

**Tekniikan kandidaatintyö**

**NEOPENTYYLIGLYKOLIN JA  
PROPIONIHAPON VÄLISEN  
ESTERÖINTIREAKTION KINETIIKKA**

Lappeenranta 2016

Miia Vähäaho

**Lappeenrannan teknillinen yliopisto**

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Miia Vähäaho*

**NEOPENTYYLIGLYKOLIN JA PROPIONIHAPON VÄLISEN  
ESTERÖINTIREAKTION KINETIIKKA**

**Kandidaatintyö**

Työn tarkastaja: Yliopisto-opettaja Kari Vahteristo

Työn ohjaaja: Yliopisto-opettaja Kari Vahteristo

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
LUT School of Engineering Science  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Miia Vähäaho

### Neopentyyliglykolin ja propionihapon välisen esteröintireaktion kinetiikka

Kandidaatintyö  
2016

36 sivua, 8 kuvaa, 3 taulukkoa

Työn tarkastaja: Yliopisto-opettaja Kari Vahteristo

Hakusanat: glykolit, esteröityminen, tasapaino  
Keywords: glycols, esterification, equilibrium

Glykolin esterit ovat haluttuja pintareaktiivisia aineita. Niitä voidaan valmistaa esteröintireaktiolla karboksyylihappojen kanssa katalyytin läsnä ollessa, jolloin toivottu reaktiotuote on yleensä muodostuva monoesteri. Monoesterin saannon lisäämiseksi reaktiossa muodostuvaa vettä voidaan poistaa jatkuvasti reaktiosta. Reaktion tasapainotilan tutkiminen on kuitenkin tärkeää, jotta reaktion kinetiikka tunnettaisiin mahdollisimman hyvin. Tällöin reaktiotuotteita ei poisteta reaktioseoksesta reaktion aikana.

Glykolit esteröityvät happojen kanssa kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa muodostuu monoesteriä ja vettä ja toisessa vaiheessa diesteriä ja vettä. Kokeiden perusteella ensimmäinen vaihe on selvästi toista vaihetta nopeampi reaktio. Kirjallisuudessa on esitetty myös kaksi sivureaktiota, transesteröityminen ja disproportio. Reaktion kinetiikka voidaan kuvata ilman näitä pieniä sivureaktiota, mutta täydellisen kuvaamisen vuoksi on ne myös otettava huomioon.

Reaktion kinetiikan tutkimiseksi suoritettiin viisi laboratoriokoetta eri lämpötiloissa neopentyyliglykolilla ja propionihapolla homogeenisen *para*-tolueenisulfonihapon toimiessa katalyyttinä. Lähtöaineiden ja tuotteiden konsentraatioita seurattiin ajan funktiona ja saatujen tulosten perusteella sovitettiin reaktiomekanismin differentiaaliyhtälöiden reaktionopeusvakiot. Nopeusvakioiden lämpötilariippuvuutta tutkittiin Arrheniuksen yhtälön avulla. Lisäksi määritettiin tasapainovakiot kullekin osareaktiolle.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology  
School of Engineering Science  
Degree Program in Chemical and Process Engineering

Miia Vähäaho

### **Esterification kinetics of neopentyl glycol and propionic acid**

Bachelor's Thesis  
2016

36 pages, 8 figures, 3 tables

Examiner: University Teacher Kari Vahteristo

Keywords: glycols, esterification, equilibrium

Glycol esters are desired fugitive coalescing agents in many coating applications. They can be produced by esterification with carboxylic acids in the presence of a catalyst, when the desired reaction product is usually monoester. The production of monoester can be increased by the removal of forming water. In order to fully understand the kinetics of the reaction it is important to know the reaction equilibrium state in which case reaction products are not removed from the reaction mixture during the reaction.

The esterification of glycols with acids occurs in two steps. The first step is the forming of the monoester and the second is the forming of the diester. Based on experimental studies the first step of the esterification is a lot faster reaction than the second step. Two smaller side reactions, transesterification and disproportionation, are shown in literature to occur in the reaction. The reaction kinetics can be described without the side reactions but to completely describe the reaction kinetics they need to be included as well.

To study the reaction kinetics of the esterification, five laboratory experiments were conducted in different temperatures with neopentyl glycol and propionic acid in the presence of homogenic *para*-toluene sulfonic acid as a catalyst. Concentrations of the reactants and reaction products were observed as a function of time and the reaction rate coefficients of differential equations of the reaction mechanism were fitted based on the experiments. Temperature dependence of the coefficients were studied with Arrhenius law. Reaction equilibriums were calculated as well.

# SISÄLLYSLUETTELO

## I TEORIAOSA

1	JOHDANTO.....	7
2	GLYKOLIEN ESTERÖINTI.....	8
3	GLYKOLIEN ESTERÖINNISSÄ MAHDOLLISET SIVUREAKTIOT .....	11
3.1	Transesteröinti.....	11
3.2	Disproportinaatio.....	12
4	KINETIIKKA.....	13
4.1	Esteröinti .....	15
4.2	Sivureaktiot .....	18
5	TASAPAINOT .....	19
5.1	Esteröinti .....	19
5.2	Sivureaktiot .....	20
6	KINEETTISTEN PARAMETRIEN SOVITTAMINEN .....	22

## II KOKEELLINEN OSA

7	TYÖN TAUSTA .....	23
8	KINETIIKKA.....	23
9	KOELAITTEISTO JA MITTAUSTEN SUORITUS .....	25
10	MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA TULOKSET .....	27
11	JOHTOPÄÄTÖKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	34

## LÄHDELUETTELO

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### Symboliluettelo

$A$	taajuustekijä, $\text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
$C_{ij,\text{exp}}$	komponentin $j$ mitattu konsentraatio ajan hetkellä $i$ , $\text{mol kg}^{-1}$
$C_{ij,\text{fit}}$	komponentin $j$ laskettu konsentraatio ajan hetkellä $i$ , $\text{mol kg}^{-1}$
$C_i$	tasapainokonsentraatio komponentille $i$ , $\text{mol kg}^{-1}$
$E$	aktivoitumisenergia, $\text{kJ mol}^{-1}$
$k$	reaktionopeusvakio, $\text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
$k^0$	katalysoimattoman reaktion nopeusvakio, $\text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
$k^o$	vapaasti valittava nopeusvakion laatu, $\text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ (yhtälö (42))
$k^c$	katalysoidun reaktion nopeusvakio, $\text{kg mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
$r_i$	reaktionopeus komponentille $i$ , $\text{mol kg}^{-1} \text{min}^{-1}$
$R$	yleinen kaasuvakio, $8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$t$	aika, min

### Lyhenneluettelo

A	Happo
DE	Diesteri
DEPRO	Neopentyyliglykolin dipropionaatti
G	Glykoli
ME	Monoesteri
MEPRO	Neopentyyliglykolin monopropionaatti
NPG	Neopentyyliglykoli
<i>p</i> -TSA	<i>para</i> -tolueenisulfonihappo
PRO	Propionihappo

# I TEORIAOSA

## 1 JOHDANTO

Glykolin esterit kuuluvat alifaattisiin estereihin. Ne ovat haluttuja pintareaktiivisia aineita, joiden käyttökohteita löytyy esimerkiksi maaliteollisuudesta parantamassa maalien fyysisiä ominaisuuksia [1]. Muita käyttökohteita löytyy esimerkiksi kemikaali- ja lääketieteellisyydestä, joissa niitä käytetään täyteaineina ja pehmentiminä [2]. Glykolin estereitä käytetään myös muovien lisäaineina, painomusteissa, liuottimina sekä väliaineina orgaanisissa synteeseissä [3].

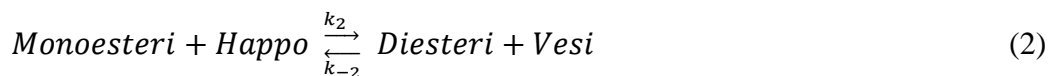
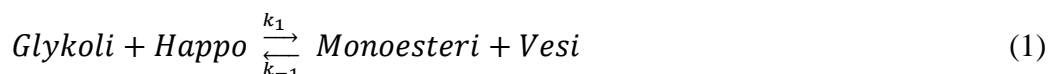
Yksi tällainen pintareaktiivinen aine on neopentyylyglykolin ja propionihapon reaktiossa muodostuva neopentyylyglykolin monopropionaatti. Kyseisen reaktion kinetiikkaa on aikaisemmin tutkittu tavoittelemalla mahdollisimman suurta reaktiotuotteiden saantoa. Tällöin reaktorista on poistettu toista reaktiotuotetta reaktion aikana lisäten halutun tuotteen muodostumista. Tässä työssä tuotteita ei poistettu reaktion aikana, koska pyrittiin saavuttamaan niiden tasapainokoostumus.

