

- probele pentru RMN cu circa 0,5-0,6 ml soluție CCl_4 cu 2 % tetrametilsilan (standard).

- probele pentru analiza gaz-cromatografică cu 1 ml dioxan (în cazul acidului pelargonol și 2-etilhexanoic) și cu aprox 0,5-1 ml CCl_4 în cazul acidului lauric.

- probele pentru titrarea potențimetrică cu 80 ml etanol absolut (iar la sinteza cu acid lauric întîi în 10 ml eter etilic și apoi se completează la 80 ml cu etanol absolut). Probele prelevate se analizează conform tehnicilor descrise anterior.

5.4.2.2. Interpretarea rezultatelor experimentale. Mod de calcul.

Dată fiind complexitatea cineticii reacțiilor succesive de esterificare a trimetilolpropanului cu acizi organici s-a recurs la metoda diferențială de interpretare a datelor. Variația concentrației tutu-

Tabela 93. Coeficienții corelărilor liniare pentru variația concentrației componentilor în reacția trimetilol propaanului cu acid pelargonic, lauric și 2-etilhexanoic.

ACID PELARGONIC

Concentrații din analiza M.M.I					
Componentul din amestec	$X_A^0 = 4,92$ moli acid/Kg	Raport molar acid/alcool = 3/1		$X_P^0 = 1,65$ moli alcool/Kg	
		Temperatură = 185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	5,1095	$1,1459 \cdot 10^{-2}$	$-26,7262 \cdot 10^{-6}$	-1,2183	-11,6868
Alcool	-23,5045	-0,5761	0,0039	9,8171	58,2165
Monoester	2,0767	$-8,1749 \cdot 10^{-2}$	$6,4847 \cdot 10^{-6}$	-0,5581	-10,6530
Diester	-5,9494	$-3,2869 \cdot 10^{-2}$	$5,6541 \cdot 10^{-3}$	1,8015	9,7250
Triester	-24,4969	-0,0656	$1,0579 \cdot 10^{-4}$	6,2105	96,7766
Componentul din amestec	$X_A^0 = 4,41$ moli acid/Kg	Raport molar acid/alcool = 2/1		$X_P^0 = 2,20$ moli alcool/Kg	
		Temperatură = 185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	2,1335	$-9,5262 \cdot 10^{-3}$	$1,5541 \cdot 10^{-5}$	-0,3515	-1,2484
Alcool	21,3876	0,1703	$-6,5983 \cdot 10^{-4}$	-7,2626	-62,3146
Monoester	1,5021	$1,5148 \cdot 10^{-3}$	$-1,0933 \cdot 10^{-5}$	-0,3430	-8,4491
Diester	-10,0063	$-7,2949 \cdot 10^{-2}$	$2,2649 \cdot 10^{-4}$	3,2642	18,9416
Triester	-37,6740	-0,1542	$3,6135 \cdot 10^{-4}$	10,1747	138,0241
Componentul din amestec	$X_A^0 = 3,42$ moli acid/Kg	Raport molar acid/alcool = 1/1		$X_P^0 = 3,43$ moli alcool/Kg	
		Temperatură = 185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	3,8400	$7,3169 \cdot 10^{-3}$	$-3,1803 \cdot 10^{-5}$	-1,0347	-7,2437
Alcool	2,6867	$5,8374 \cdot 10^{-3}$	$-8,2007 \cdot 10^{-6}$	-0,6406	-4,0405
Monoester	-0,6312	$-3,4980 \cdot 10^{-3}$	$3,2629 \cdot 10^{-6}$	0,3064	-0,9681
Diester	3,5923	$2,1875 \cdot 10^{-2}$	$-4,5534 \cdot 10^{-5}$	-1,2127	-32,4665
Triester	-	-	-	-	-

Componentul $X_A^0=4,41$ moli acid/Kg Raport molar acid/alcool=2/1
din $X_P^0=2,25$ moli alcool/Kg Temperatură= 160°C
amestec

	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	4,4778	$9,8305 \cdot 10^{-4}$	$3,1407 \cdot 10^{-6}$	-1,1991	-8,9231
Alcool	0,6316	$-9,8098 \cdot 10^{-3}$	$8,4674 \cdot 10^{-6}$	-0,1940	3,9928
Monoester	-0,2288	$-4,6497 \cdot 10^{-3}$	$5,9012 \cdot 10^{-6}$	0,1499	-32,9727
Diester	0,4250	$4,2116 \cdot 10^{-3}$	$-8,4716 \cdot 10^{-6}$	-0,1499	-32,9727
Triester	-275,7112	-0,5148	$6,6181 \cdot 10^{-4}$	63,9831	2364,5725

Concentrații din analiză gaz-cromatografică

Componentul $X_A^0=4,92$ moli acid/Kg Raport molar acid/alcool=3/1
din $X_P^0=1,65$ moli alcool/Kg Temperatură=185°C
amestec

	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	2,1335	$-9,5262 \cdot 10^{-3}$	$1,5541 \cdot 10^{-5}$	-0,3515	-1,2484
Alcool	7,7139	$8,5786 \cdot 10^{-2}$	$-4,4716 \cdot 10^{-4}$	-3,1780	-9,2519
Monoester	15,4789	$8,6305 \cdot 10^{-2}$	$-2,6133 \cdot 10^{-4}$	-4,5511	-63,7874
Diester	-10,6727	$-7,5723 \cdot 10^{-2}$	$2,3203 \cdot 10^{-4}$	3,4823	19,6204
Triester	111,6877	0,5016	$-1,3224 \cdot 10^{-3}$	-30,9129	-756,6704

Componentul $X_A^0=3,31$ moli acid/Kg Raport molar acid/alcool=1/1
din $X_P^0=3,43$ moli alcool/Kg Temperatură=185°C
amestec

	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	3,8479	$7,3169 \cdot 10^{-3}$	$-3,1802 \cdot 10^{-5}$	-1,0347	-7,2437
Alcool	2,8038	$5,2781 \cdot 10^{-3}$	$-6,0687 \cdot 10^{-6}$	-0,6839	-4,3096
Monoester	0,4745	$4,4395 \cdot 10^{-3}$	$-1,9738 \cdot 10^{-5}$	-10,0723	-4,8834
Diester	1,3229	$1,1073 \cdot 10^{-2}$	$-2,2532 \cdot 10^{-5}$	-0,5540	-25,6443
Triester					

Componentul $X_A^0=4,41$ moli acid/Kg Raport molar acid/alcool=2/1
din $X_P^0=2,25$ moli alcool/Kg Temperatură= 160°C
amestec

	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	2,4768	$-1,7495 \cdot 10^{-3}$	$-4,9481 \cdot 10^{-6}$	-0,3962	-2,8616
Alcool	2,1779	$-2,1039 \cdot 10^{-3}$	$4,2564 \cdot 10^{-6}$	-0,6576	-2,2846
Monoester	-1,0773	$-9,1389 \cdot 10^{-3}$	$-1,2516 \cdot 10^{-5}$	0,4091	1,1592
Diester	-9,6132	-0,0025	$4,1281 \cdot 10^{-5}$	2,4566	19,1408
Triester	-18,5420	$-4,4015 \cdot 10^{-2}$	$7,5815 \cdot 10^{-5}$	4,3011	49,6685

ACID LAURIC

Concentratii din analiză gaz-cromatografică

Componentul din amestec	$X_A^0 = 4,08$ moli/Kg	Raport molar acid/alcool = 3/1			
	$X_P^0 = 1,36$ moli/Kg	Temperatură = 185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	2,7905	$-1,1289 \cdot 10^{-3}$	$2,6845 \cdot 10^{-6}$	-0,5318	-4,3642
Alcool	-12,1648	-0,809	$-1,5839 \cdot 10^{-4}$	-5,8330	-58,9937
Monoester	1,9665	$-2,2543 \cdot 10^{-3}$	$5,3263 \cdot 10^{-6}$	-0,6411	-11,1180
Diester	-5,0489	$-2,6592 \cdot 10^{-2}$	$5,1994 \cdot 10^{-5}$	1,4494	5,2909
Triester	-10,7989	$-2,0260 \cdot 10^{-2}$	$2,3552 \cdot 10^{-5}$	2,5316	12,4425

Componentul din amestec	$X_A^0 = 3,75$ moli/Kg	Raport molar acid/alcool = 2/1			
	$X_P^0 = 1,88$ moli/Kg	Temperatură = 185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	3,5121	$8,9993 \cdot 10^{-7}$	$-3,8255 \cdot 10^{-6}$	-0,7883	-7,1030
Alcool	0,5574	$-2,0755 \cdot 10^{-2}$	$6,6583 \cdot 10^{-5}$	-0,2329	2,6044
Monoester	1,4350	$-1,5405 \cdot 10^{-3}$	$3,4046 \cdot 10^{-6}$	-0,3340	-12,2776
Diester	-4,1754	$-8,3308 \cdot 10^{-3}$	$5,5920 \cdot 10^{-6}$	1,0163	4,8630
Triester	5,6874	$-4,5665 \cdot 10^{-3}$	$3,0587 \cdot 10^{-5}$	-1,1685	-170,0242

Componentul din amestec	$X_A^0 = 2,99$ moli/Kg	Raport molar acid/alcool = 1/1			
	$X_P^0 = 2,99$ moli/Kg	Temperatură = 185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	3,6250	$4,3624 \cdot 10^{-3}$	$-1,6659 \cdot 10^{-5}$	-0,9538	-7,4770
Alcool	2,2440	$3,3590 \cdot 10^{-3}$	$-4,7606 \cdot 10^{-6}$	-0,5189	-3,5688
Monoester	-1,3662	$-7,2678 \cdot 10^{-3}$	$1,8564 \cdot 10^{-5}$	0,4720	-92,2273
Diester	12,9432	$6,4596 \cdot 10^{-2}$	$-1,6695 \cdot 10^{-4}$	-3,7895	2,7048
Triester					

Componentul din amestec	$X_A^0 = 3,73$ moli/Kg	Raport molar acid/alcool = 2/1			
	$X_P^0 = 1,88$ moli/Kg	Temperatură = 160°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	1,8809	$-3,2421 \cdot 10^{-3}$	$9,4103 \cdot 10^{-8}$	-0,2321	-1,4101
Alcool	$3,2186 \cdot 10^{-3}$	$-1,3318 \cdot 10^{-2}$	$1,3358 \cdot 10^{-5}$	$7,5241 \cdot 10^{-2}$	3,795
Monoester	-2,0814	$-1,7784 \cdot 10^{-3}$	$-6,1472 \cdot 10^{-6}$	0,4661	-1,7863
Diester	-2,1550	$-1,4098 \cdot 10^{-3}$	$5,5062 \cdot 10^{-6}$	0,3769	-10,1340
Triester	-161,3124	-0,3943	$5,8340 \cdot 10^{-4}$	39,6056	999,9111

Componentul din amestec	$X_A^0=3,73$ mol/Kg	Raport molar acid/alcool =2/1			
	$X_P^0=1,88$ mol/Kg	Temperatură =205°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	3,8070	$2,4454 \cdot 10^{-3}$	$-1,6358 \cdot 10^{-6}$	-1,0358	-7,0242
Alcool	-6,7729	$-5,7783 \cdot 10^{-2}$	$1,4415 \cdot 10^{-4}$	-1,9869	22,8180
Monoester	4,0153	0,0260	$-5,8560 \cdot 10^{-5}$	-1,4390	-10,4257
Diester	2,4326	0,0157	$-3,0975 \cdot 10^{-5}$	-0,8190	-18,2969
Triester	6,0659	0,0253	$-5,9780 \cdot 10^{-5}$	-1,8099	-60,5069

