

Кинетични изследвания на моделната реакция на киселинно-катализираната естерификация на олеинова киселина с триметилпропан

Васил Копчев, Станислав Байрямов, Петър Копчев

Kinetic studies on the model reaction of the acid catalyzed esterification of oleic acid with trimethylolpropane: *The paper describes the kinetic measurement experiments and studies on the model reaction for the preparation of esters of trimethylolpropane with oleic acid, using p-toluene sulfonic acid as catalyst. The optimal conditions (catalyst concentration, reaction temperature, starting reagents molar ratio, reaction time) have been developed. The kinetic measurement experiments with the model substrates, exploring the model reaction will enable to develop the comprehensive and real time strategy and technology for large-scale biodegradable lubricants preparation. This reaction and the obtained results will be extrapolated for the optimization of reaction conditions for the preparation of esters of polyvalent alcohols and Fatty Acids as alternative bio-products for industrial purposes and application.*

Key words: *Oleic acid, Model reactions, Kinetic measurements, Trimethylolpropane, p-Toluene sulfonic acid, Acid value.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Използването на биоразградими синтетични смазочни масла на растителна основа е една привлекателна алтернатива на минералните, с перспективно бъдеще, независимо от трудностите, възникнали във връзка с проблема, свързан със сложността и трудоемкостта на тяхното производство, както понякога и икономическата нерентабилност и висока себестойност на продуктите, получени по този начин. Биоразградимите **ССМ** (**С**интетични **С**мазочни **М**асла) представляват естери на **ВМК** (**В**исши **М**астни **К**иселини) с поливалентни алкохоли: диоли (1,2-пропилен гликол), триоли (триметилпропан), тетроли (пентаеритрит), пентоли (рибитол или адонитол, арабитол, ксилитол, ликситол) и т.н., предимно с разклонена и понякога с права въглеродна верига.

През последните години производството на естери на **ВМК** и триметилпропан протича най-често по схема на трансестерификационната (преестерификационна) реакция на синтез [1, 2, 3, 4, 5, 6], като като изходни реагенти се използват метилови естери на висши мастни киселини (биодизел, **FAME: Fatty Acids Methyl Esters**), в присъствието на съответния алкохолен нуклеофил, а като алкален катализатор на преестерификационната реакция се използват различни силни нуклеофилни бази - **КОН**, **NaOH**, **КОМе**, **NaОМе**, и др. От своя страна Robiah, Y. и сътр. провеждат кинетични изследвания с цел – оптимизиране на реакционните условия при провеждане на трансестерификационния процес [1, 7]. Също така те провеждат реакция на трансестерификация, променяйки различните фактори и установявайки зависимостите между тях [1]. Поради изключително суровите условия на провеждане на реакцията на синтез: висока температура, задължително изисквана за успешната трансестерификационна реакция, както и силни нуклеофилни бази като катализатори (по-горе изброените), реакцията е обречена на нежелани странични хидролизни процеси (осапуване), в присъствие на влага и водещи до получаването на сапуни, както и продуктово разпад [8]. Освен това реакцията практически не протича докрай, поради ниската ѝ скорост, както и пространственото запречване между дългите въглеродородни опашки на ацилните части на продукта, и затова реакцията трудно се довежда до получаването на триестери [8]. Но перспектива за тази реакция съществува, и тя е в избирането на коренно различен подход за синтез, а именно киселинно катализирана естерификация на **ВМК** с поливалентни алкохоли. От друга страна използването на по-нестандартни подходи за получаването на полиестери на многовалентните алкохоли се приема с одобрение и надежда, въпреки, че на този етап голяма част от тях все още си

остават икономически неизгодни. Например Linko, Y.Y. и сътр. предлагат използването на имобилизирана липаза като катализатор за синтез (трансестерификационната реакция) на естери на триметилпропан от изходни метилови естери на мастни киселини [9]. Въпреки високата селективност, многократното използване на ензима и изключително меките условия на провеждане на процеса – този подход все още не е намерил масово приложение в индустриалното производство на **ССМ**. С настоящата работа се акцентира върху естерификационната реакция за получаването на биоразградими синтетични смазочни масла, използвайки *p*-толуенсулфонова киселина като сравнително мек, достатъчно активен, евтин и перспективен катализатор за синтез на естери на органични киселини с по-висши алкохоли, както и с полиоли (поливалентни алкохоли) и триметилпропан като нуклеофил (алкохолен компонент) (**Фиг.1**).