Työn tarkoituksena on myös tutkia saman reaktion kinetiikkaa sen ajautuessa kohti tasapainotilaa katalyytin läsnä ollessa. Teoriaosassa käsitellään yleisesti glykolin esteröitymistä ja siihen liittyvää kinetiikkaa. Erityisesti huomioidaan glykolin esteröitymistä karboksyylihappojen kanssa katalyytin läsnä ollessa.

Kokeellisessa osassa tutkitaan neopentyylyglykolin (NPG) ja propionihapon (PRO) välistä esteröitymisreaktiota sen ajautuessa kohti tasapainotilaa. Katalyyttinä reaktiossa käytettiin homogeenistä *para*-tolueenisulfonihappoa (*p*-TSA). Kokeet suoritettiin laboratorioolosuhteissa viidessä eri lämpötilassa, ja koetulosten avulla määritettiin reaktiomekanismin reaktioille kineettiset parametrit.

## 2 GLYKOLIEN ESTERÖINTI

Glykolit eli diolit ovat alkoholeja, jotka sisältävät kaksi hydroksyyli ryhmää. Alkoholit esteröityvät happojen kanssa muodostaen esterä sekä vettä. Glykolien esteröityminen tapahtuu kahdessa vaiheessa, ja noudattaa alkoholien esteröitymisen mallia pääpiirteittäin. Ensimmäisessä vaiheessa glykoli reagoi hapon kanssa muodostaen esterin sekä vettä. Glykolien tapauksessa tässä ensimmäisessä vaiheessa vain toinen hydroksyyli ryhmä glykolista reagoi hapon kanssa muodostaen esterin, jota kutsutaan yleisesti monoesteriksi. Toisessa vaiheessa muodostuneen monoesterin toinen hydroksyyli ryhmä reagoi hapon kanssa, jolloin muodostuu diesteriä sekä vettä. Näitä reaktioita kutsutaan reversiibeileiksi esteröitymis-hydrolyyseiksi [4]. Alla on esitetty glykolien esteröitymisen kaksi vaihetta.



Esteröintireaktion tuotteita ovat monoesteri, diesteri sekä vesi, joista monoesteri on yleensä varsinainen kaupallisesti tavoiteltu tuote diesterin ja veden ollessa ainoita merkittäviä sivutuotteita [5]. Yleisesti on toivottua, että muodostuva monoesteri sisältää kahdeksasta neljääntoista hiiliatomia, erityisen mielellään kymmenestä kahteentoista [6]. Monoesterin muodostumista voidaan lisätä poistamalla muodostuvaa vettä reaktion aikana, jolloin reaktion tasapaino siirtyy tuotteiden suuntaan. Mikäli vettä ei poisteta reaktioseoksesta reaktion aikana, asettuu reaktio lopulta tasapainotilaan. Tällöin lähtöaineiden sekä reaktiotuotteiden konsentraatiot reaktioseoksessa eivät enää muutu. Mikäli vettä poistetaan reaktiosta, voidaan reaktioita pitää irreversiibeleinä, sillä takaisinpäin menevä hydrolyysi ei ole enää mahdollinen [5].



Veden poistamiseen reaktioseoksesta käytetään usein typpikaasua [4,5], jolloin veden mukana poistuu myös hieman lähtöaineita ja tuotteita [5]. Veden poiston aiheuttaman virheen on arvioitu olevan alle 8 %, mikä ei ole ongelma, jos vettä ei poisteta reaktorista. [5]

Glykolien esteröityminen monoestereiksi on hidas reaktio. Reaktion aikana muodostuvat monoesterit ovat helpommin hapon kanssa sekoittuvia ja tästä johtuen nopeammin reagoivia kuin glykolit. Tämän seurauksena reaktioseokseen muodostuu diestereitä ennen kuin kaikki glykoli on reagoinut estereiksi. [7] Glykolien hydroksyyliyhmiin reaktiivisuuksista löytyy eriäviä mielipiteitä. Joidenkin tutkimusten mukaan glykolin toisen hydroksyyliyhmiin reaktiivisuus laskee merkittävästi ensimmäisen ryhmän reagoimisen jälkeen, kun taas toisten tutkimusten mukaan symmetristen glykolien hydroksyyliyhmiin ovat tasavertaiset. [8, 9]

Glykolien esteröityminen voi kestää jopa vuorokausia [10]. Tämän vuoksi reaktiossa käytetään lähes aina katalyyttejä nopeuttamaan reaktiota. Katalyyttien on todettu myös parantavan lähtöaineiden konversioita sekä joissain tapauksissa niiden selektiivisyyttä toivotuiksi tuotteiksi. Esteröinnissä käytettävät katalyytit voivat olla joko homogeenisiä tai heterogeenisiä. Yleisimmin käytettyjä katalyyttejä ovat ioninvaihtohartsit, jotka ovat heterogeenisiä katalyyttejä. Niiden etuna on käsittelyn, erotuksen ja säilyttämisen helppous sekä turvallisuus [11]. Yleisimpiä heterogeenisiä katalyyttejä ovat sulfonoidut kationinvaihtohartsit Amberlyst 15 ja Dowex 50W X2. Myös homogeenisiä katalyyttejä käytetään, mutta niiden käytössä on todettu ongelmia. Niiden haittoina ovat katalyytin vaikea erotettavuus reaktion jälkeen, laitteiston syöpyminen sekä sivureaktiot [2,12]. Homogeeniset katalyytit saattavat lisäksi reagoida tislaukskolonnissa reagenssien erotuksen aikana, mikä vähentää tuotetun monoesterin määrää. Tämän estämiseksi homogeeniset katalyytit on poistettava reaktioseoksesta ennen aineiden erottamista. [5,11] Homogeenisiä katalyyttejä käsitellään käytön jälkeen jätteenä, joka tuo oman haasteensa niiden käytölle [13].

Katalyyttiä valittaessa tulee ottaa huomioon käytettävien reagenssien rakenne. Vesipohjaisissa systeemeissä hartsit ovat homogeenisiä happoja tehokkaampia, kun taas vesi- tai orgaanisen liuottimen kanssa hartsit ovat tehottomampia. [13]

Glykolien esteröinnissä voidaan liuottimena käyttää ylikriittistä hiilidioksidia. Tällöin reaktio pyritään pitämään kahdessa faasissa, nestefaasissa ja kaasufaasissa. Molempia faaseja

tutkittaessa voidaan selvittää reaktion saannon ja selektiivisyyden riippuvuutta paineesta. Paineen muutoksella ei ole vaikutusta saantoon ja selektiivisyyteen alle 9 MPa paineissa. Tätä korkeammassa paineissa diesterin saanto ja selektiivisyys ovat parempia, kun taas monoesterin huonompia. Diesterin muodostuminen kaasufaasissa on tehokkaampaa kuin monoesterin korkeissa paineissa. Ylikriittinen hiilidioksidi on ei-polaarinen liuotin ja diesteri on monoesteriä vähemmän polaarinen, jolloin ylikriittisen hiilidioksidin liuotusvoima on diesterille suurempi.

[14]

### 3 GLYKOLIEN ESTERÖINNISSÄ MAHDOLLISET SIVUREAKTIOT

Glykoliien esteröityessä esiintyy reaktiossa kaksi sivureaktiota, transesteröinti sekä disproportionaatio, joista jälkimmäinen on erittäin epätoivottu [12]. Sivureaktiot eivät yleensä katalysoidu samalla katalyytillä kuin esteröintireaktiot tai hyvin paljon pienemmässä määrin [13]. Yhtenä sivureaktiona voidaan myös pitää reaktiossa käytettävän katalyytin esteröitymistä. Tällöin se kilpailee halutun reaktiotuotteen esteröitymisen kanssa kuluttaen happoa. Katalyytin esteröityminen voidaan estää valitsemalla reaktioliuotin tarkkaan. Valintaan vaikuttavat yleensä polaarisuus sekä liuotusominaisuus. [8]

#### 3.1 Transesteröinti

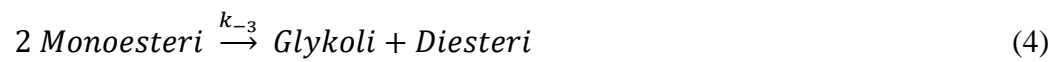
Transesteröinti on glykoliien esteröinnissä esiintyvä sivureaktio. Transesteröitymisreaktiota kutsutaan myös reversiibeliksi glykolyysi-kondensaatioksi [4, 13]. Transesteröitymisessä glykoli reagoi reaktioseoksessa jo muodostuneen diesterin kanssa muodostaen kaksi monoesteriä. Reaktiota voidaan joissakin tapauksissa hyödyntää monoesterin valmistamiseen suoran esteröinnin sijaan [15]. Transesteröitymisen suuruus on paljon esteröitymistä pienempi [5]. Alla on esitetty transesteröitymisen reaktiomekanismi.