ACID 2-ETILHEXANOIC

Componentul din amestec	$X_A^0=4,74$ mol/Kg	Raport molar acid/alcool =2/1			
	$X_P^0=2,36$ mol/Kg	Temperatură =205°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	1,3669	$-7,9993 \cdot 10^{-3}$	$1,3290 \cdot 10^{-5}$	$2,0180 \cdot 10^{-2}$	0,9031
Alcool	1,8629	$-1,0448 \cdot 10^{-2}$	$2,3991 \cdot 10^{-5}$	-0,3498	-3,8918
Monoester	-1,4935	$-6,0802 \cdot 10^{-3}$	$3,0405 \cdot 10^{-6}$	0,4928	-3,9900
Diester	-6,1008	$-9,9672 \cdot 10^{-3}$	$1,4042 \cdot 10^{-5}$	1,3882	3,9216
Triester	-739,9175	-1,6986	$2,5310 \cdot 10^{-3}$	179,3069	5572,2636

Componentul din amestec	$X_A^0=4,74$ mol/Kg	Raport molar acid/alcool =2/1			
	$X_P^0=2,36$ mol/Kg	Temperatură =185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	1,8364	$-2,0287 \cdot 10^{-3}$	$5,5427 \cdot 10^{-7}$	-0,1154	-0,1422
Alcool	2,9137	$-3,0290 \cdot 10^{-3}$	$6,2279 \cdot 10^{-7}$	-0,5258	-17,1827
Monoester	-8,4594	-0,0120	$9,3631 \cdot 10^{-6}$	1,9577	55,3381
Diester	-14,2888	$-1,1172 \cdot 10^{-2}$	$7,8447 \cdot 10^{-6}$	2,8578	100,9800
Triester	-91,6042	$-7,5482 \cdot 10^{-2}$	$5,3512 \cdot 10^{-5}$	18,0440	1172,1672

Componentul din amestec	$X_A^0=3,59$ mol/Kg	Raport molar acid/alcool =1/1			
	$X_P^0=3,59$ mol/Kg	Temperatură =185°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	2,1009	$-1,7234 \cdot 10^{-3}$	$2,8460 \cdot 10^{-7}$	-0,2299	-3,9361
Alcool	2,4130	$3,2683 \cdot 10^{-5}$	$-1,1238 \cdot 10^{-7}$	-0,3218	-5,1529
Monoester	-1,7942	$5,3061 \cdot 10^{-4}$	$-1,9203 \cdot 10^{-6}$	0,3869	-1,7791
Diester	-7,7710	$-1,4128 \cdot 10^{-3}$	$-2,0964 \cdot 10^{-7}$	1,2857	-18,2711
Triester	-	-	-	-	-

Componentul din amestec	$X_A^0 = 4,74$ moli/Kg	Raport molar acid/alcool = 2/1			
	$X_P^0 = 2,36$ moli/Kg	Temperatură = 160°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	2,4918	$6,0188 \cdot 10^{-4}$	$-1,2452 \cdot 10^{-6}$	-0,2491	-3,5732
Alcool	3,4774	$1,4705 \cdot 10^{-3}$	$-2,0240 \cdot 10^{-6}$	-0,6458	-15,4590
Monoester	-12,6987	-0,0160	$1,1666 \cdot 10^{-5}$	2,8628	50,2070
Diester	18,9238	$2,3909 \cdot 10^{-2}$	$-1,6408 \cdot 10^{-5}$	-4,3145	-358,4381
Triester	-	-	-	-	-

Componentul din amestec	$X_A^0 = 5,29$ moli/Kg	Raport molar acid/alcool = 3/1			
	$X_P^0 = 1,76$ moli/Kg	Temperatură = 165°C			
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4
Acid	2,4217	$-9,6845 \cdot 10^{-4}$	$3,1903 \cdot 10^{-7}$	-0,2126	-3,4756
Alcool	5,0991	$-5,7497 \cdot 10^{-5}$	$1,0829 \cdot 10^{-6}$	-1,1977	-22,6493
Monoester	-2,6790	$-5,2735 \cdot 10^{-3}$	$7,6602 \cdot 10^{-7}$	0,6594	-1,3304
Diester	-14,0168	$-1,7382 \cdot 10^{-2}$	$1,3022 \cdot 10^{-5}$	3,2454	53,5354
Triester	619,0119	0,3392	$-1,5738 \cdot 10^{-4}$	-116,5173	-13069,1031

Considerînd că aceste ordine de reacție sînt valabile și pentru celelalte procese de esterificare a polioliilor cu acizi superiori, expresiile cinetice corespunzătoare procesului de mai sus sînt de forma:

$$-v_1 = -\frac{dx_P}{dt} = k_1 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_P \quad (48)$$

$$-v_2 = -\frac{dx_A}{dt} = k_1 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_P + k_2 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_M + k_3 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_D \quad (49)$$

$$v_3 = \frac{dx_M}{dt} = k_1 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_P - k_2 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_M \quad (50)$$

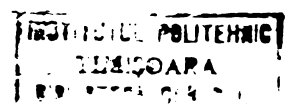
$$v_4 = \frac{dx_D}{dt} = k_2 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_M - k_3 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_D \quad (51)$$

$$v_5 = \frac{dx_T}{dt} = k_3 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_D \quad (52)$$

Combinînd convenabil matematic cele cîinci expresii cinetice se determină următoarele ecuații diferențiale ce permit calculul constantelor de viteză:

a). Pentru calculul constantei de viteză a procesului de monoesterificare:

$$-v_1 = k_1 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_P$$



$$v_4 + v_5 + v_3 = k_1 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_P$$

$$-v_5 + v_3 - v_2 = 2 k_1 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_P$$

de unde rezultă:

$$k_1^i = \frac{-v_1}{X_A^{3/2} \cdot X_P} \quad k_1^n = \frac{v_4 + v_5 + v_3}{X_A^{3/2} \cdot X_P} \quad k_1^{ii} = \frac{-v_5 + v_3 - v_2}{2X_A^{3/2} \cdot X_P} \quad (53-55)$$

b). Pentru calculul constantei de viteză a procesului de diesterificare:

$$v_4 + v_5 = k_2 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_M$$

$$-v_1 - v_3 = k_2 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_M$$

$$v_4 + v_1 - v_2 = 2k_2 X_A^{3/2} \cdot X_M$$

de unde rezultă:

$$k_2^i = \frac{v_4 + v_5}{X_A^{3/2} X_M} \quad k_2^n = \frac{-v_1 - v_3}{X_A^{3/2} X_M} \quad k_2^{ii} = \frac{v_4 + v_1 - v_2}{2X_A^{3/2} X_M} \quad (56-58)$$

c). Pentru calculul constantei de viteză a procesului de triesterificare:

$$v_5 = k_3 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_D$$

$$-v_4 - v_1 - v_3 = k_3 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_D$$

$$-v_4 + v_1 - v_2 = 2k_3 \cdot X_A^{3/2} \cdot X_D$$

de unde rezultă:

$$k_3^i = \frac{v_5}{X_A^{3/2} X_D} \quad k_3^n = \frac{-v_4 - v_1 - v_3}{X_A^{3/2} X_D} \quad k_3^{ii} = \frac{-v_4 + v_1 - v_2}{2X_A^{3/2} X_D} \quad (59-61)$$

Pentru efectuarea calculelor s-a utilizat un calculator Tektronix 31.

5.4.2.3. Program în limbaj BASIC pentru simularea esterificării unui triol cu un acid monocarboxilic.

În cap.4.3.3. s-a prezentat modul de simulare cu ajutorul unui calculator electronic adecvat a procesului de esterificare a trimetilolpropanului cu acizi monocarboxilici. În cele ce urmează vom prezenta programul conceput în vederea simulării acestui proces, pentru un computer de tip ZX-81 Sinclair cu o memorie activă de 64 K.

Rezolvarea numerică iterativă a unui sistem de ecuații diferențiale utilizând procedeul Runge-Kutta de gradul patru are la bază ecuația de recurență pentru calculul funcției în baza valorii anterioare acesteia:

$$y_{i+1} = y_i + h/6 [k_1 + 2(1 - \frac{1}{\sqrt{2}})k_2 + 2(1 + \frac{1}{\sqrt{2}})k_3 + k_4] /$$

unde h reprezintă pasul ales pentru variabilele independente iar valorile numerice k_1, k_2, k_3 și k_4 se calculează în baza ecuației diferențiale cunoscute: $dy/dt = f(y)$ după cum urmează:

$$k_1 = f(y_1)$$

$$k_2 = f(y_1 + 1/2h \cdot k_1)$$

$$k_3 = f(y_1 + (-1/2 + 1/\sqrt{2})h \cdot k_1 + (1 - 1/\sqrt{2})h \cdot k_2) /$$

$$k_4 = f(y_1 + 1/\sqrt{2} h \cdot k_2 + (1 + 1/\sqrt{2})h \cdot k_3) /$$

Scopul programului este ca pornind de la concentrațiile inițiale ale reactanților și constantele de viteză să se calculeze concentrațiile tuturor componentelor pentru intervale de timp propuse, până la un timp limită dat. Se efectuează calcule la un interval de timp stabilit și se afișează rezultatele la un interval de timp considerat util. La cerere programul asigură reprezentarea grafică a variației concentrațiilor componentelor în timp și poate furniza tot la cerere setul de valori al concentrațiilor pentru orice timp inferior timpului limită ales pentru calcul. Variabilele utilizate sînt:

- 1). Constantele de viteză: k_1 = monoesterificare
 k_2 = diesterificare
 k_3 = triesterificare

- 2). Concentrațiile componentelor:

Componente	Concentrația inițială	Concentrația la un moment dat	Matrici pentru conservarea valorilor concentr.
Acidul	X_{A0}	X_A	A(D)
Alcoolul	X_{B0}	X_B	B(D)
Monoesterul	X_{M0}	X_M	M(D)
Diesterul	X_{D0}	X_D	D(D)
Triesterul	X_{T0}	X_T	T(D)

unde D reprezintă numărul de valori calculate și este egal cu raportul dintre maxim și intervalul de timp calculat.

- 3). Timp: - timpul maxim TF
- timpul inițial 0
- intervalul de timp pentru efectuare de calcule ΔT

- intervalul de timp pentru afişare DDT (multiplu DT)
- timp curent de lucru (calcul) F, FF, FFF.
- matricea valorilor de timp F(D).

4). Parametrii de calcul ai metodei Runge-Kutta

5). Valoarea vitezei de reacţie şi următoarele trei corecţii ale acesteia pentru metoda Runge-Kutta de gradul patru:

Acidul	v ₁₁	v ₁₂	v ₁₃	v ₁₄	Valori curente:	w ₁
Alcoolul	v ₂₁	v ₂₂	v ₂₃	v ₂₄		w ₂
Monoester	v ₃₁	v ₃₂	v ₃₃	v ₃₄		w ₃
Diester	v ₄₁	v ₄₂	v ₄₃	v ₄₄		w ₄
Triester	v ₅₁	v ₅₂	v ₅₃	v ₅₄		w ₅

6). Variabile alfa-numeric pentru decizii:

- „NU” -pentru evitarea afişării datelor intermediare
- pentru evitarea reprezentării grafice
- pentru încheierea programului fără o prezentare a unor date suplimentare.
- „X” -orice altă expresie alfa-numerică are efect contrar.

Subrutina pentru calculul expresiilor cinetice se află la adresa 1500.

Utilizarea programului este foarte simplă dată fiind construcţia sa conversaţională. El este în limbaj BASIC fiind scris pentru calculatorul ZX 81 Sinclair cu o memorie activă de 65 K. Programul poate fi păstrat pe o bandă obişnuită de magnetofon sau casetofon.

Toate datele necesare de calcul sînt solicitate de calculator în limba română şi sînt afişate după ce valoarea a fost indicată pentru control. Datele necesare în ordinea cuprinsă în program sînt următoarele:

- concentraţiile iniţiale ale reactanţilor (X_A, X_P, X_M, X_D, X_T)
- constantele de viteză: k_1, k_2 şi k_3
- timpul limită (TF), durata de timp între două calcule (DT) şi intervalul pentru afişarea rezultatelor (DDT).