Целта на настоящата работа бе – да бъдат проведени кинетични изследвания на моделната реакция на синтез на естери на триметилпропан с олеинова киселина като моделно съединение (ацилен компонент). Получените резултати ни дават надеждна и ценна информация относно промяната в параметричните характеристики и комбинации с цел - синтез на целеви продукти с предварително зададени параметри и свойства. На основата на тези резултати се позволява уместното екстраполиране на резултатите от реакцията в реални условия и синтез на **ССМ** на базата на естери на триметилпропан и **ВМК** (**Висши Мастни Киселини** – наситени и ненаситени).

ИЗЛОЖЕНИЕ

Естерите на **ВМК** с различни моновалентни алкохоли (моноалкохоли) – напр. пропанол, бутанол, 2-етил хексанол, 1-тридеканол, олеилов алкохол, стеарилов алкохол и др., както и някои техни (на **ВМК**) амиди и аминокестери с аминокалкохоли представляват флуидни течности или твърди вещества с въскоподобен вид, които се използват като разтворители в козметиката или лубриканти в третирането на метали, в текстилната индустрия, в пластичната хирургия, като сърфактанти и др. [10] От своя страна естерите на поливалентните алкохоли: диоли (1,2-пропилен гликол), триоли (триметилпропан), тетроли (пентаеритрит), пентоли и др. предимно с разклонена въглеродна верига намират основно приложение в състава на биоразградимите синтетични смазочни масла, с различно приложение, в зависимост от техния вискозитет, термоустойчивост, емулгираща (емулсионна) способност и т.н. Както беше споменато по-горе, синтезът на естери на **ВМК** и триметилпропан се осъществява чрез реакция на трансестерификация на метилови естери на **ВМК** със съответния алкохол, използвайки силно алкален нуклеофилен катализатор и поради изключително суровите условия на провеждане на реакцията, при наличие на влага се увеличава процентът нежелани странични продукти, едни от които са сапуните. Това води до намаляване на добивите от своя страна. Използването на киселинно-катализирана естерификационна реакция за синтез на такъв род естери е една доста привлекателна алтернатива, позволяваща проблемът със сапуните да бъде решен. Използването обаче на силни Люисови и Брьонстедови киселини крие опасност от окислителни реакции, както и частично овъгляване на реакционната смес, поради което тази идея постепенно беше изоставена. От друга страна *p*-толуенсулфоновата киселина е един много добър и евтин катализатор (сравнително по-мек и селективен от Люисовите както и Брьонстедовите киселини), широко използван при синтез на разнообразни по вид естери. Corinne Lacaze-Dufaure и Zephirin Mouloungui използват *p*-толуенсулфоновата киселина като катализатор за синтез на естер на олеиновата киселина с 2-етил хексанол, като изследват и сравняват кинетиката на реакцията на синтез на естера в присъствие и отсъствие на катализатор [11]. Те установяват, че катализаторът влияе положително на хода на реакцията, както и на чистотата на

синтезирания продукт. На този етап обаче, доколкото ни е известно, няма конкретни данни относно провеждане на естерификационна реакция с участието на р-толуенсулфонова киселина за синтез на естери на олеиновата киселина с триметилпропан (ТМП).