Transesteröityminen on reversiibeli reaktio, jonka tasapainoon voidaan vaikuttaa. Esimerkiksi glykolia tislaamalla reaktioseoksesta saadaan reaktiota siirrettyä diesterin muodostumisen suuntaan. Monoesterin suuntaan reaktion siirtämiseen voidaan käyttää glykolia ylimäärin. [2]

### 3.2 Disproportinaatio

Disproportionaatio on glykolin esteröitymisessä esiintyvä toinen sivureaktio, joka tapahtuu myös erotuksen aikana. Se on käänteinen reaktio transesteröitymiselle ja monoesterin saannon kannalta epätoivottu, sillä se vähentää jo muodostuneen, halutun monoesterin määrää tuotteessa [1]. Reaktiota voidaan kutsua kokonaisreaktion inhibiiovaiheeksi [16]. Disproportionaatiossa kaksi monoesteriä hajoavat glykoliksi ja diesteriksi. Reaktiomekanismi on esitetty alla.



## 4 KINETIIKKA

Esteröintireaktion nopeusvakioon, reagenssien konversioihin sekä selektiivisyyteen vaikuttavat useat eri tekijät. Yleisimmin käytössä olevat tekijät ovat lämpötila, reagenssien moolisuhde, katalyytin määrä, sekoitusnopeus sekä katalyytin partikkelikoko. [13]

Esteröitymisreaktiot ovat lämpötilariippuvaisia, joten niiden nopeusvakio kasvaa lämpötilan kasvaessa, ja yleensä selektiivisyys laskee lämpötilan mukana suosien sivureaktioita [13]. Lämpötilan vaikutusta reaktion nopeusvakioon tutkittaessa käytetään Arrheniuksen yhtälöä (5), jolla voidaan määrittellä reaktion aktivoitumisenergia. Arrheniuksen yhtälö on muotoa

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

missä  $A$  reaktion taajuustekijä  
 $E_a$  aktivoitumisenergia

Aktivoitumisenergian kasvaessa reaktionopeuden lämpötilariippuvuus myös kasvaa [17]. Glykoliin esteröitymisreaktioiden aktivaatioenergiat ovat melko suuria, joten niiden reaktionopeusvakioiden voidaan todeta olevan lämpötilariippuvaisia. Esteröitymisen ensimmäisen vaiheen aktivaatioenergia on yleensä korkein verrattuna toiseen vaiheeseen sekä sivureaktioihin. Esteröitymisen reaktionopeuksien tutkimiseen käytetään eri lämpötiloja lämpötilariippuvuuden selvittämiseksi. Kun glykoliin esteröitymisen kinetiikkaa tutkitaan Arrheniuksen yhtälöllä, ja kaikki tapahtuvat reaktiot otetaan huomioon, saadaan kahdeksan muutettavaa kineettistä parametria. [18]

Toinen kinetiikkaan vaikuttava tekijä on reagenssien moolisuhde. Asettamalla alkoholia reaktioseokseen ylimäärin lähtöaineiden konversio kasvaa siirtämällä reaktion tasapainoa tuotteiden suuntaan. [19] Liian suuri ylimäärä lähtöainetta voi kuitenkin muuttaa reaktiomekanismia, jolloin lähtöaine toimii reaktiossa liuottimen tavoin. [13]

Katalyytin määrä reaktiossa kasvattaa reaktionopeutta, kun katalyytin määrä on alle 10 %. Tämän jälkeen katalyytin lisäys ei vaikuta reaktion nopeuteen, sillä aktiivisia kohtia on ylimäärin. [5,13] Muodostuvan veden määrä heikentää reaktionopeusvakiota, sillä se kilpailee reagenssien kanssa katalyytin aktiivisista kohdista. Käytettäessä katalyyttinä hartseja, erityisesti geelimäisiä hartseja, voi vesi kuitenkin parantaa reaktion nopeutta reaktion alussa turvottamalla katalyyttiä. [20] Ioninvaihtohartseja käytettäessä reaktion alussa voi esiintyä induktiovaihe, jolloin kuiva hartsi turpoo. Reaktion nopeus noudattaa esitettyä mallia vasta hartsin saavutettua tasapainotilan. [13,21] Katalysoidun esteröitymisreaktion oletetaan alkavan vasta, kun katalyytti lisätään reaktioseokseen, sillä esteröitymisreaktio ilman katalyyttiä on hyvin hidas [5].

Kaikki reaktiot voidaan toteuttaa ilman katalyyttiä. Reaktionopeusvakiot voidaankin määritellä kaavalla

$$k = k^0 + k^c \quad (6)$$

missä	$k^0$	katalysoimattoman reaktion nopeusvakio
	$k^c$	katalysoidun reaktion nopeusvakio [5]

Katalysoitujen reaktioiden aktivoitumisenergia on aina pienempi kuin katalysoimattomien reaktioiden [16].

Ioninvaihtohartsit voivat olla hyvin reagenssiselektiivisiä. Ominaisuuksiensa puolesta ne päästävät sisäänsä tietynlaisia reagensseja enemmän jättäen liuokseen enemmän muita reagensseja. Oikein valittuina ioninvaihtohartseja voidaan käyttää estämään palautuvien reaktioiden etenemistä ja parantaa haluttujen tuotteiden saantoa. [21]

Esterin saannolle, selektiivisyydelle ja konversiolle voidaan esittää seuraavat yhtälöt

$$\text{esterin saanto (\%)} = \frac{\text{esterin määrä}}{\text{lähtöaineen alkuperäinen määrä}} \cdot 100 \% \quad (7)$$

$$\text{esterin selektiivisyys (\%)} = \frac{\text{halutun esterin määrä}}{\text{kahden muodostuvan esterin yhteismäärä}} \cdot 100 \% \quad (8)$$

$$\text{lähtöaineen konversio (\%)} = \frac{\text{reagoineen lähtöaineen määrä}}{\text{lähtöaineen alkuperäinen määrä}} \cdot 100 \% \quad (9)$$

Glykolien esteröityessä huomataan muutoksia reaktion selektiivisyydessä suhteessa konversioon. Reaktion alussa selektiivisyys lähtöaineesta halutuksi tuotteeksi, monoesteriksi, on korkea. Konversion ylittäessä tietyn rajan selektiivisyys laskee, sillä diesteriä alkaa muodostua jo muodostuneesta monoesteristä. [4] Korkeammissa lämpötiloissa reaktion selektiivisyys monoesteriin laskee samalla, kun selektiivisyys diesteriin sekä muihin mahdollisiin sivutuotteisiin kasvaa [5].

Teollisten esteröintireaktioiden optimoimiseksi reaktion kinetiikka on tunnettava hyvin. Suuren mittakaavan reaktorin suunnittelun tulisi perustua nopeusyhtälöihin, jotka sisältävät katalyytin vaikutukset sekä reaktiossa tapahtuvat sivureaktiot. Oikean nopeusyhtälön tulisi perustua todelliseen mekanismiin sisältäen sekä pää- että sivureaktioiden perusaskeleet. [10]

#### 4.1 Esteröinti

Glykolien esteröitymistä kuvataan usein pseudohomogeenisella reaktiomallilla. [4,5] Sen mukaan reaktionopeusvakio on verrannollinen katalyytin konsentraatioon eli saatavilla olevien

aktiivisten kohtien määrään [5]. Homogeenista katalyyttia käytettäessä käytetään homogeenista reaktiomallia.

Ioninvaihtohartsien katalysoimia reaktioita analysoidaan pseudohomogeenisella kineettisellä mallilla. Sopivaa mallia valitessa huomataan hartsien vesipitoisuuden vaikuttavan koetulosten ja lasketun mallin poikkeavuuteen. Tämän vuoksi oikean kineettisen mallin valitseminen on tärkeää, jotta malli kuvaisi mittauksia mahdollisimman hyvin. [21]

Reaktionopeudet jokaiselle komponentille saadaan tarkastelemalla esteröinnissä esiintyviä osareaktioita. Alla on esitetty esteröintireaktion kineettinen malli, jossa  $k$ :t ovat reaktioiden nopeusvakioita ja A viittaa käytettävään happoon.

$$r_G = \frac{dc_G}{dt} = -k_1 c_G c_A + k_{-1} c_{ME} c_V - k_3 c_G c_{DE} + k_{-3} c_{ME}^2 \quad (10)$$

$$r_A = \frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_G c_A + k_{-1} c_{ME} c_V - k_2 c_A c_{ME} + k_{-2} c_{DE} c_V \quad (11)$$

$$r_{ME} = \frac{dc_{ME}}{dt} = k_1 c_G c_A - k_{-1} c_{ME} c_V - k_2 c_A c_{ME} + k_{-2} c_{DE} c_V + 2k_3 c_G c_{DE} - k_{-3} c_{ME}^2 \quad (12)$$

$$r_{DE} = \frac{dc_{DE}}{dt} = k_2 c_A c_{ME} - k_{-2} c_{DE} c_V - k_3 c_G c_{DE} + k_{-3} c_{ME}^2 \quad (13)$$

$$r_V = \frac{dc_V}{dt} = k_1 c_G c_A - k_{-1} c_{ME} c_V + k_2 c_A c_{ME} - k_{-2} c_{DE} c_V \quad (14)$$