După furnizarea acestor date calculatorul efectuează calcule şi prezintă un tabel al celor cinci concentraţii la intervalul de timp solicitat.

Calculatorul solicită aprobarea pentru reprezentarea grafică a rezultatelor. Dacă „DA”, acesta execută reprezentarea. Calculatorul solicită eventual date intermediare care doresc a fi cunoscute. La indicarea timpului afişează concentraţiile tuturor componentelor.

5.4.2.4. Listingul programului.

```
1.REM „CIN-ESTER-3”
2.REM „CINETICA REACTIILOR DE ESTERIFICARE A UNUI TRIOL CU ACIZI
  ORGANICI IN TOPITURA”
10.REM „INTRODUCERE DATE GENERALE”
30.PRINT „SUBPROGRAM LA ADRESA EE 1500”
90.PRINT „CONCENTRATII INITIALE”
100.PRINT TAB 1 ; „ACID  $X_{AO}$ ”
110.INPUT  $X_{AO}$ 
120.PRINT TAB 15;  $X_{AO}$ 
130.PRINT TAB 1 ; „TRIOL  $X_{PO}$ ”
140.INPUT  $X_{PO}$ 
150.PRINT TAB 15 ;  $X_{PO}$ 
160.PRINT TAB 1; „MONOESTER  $X_{MO}$ ”
170.INPUT  $X_{MO}$ 
180.PRINT TAB 15;  $X_{MO}$ 
190.PRINT TAB 1; „DIESTER  $X_{DO}$ ”
200.INPUT  $X_{DO}$ 
210.PRINT TAB 15;  $X_{DO}$ 
220.PRINT TAB 1; „TRIESTER  $X_{TO}$ ”
230.INPUT  $X_{TO}$ 
240.PRINT TAB 15;  $X_{TO}$ 
250.PRINT „CONSTANTE DE VITEZA”
260.PRINT TAB 1; „ $k_1$ ”
270.INPUT  $k_1$ 
280.PRINT TAB 15;  $k_1$ 
290.PRINT TAB 1; „ $k_2$ ”
300.INPUT  $k_2$ 
310.PRINT TAB 15;  $k_2$ 
320.PRINT TAB 1; „ $k_3$ ”
330.INPUT  $k_3$ 
340.PRINT TAB 15;  $k_3$ 
350.PRINT TAB 0 „MOMENT FINAL TF”
370.INPUT TF
380.PRINT TAB 25; TF
390.PRINT TAB 0 „INTERVAL TIMP CALCULAT DT”
410.INPUT DT
420.PRINT TAB 25; DT
430.PRINT „DATE INTERMEDIARE NECESARE ?”
440.INPUT R $
450.IF R $= NU THEN GO TO 494
460.PRINT „LA CE INTERVAL DE TIMP ?”
```

```
470.PRINT TAB 1; "DDT="
480.INPUT; DDT
490.PRINT TAB 16; DDT
492.GO TO 500
494.LET DDT=TF
500.LET D=INT TF/DT
510.DIM F(D)
520.DIM A(D)
530.DIM P(D)
540.DIM M(D)
550.DIM D(D)
560.DIM T(D)
565.CLS
570.PRINT TAB 0;"NR" TAB 8;"X1" TAB 11;"XP"; TAB 17;
      "X1" TAB 23;"XD" TAB 29;"XT"
572.LET F=0
574.LET XA=XA0
578.LET XP=XP0
580.LET XM=XM0
582.LET XD=XD0
584.LET XT=XT0
585.LET SQ=1/SQ2
587.LET SQ1=SQ-0.5
588.LET SQ2=1-SQ
590.LET SQ3=1+SQ
592.LET IM=TF/DDT
600.FOR N=1 TO D
602.LET F=F+DT
604.LET XAS=XA
606.LET XPS=XP
608.LET XMS=XM
610.LET XDS=XD
612.LET XTS=XT
620.LET F(N)=F
630.GO SUB 1500
635.LET v11=w1
640.LET v21=w2
650.LET v31=w3
660.LET v41=w4
670.LET v51=w5
680.LET XAS=XA+0,5*DT*v11
690.LET XPS=XP+0,5*DT*v21
```

700.LET $X_{MS}=X_M+0,5$ ■ DT ■ v_{31}
710.LET $X_{DS}=X_D+0,5$ ■ DT ■ v_{41}
720.LET $X_{TS}=X_T+0,5$ ■ DT ■ v_{51}
730.GO SUB 1500
735.LET $v_{12}=w_1$
740.LET $v_{22}=w_2$
750.LET $v_{32}=w_3$
760.LET $v_{42}=w_4$
770.LET $v_{52}=w_5$
780.LET $X_{AS}=X_A+SQ_1$ ■ DT ■ $v_{11}+SQ_2$ ■ DT ■ v_{12}
790.LET $X_{PS}=X_P+SQ_1$ ■ DT ■ $v_{21}+SQ_2$ ■ DT ■ v_{22}
800.LET $X_{MS}=X_M+SQ_1$ ■ DT ■ $v_{31}+SQ_2$ ■ DT ■ v_{32}
810.LET $X_{DS}=X_D+SQ_1$ ■ DT ■ $v_{41}+SQ_2$ ■ DT ■ v_{42}
820.LET $X_{TS}=X_T+SQ_1$ ■ DT ■ $v_{51}+SQ_2$ ■ DT ■ v_{52}
830.GO SUB 1500
835.LET $v_{13}=w_1$
840.LET $v_{23}=w_2$
850.LET $v_{33}=w_3$
860.LET $v_{43}=w_4$
870.LET $v_{53}=w_5$
890.LET $X_{AS}=X_A-SQ$ ■ DT ■ $v_{12}+SQ_3$ ■ DT ■ v_{13}
900.LET $X_{PS}=X_P-SQ$ ■ DT ■ $v_{22}+SQ_3$ ■ DT ■ v_{23}
910.LET $X_{MS}=X_M-SQ$ ■ DT ■ $v_{32}+SQ_3$ ■ DT ■ v_{33}
920.LET $X_{DS}=X_D-SQ$ ■ DT ■ $v_{42}+SQ_3$ ■ DT ■ v_{43}
930.LET $X_{TS}=X_T-SQ$ ■ DT ■ $v_{52}+SQ_3$ ■ DT ■ v_{53}
940.GO SUB 1500
945.LET $v_{14}=w_1$
950.LET $v_{24}=w_2$
960.LET $v_{34}=w_3$
970.LET $v_{44}=w_4$
980.LET $v_{54}=w_5$
990.LET $X_A=X_A+DT/6$ ■ ($v_{11}+2$ ■ SQ_2 ■ $v_{12}+2$ ■ SQ_3 ■ $v_{13} + v_{14}$)
1000.LET $X_P=X_P+DT/6$ ■ ($v_{21}+2$ ■ SQ_2 ■ $v_{22}+2$ ■ SQ_3 ■ $v_{23} + v_{24}$)
1010.LET $X_M=X_M+DT/6$ ■ ($v_{31}+2$ ■ SQ_2 ■ $v_{32}+2$ ■ SQ_3 ■ $v_{33} + v_{34}$)
1020.LET $X_D=X_D+DT/6$ ■ ($v_{41}+2$ ■ SQ_2 ■ $v_{42}+2$ ■ SQ_3 ■ $v_{43} + v_{44}$)
1030.LET $X_T=X_T+DT/6$ ■ ($v_{51}+2$ ■ SQ_2 ■ $v_{52}+2$ ■ SQ_3 ■ $v_{53} + v_{54}$)
1040.LET A(N)= X_A
1050.LET P(N)= X_P
1060.LET M(N)= X_M
1070.LET D(N)= X_D
1080.LET T(N)= X_T


```
1090.FOR J=1 TO IM
1100.LET FF=I * DDT
1110.IF F=FF GO TO 1130
1120.NEXT J
1125.GO TO 1500
1130.PRINT TAB 10 "T" = ; TAB 15; F
1131.LET XAP=INT (XA * 1000)/1000
1132.LET XPP=INT (XP * 1000)/1000
1133.LET XMP=INT (XM * 1000)/1000
1134.LET XDP=INT (XD * 1000)/1000
1135.LET XTP=INT (XT * 1000)/1000
1140.PRINT TAB 0;J;TAB 3;XAP;TAB 9;XPP;TAB 15;XMP;TAB 21;XDP;TAB 27
1150.NEXT N
1170.PRINT "REPREZENTARE GRAFICA ?"
1180.INPUT G $
1190.IF G $=NU GO TO 1355
1195.CLS
1200.LET PRX=40/XP0
1210.LET PRT=TF/60
1220.FOR I=1 TO 60
1230.LET XX=I * PRT
1240.LET X=INT (XX/DT)
1250.LET XA=INT A(X) * PRX
1260.LET XP=INT P(X) * PRX
1270.LET XM=INT M(X) * PRX
1280.LET XD=INT D(X) * PRX
1290.LET XT=INT T(X) * PRX
1300.IF XA 21 THEN GO TO 1320
1310.PLOT I, XA
1320.PLOT I, XP
1330.PLOT I, XM
1340.PLOT I, XD
1350.PLOT I, XT
1352.NEXT I
1354.STOP
1355.CLS
1360.PRINT "ALTE VALORI DE CONCENTRATII"
1380.INPUT C $
1383.IF C $=NU GO TO 1450
1390.PRINT "LA CE TIMP ?"
1400.INPUT FFF
1410.LET Y=INT (FFF/DT)
```

```

1420.LET FFFF=Y ■ DT
1430.PRINT TAB 10;,"T=" ; TAB 15; FFFF
1440.PRINT TAB 10;,"XA" ; TAB 15; A(Y)
1442.PRINT TAB 10;,"XP" ; TAB 15; P(Y)
1444.PRINT TAB 10;,"XM" ; TAB 15; M(Y)
1446.PRINT TAB 10;,"XD" ; TAB 15; D(Y)
1448.PRINT TAB 10;,"XT" ; TAB 15; T(Y)
1449.GO TO 1360
1450.PRINT,"PENTRU ALTE CONSTANTE GO TO 250"
1460.PRINT "PENTRU ALT TEMP GO TO 350"
1470.STOP
1500.LET w2--k1 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XPS
1510.LET w1--k1 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XPS-k2 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XMS-k3 ■ (XAS ■ 1,5)
    ■ XDS
1520.LET w3=k1 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XPS-k2 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XLS
1530.LET w4=k2 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XMS-k3 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XDS
1540.LET w5=k3 ■ (XAS ■ 1,5) ■ XDS
1550.RETURN
    
```

6. CONCLUZII

Teza de față cuprinde încercările de obținere a unor esteri ai alcoolilor polihidroxicili cu destinația de lubrifianti pentru mase plastice, procese la care s-au efectuat studii de termodinamică, cinetică și mecanism de reacție. In cazul acestor studii au fost elaborate trei note științifice /16,83,84/, s-a obținut un brevet de invenție /327/ și s-au înregistrat trei solicitări de brevet /328-330/.

Pe parcursul lucrării s-au obținut o serie de realizări cu caracter practic, cum ar fi sinteza unor esteri ai alcoolilor polihidroxicili, urmată de o caracterizare fizico-chimică și funcțională a produsilor ca lubrifianti pentru policlorura de vinil:

1. Esteri ai dietilenglicolului cu acid oleic, la raport molar acid/dietilenglicol de 1/1,2.

2. Esteri ai glicerinei cu acid oleic la rapoarte molare glicerina/acid de 1,07-1,2/1,0 și 1,0/1,06-1,80.

3. Esteri ai pentaeritritei cu acid oleic la rapoarte molare pentaeritrită de 1/2 și 1/3,33.

4. Esteri ai pentaeritritei cu acizi monocarboxilici saturați C₄₋₁₈ (43 de esteri), la rapoarte molare pentaeritrită/acid de: 1/1; 1/2; 1/3 și 1/4.