Формулираният по-горе проблем е решен чрез провеждането на киселинно катализирана естерификационна реакция с участието на р-толуенсулфонова киселина като катализатор, олеинова киселина като ацилен компонент и триметилпропан като нуклеофилен алкохолен компонент, при температура 120⁰С и вакуум. За целта трябваше да бъдат изследвани възможностите, както и оптимизирани на условията на синтез на естери на триметилпропана. В зависимост от условията на провеждане на реакцията трябваше да бъде постигната различна степен на превръщане, отразяващо се пряко на свойствата на получените продукти: вискозитет, емулгираща способност и др., а оттам и на тяхното приложение. Знаем, че в зависимост от степента на превръщане – се получават продукти с различен вискозитет, в зависимост от който дадените Синтетични Смазочни Материали намират различно приложение. Например ССМ с по-висок вискозитет и добра емулгираща способност (в които преобладават основно моноестери и отчасти диестери, а триестерите са в малък %), получени в резултат на ниско превръщане, се използват като СОТ (Смазочно-охлаждащи течности). С по-висок % на превръщане – получените продукти (в които преобладават основно диестерите и отчасти триестерите, а моноестерите са в малък %) имат съответно по-нисък вискозитет и по-слаба емулгираща способност. Те се използват за производството на куфражни масла. И накрая, продуктите с най-нисък вискозитет и най-слаба емулгираща способност (при които преобладават триестерите, а диестерите са в малък %) се използват като смазочни масла с висока смазваща способност – за двутактови двигатели, и съответно за производството на хидравлични течности и Хидравлични Моторни Масла (ХММ).

В зависимост от количеството катализатор, както и времето на протичане на реакцията и моларната (молната) част на отделните компоненти – се постига различна степен на превръщане (естерификация) и съответно различно %-но съотношение на отделните моно-, ди- и триестери, от което следва, че могат да бъдат получени различни продукти, с предварително зададени и очаквани свойства, които да намерят съответното индустриално приложение. Именно с тази цел бяха проведени кинетичните изследвания – за оптимизиране на тези условия.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Материали и методи

Всички реактиви бяха закупени и използвани без последващо допълнително пречистване. Олеиновата киселина, както и триметилпропанът бяха закупени от **Merck**, докато р-толуенсулфоновата киселина беше доставена от **Sigma Aldrich**. Изследването на кинетиката на киселинно-катализираната реакция бе проведено чрез следене промяната в параметъра киселинно число с течение на времето, като определянето на киселинното число е осъществено съгласно следните стандарти: БДС ISO 729, за определяне киселинността на маслото при маслодайните семена; БДС ISO 1242, за определяне на киселинното число при етеричните масла; както и EN 14104 „Мазнини и маслени производни. Метилнови естери на местни киселини. Определяне на киселинното число.“ От своя страна анализът на крайните продукти по отношение на състава на отделните естери (моно-, ди- и три-) се осъществява по БДС ISO 1241 чрез определяне на естерното число преди и след ацетилиране и изчисляване на свободните алкохоли и общото алкохолно съдържание. По този начин се определя общото количество нереагирани хидроксилни групи (алкохоли) в крайните продукти.

Опитна постановка

1. Моделна реакция на синтез на естери на триметилпропан с олеинова киселина. Експериментална процедура.

Към 250 гр. (279,33 мл., $d_4^{20}=0.895$ g/mL, 0.885 mol, $M_w=282.4614$ g/mol) олеинова киселина (предварително изсушена под вакуум при $T=50^{\circ}\text{C}-60^{\circ}\text{C}$), при умерено разбъркване на магнитна бъркалка, в тригърла колба се добавят 38.3 гр. триметилпропан (0.285 mol, $M_w=134.17$ g/mol) или 35.335 мл. при нагряване до 58°C ($d_4^{20}=1.084$ g/mL, $M_p=58^{\circ}\text{C}$) до пълното му разтваряне. След това се добавя съответното количество р-толуенсулфонова киселина (катализатор), веднага след което реакционният съд се поставя под вакуум и $T=120^{\circ}\text{C}$. След спиране на реакцията (в края на кинетичния експеримент), реакционната смес се охлажда, след което се промива с наситен р-р на NaHCO_3 и след това с преситен р-р на NaCl . След това продуктът се изсушава и се анализира за брой свободни хидроксилни групи, чрез определяне на естерното число преди и след ацетилиране – по БДС ISO 1241.

2. Кинетичен анализ на естерификационната реакция чрез изследване промяната в киселинното число.