Mikäli vettä poistetaan reaktioseoksesta reaktion aikana, reaktioseoksen määrä vähenee. Monissa tapauksissa veden konsentraatio reaktiossa kuitenkin oletetaan olemattomaksi ja



reaktiot voidaan olettaa irreversiibeiksi, jolloin reaktionopeuksien yhtälöt yksinkertaistuvat huomattavasti. [1,13]

$$r_G = -k_1 c_G c_A - k_3 c_G c_{DE} + k_{-3} c_{ME}^2 \quad (15)$$

$$r_A = -k_1 c_G c_A - k_2 c_A c_{ME} \quad (16)$$

$$r_{ME} = k_1 c_G c_A - k_2 c_A c_{ME} + 2k_3 c_G c_{DE} - k_{-3} c_{ME}^2 \quad (17)$$

$$r_{DE} = k_2 c_A c_{ME} - k_3 c_G c_{DE} + k_{-3} c_{ME}^2 \quad (18)$$

$$r_V = k_1 c_G c_A + k_2 c_A c_{ME} \quad (19)$$

Tämä olettaus voidaan tehdä, sillä reaktioseoksen massan vähentymisen on todettu olevan korkeintaan 8 % veden poistamisen johdosta, jos hapon konversio on lähellä 90 %:a [4,5]. Tällöin tehdään yleensä noin 7,8 % suhteellinen virhe konsentraatioita laskettaessa ja hapon konversion laskiessa virheen osuus putoaa 2,5 %:iin. [4]

Käytetyn hapon hiiliketjun pituus vaikuttaa konversioon. Hapon hiiliketjun pituuden kasvaessa lähtöaineiden konversiot laskevat ja reaktioon tarvittava aika kasvaa. [2,4] Glykolin hiiliketjun pituus vaikuttaa reaktion reaktionopeusvakioon. Mitä pidempi hiiliketju on, sitä suurempi reaktionopeusvakio  $k_1$  on. [8]

Molemmat esteröitymisreaktiot ovat happokatalysoituja, joten katalyytin lisäys lisää molempien reaktioiden nopeutta. Katalyyttien avulla voidaan kuitenkin vähentää diesterin muodostumista, sillä ilman katalyyttiä diesterin selektiivisyys on parempi kuin katalyyttiä käytettäessä. [5]

## 4.2 Sivureaktiot

Glykolin esteröitymisen kinetiikka voidaan kuvata ilman sivureaktioita aiheuttamatta suurta virhettä. Sivureaktiot on kuitenkin otettava huomioon, mikäli kinetiikka halutaan täysin tuntea, sillä sivureaktiot tapahtuvat reaktiossa samaan aikaan esteröitymisen kanssa.

Transesteröitymisen kinetiikkaa voidaan tutkia muodostuvan monoesterin suhteen. Glykolin ja diesterin reagoidessa muodostuu kaksi moolia monoesteriä, jolloin reaktionopeus on muotoa

$$r_{\text{ME},3} = \frac{dC_{\text{ME}}}{dt} = 2k_3 C_{\text{DE}} C_{\text{G}} - 2k_{-3} C_{\text{ME}}^2 \quad (20)$$

Tällöin glykolin ja diesterin muodostumisnopeuksille voidaan esittää kaava

$$r_{\text{G},3} = r_{\text{DE},3} = -\frac{1}{2} r_{\text{ME},3} \quad (21)$$

missä transesteröitymisen lähtöaineiden muodostumisnopeudet ovat samat. [4]

## 5 TASAPAINOT

Esteröitymisreaktio on homogeeninen nestefaasiprosessi. Esteröitymisreaktioiden tasapainovakiot ovat yleensä välillä 1-10. Reaktiot ovat selvästi tuotteiden puolella, mutta suuri määrä reagensseja jää reagoimatta. Tätä voidaan parantaa esimerkiksi poistamalla muodostuvaa vettä reaktioseoksesta reaktion aikana. Reaktionopeutta voidaan lisätä katalyytin avulla, mutta se ei yleensä vaikuta reaktion tasapainoon, sillä sekä etenevien että palautuvien reaktioiden konversiot muuttuvat tasaisessa suhteessa. [10]

### 5.1 Esteröinti

Reversiibelit reaktiot saavuttavat tasapainotilan, jos mitään tuotteita ei seoksesta poisteta tai lisätä kesken reaktion [5]. Merkitään esteröitymisen ensimmäisen reaktion nopeuksia  $r_1$  ja  $r_{-1}$  ja toisen vaiheen nopeuksia  $r_2$  ja  $r_{-2}$ . Tällöin siis

$$r_1 = r_{-1} \quad (22)$$

ja

$$r_2 = r_{-2} \quad (23)$$

Jos oletetaan tarkasteltavien reaktioiden saavuttaneen tasapainotilan, voidaan myös kirjoittaa seuraavat yhtälöt

$$k_1[G][A] = k_{-1}[ME][V] \quad (24)$$

ja

$$k_2[ME][A] = k_{-2}[DE][V] \quad (25)$$

Esteröitymisreaktioille voidaan lopulta määrittää yhtälöt tasapainovakioille.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{ME} \cdot c_V}{c_G \cdot c_A} \quad (26)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{c_{DE} \cdot c_V}{c_{ME} \cdot c_A} \quad (27)$$

Esteröimisreaktion lämpötilariippuvuutta tarkasteltaessa huomataan, että esteröitymisreaktion tasapainovakion lämpötilariippuvuus on hyvin vähäistä. Tämä johtuu siitä, että reaktion standardireaktioentalpia on suhteellisen pieni [18].

## 5.2 Sivureaktiot

Sivureaktioiden tasapainotiloja käsitellään samalla tavalla kuin esteröintireaktioiden. Merkitään transesteröitymisreaktion nopeutta  $r_3$  ja disproporionaatioreaktion nopeutta  $r_{-3}$ . Tällön

$$r_3 = r_{-3} \quad (28)$$

Reaktionopeudet voidaan kirjoittaa myös muodossa

$$k_3[G][DE] = k_{-3}[ME]^2 \quad (29)$$

Transesteröitymiselle voidaan määrittää tasapainovakion arvo olettaen molempien sivureaktioiden saavuttaneen tasapainotilan [4].

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{c_{\text{ME}}^2}{c_{\text{DE}}c_{\text{G}}} \quad (30)$$

## 6 KINEETTISTEN PARAMETRIEN SOVITTAMINEN

Reaktion kinetiikkaa tutkitaan usein suorittamalla sarja kokeita eri lämpötiloissa. Reaktion etenemistä tutkitaan reaktion aikana ottamalla siitä näytteitä ja analysoimalla reagenssien konsentraatioita. Kinetiikan tutkimista varten luonnostellaan reaktiomekanismi, joka koostuu koetulosten perusteella todennäköisistä reaktioista. Mekanismiin pohjautuen luodaan matemaattinen malli reaktioita kuvaavista differentiaaliyhtälöistä, joiden reaktionopeusvakiot ratkaistaan koetulosten perusteella. Matemaattisen mallin avulla laskettuja ja kokeellisia tuloksia verrataan toisiinsa käyttäen yleensä pienimmän neliösumman menetelmää, jossa näiden tulosten välistä erotusta minimoidaan reaktionopeusvakioiden lukuarvoja muuttamalla.

Pienimmän neliösumman menetelmä laskee reaktiolle mittausdataa parhaiten vastaavan mallin. Menetelmä käyttää lähtöaineiden pitoisuuksia mallin pohjana ja määrittää reaktioille nopeusvakioiden arvot. Tämän jälkeen mitattujen arvojen sekä mallin arvojen välistä erotusta minimoidaan nopeusvakioita muuttamalla. Mitatut konsentraatiot sekä mallin ennuste reaktion etenemiselle esitetään yleensä samassa kuvaajassa, josta nähdään selkeästi niiden yhteensopivuus. Kuvaajien perusteella reaktion lämpötilariippuvuutta voidaan tutkia Arrheniuksen yhtälöllä ja määrittää aktivoitumisenergiat sekä taajuustekijät reaktioille [4].