5. Ester complex pe bază de pentaeritrită, acid stearic, acid adipic la raport molar 1,5/3,5/1.

6. Ester complex pe bază de pentaeritrită, glicerină, acid stearic și acid adipic, la un raport molar de 1/2/5-6/2.

Pe baza datelor obținute, completate cu experimentări în instalații pilot, s-au elaborat tehnologii originale pentru șase produse (Lustim-O11, Lustim-O1, Lustim-O2, Lustim-OPE2, Lustim-OPE4 și Lustim-C1), care înlocuiesc cu bune rezultate lubrifiante pentru mase plastice din import. Tehnologiile propuse sînt industrializate la C.P. Solventul Timișoara, asigurînd valorificarea superioară a unor materii prime autohtone. În prezent se fabrică circa 200 tone/an lubrifianti, pe instalații existente cantități mult sub cele solicitate de beneficiari. Este în curs de definitivare proiectarea unei linii de lubrifianti esteri pentru mase plastice de 800 tone/an, care se va construi la C.P. Solventul Timișoara.

Studiile întreprinse au permis obținerea unor rezultate teoretice interesante, din care amintim:

1. S-a elaborat o metodologie de analiză și caracterizare fizico-chimică a esterilor lubrifianti.

2. S-a pus la punct o metodă de evaluare comparativă a proprietăților de lubrifiere prin intermediul cifrei de lubrifiere și a timpului de gelifiere.

3. S-a prezentat o metodă eficientă de apreciere a caracterului intern-extern a unui lubrifiant.

4. A fost realizat un studiu sistematic al variației proprietăților de lubrifiere în seria esterilor pentaeritritei cu acizi monocarboxilici saturați C_{4-18} .

5. S-au determinat, utilizînd date cromatografice și de spectroscopie IR, coeficienții molari de extincție medii pentru esterii pentaeritritei cu acizi monocarboxilici saturați C_{4-14} pentru $\nu = 1055; \nu = 1095; \nu = 1170$ și $\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

6. S-au efectuat studii termodinamice privind esterificarea etilen- și dietilenglicolului cu acid acetic, la diverse temperaturi și rapoarte molare, trasîndu-se curbele de variație a concentrației componentelor amestecului de reacție în timp, determinîndu-se constantele de echilibru K_1 și K_2 și calculîndu-se parametri aparenti de activare.

7. S-a studiat cinetica și mecanismul esterificării acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxilici în absența catalizatorilor, elaborîndu-se o metodologie originală de abordare a unor astfel de studii. S-a găsit că ordinul de reacție global este 2,5 iar ordinele de reacție parțiale sînt: 1,5 pentru acid și 1 pentru alcool. Expresia cinetică stabilită pentru un anumit acid a permis calcularea constantelor de viteză cu o reproductibilitate acceptabilă. S-a putut astfel vedea că în limitele unor erori experimentale, constantele de viteză nu depind practic de natura acidului.

S-a propus un mecanism în care reacția este autocatalizată prin intermediul a două molecule de acid organic asociate, mecanism în concordanță cu parametrii de activare și cu legea cinetică găsită.

8. S-a studiat cinetica și mecanismul esterificării acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxicili în prezența catalizatorilor electrofilii. Metoda integrală nemaifiind utilizabilă s-a făcut apel la o metodă de calcul numerică, cu ajutorul calculatoarelor electronice. Expresia cinetică pentru viteza procesului catalitic are un ordin de reacție 0,5 față de acid, nedepinzând de concentrația alcoolului, ceea ce presupune existența unui preechilibru rapid din care rezultă produsul activ. Se propune o schemă posibilă de desfășurare a procesului catalitic, care explică valoarea pozitivă a entropiei de activare și valoarea destul de mare a entalpiei.

9. S-a studiat cinetica și mecanismul esterificării unui triol cu un acid monocarboxilic. Dată fiind complexitatea cinetică a reacțiilor succesive de esterificare, s-a recurs la metoda diferențială de interpretare a rezultatelor, calculele efectuându-se cu ajutorul unor calculatoare electronice. S-au determinat constantele de viteză k_1 , k_2 și k_3 pentru acizii: pelargonic, lauric și 2-etilhexanoic.

10. S-a propus o metodă de determinare a constantelor de viteză la esterificarea trimetilol propanului cu acizi monocarboxilici, bazată numai pe urmărirea variației acidității sistemului reactant în timp, legea cinetică propusă permițând obținerea de constante de viteză corespunzătoare.

11. Pe baza rezultatelor obținute s-a realizat simularea pe calculator a reacției de esterificare a trimetilol propanului cu acizi monocarboxilici, folosind un calcul numeric iterativ pe baza metodei Runge-Kutta. Rezultatele simulării s-au verificat prin experimente practice în condiții precizate.

12. S-a elaborat un program în limbaj BASIC pentru simularea esterificării unui triol cu un acid monocarboxilic. Programul este scris pentru un calculator ZX-81 Sinclair cu o memorie activă de 64 K. Utilizarea programului este simplă dată fiind construcția lui conversațională.

Prezenta teză, plecând de la necesități practice de înlocuire a unor auxiliari din import ce se aprovizionau la prețuri nejustificate mari, a condus la realizarea unor tehnologii proprii de obținere a unor produse competitive care stau la baza creerii unei industrii de lubrifianti pentru mase plastice în România.

Realizarea acestui deziderat a permis și abordarea unor studii termodinamice și cinetice privind esterificarea unor polioli, a căror desfășurare nu este încă pe deplin lămurită. Utilizarea unei tehnici

analitice de vîrf și a calculatoarelor electronice a făcut posibilă obținerea unor rezultate corespunzătoare.

Tehnica de lucru și metodologiile de analiză și calcul propuse deschid noi perspective în abordarea de studii termodinamice și cinetice la sisteme reactante de o asemenea complexitate.

7. BIBLIOGRAFIE

1. Grossot, J., „Les Matières Plastiques”, Ed. II, Dunod, Paris, 1960.
2. Pukánszky, B., Plastiques Modernes et Elastomères, Mars, 1976, 70-74.
3. Nass, J.L., Presented at the April 23, 1963, Meeting Society of Plastics Engineers, Inc., Eastern New England Section.
4. Stapfer, H.C., Hampson, D.G., Dworkin, D.R., Brabender Technical Papers, vol. 14, 1968, 276-278.
5. Marshal, B.I., British Plastics, Aug., 1969, 70-79.
6. King, L.F., Nöel, F., Polymer Engineering and Science, 12, (2), 1972, 112-119.
7. Andrews, K.E., Butters, C., Wain, B.J., British Plastics, Oct., 1970, 97-101.
8. Andrews, K.E., Butters, C., Wain, B.J., British Plastics, Nov., 1970, 88-91.
9. Murphy, C.M., Zisman, W.A., Industrial and Engineering Chemistry, 42, (12), 1950, 2415-2420.
10. Larsen, R.G., Bondi, A., Industrial and Engineering Chemistry, 42, (12), 1950, 2421-2425.
11. Di Francesco, A., Materie Plast. ed. Elastomeri, 32, (10), 1951, 1035-1047.
12. De Coste, J.B., SPE Journal, 25, 1969, 67-71.
13. Khanna, R.K., Plastics and Polymers, April, 1974, 80-82.
14. Nagy, J., Brandt-Petrik, E., Farkas, R., Ferenczi-Gresz, S., Gabor, T., Pukánszky, B., Plaste und Kautschuk, 7, 1978, 405-407.
15. Van Veersen, G.J., Kunststoffe, 59, (3), 1969, 180.
16. Pape, R.F., Coşeriu, C., Mătiş, M., Materiale Plastice, 15, (1), 1978, 35-38.
17. Legros, J., Deligny, J., Industrie-Genie Chimique, 103, (10), 1970, 1201-1204.
18. Böttner, E.F., Rosenthal, G., Kunststoffe, 62, 1972, 10.
19. Cernoch, J., Stihel, Z., Tluchoř, J., Plaste und Kautschuk, 27, (11), 1980, 621-623.
20. Schramm, G., Kunststoffe, 10, 1968, 697-702.
21. Holmes-Walker, W.A., Tuck, J.A., Progressive Plastics (Canada), Aug., 1967, 31-34.
22. Menges, G., Unkler, W., Kunststoff-Berater, 16, 1971, 785-791; 941-945; 1057-1061; 1062-1072.
23. Figge, K., Kunststoffe, 61, 1971, 832.
24. Menges, G., Unkler, W., Kunststoff-Berater, 17, 1972, 43-47.

25. Han, C.D., *J. Appl. Polymer Sci.*, 15, 1971, 2576-2591.
26. Mirich, F.R., *Rheology, Theory and Applications*, New York, 3, 1960, 617.
27. Bianchi, U., *Rheologica Acta*, 10, 1971, 213.
28. Hoffmann, W., *Rheologica Acta*, 2, 1963, 8-13.
29. Plajer, O., *Plastverarbeiter*, 23, 1972, 81.
30. Meissner, J., *Kunststoffe*, 61, 1971, 576.
31. x x x Prospect tehnic, Henkel & Co., D 1690 (1)-d-087130.
32. x x x STAS 9047-71, R.S. România.
33. Lee, W.A., Sewell, J.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1968, 1397.
34. Hayes, R.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 1961, 318.
35. Pakter, A., Nerurkar, M.S., *Kolloid Zeit. and Zeit. für Polymere*, 229, 1969, 7.
36. Anvorova, A.I., s.a., *Vyskomol. Soedin.*, 8, 1960, 1962.
37. Jacobson, U., *Brit. Plastics*, 34, 1961, 328.
38. Nagy, J., Gabor, T., Brandt-Petrik, E., *Thermal Analysis, vol. 2, Proceedings fourth ICTA Budapest, 1974*, 175.
39. Anagnostopoulos, C.E., Coran, A.Y., Garath, H.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 1960, 18.
40. Nagy, J., Ferenczi-Gresz, S., Farkas, R., Nagy, T.T., Pukánszky, B., *Plaste und Kautschuk*, 20, (12), 1973, 916.
41. Nagy, J., Ferenczi-Gresz, S., Farkas, R., Nagy, T.T., Pukánszky, B., *Plaste und Kautschuk*, 21, (12), 1974, 919-921.
42. Hill, N., Vaughan, W.E., "Dielectric properties and molecular behaviour." Van Nostrand, New York (Toronto), Melbourne, 1969.
43. Hedvig, P., "Elektrische Leitung und Polarisation in Plasten", *Akadémi Kiadó, Budapest*, 1969.
44. Saito, S., *Researches of the Electrotechn. Lab.*, Nr. 648, Tokio, 1964.
45. Knappe, W., Khun, B., *Kunststofftechnik*, 12, (9), 1973, 249-253.
46. Zelinger, J., Altmann, V., Pelzbauer, Z., *Scientific Papers of Institute of Chemical Technology, Prague*, C-22, 1974, 127-134.
47. Oakes, W., Hughes, B., *Plastics*, 31, 1966, 347.
48. Bowden, F.P., Tabor, D., "Friction and Lubrication of Solids", II, Oxford, London, 1964.
49. Bowden, F.P., Tabor, D., "Friction and Lubrication" 2, John Wiley, New York, 1956.
50. Massot, J., *Ind. Plast. Moderno*, 13, (10), 1961, 49.
51. Riethmayer, S.A., *Gummi Azbest. Kunst.*, 18, 1965, 425.
52. Knappe, W., Schönwald, H., *Kunststoffe*, 60, 1970, 657-665.
53. Knappe, W., Schönwald, H., *Kunststoffe*, 61, 1971, 497-504.
54. Schreiber, H.P., *Polym. Eng. Sci.*, 9, 1969, 311-318.
55. Rudin, A., *SPE Journal*, 26, 1970, 57-68.
56. Bower, D., *Plastics Compounding*, Jan./Febr., 1979, 64-66.
57. Brach, B., Byczowski, R., *Polymer (Warsaw)*, 26, 1981, 95-101.