Киселинността (киселинното число: на англ. "neutralization number" или "**acid number**" или "acidity") на взетата проба от реакционната смес се определя при разтворител – смес от етер и 95%-ен етилов алкохол, неутрализиран при индикатор фенолфталеин (2:1). Киселинността или киселинното число показва мг. КОН необходими за неутрализирането на свободните ВМК, к. се съдържат в 1гр. масло. Реакционната смес предварително се филтрува и обезводнява, след което се взима и се претегля проба от нея (с точност до 0,0002гр.) в Ерленмайерова колба от 200см³, чието количество е в зависимост от предполагаемата киселинност: при рафинираните масла – 8-10гр., при нерафинираните – около 5гр., а при масла с висока киселинност – 1-2гр. След това се прибавят около 50см³ от предварително неутрализираната смес и полученият бистър разтвор се титрува с 0,1N КОН при непрекъснато разклащане до слабо розово оцветяване, което не изчезва в продължение на 15-20 сек. Ако през време на титруването разтворът потъмнее, поставя се допълнително количество от разтворителя до избистрянето му и титруването продължава. Въз основа на данните от титруването може да се изчисли както киселинното число, така и киселинният градус и процентът свободни мастни киселини:

$$\text{киселинно число (к.ч.)} = \frac{V.F.5,61}{G};$$

$$\text{киселинен градус} = \frac{V.F.100}{G.10};$$

$$\% \text{ свободни мастни киселини (напр. олеинова)} = \frac{V.F.0,02823.100}{G}$$

където:

V е обем на 0,1N КОН, изразходвана при титруването (в см³);

F – фактор на основата;

G – количеството на взетата проба (в гр.);

5,61 – количеството КОН, което се съдържа в разтвора на КОН (в мг.);

100 – множител за привеждане на резултата към

10 – множител за привеждане на изразходваните количества алкална основа към 1N
0,02823 – количеството олеинова киселина, което отговаря на количеството алкална основа.

Между трите начина на изразяване на киселинността съществува следната връзка:

$$\text{к.ч.} \times 1,783 = \text{киселинен градус}$$

$$\text{к.ч.} \times 0,503 = \% \text{ олеинова киселина}$$

% олеинова киселина = киселинен градус x 0,282

Въз основа на това може да се преизчисли к.ч. в градуси, к.ч в % олеинова киселина и т.н. За краен резултат се взема средното аритметично от няколко поредни определяния, като се допуска разлика помежду им от 0,1мг. при суровите и 0,06мг. при рафинираните масла.

От своя страна киселинните градуси представляват обемът на 1N алкална основа в см³, необходими за неутрализирането на свободните мастни киселини, които се съдържат в 100гр. масло. Под % свободни ВМК се разбира количеството свободни мастни киселини в грамове, пресметнато като олеинова киселина ($M_w=282,3g/mol$), което се съдържа в 100гр. мазнина.

3. Определяне на естерното число на крайните продукти преди и след ацетилиране и изчисляване на свободните алкохоли и общото алкохолно съдържание.

Чрез определяне на естерното число преди и след ацетилиране е възможно да се определят свободните алкохоли (съответно в нашия случай – свободните хидроксилни групи) и общото съдържание. За целта се определя естерното число на пробата преди и след ацетилиране.

А. Естерно число преди ацетилиране. Естерното число преди ацетилиране се определя съгласно ISO 709.

В. Естерно число след ацетилиране. Естерното число след ацетилиране с оцетен анхидрид – милиграмите КОН, необходими за неутрализирането на киселините, освободени при хидролизирането на естерите в 1гр. ацетиллано масло. 10 мл. от пробата и 10 мл. оцетен анхидрид се смесват с 2гр. безводен натриев ацетат в колбата за ацетилиране, след което се монтира въздушният обратен хладник и съдържимото в колбата се нагрява за около 2 часа. След това течността се охлажда и се прибавят 50 мл. дестилирана вода и сместа се нагрява 15 мин. на водна баня при температура от 40⁰С до 50⁰С при разбъркване. Охлажда се до стайна температура и се прехвърля в делителна фуния. След пълното разслояване водният слой се отделя. Маслената фаза се промива с 50 мл. р-р на NaCl, 50 мл. р-р на Na₂CO₃/NaCl, отново с 50 мл. р-р на NaCl и накрая с 20 мл. H₂O. Ацетилираното етерично масло в малената фаза се суши над Na₂SO₄ или MgSO₄. Естерното число се определя съгласно ISO 709, като се използва проба от ацетилираното масло - около 2гр. (претеглена с точност до 0,5 мг.) и около 50 мл. р-р на КОН с конц. 0,5мол/л. Естерното число след ацетилиране се изразява по формулата:

$$E.V_2 = \frac{28,05}{m} (V_0' - V_1')$$

съдържанието на свободни алкохоли (хидроксилни групи) **X**, в %, по отношение на даден естер се изразява по формулата:

$$X = \frac{M_r \cdot (E.V_2 - E.V_1)}{561 - 0,42 E.V_2}$$

съдържанието на свързани алкохоли (хидроксилни групи) **Y**, в % по отношение на даден естер се изчислява по формулата:

$$Y = \frac{M_r \cdot E.V_1}{561}$$

Съдържанието на общи алкохоли (хидроксилни групи), в %, се получава като сума от горните %. **m** – масата на пробата масло, взета по стандарт, за определяне на киселинното число (по ISO 1242) в гр., обикновено (2±0,05) гр. ; **V₀'** – количеството от р-ра на HCl (т.5.3. от ISO 709), изразходвано за празната проба (в мл.); **V₁'** – количеството от р-ра на HCl (т.5.3. от ISO 709), изразходвано за определяне на естерното число (т.7.1. от ISO 709) след ацетилиране (в мл.); **M_r** – относителната молекулна маса на естера, използван за изразяване на резултатите по описания в международния стандарт за съответното етерично масло начин; **E.V₁** – естерно число преди ацетилиране (т.8.2.), изчислено съгласно ISO 709; **E.V₂** – естерно число

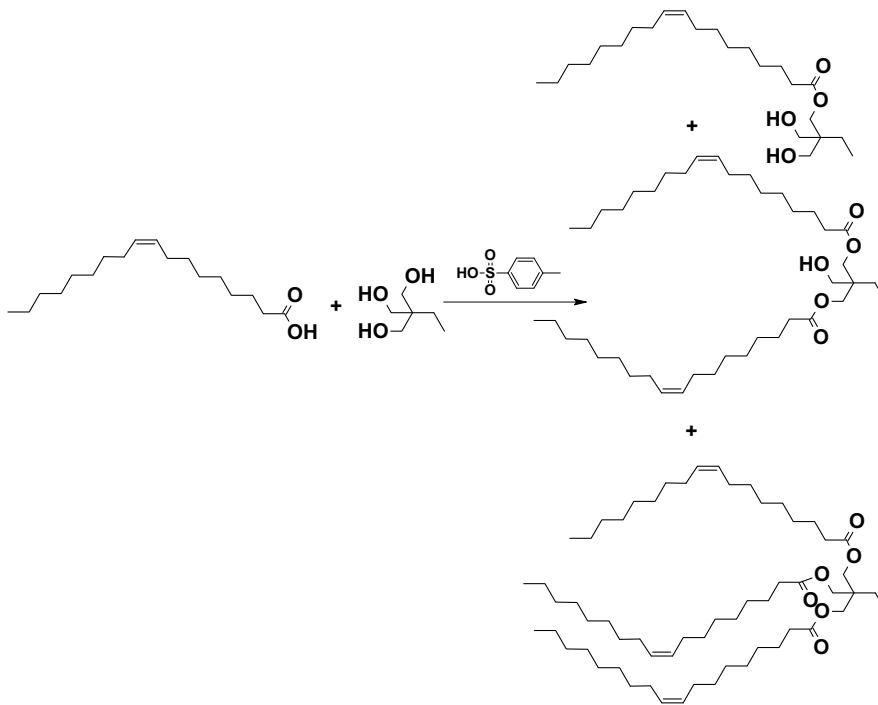
след ацетилиране (т.8.3.), изчислено съгласно ISO 709.