Kineettisten parametrien sovittamiseen käytettävä ohjelma koostuu pääohjelmasta sekä useista aliohjelmista [1]. Pääohjelmaan syötetään lähtötiedot, tutkittavien parametrien määrät sekä rajat niiden arvoille, mittausdata sekä differentiaaliyhtälöt. Aliohjelmissa tapahtuu varsinainen mallin luominen ja parametrien sovitus. Pienimmän neliösumman menetelmän laskemiseen ohjelma käyttää kaavaa

$$SQ = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (c_{ij,exp} - c_{ij,fit})^2 \quad (31)$$

missä	$c_{ij,exp}$	komponentin j mitattu konsentraatio ajan hetkellä i
	$c_{ij,fit}$	komponentin j laskettu konsentraatio ajan hetkellä i

## II KOKEELLINEN OSA

### 7 TYÖN TAUSTA

Kokeellisessa osassa tutkittiin NPG:n ja PRO:n välistä esteröitymisreaktiota katalyytin läsnäollessa sen ajautuessa kohti tasapainotilaa. Katalyyttinä käytettiin homogeenista *p*-TSA:ta. Tarkoituksena oli tutkia reaktion kinetiikkaa sekä selvittää tasapainotila reaktiolämpötilaa vaihdellen. Saatavat tuotteet ovat neopentyyliglykolin monopropionaatti (MEPRO), neopentyyliglykolin dipropionaatti (DEPRO) sekä vesi. Reaktiossa ei poisteta vettä reaktioseoksesta, jolloin sen tulisi saavuttaa tasapainotila. Alla on kuvattu reaktion mekanismi.



### 8 KINETIIKKA

Reaktioiden kinetiikan oletettiin noudattavan stoikiometrisia kertoimia. Reagenssien muodostumisnopeuksia kuvaavat seuraavat nopeusyhtälöt, kun vettä ei poistettu reaktiosta.

$$r_{NPG} = -k_1 c_{NPG} c_{PRO} + k_{-1} c_{ME} c_V - k_3 c_{NPG} c_{DE} + k_{-3} c_{ME}^2 \quad (34)$$

$$r_{PRO} = -k_1 c_{NPG} c_{PRO} + k_{-1} c_{ME} c_V - k_2 c_{PRO} c_{ME} + k_{-2} c_{DE} c_V \quad (35)$$

$$r_{ME} = k_1 c_{NPG} c_{PRO} - k_{-1} c_{ME} c_V - k_2 c_{PRO} c_{ME} + k_{-2} c_{DE} c_V + 2k_3 c_{NPG} c_{DE} - k_{-3} c_{ME}^2 \quad (36)$$

$$r_{DE} = k_2 c_{\text{PRO}} c_{\text{ME}} - k_{-2} c_{\text{DE}} c_{\text{V}} - k_3 c_{\text{NPG}} c_{\text{DE}} + k_{-3} c_{\text{ME}}^2 \quad (37)$$

$$r_{\text{V}} = k_1 c_{\text{NPG}} c_{\text{PRO}} - k_{-1} c_{\text{ME}} c_{\text{V}} + k_2 c_{\text{PRO}} c_{\text{ME}} - k_{-2} c_{\text{DE}} c_{\text{V}} \quad (38)$$

Reaktion tasapainon kinetiikkaa selittävät seuraavat tasapainovakioiden yhtälöt.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{\text{MEPRO}} c_{\text{V}}}{c_{\text{NPG}} c_{\text{PRO}}} \quad (39)$$

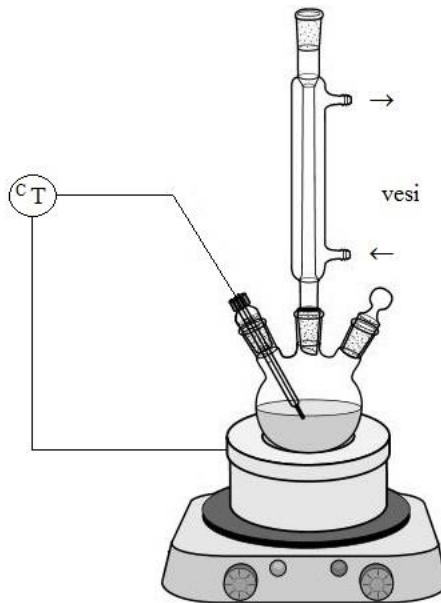
$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{c_{\text{DEPRO}} c_{\text{V}}}{c_{\text{MEPRO}} c_{\text{PRO}}} \quad (40)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{c_{\text{MEPRO}}^2}{c_{\text{DEPRO}} c_{\text{NPG}}} \quad (41)$$



## 9 KOELAITTEISTO JA MITTAUSTEN SUORITUS

Kokeet suoritettiin 250 ml:n kolmikaulakolvissa viidessä eri lämpötilassa laboratorioolosuhteissa. Reaktoria lämmitettiin linnunpesälämmittimellä ja sekoitettiin koko kokeen ajan magneettisekoittimella 750 rpm nopeudella. Keskimmäisessä kaulassa pidettiin Liebig-jäähdytintä vesikierrolla ja sen viereisessä kaulassa lämpötila-anturia (K-tyyppi), joka mittasi liuoksen lämpötilaa ja sääteli lämmityspesää pitämään lämpötilan vakiona. Viimeisestä kaulasta otettiin näytteitä tietyin väliajoin ja muuten siinä pidettiin korkkia. Kuvassa 1 on esitetty käytetty koelaitteisto.



**Kuva 1.** Kokeellisessa osassa käytetty koelaitteisto, joka rakennettiin kolmikaulakolvista, lämpötila-anturista, Liebig-jäähdyttimestä, korkista, lämmittimestä sekä magneettisekoittajasta.

Lähtöaineina käytettiin nestemäistä propionihappoa (>99 %, Fluka) ja kiinteää neopentyyliglykolia (>99 %, Aldrich). Näytteiden laimentamiseen käytettiin etyyliasettaattia (>99,5 %, J.T. Baker) ja katalyyttinä *p*-tolueenisulfonihappoa (Pro analysi, MERCK).

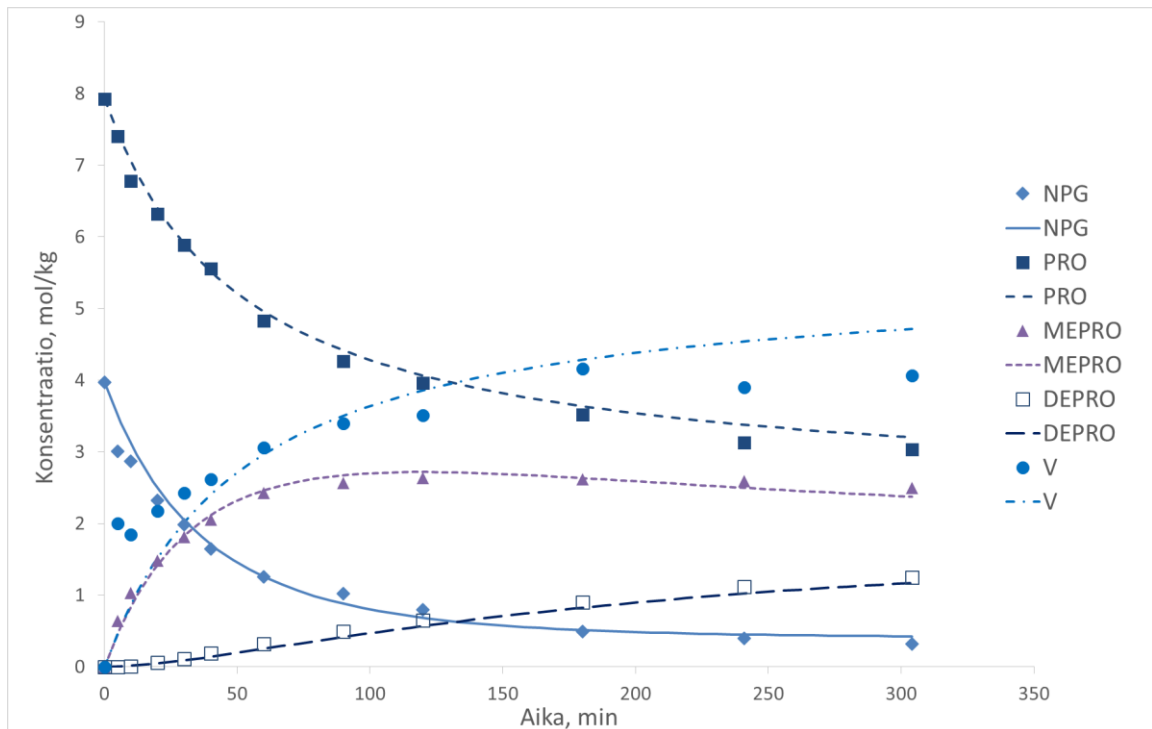
Ennen varsinaisen kokeen aloittamista määritettiin vastetekijät näyteliuoksella, jossa oli tunnettu määrä NGP, PRO sekä vettä. MEPRO:n ja DEPRO:n vasteet oletettiin samoiksi kuin NPG:n.