58. Brauch, B., Byczowski, R., *Polimery (Warsaw)*, 26, (2), 1981, 55-60.
59. Cernoch, J., Stihel, Z., *Plaste und Kautschuk*, 28, (5), 1981, 270-272.
60. Menzel, G., Polte, A., *Kunststoffe*, 65, (3), 1975, 149-155.
61. Scott, G., Tahan, M., *Eur. Polym. J.*, 11(7), 1975, 535-539.
62. Gould, E.S., „Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, Ed. II, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1971, 372-432.
63. Loening, L.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, 3929.
64. x x x Brev. Englez 782.480, 4 Sept., 1957 (G.A. vol. 52, 1958, 4976g).
65. Mechtiev, S.D., s.a., *Azerb. Khim. Zh.*, 6, 1966, 42-45.
66. Astle, M.J., Schaeffer, B., Obenland, C.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1967, 821.
67. Schröter, E., *Plaste und Kautschuk*, 12, 1965, 367.
68. Sevcic, S., Stamberg, J., Prochazka, M., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 33, 1968, 1327-1332.
69. Shen, T.H., Kuo, C.F., *Chiao-Tung Univ. Res. Inst., Ann. Rept. Bur. Chem.*, 3, 1936, 40-51.
70. Arvin, J.A., Brev. SUA, 2.029.851, 4 Febr., 1936.
71. Volkova, T.N., Shevliaghina, E.V., *Tr. Vses. Nauchn. Issled. Inst., Sintetich. i Natural n, Dushistykh Veshchestv.*, 5, 1961, 120.
72. Feuge, R.O., Kraemer, E.A., Bailey, A.E., *Oil & Soap*, 22, 1945, 202-207.
73. Dunlap, L.H., Heckles, J.S., *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 37, 1960, 281-285.
74. x x x Brev. Englez, 971.901, 7 Oct. 1964 (G.A. vol. 61, nr. 13, 1964, 15.917d).
75. x x x Brev. SUA 3.309.318, 14 Mart. 1967.
76. Day, J.N.E., Ingold, C.K., *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, 686.
77. Datta, S.C., Day, J.N.E., Ingold, C.K., *J. Chem. Soc.*, 1939, 838.
78. Bamford, C.H., Tipper, C.F.H., „Chemical Kinetics” vol. 10, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1972.
79. Patai, S., „The Chemistry of carboxylic acids and esters”, Interscience publishers, 1969.
80. Weber, H., *Ullmann's Enc.* vol. 18, Ed. III, 65-73.
81. Bacaloglu, R., *Studii și cercetări de chimie*, Tom 14, nr. 4, 1966, 239.
82. Van der Zeeuw, A.J., *Chemistry and Ind.*, Iul., 1969, 978.
83. Mătieș, M., Bacaloglu, R., Pape, R.F., Glatt, H.H., *Bul. științific și tehnic al I.P. „Traian Vuia” Timișoara, Seria Chimie*, Tom 23, 37, 1978, 73-76.
84. Bacaloglu, R., Moraru, A., Csunderlik, I., Bacaloglu, I., Pape, R.F., Mătieș, M., Proșteanu, N., Stoi, A., Magda, A., *Bul. științific și tehnic al I.P. „Traian Vuia” Timișoara, Seria Chimie*, Tom 24, 38, 1979, 71-77.
85. Ingold, C.K., „Structure and mechanism in organic chemistry”, Ed. II, Cornell Univ. Press, 1969; 1128-1191.
86. Goldschmidt, H., *Z. physik. Chem.*, 143, 1929, 278.

87. Goldschmidt, H., Melbye, R.S., Z. physik. Chem., 143, 1929, 139.
88. Bender, M.L., Chem. Rev., 60, 1960, 53.
89. Lutz, J.F., Brev.SUA 3.542.857, 24 Nov.1970 (C.A. vol.74, nr.11, 1971, 53.078 r).
90. Naylor, J., Brev. Anglez 904.304, 29 Aug. 1962.
91. Naylor, J., Brev.SUA 3.271.447, 6 Sept.1966.
92. Staeger, R., Brev. Elvetien, 237.401, 16 Ian.1946.
93. Oberdorfer, F., Brev.SUA 2.939.774, 7 Iun.1960.
94. Batzer, E., s.a., Brev. Germ., 900.496, 28 Dec.1953.
95. Friederich, J., Brev. Germ., 1.037.203, 21 Aug.1958.
96. Fenton, D.M., Brev., SUA 3.393.225, 16 Iul.1968.
97. Kollar, J., Brev.R.S.R., 58.098, 22 Apr.1971
98. Kollar, J., Brev.R.S.R., 56.323, 1969.
99. Kollar, J., Brev. Germ., 1.931.563, 8 Ian.1970.
100. x x x Brev. Japonez 70.09.538, 16 Mart.1970 (C.A. vol.73, nr.3, 1970, 14.218 w).
101. x x x Brev. German 1.948.856, 2 Apr.1970 (C.A. vol.73, nr.7, 1970, 34316 t).
102. x x x Brev. Japonez 70.19.490, 3 Iul.1970 (C.A. vol.73, nr.13, 1970, 66.056 m).
103. x x x Brev. Japonez 70.14.773, 25 Mai, 1970 (C.A. vol.73, nr.17, 1970, 87.451 b).
104. x x x Brev. Francez 2.011.382, 27 Febr.1970 (C.A. vol73, nr.21, 1970, 109.297 k).
105. x x x Brev. Japonez 70.14.774, 25 Mai 1970 (C.A. vol.73, nr.23, 1970, 120.109).
106. x x x Brev. German 2.038.781, 18 Febr.1971 (C.A. vol.74, nr.17, 1971, 87.429 w).
107. x x x Brev. Olandez 301.519, 11 Oct.1965 (C.A. vol.64, nr.5, 1966, 6502 e).
108. x x x Brev. Japonez 70.32.412, 19 Oct.1970 (C.A. vol.74, nr.11, 1971, 53.067 m).
109. x x x Brev. Japonez 70,32.414, 19 Oct.1970 (C.A. vol.74, nr.11, 1971, 53.068 n).
110. x x x Brev. Japonez 70.32.413, 19 Oct.1970 (C.A. vol.74, nr.11, 1971, 53.069 p).
111. x x x Brev. Japonez 70.32.415, 19 Oct.1970 (C.A. vol.74, nr.11, 1971, 53.070 g).
112. x x x Brev.SUA 2.701.813, 8 Febr.1955 (C.A. vol.50, nr.1, 1956, 399 d).
113. Curtin, Y.D., Bradley, A., Hendrickson, Y.G., J. Am. Chem. Soc., 78, 1956, 4064-4068.

114. Polly, I. C., Cuninghame, C. D., Brev. SUA 2.783.270, 26 Febr. 1957.
115. Mass, I., Voitenleitner, F., Brev. Germ., 1948.856, 26 Sept. 1969.
116. Mass, I., Pfeiffer, W. C., Voithenleitner, F., Brev. Germ., 2.038.781, 4 Aug. 1970.
117. x x x Brev. Anglez 1.058.995, 14 Oct. 1963.
118. Stockburgher, G. J., Bradner, J. D., J. Am. Oil Chemists Soc., 43, 1965, 6-10.
119. Malkemus, J. D., J. Am. Oil Chemist's Soc., 33, 1956, 571-574.
120. Wrigley, A. N., Smith, F. D., Stirton, A. J., J. Am. Oil Chemist's Soc., 36, 1959, 34-36.
121. Siggia, S., Starke, A. N. jr., Garis, J. J., Sthal, C. R., Anal. Chem., 30, 1958, 115-116.
122. Birkmeier, R. L., Brandner, J. D., J. Agr. Food Chem., 6, 1958, 471-75.
123. Nagase, K., Sakaguchi, K., J. Chem. Soc. (Japan), 64, 1961, 1035-1100.
124. Wetteran, F. P., Olsanski, V. L., Bradner, J. D., Smullin, C. F., J. Am. Oil Chemist's Soc., 41, 1964, 383-387.
125. Malkemus, J. D., Brev. SUA 2.910.490, 1959.
126. Stockburgher, G. J., Brandner, J. D., J. Am. Oil Chemist's Soc., 40, 1963, 590-594.
127. Woitech, B., Patat, F., Z. für Phys. Chemie, 25, 1960, 39-55.
128. Ishii, Y., Nishikawa, Y., Kato, H., J. Chem. Soc. (Japan), 63, 1960, 2177-80.
129. x x x Brev. SUA 2.910.490 (C.A. vol. 54, nr. 6, 1960, 5473 b, c).
130. x x x Brev. Germ. 1.248.660 (C.A. vol. 67, nr. 23, 1967, 108.456 a).
131. x x x Brev. Germ. 1.157.623 (C.A. vol. 67, nr. 8, 1964, 9206 e).
132. Umbach, W., Stein, W., Brev. Germ., 1.901.535, 14 Jan. 1969 (C.A. vol. 73, nr. 17, 1970, 87.457 h).
133. Malkemus, J. D., Swan, J. J., Am. Oil Chemist's Soc., 34, 1957, 342.
134. Katzschmann, E., Brev. Germ., 1.226.579, 17 Oct. 1962.
135. x x x Brev. Olandez 614.650 (C.A. vol. 67, nr. 23, 1967, 108.451 v).
136. x x x Brev. Englez 1.142.554, 1969 (C.A. vol. 70, nr. 19, 1969, 87.0511).
137. x x x Brev. Japonoz 70.08.209, 24 Mai, 1970 (C.A. vol. 73, nr. 3, 1970, 14.227 y).
138. x x x Brev. SUA 2.910.491, 27 Oct. 1959.
139. Hayes, A. R., Boutsicoris, S. P., Brev. SUA 2.929.835, 22 Mart. 1960, (C.A. vol. 57, nr. 17, 1970, 17.271 o).
140. x x x Brev. Englez 1.096.035 (C.A. vol. 69, nr. 5, 1968, 18.623q).
141. Sorokin, M. F., Kochnova, Z. A., Krivopalova, T. S., Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., 57, 1968, 61-65.
142. x x x Brev. Belgian 616.238, 30 Apr. 1962 (C.A. vol. 58, nr. 2, 1963, 1410 a).
143. x x x Brev. SUA 3.059.024, 16 Oct. 1962 (C.A. vol. 58, nr. 6, 1963, 5520d).
144. x x x Brev. Germ. 1.147.938, 1963 (C.A. vol. 59, nr. 12, 1963, 13.829 a).