Анализ на получените резултати

Триметилпропан (trimethylolpropane) – етриол (ethriol); 2-(хидроксиметил)-2-етилпропан-1,3-диол (2-(hydroxymethyl)-2-ethylpropane-1,3-diol); 2-етил-2-(хидроксиметил)-пропан-1,3-диол (2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-propane-1,3-diol); TMP; 2-етил-2-хидроксиметил-1,3-пропандиол (2-ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol); 1,1,1-триметилпропан (1,1,1-trimethylolpropane); хексаглицерин (hexaglycerine); 1,1,1-трис(хидроксиметил)пропан (1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane); пропилиден триметанол (propylidynetrimethanol); 2,2-бис(хидроксиметил)-1-бутанол; 2,2-bis(hydroxymethyl)-1-butanol; етил триметил метан (ethyltrimethylolmethane) - е алкохолният компонент, влизащ в изграждането на полиестерите с **ВМК**, които са основна съставка на т. нар. **Синтетични Смазочни Масла (ССМ)**. За да се изпълни поставената задача, по отношение на оптимизиране на условията и синтез на продукти с предварително зададени целеви свойства – бяха проведени кинетични изследвания на естерификационната реакция, използвайки различна концентрация р-толуенсулфонова киселина: 0%, 0.1%, 0.3%, 1%, 1.5%, 2%, 3%, 4% и 5% (**Фиг.2**). Резултатите показват следното:

При провеждане на реакцията на синтез в присъствие на по-големи каталитични количества р-толуенсулфонова киселина (3%, 4% и 5%) до 180 минута се наблюдава пълно (5%) или почти пълно (3% и 4%) превръщане с преобладаване на триестери и в присъствие на незначителен % диестери в реакционната смес (**Фиг. 2**). При използването на 1%, 1,5% и 2% също се получава достатъчно добра степен на превръщане, с образуване на голям % триестери и в по-малка степен диестери. При използване на 0,3% и 0,1% катализатор се наблюдава бавно превръщане с преобладаване на диестери и в много по-малка част моно- и триестери – на 180-та минута. Ако се спре реакцията на 30-та минута – се получава продукт с висок вискозитет и добри емулгиращи свойства (като **СОТ** – Смазочно-Охлаждаща Течност) – при използване на 0,3% и 0,1% р-толуенсулфонова киселина. От своя страна при стопиране на реакцията на 15 минута – при използване на 0,3% катализатор, свойствата на получения продукт се доближават до тези, на продуктите получени при използване на същите количества катализатор и спиране на реакцията при 0,5h, докато при използване на 0,1% р-толуен сулфонова киселина свойствата на получения продукт се доближават до тези – при провеждане на реакцията в отсъствие на катализатор до 480-та минута (8-ми час) (**Фиг.2**). Въпреки това от фигурата добре се вижда огромната разлика в скоростите на провеждане на реакцията без катализатор и с незначителни количества р-толуенсулфонова киселина (0,1%), което показва определящото й влияние за ускоряване на реакцията.

Чрез изследване киселинното число беше определена степента на нереагиралите количества олеинова киселина, като от своя страна чрез пресмятане определихме степента на превръщане (бр. на реагиралите и нереагиралите ОН-групи.) Предстои да бъдат измерени вискозитетите на получените продукти, както и да се изчислят скоростните константи на реакцията с цел – доказване на предполагаемия механизъм на образуване на интермедиат – смесен анхидрид– т. нар. активирания ацилен еквивалент (мастно-киселинен компонент), който при разпадането си в резултат на нуклеофилна атака на алкохолния „синтон” води до образуването на крайните продукти.



Фиг. 1. Обща схема на киселинно-катализираната моделна реакция на синтез на моно-, ди- и триестери на олеиновата киселина (ацилен компонент) с поливалентния (тривалентния) алкохол триметилпропан, като нуклеофилен компонент, използвайки р-толуенсулфонова киселина като катализатор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