Lähtöaineita käytettiin suhteessa 2 mol PRO ja 1 mol NPG, sillä happoa kuluu molemmissa esteröitymisreaktioissa ja glykolia vain ensimmäisessä. Lisäksi hapon ylimäärällä varmistettiin kiinteän NPG:n liukeneminen nesteeseen. Nestemäinen propionihappo kaadettiin reaktioastiaan ensin, ja lämpötila säädettiin. Neopentyyli glykoli lisättiin vähitellen astiaan samalla reaktioseosta sekoittaen. Kaiken glykolin liuettua odotettiin lämpötilan asettumista säädettyyn lämpötilaan. Ensimmäinen näyte otettiin reaktioseoksesta ennen reaktion varsinaista alkamista lämpötilan tasaannuttua. Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin punnittu katalyytti ja ajanotto aloitettiin. Reaktioseoksesta otettiin 2 ml:n näytteitä reaktion etenemisen tutkimiseksi, ja ne liuotettiin heti etyyliasetaattiin reaktion pysäyttämiseksi. Näytteitä otettiin kokeen aikana alussa tiheämmin ja loppua kohden näytteidenottoajan väli kasvoi, johtuen esteröintireaktion nopeasta alusta. Näytteitä otettiin kussakin kokeessa 11–12 kpl lukuun ottamatta viimeistä koetta 393 K, jossa näytteitä otettiin vain 7. Näytteet analysoitiin kaasukromatografilla (Hewlett Packard, HP 8590 SERIES II PLUS). Detektorina toimi lämmönjohtokykydetektori (TDC, Thermal Conductivity Detector), injektorin split-suhde oli 1:30 ja injektiolämpötila oli 280 °C.

Koe toistettiin viidessä eri lämpötilassa. Käytetyt lämpötilat olivat 353 K, 363 K, 373 K, 383 K sekä 393 K. Korkeimmissa lämpötiloissa näytteitä otettiin kokeen alussa useammin, sillä reaktio tapahtui niissä huomattavasti nopeammin.

## 10 MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA TULOKSET

Kaasukromatografilla saaduista mittaustuloksista saatiin sovitettua reaktion kineettiset parametrit. Seuraavassa kuvassa on esitetty lähtöaineiden ja tuotteiden konsentraatiot reaktioajan funktiona kokeessa, jossa lämpötila pidettiin 353 K:ssä.



**Kuva 2.** Koetulokset (pisteet) sekä matemaattisen mallin ennustamat tulokset (viivat) lämpötilassa 353 K.

Kuvasta 2 huomataan, että ensimmäinen vaiheen reaktionopeus on paljon suurempi kuin toisen vaiheen reaktionopeus, sillä monoesteriä muodostuu enemmän [16]. Matemaattinen malli sopii saatuihin tuloksiin hyvin kaikilla komponenteilla. Ainoastaan veden vastetekijä ei ole täysin luotettava, minkä vuoksi malli ei sovi veden tuloksiin täysin. Mallin mukaiset nopeusvakioiden arvot on esitetty seuraavassa taulukossa. Siinä transesteröitymisen ( $k_3$ ) ja disproportinaation ( $k_{-3}$ ) reaktionopeusvakiot on arvioitu sellaisen julkaisun [22] pohjalta, jossa kyseisiä reaktioita on tutkittu käyttäen lähtöaineina MEPRO:a sekä NPG:a ja DEPRO:a.

**Taulukko 1.** Matemaattisen mallin ennustamat arvot nopeusvakioille kaikilla osareaktioille viidessä eri koelämpötilassa.

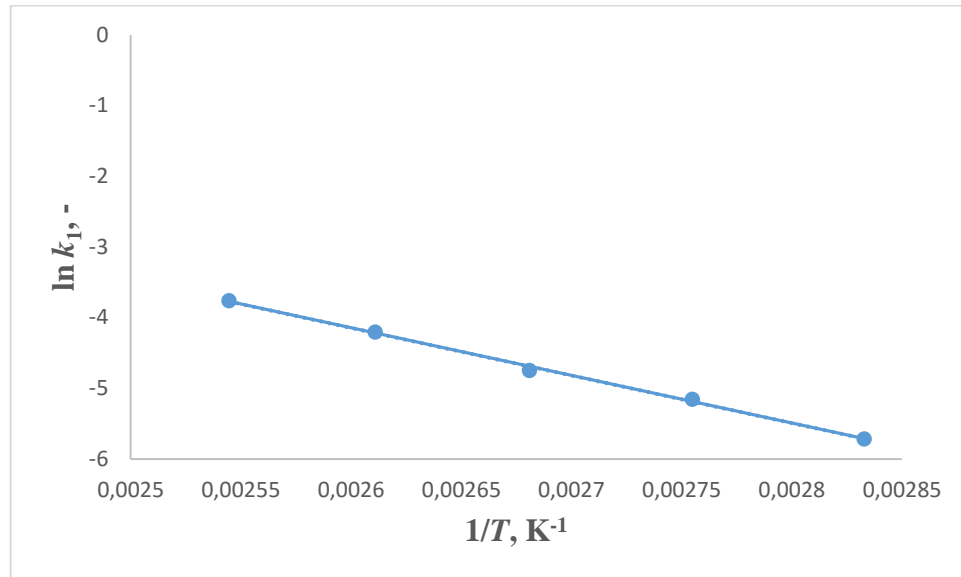
$T$	$k_1$	$k_{-1}$	$k_2$	$k_{-2}$	$k_{3^*}$	$k_{-3^*}$
[K]	$\left[\frac{kg}{mol \cdot min}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol \cdot min}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol \cdot min}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol \cdot min}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol \cdot min}\right]$	$\left[\frac{kg}{mol \cdot min}\right]$
353	0,0033	0,0002	0,0004	0,0004	0,0008	0,0002
363	0,0058	0,0004	0,0006	0,0004	0,001	0,0003
373	0,0087	0,0005	0,0009	0,0006	0,0016	0,0004
383	0,0149	0,0006	0,0009	0,0004	0,0022	0,0005
393	0,0233	0,0024	0,0030	0,0049	0,0030	0,0007

\* laskettu [22]

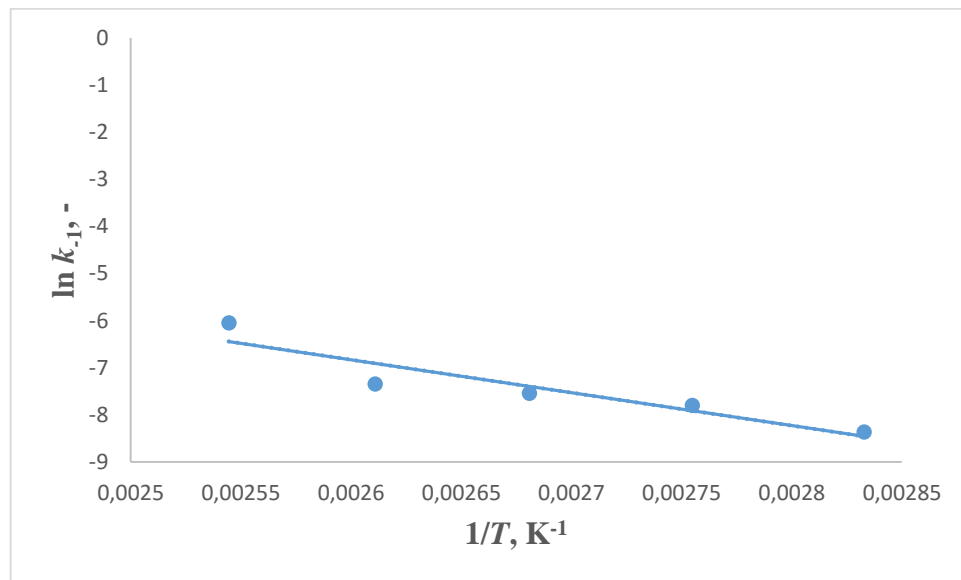
Sitä, noudattavatko nopeusvakiot Arrheniuksen yhtälöä tutkitaan seuraavan kaavan avulla

$$\ln\left(\frac{k}{k^0}\right) = \ln\left(\frac{A}{k^0}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (42)$$