145. x x x Brev. Germ. 1.150,982, 4 Jul.1963 (C.A.vol.60,nr.1, 1964, 463 d).
146. Sung, B., Umbach, W., Baumann, H., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 73, 1971, 88-90.
147. Fischer, E., Bergmann, M., Barwind, H., Ber., 53, 1926, 1589.
148. Hartmann, L., Chem. Ind., 1960, 711.
149. Sgoutas, D., Kummerov, F.A., Biochemistry, 3, 1964, 406.
150. Anfinsen, J.R., Perkins, E.G., J. Am. Oil Chemist's Soc., 41, 1964, 779-780.
151. Quinn, J.G., Sampugna, J., Jensen, R.G., J. Am. Oil Chemist's Soc., 44, 1967, 439.
152. Mattson, F.H., Volpenheim, R.A., J. Lipid Res., 3, 1962, 281.
153. Gunston, D.D., "An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and Their Glycerides." Ed. II, Chapman and Hall, London, 1967, 138.
154. Mitchell, L.C., J. Am. Oil Chemist's Soc., 49, 1972, 281.
155. Carreau, J.P., Bull. Soc. Chim. France, 1970, 4111.
156. Parker, A.J., Chem. Rev., 69, 1969, 1.
157. Grth, A., Chem. Ber., 38, 1905, 2286.
158. Kester, S.B., Gaiser, C.J., Lazar, M.E., J. Org. Chem., 8, 1943, 550.
159. Bailey, A.E., "Melting and Solidification of Fats", Interscience Publishers, New York, 1973, 165.
160. Abderhalden, E., Michwald, E., Chem. Ber., 47, 1914, 1859.
161. Lyon, C.K., Garrett, V.H., J. Am. Oil Chemist's Soc., 47, 1970, 145-146.
162. Milles, R.H., Farrar, M.W., Weinkauff, O.J., Chem. Ind., 1962, 2144.
163. Milles, R.H., Weinkauff, O.J., Brev. SUA. 3.148.200, 8 Sept. 1964.
164. Norris, F.A., Oil & Soap, 12, 1940, 257.
165. Clark, C.E., Malkin, T., J. Chem. Soc., 1944, 666.
166. Lundberg, W.O., Chipault, J.R., Official Digest Federation of Paint and Varnish Production Clubs, 11, 1949.
167. Chipault, J.R., Hendrickson, M.J., Lundberg, W.O., Official Digest Federation of Paint and Varnish Production Clubs, 11, 1949.
168. Malins, D.C., Mangold, H.K., J. Am. Oil Chemist's Soc., 37, 1960, 576.
169. Verkade, P.E., Van der Lee, J., Meerburg, W., Rec. Trav. Chim., 51, 1932, 850.
170. Lehman, J.W., Gauglitz, E.J., J. Am. Oil Chemist's Soc., 41, 1964, 533-35.
171. Lemarz, W.J., Adv. Lipid Res., 4, 1966, 175.
172. Hanahan, D.J., Progr. Chem. Fats. Lipids, 4, 1957, 142.
173. Weiss, S.B., Kennedy, S.P., J. Am. Chem. Soc., 73, 1956, 3550.
174. Meyerhof, O., Kiessling, W., Biochem. Z., 264, 1933, 40.
175. Baker, R.W.R., Porcellati, G., Biochem. J., 73, 1959, 561.
176. Kornberg, A., Pricer, W.E., J. Biol. Chem., 204, 1953, 329.

177. Shapiro, B., „Metabolism and Physiological Significance of Lipids“, John Wiley and Sons, New York, 1964, 33.
178. Senior, J. R., Isselbacher, K. J., J. Biol. Chem., 237, 1962, 1454.
179. Ansel, G. B., Hawthorne, J. N., „Phospholipids“, Elsevier, Amsterdam, 1964.
180. x x x Brev. R.S.R., 56.513, 30 Nov. 1970.
181. x x x Brev. SUA 2.911.437, 1960.
182. Hartley, J., Ramsay, T. H., Shimmin, J. D., Brev. SUA 2.820.014, (C.A. vol. 52, 1959, 8539 h).
183. Zeinalov, B. K., Nasirov, A. B., s.a., Azerb. Neft. Khoz., 46 (3), 1967, 41-42.
184. Mahmedov, S., Mizker, I. L., Razaev, A., Materialy Nauchn. Konf. Inst. Khim. Akad. Nauk. Azerb., Inst. Org. Khim., Brevan, 1957, 375-381.
185. x x x Brev. SUA 3.115.519, 24 Dec. 1963 (C.A. vol. 60, nr. 7, 5857d).
186. Mani, V. V. S., Lakshminarayana, G., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 73, (4), 1971, 235-237.
187. x x x Brev. SUA 3.091.632, 28 Mai 1963 (C.A. vol. 59, nr. 12, 1963, 13.828 g).
188. x x x Brev. URSS 157.678, 14 Oct. 1963 (C.A. vol. 60, nr. 6, 1964, 6710c).
189. x x x Brev. URSS 278.672, 21 Aug. 1970 (C.A. vol. 74, nr. 11, 1971, 53.077 q).
190. x x x Brev. SUA 2.861.098, 18 Nov. 1958 (C.A. vol. 53, nr. 8, 1959, 7.016 b).
191. x x x Brev. SUA 2.518.940, 15 Aug. 1950 (C.A. vol. 45, nr. 1, 1951, 662e).
192. Bevan, T. H., Malkin, T., Smith, D. B., J. Chem. Soc., 1955, 1043.
193. x x x Brev. Germ. 865.899, 5 Febr. 1953 (C.A. vol. 51, 1957, 12.965b).
194. Young, C. G., J. Am. Oil Chemist's Soc., 35, 1958, 416-417.
195. Ruttan, R. F., Roebuck, J. R., Trans. Roy. Soc. Can., 3, Sec. III, 1915, 1-11.
196. Ruttan, R. F., Orig. Commun. 8 the Intern. Congr. Appl. Chem., 1912, 431-42.
197. Howe, I. S., Trans. Roy. Soc. Can., 12, (3), 1918, 13-18.
198. Hilditch, T. P., Rigg, J. C., J. Chem. Soc., 1935, 1774-1778.
199. Bhattcharya, R., Hilditch, T. P., J. Chem. Soc., 1931, 901-907.
200. Kailan, A., Schachner, A., Monatsch., 52, 1929, 23-52.
201. Astle, M. J., Schaffer, B., Obenland, C. O., J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, 3643-4.
202. Goldschmidt, H. A., Chem. Revs., 83, 1943, 257.
203. Goldschmidt, H. A., Brev. SUA 2.269.529, 13 Jan. 1942.
204. Eckey, E. W., Brev. Englez 500,765, 15 Febr. 1939.
205. Watson, P. B., Brev. SUA 1.534.752, 21 Apr. 1925.
206. Whittleton, T. R., Brev. SUA 2.814.596, 26 Nov. 1957 (C.A. vol. 52, 1958).
207. Bell, A., Lappin, R. G., Brev. Englez 767.455, 6 Febr. 1957, (C.A. vol. 51, 1957, 13.379 1).
208. Babovskaya, N. S., Kucerovskaya, V. N., Trudy Khim. i Khim. Tekhnol., 1, 1958, 190-191.
209. Topchiev, A. V., s.a., Trudy Moskov. Neft. Inst. im. I. M. Gubkina, 23, 1958, 3-

210. Hector de Lima, R. O., *Rev. Soc. venezolana quim.*, 30, 1959, 44-51.
211. Cernysheva, D. A., Ostaeva, A. E., Polianskii, N. G., *Khim. Khim. Tekhnol.*, 13, 1970, 1303-1307.
212. Hradil, J., Malek, J., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 34, (12), 1969, 3959-3965.
213. Mjagkov, V. A., Repina, L. P., *Chim. Volokna* 25, 1963.
214. Mares, F., Batant, V., Krupieka, J., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 34, 1969, 2208.
215. Stamberg, J., Sevcic, S., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 33, 1968, 1327-1333.
216. Sevcic, S., Stamberg, J., Schmidt, P., *J. Polym. Sci.*, 16, 1967, 821.
217. Sevcic, S., Stamberg, J., Kupee, J., *Chem. Listy*, 62, 1968, 35.
218. Frisch, N. W., *Chem. Eng. Sci.*, 17, 1962, 735.
219. Kaiser, J. R., Beuther, H., Moore, L. D., Adioso, R. O., *Ind. Eng. Chem. Product Research Develop.*, 1, 1962, 296.
220. Kukovitskaya, L. B., s.a., *Neftekhim. Protsessy i Produkty*, 1976, 103-110.
221. Bikkulov, A. Z., s.a., *Neftekhim. Protsessy i Produkty*, 1976, 117.
222. x x x *Brev. Japoncz* 77.15.112, 15 Dec. 1977 (C.A. vol. 88, nr. 10, 1978, 136.147c).
223. x x x *Brev. Japoncz* 78.12.969, 4 Febr. 1978 (Cl. C. 07 D 213/79).
224. Kukovitskii, M. M., s.a., *Khim. Tekhnol. Pererabotki Nefti i Gaze*, 4, 1976, 62-64.
225. Malek, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 43(7), 1978, 1907-1916.
226. Blaga, A., Vlădea, R., Zver, M., Simon, M., *Revista de chimie*, 29(7), 1978, 629-631.
227. Reimschuessel, H. K., Debona, B. T., Murthy, A. K. S., *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17(10), 1979, 3217-3239.
228. Charelshvili, B. J., Berlin, A. A., Lyubimova, G. V., Gusev, M. N., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 9(3), 1978, 245-250.
229. Berthelot, M., *Compt. rend.*, 41, 1855, 452-456.
230. Berthelot, M., *Ann. Chim. Phys. Sect.*, 41, 1854, 432.
231. Berthelot, M., *Ann. Chim. Phys. Sect.*, 47, 1856, 355.
232. Bellucci, J., *Gazz. Chim. Ital.*, 42, 1912, 283.
233. Malkin, T., Bevan, T. H., "Progress in the Chemistry Fats and other Lipids," Pergamon Press Ltd., London, vol. 4, 1957, 64-67.
234. Hartman, L., *Chem. Revs.*, 58, 1958, 845-867.
235. Goldschmidt, H. A., *Chem. Revs.*, 33, 1943, 257-349.
236. Savary, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, 361.
237. Gross, A. T., Feuge, R. O., *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 41, 1964, 727.
238. Richardson, A. S., *Brev. SUA* 2.251.692, 1941.
239. Richardson, A. S., Eckey, E., *Brev. SUA* 2.251.693, 1941.
240. Mattil, K. F., Sims, R. J., *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 29, 1952, 59-61.

241. Franzke, C., Kretschmann, F., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 65, 1963, 275-277.
242. Hilditch, T.A., "The Chemical Constitution of Natural Fats", Chapman & Hall Ltd., London, 1956, 551.
243. Rolston, A.W., "Fatty Acids and Their Derivatives", John Wiley and Sons, New York, 1948, 529.
244. Verkade, P.E., *Chimie & Industrie*, 69, 1953, 239.
245. Hartman, L., *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 44, (9), 1966, 536-538.
246. Biswas, A.K., Ganguly, D., *Nature*, 188, 1960, 56-57.
247. Choudhury, R.B.R., *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 39, 1962, 345-347.
248. Markley, S.K., "Fatty Acids" Part. 2., Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, 786.
249. Fischer, E., *Ber.*, 53, 1920, 1621-1633.
250. Daubert, B.F., King, C.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, 3003.
251. Stimmel, B.F., King, C.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, 1724-1725.
252. Martin, J.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, 5483.
253. Berthelot, M., *Compt. Rend.*, 36, 1853, 27-29.
254. Berthelot, M., *Compt. Rend.*, 37, 1853, 398-406.
255. Berthelot, M., *Compt. Rend.*, 38, 1854, 668-673.
256. Steger, A., Van Loon, J., *Rec. Trav. Chim.*, 46, 1927, 703-708.
257. Gardner, T.L., *J. Soc. Chem. Ind.*, London, 47, 1928, 278-280.
258. Verkade, P.E., Van der Lee, J., Meerburg, W., *Rec. Trav. Chim.*, 50, 1932, 850-852.
259. Bellucci, I., *Atti. Accad. Naz. Lincei.*, 20, Sez. I, 1911, 235-238.
260. Bellucci, I., Manzetti, R., *Atti. Accad. Naz. Lincei.*, 20 Sez. I, 1911, 125-128; 503-504.
261. Gianoli, G., *Seifensieder-Ztg.*, 39, 1911, 578.
262. Franzen, H., *Z. angew. Chem.*, 46, 1933, 410.
263. Kailan, A., Ulicny, P., *Monatsch.*, 61, 1932, 169-188.
264. Kailan, A., Raupenstrauch, I., *Monatsch.*, 45, 1924, 485-518.
265. Veikherz, I., *Khim. Farm. Prom.*, 1932, 284-286.
266. Hartman, L., *Nature*, 195, 1962, 701.
267. Hartman, L., *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 1966, 536-538.
268. Hartman, L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 1964, 519-520.
269. Hartman, L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 1963, 142.
270. Hartman, L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 33, 1956, 129.
271. Hartman, L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 1960, 711-712.
272. Hartman, L., *J. Sci. Food Agric.*, 4, 1960, 191-194.
273. Anfinsen, J.R., Perkins, E.G., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 1964, 779.
274. Lehman, I.V., Gauglitz, E.J. jr., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 1964, 533-535.
275. Feuge, R.O., Willich, R.K., Guise, W.A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 1963, 260-264.