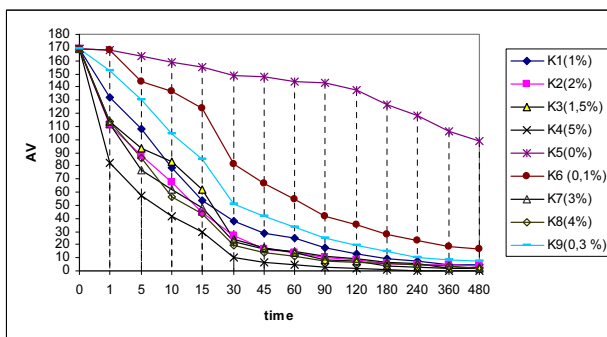
Проведените кинетични изследвания на моделната реакция позволяват да се направят следните изводи:

1. Намерен е директен начин за получаване на триметилпропилови естери като биоразградими Синтетични Смазочни Масла, чрез киселинно-катализирана естерификационна реакция на **ВМК** с триметилпропан. Като моделно съединение е използвана олеинова киселина.

2. Направените скрийнинг и селекция ни насочиха към използването на р-толуенсулфонова киселина, като сравнително мек, елегантен, удобен, евтин и ефективен катализатор за провеждане на естерификационната реакция за получаване на триметилпропилови естери.

3. В зависимост от концентрацията на използвания катализатор, степента на превръщане е различна, което води до различни (предварително предсказани и съответно зададени) свойства на крайния продукт, намиращ от своя страна различно индустриално приложение.

4. Оттам следва изводът, че в зависимост от степента на превръщане, определяща се от условията, се получават продукти с предварително зададени и желани свойства, имащи съответното подходящо приложение като биоразградими Синтетични Смазочни Масла (**ССМ**).



Фиг. 2. Кинетика на киселинно-катализираната реакция на естерификация, използвайки различни концентрации р-толуенсулфонова киселина като катализатор.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Robiah, Y., Fakhru'L-Razi, A., Ooi, T. L., Iyuke, S. E. and Idris, A. Journal of Oil Palm Research, 2003, 15 (2), 35-41.
- [2]. Robiah, Y., Ooi, T. L., Fakhru'l-Razi, A. and Shahnor Basri. JAOCS, 2002, 79 (11), 1075-1080.
- [3]. Yamada, M., Journal of Oil Palm Research (Special Issue, April 2006), 2006, 50-57.
- [4]. Wagner, H., Luther, R., Mang, T. Applied Catalysis A: General, 2001, 221 (14), 429-442.
- [5]. Siti Zubaidah Sulaiman, Luqman Chuah, A. and Fakhru'l-Razi, A., Journal of Applied Sciences, 2007, 7 (15), 2002-2005.
- [6]. Gryglewicz, S., Piechocki, W., Gryglewicz, G., Bioresource Technology 2003, 87 (5), 35-39.
- [7]. Robiah, Y., Fakhru'l-Razi, A., Ooi, T.L., Biak, D.R.A. and Iyuke S.E., JAOCS, 2004, 81 (5), 497-503.
- [8]. Копчев, В.П., Байрямов, С.Г., Копчев, П.В., (непубликувани резултати).
- [9]. Linko, Y.Y., Tervakangas, T., Lämsä, M. and Linko, P., Biotechnology Techniques, 1997, 11 (11), 889-892.
- [10]. A) Maag, H., J. Am. Oil Chem. Soc., 1984, 61, 259-267, B) Johnson, E.W., Fritz, E., 1989, Fatty Acids in Industries, Dekker, New York, pp. 177-199, C) Kuo, T.M., Gardner, H.W., 2002, Lipid Biotechnology, Marcel and Dekker, New York, pp. 605-628.
- [11]. Corinne Lacaze-Dufaure and Zephirin Mouloungui, Applied Catalysis A: General, 2000, 204 (2), 223-227.

За контакти:

Гл. ас. д-р Станислав Байрямов, Катедра "Ремонт, надеждност и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.1: 082-888 228, тел.2: 082-888 459, e-mail: sbauryamov@uni-ruse.bg

Ст. ас. Васил Копчев, Катедра "Ремонт, надеждност и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.1: 082-888 228, тел.2: 082-888 459, e-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Доц. д-р. инж. Петър Копчев, Катедра "Ремонт, надеждност и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.1: 082-888 228, тел.2: 082-888 459, e-mail: pkopchev@uni-ruse.bg, chimia@uni-ruse.bg.

Докладът е рецензиран.