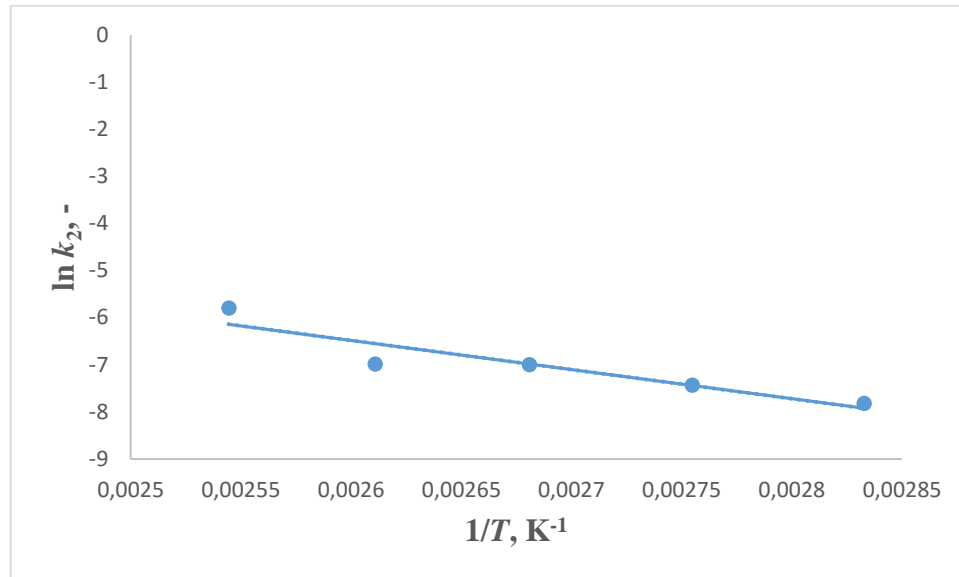
missä  $k^0$  on vapaasti valittava nopeusvakion laatu. Tällöin kuvaajaan piirretään  $\ln k_i$   $1/T$ :n funktiona ja katsotaan, onko muodostuva kuvaaja suora. Mikäli kuvaajasta saadaan suora, nopeusvakio noudattaa Arrheniuksen yhtälöä. Kuvissa 3-8 näkyvät nopeusvakioille määritetyt suorat.



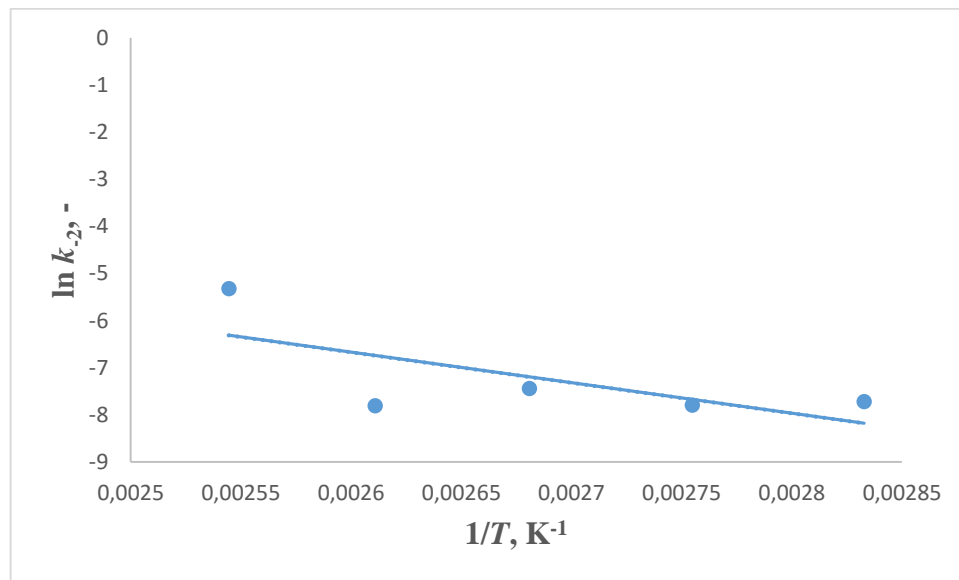
**Kuva 3.**  $\ln k_1$  esitettyinä  $1/T$ :n funktiona eri lämpötiloissa reaktiolle (1) (katso s.8).



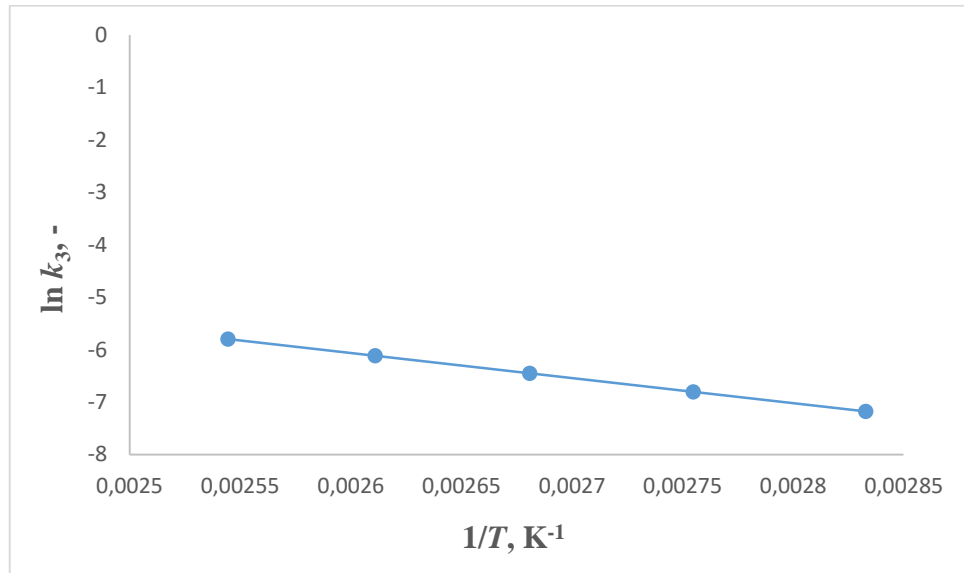
**Kuva 4.**  $\ln k_{-1}$  esitettyinä  $1/T$ :n funktiona eri lämpötiloissa reaktiolle (1) (katso s.8).



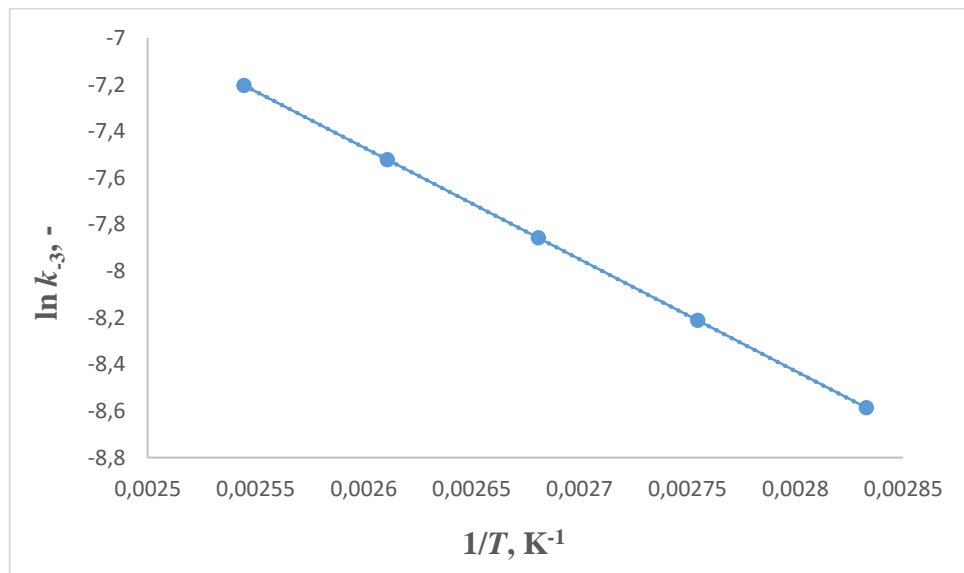
**Kuva 5.**  $\ln k_2$  esitettynä  $1/T$ :n funktiona eri lämpötiloissa reaktiolle (2) (katso s.8).



**Kuva 6.**  $\ln k_{-2}$  esitettynä  $1/T$ :n funktiona eri lämpötiloissa reaktiolle (2) (katso s.8).



**Kuva 7.**  $\ln k_3$  esitettyinä  $1/T$ :n funktiona eri lämpötiloissa reaktiolle (3) (katso s.11).



**Kuva 8.**  $\ln k_3$  esitettyinä  $1/T$ :n funktiona eri lämpötiloissa reaktiolle (3) (katso s.11).

Seuraavassa taulukossa on esitetty eri reaktioille aktivoitumisenergioiden ja taajuustekijöiden arvot, jotka on sovitettu kuvissa 3-8 esitettyjen suorien avulla.

**Taulukko 2.** Esteröitymisreaktion jokaiselle osareaktiolle lasketut aktivoitumisenergioiden sekä taajuustekijöiden arvot.

	$E$ $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$	$A$ $\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right]$
$k_1$	56,0	$642 \cdot 10^3$
$k_{-1}$	58,2	$85,5 \cdot 10^3$
$k_2$	51,4	$14,7 \cdot 10^3$
$k_{-2}$	53,8	$26,0 \cdot 10^3$
$k_3$	39,9	605
$k_{-3}$	39,9	148

Lasketuista arvoista nähdään, että reaktion toinen vaihe vaatii vähemmän aktivoitumisenergiaa tapahtuakseen. Esteröitymisen molemmissa vaiheissa palautuva reaktio vaatii enemmän energiaa käynnistyäkseen kuin eteenpäin menevä reaktio.