276. x x x Brev. Germ. 2.511.807, 30 Sept. 1976 (C.A. vol. 88, nr. 2, 1978, 22.150 t).
277. Santina, C., Donald, C.W., Aust. J. Chem., 30, (11), 1977, 2487-2492.
278. x x x Brev. Japonoz 77.28.773, 28 Jul. 1977 (C.A. vol. 88, nr. 11, 1978, 15.817 z)
279. x x x Brev. URSS 620.474, 25 Aug. 1978 (C.A. vol. 89, nr. 10, 1978, 163.084).
280. Dickinson, L., Mc Lure, I.A., Al Nakasak, A., J. Chem. Thermodyn., 12, (4), 1980, 394-454.
281. Sekhar, N.S., Pass, R., Brev. Germ., 2.904.164, 7 Aug. 1980.
282. x x x Brev. URSS 635.088, 30 Nov. 1978.
283. Garti, H., Asorin, A., Zaidman, B., J. Am. Oil Chemists' Soc., 70, 1981, 180
284. Sevilla, M.D., Norchouse, K.M., Swarts, S., J. of Physical Chemistry, 85, 1981, 923-927.
285. Herbert, I., Hous, A., Brev. Germ. 1.912.486, 12 Mart. 1969.
286. Blagomravova, A.A., Drinberg, A.Y., J. Appl. Chem., URSS, 11, 1938, 1642.
287. Blagomravova, A.A., Lazarev, A.M., J. Appl. Chem., URSS, 13, 1940, 879-882.
288. Bruson, H.A., Brev. SUA, 1.835.203, 8 Dec. 1931.
289. Goodings, A.C., Marshall, B., Lemon, H.W., Brev. SUA 2.238.882, 22 Apr. 1941.
290. Arvin, J.A., Brev. SUA 2.029.851, 4 Febr. 1936.
291. Arvin, J.A., Brev. Englez 405.826, 15 Febr. 1934.
292. Savary, P., Bull. nat. grasses. Inst. Col. Marscille, 30, 1946, 84-87.
293. Savary, P., Bull. Soc. Chim. France, 1947, 258-260.
294. Burrell, H., Ind. Eng. Chem., 37, 1945, 86.
295. Brandner, J.D., Hunter, R.H., Brewster, M.D., Bonner, R.H., Ind. Eng. Chem. 37, 1945, 809.
296. Gibbons, J.P., Gordon, K.M., Ind. Eng. Chem., 42, 1950, 1591.
297. Mueller, L.R., Dness, P.L., Mc Sweeney, B.E., Ind. Eng. Chem., 42, 1950, 1537.
298. Barlow, R., Barth, R.H., Snow, J.E., "The Pentaerythritols", Reinhold, New York, 1958.
299. Cohen, G., Murphy, C.H., O'Rear, J.G., Ravner, H., Zisman, W.A., Ind. Eng. Chem., 45, 1953, 1766.
300. Larsen, R.G., Bondi, A., Ind. Eng. Chem., 42, 1950, 2421.
301. Mahoney, L.C., Kevlin, W.M., Barnum, L.R., Sax, K.J., Sacri, W.S., Williams, P.H., Armed Serv. Tech. Inform. Agency Doc, Nr, 1555.862, 1958.
302. Murphy, C.H., Ravner, H., Ind. Eng. Chem., 44, 1952, 1607.
303. x x x Barends, R.C., Feinmann, H.Z., Lubrication Eng., 13, 1957, 545.
304. Murphy, C.H., Zisman, W.A., Ind. Eng. Chem., 42, 1950, 2415.
305. Bohner, R.G., Krimmel, J.A., Schridt-Collocous, J.J., Stacy, R.D., J. of Chem. and Eng. Data, 7, 1962, 547-553.

306. Tai, S., Chao, H., Kjonass, M., Brev.SUA, 3.562.300, 9 Febr. 1971 (C.A.vol.74.nr.26,1971, 142.850 d).
307. Itsikson, T.M., Milovidova, N.V., Rappoport, I.B., Khim.Tekhnol.Topl. Masel., 12, 1967, 14-16.
308. Richert, M.T., Pagnat, C., Oleagineaux, 22, 1967, 613-615.
309. x x x Brev.Germ., 1.964.628, 25 Ian.1970 (C.A.vol.73,nr.10, 1970, 47.280 p).
310. Wilbur, A.G., Brev.SUA, 3.069.377, 18 Dec.1962 (C.A.vol.58,nr.11, 1963, 11537 e).
311. x x x Brev.Germ. 2.034.383, 14 Ian.1971 (C.A.vol.74,nr.18, 1971, 89.489 q).
312. x x x Brev.Japonez 77.113.916, 24 Sept.1977 (C.A.vol.88,nr.4, 1978, 50312 r).
313. Itsikson, T.M., s.a., Tr.VN II po Pererabotke Nefti, 22, 1977, 102-104.
314. Polina, E.V., s.a., Sb.VN II po Pererabotke Nefti, 29, 1978, 17.
315. Sosulina, L.H., s.a., Sb.VN II po Pererabotke Nefti, 29, 1978, 71.
316. Neisner, R., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 82, 1980, 10-16.
317. Zeman, A., Bartl, P., Schaff, A., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 80(10), 1978, 388-392.
318. Valfolomeev, D.F., s.a., Neftepererab.Neftekhim.(Moskov), 1, 1979, 55.
319. Ostrizhko, F.N., Yuminov, V.S., Panshin, Yu.A., Sintez Pentaplasta, L., 1979, 5-8.
320. Gordon, M., Leonis, C.G., J.of the Chem.Soc., Faraday Transaction, I, 71, 1975, 161-167.
321. Ropuszynski, S., Perka, J., Wiadomosci Chemiczne, 24, 1970, 257-267.
322. Perka, J., Ropuszynski, S., Scientific Papers of the Institute of Organic Technol.and Plastics of Wroclaw Tech.Univ., 18, 1975, 3-18; 19-30; 31-55.
323. x x x Brev.SUA 3.048.608, 7 Aug.1962.
324. x x x Brev.SUA 3.562.300, 9 Febr.1971 (C.A.vol.74,nr.26,1971, 142.850 d).
325. x x x Brev.Germ., 1.912.486, 12 Mart.1969.
326. Poré, J., Houis, J.P., Rasori, I., Revue française des corps gras, 3, 1981, 111-115.
327. Mătieș, M., Pape, R.F., Dan, L., Coșeriu, C., Hächster, P., Brema, D., Bohatir, L., Brev.R.S.R. 77.386, 22 Mai 1981.
328. Pape, R.F., Mătieș, M., Dan, L., Oltean, D., Hächster, F., Coșeriu, C., Luchian, K., Solicitare Brev., Dosar OSIM 107.284, 19 Apr.1982.
329. Mătieș, M., Pape, R.F., Gros, I., s.a., Solicitare Brev., Dosar OSIM, 107.285, 19 Apr.1982.
330. Pape, R.F., Mătieș, M., Gros, I., s.a., Solicitare Brev., Dosar OSIM, 107.286, 19 Apr.1982.

331. x x x Brev. Angles 943.995, 26 Jan. 1960 (C.A. vol. 60, nr. 7, 1964, 8, 198 c).
332. Riddich, J. A., Bunger, L. B., "Techniques of Chemistry" vol. II, Organic Solvents, Ed. III, New York, 1970, 278-279; 749.
333. Durroni, R. E., "Solvents" Ed. VIII, London, 1971, 167; 174.
334. Eardtescu, C. D., "Tratat elementar de chimie organică", vol. I, Ed. IV, Ed. tehnică, 1956, 605.
335. Barb, S. F., Martin, V. G., J. Am. Oil Chemists' Soc., 47, (11), 1970, 415-21.
336. Barb, S. F., J. Am. Oil Chemists' Soc., 45, 1968, 784-786.
337. Herring, E. C., Ahrens, E. H., Lipsky, S. R., Lattson, P. L., Mand, J. F., Kurner, M. A., Goldwater, T. E., J. Lipid Res., 5, 1964, 20-27.
338. x x x AOCs Report of the Instrumental Techniques Committee, 1965-66, J. Am. Oil Chemists' Soc., 44, 1967, 215-217.
339. Dale, A., Keare, M., J. Sci. Food Agric., 6, 1955, 162.
340. Kuksis, A., Mc Carthy, M. J., Can. J. Biochem. Psychol., 40, 1962, 679.
341. Augustin, F., Oleagineux, 22, 1967, 99.
342. Beard, J., Bugaut, M., Clement, G., J. Am. Oil Chemists' Soc., 48, (3), 1971, 134-139.
343. Bugaut, M., Beard, J., C. R. Acad. Sci. Paris, 5, 1970, 330.
344. Fillerup, J. L., Mead, J. F., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 83, 1953, 574.
345. Beard, J., Bugaut, M., J. Chromatogr. Sci., 7, 1969, 639.
346. Clement, G., Beard, J., C. R. Acad. Sci. Paris, 253, 1961, 564.
347. Kuksis, A., Mc Carthy, M. J., Beveridge, J. K. R., J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 1964, 201.
348. Binder, E. G., Applewhite, F. H., Kohler, G. O., Goldblatt, L. A., J. Am. Oil Chemists' Soc., 39, 1962, 513.
349. Achaya, K. T., Craig, B. H., Youngs, C. G., J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 1964, 783.
350. Kuksis, A., Mc Carthy, M. J., J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 1964, 17.
351. Kuksis, A., Mc Carthy, M. J., Beveridge, J. K. R., J. Am. Oil Chemists' Soc., 1963, 530.
352. Mc Carthy, M. J., Kuksis, A., Beveridge, J. K. R., Can. J. Soc. Biochem & Physiol., 40, 1962, 1693.
353. Kuksis, A., Harai, L., Myher, J. J., J. Am. Oil Chemists' Soc., 52, 1975, 193.
354. Chandra, B. S., Martinez, G. C., J. Am. Oil Chemists' Soc., 49, 1972, 229-232.
355. Poldak, J., Less, M., Stanley, G. H. S., J. Biol. Chem., 226, 1957, 481.
356. Hirsch, J., Ahrens, E. H. Jr., J. Biol. Chem., 231, 1958, 331.
357. Harlow, R. D., Litchfield, C., Fu, H. C., Reiser, R., J. Am. Oil Chemists' Soc., 42, 1965, 747.
358. Schreyer, K., Myle, H., Zeitschrift: Lebensmittel-Untersuchung Forschung, 147, 1968, 510.
359. Gattwood, L., Graham, R. D., J. Pharm. Assoc., 45, 1960, 678.

360. Wetteran, F.P., Olanski, V.L., Smullin, C.F., J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 1964, 791.
361. Sahasrabudhe, M.R., Chadha, R.K., J. Am. Oil Chemists' Soc., 46, 1969, 8.
362. Cedras, J., Carlier, A., Puisieux, F., Le Hir, A., Ann. Pharm. Franc., 25, 1967, 553.
363. Suffis, R., Sullivan, T.J., Henderson, W.S., J. Soc. Cosm. Chem., 16, 1965, 783.
364. Sahasrabudhe, M.R., Legari, J.J., Mc Kinley, W.P., J. Assoc. of Anal. Chem., 49, 1966, 337.
365. Sahasrabudhe, M.R., Legari, J.J., J. Am. Oil Chemists' Soc., 44, 1967, 379.
366. Sahasrabudhe, M.R., Legari, J.J., J. Am. Oil Chemists' Soc., 45, 1968, 148.
367. Sahasrabudhe, M.R., J. Am. Oil Chemists' Soc., 44, 1967, 376.
368. Lemieux, R.U., Melmes, A.G., Can. J. Chem., 40, 1962, 232.
369. Hartman, L., J. Chem. Soc., London, 1957, 5372.
370. Sahasrabudhe, M.R., J. Am. Oil Chemists' Soc., 42, 1965, 862.
371. Persmark, U., Töregård, B., J. Chromatogr., 37, 1968, 121-123.
372. Glass, R.L., Jemoss, R., J. Dairy Sci., 48, 1965, 1106.
373. Garcian, J., Martel, J., Grasas y Aceites, 22, (4), 1971, 285-291.
374. Bergelson, L.D., Vaver, V.A., Prokazova, N.V., Ushakov, A.N., Popkova, G.A., Biochem. Biophys. Acta, 116, 1966, 511.
375. Cavasino, G., Riv. Ital. Sost. Grasse., 49, 1972, 432-435.
376. Charro, A.A., Simal, L.I., Creus, J.M., Trigueros, J., An. Bromatol., 21, (1), 1969, 7-27.
377. Cavasino, G., Riv. Ital. Sost. Grasse, 48, 1971, 532-535.
378. Hardon, H., Zuercher, K., Deut. Lebensm.-Rundsch., 66, 1970, 77-87.
379. Itsikson, L.B., Itsikson, T.M., Rappoport, I.B., Khim. Tekhnol. Topl. Masel, 13(107), 1968, 61-62.
380. Kharcenko, L.N., Maslo, Zihr. Prom., 34, (12), 1968, 12-14.
381. Premysl, M., Sb. Lek., 71(1), 1969, 19-28.
382. Hendrickx, H., Huyghebaert, A., Meded. Rijksfac. Landbouwwetensch. Gent., 33 (2), 1968, 515-522.
383. Gosh, A., Dutta, J., Indian J. Technical, 6(1), 1968, 19-22.
384. Schomburg, G., "Gaschromatographie", Verlag Chemie-Physik Verlag, München, 1975, 84.
385. Parish, N.A., J. Chromatogr., 157, 178, 161.
386. x x x Du Pont, L.C. Column Reportt E-22163.
387. Faksko, O., Chirilă, T., Revista de Chimie, 32(11), 1981, 1111-1115.
388. Mangold, H.K., Malins, D.C., J. Am. Oil Chemists' Soc., 37, 1960, 383.
389. Kaufmann, H.P., Markus, Z., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 62, 1960, 1014.
390. Franzke, C., Stolz, P., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 68, 1966, 591.
391. Biernoth, G., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 70, 1968, 402.
392. Schöllner, R., Läubisch, L., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 69, 1967, 426.

393. Privett, O.S., Blank, M., *J. Lipid Res.*, 2, 1961, 37.
394. Dumazert, Ch., Ghioglione, C., Pagnet, T., *Bull. Soc. Chim. France*, 30, 1963, 475.
395. Neissner, R., *Pharmac. Ind.*, 31, 1969, 724.
396. Hough, L., *Nature, London*, 165, 1950, 400.
397. Sucker, A., *Deutsch. Apoth.-Ztg.*, 104, 1964, 731.
398. Prey, V., Berbalk, H., Mausz, M., *Mikrochim. Acta.*, 3, 1962, 449.
399. Knappe, E., Petri, D., Rohdewald, J., *Z. Analyt. Chem.*, 199, 1964, 270.
400. Hertel, H., Horner, L., *J. Chromatogr. (Amsterdam)*, 7, 1962, 268.
401. Neissner, R., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 74, 1972, 198.
402. Lederer, E., "Monographie de Chimie Organique. Chromatogr. en Chimie Organique et Biologique," vol. I, 1959, 387; vol. II, 1959, 1. Marsson et Co., Paris, 1959.
403. Wickberg, B., *Acta Chem., Scand.*, 12, 1958, 615.
404. Feigl, F., Anger, V., Frehden, O., *Microchemie*, 15, 1934, 9.
405. Goddu, R.F., Leblanc, N.F., Wright, C.H., *Anal. Chem.*, 27, 1955, 125.
406. Linstead, R.P., Rutemberg, A., Dauren, W.G., Evans, W.L., *J. Am. Chem. Ass.*, 62, 1940, 3260.
407. Berner, G., *J. Chromatogr.*, 64, 1972, 383.
408. Berner, G., *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 141, 1960, 318.
409. Berner, G., Guhr, G., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 71, 1960, 459.
410. Berner, G., *Milchwiss.*, 24, 1969, 284.
411. Gee, M., *J. Chromatogr.*, 2, 1962, 278.
412. Mina, H., Kitamori, N., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 1964, 198.
413. Ranny, M., *Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.*, 6, 1966, 216.
414. Linow, F., Ruttloff, H., Tafel, K.S., *Naturwissenschaften*, 50, 1963, 689.
415. Wachs, W., Gherhardt, K., *Tenside*, 2, 1965, 6-10.
416. Gee, M., Walker, H.G., *J. Chem. Ind. (London)*, 1961, 829.
417. Weiss, T.J., Brown, M., Zeringue, H.J. jr., Feuge, R.O., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 48, (4), 1971, 145.
418. Wagner, H., Harhammer, L., Wolff, P., *Biochem. Z.*, 334, 1961, 175.
419. Malins, D.C., Mengold, H.K., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 1960, 576.
420. Osipov, L., Snell, P.D., York, W.C., Finchler, A., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1956, 1459.
421. Lemieux, R.U., Mc Innes, A.G., *Can. J. Chem.*, 40, 1962, 2376.
422. Kartha, A.R.S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 30, 1953, 280.
423. Von Rudolf, E., *Can. J. Chem.*, 33, 1959, 1714.
424. De Vries, B., *Chem. Ind. (London)*, 1962, 1049.
425. De Vries, B., Jurriens, G., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 65, 1963, 725.
426. Barrett, C.B., Dallas, M.S.T., Padley, F.B., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 40, 1963, 580.
427. Jurriens, G., De Vries, B., Schonten, L., *J. Lipid Res.*, 5, 1964, 267.

428. Litchfield, C., Faraquhar, M., Reiser, R., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 41, 1964, 588.
429. Kaufmann, H.P., Wessels, H., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 68, 1966, 249.
430. Kaufmann, H.P., Mukherjee, K.D., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 67, 1965, 183.
431. Bandyopadhyay, C., *J. Chromatogr.*, 37, 1968, 123.
432. Chakrabarty, M.M., Bandyopadhyay, C., Battacharyya, D., Gayen, A.K., *J. Chromatogr.*, 36, 1968, 84.
433. Kerkhoven, E., Deman, J.M., *J. Chromatogr.*, 24, 1966, 56.
434. Nichols, P.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, 1091.
435. Privett, O.S., Blank, M.D., *J. Lipid Research*, 2, 1961, 37.
436. Cavasino, G., *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 49, 1972, 29.
437. Catalano, M., *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 49, 1972, 101.
438. Grynberg, H., Ceglowska, K., *Rev. Fr. Corp Gras.*, 17(2), 1970, 89-91.
439. Berner, G., *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.*, 141, 1969, 318.
440. Bottino, N.R., *J. Lipid Research*, 12(1), 1971, 24-30.
441. Sorocco, G.B., Gay, M., *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 48, 1971, 319.
442. Fedeli, E., *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 44(5), 1967, 220.
443. Perkins, E.G., Taubold, R., Hsieh, A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 50, 1973, 223.
444. Zilich, K.T., Dutton, H.J., Cowan, J.C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 29, 1952, 244.
445. Perkins, E.G., Van Akkeren, L.A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 1965, 782.
446. Inone, H., Konishi, K., Tanaguchi, N., *J. Chromatogr.*, 47, 1970, 348.
447. Aitzemiller, K., *J. Chromatogr.*, 71, 1972, 355.
448. Konishi, K., Inoue, H., Tanaguchi, N., *J. Chromatogr.*, 54, 1971, 367.
449. Amitabha, G., Hokue, M., Dutta, J., *J. Chromatogr.*, 69, 1972, 207.
450. Novitskaya, G.V., Vereshchagin, A.G., *J. Chromatogr.*, 40, 1960, 422.
451. Savary, P., Flanzky, J., Demdelie, R., *Biochem. Biophys. Acta.*, 24, 1957, 414.
452. Mattson, F.H., Volpenhfin, R.A., *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, 1891.
453. Mallins, D.C., "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids" Pergamon Press, London, 1966, 304.
454. Marinetti, G.V., *J. Lipid Research*, 7, 1966, 786.
455. Wood, R.D., Rajah, P.K., Reiser, R., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 42, 1965, 161.
456. Vereshchagin, A.G., *J. Chromatogr.*, 17, 1965, 382.
457. Galanos, D.S., Kapoulos, W.M., *J. Lipids Research*, 3, 1962, 134.
458. Rybicka, S.M., *Chem. Ind.*, (London), 1962, 1947.
459. Choudhury, R.B., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 37, 1960, 483.
460. Krupcik, J., Hrivnak, J., Barnoky, L., Janar, J., *J. Chromatogr.*, 65, 1972, 323-332.

461. Sosulina, L.N., Zubkevich, T.G., Itsikson, T.M., g.a., Sb.VII II po Pererabotke Nefti., 29, 1976, 74 (C.A.vol.90, nr.12, 1979, 185.904 x)
462. Kala, L., Lacko, R., Rope Uhlie, 22(8), 1980, 425-436 (C.A.vol.94, nr.8, 1981, 120.784 w)
463. Kaufmann, V.R., Garti, N., J.Liq.Chromatogr., 4(7)1981, 1195-1205.
464. Garti, E., Aserin, A., J.Liq.Chromatogr., 4(7), 1981, 1173-1194.
465. x x x Chemical Engineering, 88(16), 1981, 47.
466. Berthelot, M., L.Péan de Saint-Gilles, Ann.Chim.Phys., 65(3), 1862, 385
467. Bender, M.L., Chem.Rev., 60, 1960, 55.
468. Hammett, L.P., „Physical Organic Chemistry”, Mc Graw-Hill, New York, 1940 (cap.4, 6, 7 și 9).
469. Hine, J., „Physical Organic Chemistry”, Ed.II, Mc Graw-Hill, New York 1962, (cap.12).
470. C.K.Ingold „Structure and Mechanism in Organic Chemistry”, Cornell University Pres, Ithaca, New York, 1953, 751-782.
471. Hughes, D.D., Ingold, C.K., Masternan, S., J.Chem.Soc., 1939, 840.
472. Hendrickson, J.B., Cram, D.J., Hammonc, G.S., „Chimie Organică”, Ed.șt.și enciclop.București, 1976.
473. Marsdel, C., „Solvents Guide”, Ed.II, London, 1963, 279-280.
475. x x x Erabender OHG, Duisburg, Lit.-Verz., Nr.529.
476. Berthelot, M., Ann.Chem., 66, 1862, 110; 68, 1863, 274; 14, 1878, 437.
477. Berthelot, M., Bull.Soc.Chim.France, 31(2), 1879, 341.
478. Berthelot, M., Péan de Saint-Gilles, Ann.Chem., 65(3), 1862, 385.
479. Cădariu, I., „Chimie fizică”, Ed.didactică și pedag.București, 1971, vol.II, 353.
480. Murgulescu, I., Vîlcu, E., „Introducere în chimia fizică”, Ed.Acad. R.S.R., București, 1982, vol.III, 449.
481. Menschutkin, A., Ann.Chem., Justus Liebigs, 195, 1879, 334.
482. Menschutkin, A., Ann.Chem., 23, (5), 1881, 14 ; 30, 1883, 81.
483. Menschutkin, A., Z.physik.Chem., 1, 1887, 611; 9, 1892, 237.
484. Michael, H., Ber.deut.Chem.Ges., 42, 1909, 310.
485. Groggins, P.H., „Unit Processes in Organic Synthesis”, Ed.V, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1958, 695-699.