Reaktioiden tasapainovakiot määritettiin sekä mittausdatalle että mallin mukaan. Arvot on esitetty seuraavassa taulukossa.

**Taulukko 3.** Esteröitymisreaktion ensimmäisen ja toisen vaiheen mittaustulosten sekä matemaattisen mallin mukaiset tasapainovakioiden arvot, sekä transesteröitymisen mallin mukaiset tasapainovakioiden arvot.

$T$	$K_{1,\text{mittaus}}$	$K_1$	$K_{2,\text{mittaus}}$	$K_2$	$K_3$
[K]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
353	14,19	15,56	0,91	1,29	4,09
363	14,10	15,25	1,44	1,26	4,09
373	16,42	14,97	1,56	1,23	4,09
383	23,29	14,70	2,28	1,21	4,09
393	9,20	14,45	0,59	1,19	4,09

Taulukosta nähdään, että tasapainovakioiden arvot eivät täysin täsmää. Tästä voidaan päätellä, että kokeissa reaktiot eivät saavuttaneet vielä tasapainoa. Esteröitymisreaktio on lievästi eksotermisen reaktio, sillä mallin mukaisten tasapainovakioiden arvot laskevat lämpötilan noustessa [23]. Koetuloksista ei kuitenkaan voida varmoja päätelmiä tehdä, sillä erot arvojen välillä ovat pieniä, ja reaktion tasapainotilaa ei täysin saavutettu.

## 11 JOHTOPÄÄTÖKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

NPG:n ja PRO:n välistä esteröintireaktiota tutkittiin homogeenisen katalyytin *p*-TSA:n kanssa reaktion lähestyessä tasapainotilaa. Kokeet suoritettiin viidessä eri lämpötilassa nopeusvakioiden lämpötilariippuvuuden tutkimiseksi. Koetulosten avulla määritettiin esteröitymisreaktion kineettiset parametrit, taajuustekijät sekä aktivoitumisenergiat.

NPG:n esteröityminen tapahtuu kahdessa vaiheessa, ja kaksi sivureaktiota havaitaan kokeiden tuloksista. Reaktioista otettiin näytteitä reaktorikokeiden aikana, alussa tiheämmin ja loppua kohden harvemmin. Saadut konsentraatiot esitettiin reaktioajan funktiona ja jokaiselle reaktiolle määritettiin nopeusvakiot, jotka on esitetty taulukossa 1. Reaktiota kuvaavista differentiaaliyhtälöistä luotiin matemaattinen malli, jonka avulla ennustettiin reaktion etenemistä sekä määritettiin nopeusvakioiden arvot. Saatujen nopeusvakioiden avulla tutkittiin reaktioiden lämpötilariippuvuutta Arrheniuksen yhtälöllä. Nopeusvakioille määritetyt kuvaajat muodostivat suorat, joten nopeusvakioiden voidaan todeta olevan lämpötilariippuvaisia. Arrheniuksen yhtälön avulla saatiin myös laskettua reaktioiden aktivoitumisenergiat sekä taajuustekijät nopeusvakioiden arvoilla, jotka ovat esitettyinä taulukossa 2. Tasapainovakiot (taulukko 3) saatiin mallin mukaisista aktivoitumisenergioista ja taajuustekijöistä.

Kuvaajista ja tuloksista nähdään, että reaktioon käytetty aika ei riittänyt saamaan reaktiota tasapainotilaan. Esteröitymisen ensimmäisen vaiheen tasapainovakion arvoksi saatiin noin 15, toisen vaiheen tasapainovakioksi 1,3 ja transesteröitymisen tasapainovakioksi 4, kuten taulukossa 3 on nähtävissä. Esteröitymisreaktion voidaan olettaa olevan lievästi eksoterminen, vaikka tasapainotilaa ei saavutettu ja koetulokset eivät ole täysin luotettavia.

## LÄHDELUETTELO

1. Vahteristo, K., 2010. Kinetic modeling of mechanisms of industrially important organic reactions in gas and liquid phase. Acta Universitatis Lappeenrantaensis 402. Diss. Lappeenranta University of Technology.
2. Yang, Z., Zhao, L., Lei, Z., 2014. Quaternary Ammonium Salt Functionalized Methoxypolyethylene Glycols-Supported Phosphotungstic Acid Catalyst for the Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols. Catal Lett 144:585-589.
3. Ganapati, D. Yadav, Pranav, H. Mehta, 1994. Heterogeneous Catalysis in Esterification Reactions: Preparation of Phenetyl Acetate and Cyclohexyl Acetate by Using a Variety of Solid Acidic Catalysts. Sit. Maury, S., 1998.
4. Vahteristo, K., Maury, S., Lindström, M., 1999. Esterification reaction of neopentyl glycol with different carboxylic acids. Report 110, Lappeenranta University of Technology.
5. Maury, S., Lindström, M., Vahteristo, K., 1999. Esterification reaction of isobutyric acid with neopentyl glycol catalyzed by cation-exchange resins. Report 107, Lappeenranta University of Technology.
6. Friel, J. M., 1981. Coating compositions containing mono- or diester coalescing agents and substrate coated therewith. European Patent Application EP0026982.
7. Astle, M.J., Schaeffer, B., Obenland, O.C., 1955. Esterification of Glycols by Acids in the Presence of Cation Exchange Resins. Journal of American Chemical Society 77, 3643-3644.
8. Charelishvili, B.I., Berlin, A. A., Lyubimova, G. V., Gusev, M. N., 1978. Esterification in solution. The reaction of methacrylic acid with glycols. React. Kinet. Catal. Lett.. Vol. 9, No 3, 245-250.
9. Naudet, M., Cechi, G., 1972. Sit. Charelishvili, B.I., Berlin, A. A., Lyubimova, G. V., Gusev, 1978.
10. Rönneck, R., Salmi, T., Vuori, A., Haario, H., Lehtonen, J., Sundqvist, A., Tirronen, E., 1997. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogenous acid catalyst. Chemical Engineering Science, Vol 52, 3369-3381.
11. Bhagade, S. S., Nageshwar, G. D., 1978. Catalysis by ION Exchange Resins-Esterification. Laximinarayan Institute of Technology, Nagpur University, Nagpur.

12. Vahteristo, K., Laari, A., Haario, H., Solonen, A., 2008. Estimation of kinetic parameters in neopentyl glycol esterification with propionic acid. *Chemical Engineering Science* 63 587-598.
13. Maury, M., 1998. Cation exchange resins used as catalysts in esterification and transesterification reactions. Report 106, Lappeenranta University of Technology.
14. Zhang, J., Jiang, T., Han, B., Zhu, A., Ma, X., Zhou, Y., Bai, L., Xiang, H., Li, Y., 2007. Effect of Pressure on the Selectivity for the Esterification of Ethylene Glycol with Propionic Acid in Supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 111, 5322-5325.
15. Setinek, K., Beranek, I., 1970. Kinetics and Adsorption on Acid Catalysts. Gas-Phase Reesterification of Esters with Alcohols on Sulfonated Ion Exchanger. Sit. Maury, S., 1998.
16. Partanen, J., 2013. Luentomoniste opintojaksoon Reaktiokinetiikka. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Teknillinen tiedekunta, Fysikaalisen kemian laboratorio, 24-25, 31, 53, 56.
17. Ståhle, I., 2010. Reaktiokinetiikka – katalyytin vaikutus reaktionopeuteen. Kandidaatintutkielma, Helsingin yliopisto, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta.
18. Schmid, B., Döker, M., Gmehling, J., 2008. Esterification of Ethylene Glycol with Acetic Acid Catalyzed by Amberlyst 36. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (3), pp 698–703. Department of Industrial Chemistry, University of Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Germany.
19. Basudeb, S., Sharma, M.M., 1996. Esterification of Formic Acid, Acrylic Acid and Methacrylic Acid with Cyclohexene in Batch and Distillation Column Reactors : Ion exchange Resins as Catalysts. Sit. Maury, S., 1998.
20. Heath, H. W., Gates, B. C., 1972. Mass Transport and Reaction in Sulfonic Acid Resin Catalyst : the Dehydration of t-Butyl Alcohol. Sit. Maury, S., 1998.
21. Gomzi, Z., Zrnčević, S., 1980. Esterification of *n*-Butanol with Acetic Acid Catalyzed by a Cation Exchange Resin. *CROATICA CHEMICA ACTA*, CCACAA 53 (1) 25-32.
22. Vahteristo, K., Maury, S., Laari, A., Solonen, A., Haario, H., Koskimies, S., 2009. Kinetics of Neopentyl Glycol Esterification with Different Carboxylic Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 6337-6247.
23. Hill, C. G. Jr., 1977. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. The University of Wisconsin. John Wiley & Sons.