

Glycerin과 2-Ethylhexanoic acid 및 n-Octanoic acid에 의한 Triglyceride 合成時의 反應速度에 關한 研究

金點植 · 任聖八 · 魯明振

한양대학교 공업화학과

(1983년 1월 27일 접수, 1983년 2월 10일 심사완료)

要旨 : 2-Ethylhexanoic acid와 n-octanoic acid를 각각 glycerin과 에스테르화 반응시켜 triglyceride를 合成하는 과정에서의 反應速度 및 2-ethylhexanoic acid와 n-octanoic acid의 構造的인 差異로 인한 反應性的 變化에 關하여 研究하였다. Glycerin과 2-ethylhexanoic acid의 物比는 1:6, 온도는 195°C~222°C 범위에서 반응시켰으며, n-octanoic acid의 경우, 物比는 역시 1:6으로 온도는 180°C~210°C 범위에서 反應시켰다. Monoglyceride, diglyceride, triglyceride의 定量은 high performance liquid chromatography(HPLC)와 column chromatography를 使用하여 시간에 대한 變化율을 측정하므로써 反應速度式 및 活性化에너지를 구하였다. Glycerin과 2-ethylhexanoic acid의 에스테르화 과정에서 monoglyceride가 diglyceride로 轉換과 diglyceride가 triglyceride로 轉換의 活性化에너지는 각각 32kcal/mole, 33kcal/mole이었고 n-octanoic acid의 경우는 21kcal/mole, 21kcal/mole이었으며 反應速度는 1次連速反應에 가장 가까운 反應이었다.

1. 緒 論

n-Octanoic acid(caprylic acid) 및 2-ethylhexanoic acid를 각각 glycerin과 에스테르화 반응시켜 生成되는 triglyceride는 medium chain triglyceride(MCT)의 일종으로서 medium chain triglyceride란 炭素數 6~10개를 갖는 脂肪酸으로 이루어진 油脂를 말하는 것인데, 一般的으로 14~18개의 炭素數를 갖는 脂肪酸으로 이루어진 油脂와 比較할 때 物理的, 化學的 性質에 있어 큰 特異性を 나타내고 있어 油脂分野의 새로운 領域으로 登場하고 있다. 그러나 이러한 MCT는 自然界內에 거의 存在하지 않아 이들을 分離하여 使用하기에는 適合치 못하므로 medium chain fatty acid를 構成成分으로 比較의 많이 含有하고 있는 油脂, 예를들면, coconut油 등을 加水分解한 後 蒸溜하여 얻은 medium chain fatty acid를 gly-

cerin과 에스테르화시켜 triglyceride를 製造¹⁻³하고 있다. 이 MCT油는 臨床적으로 有効한 脂肪으로 評價되어 醫藥品, 藥劑, 潤滑油, 食用油等に 使用되고 있으며, 근래 合成脂肪酸工業의 發展으로 이들 medium chain fatty acid가 여러 種類 大量 生産되고 있기 때문에 이들의 用途는 더욱 늘어날 것으로 보인다. 본 研究에서는 n-octanoic acid와 2-ethylhexanoic acid를 使用하였는데 n-octanoic acid는 coconut油 등에 많이 存在하여 自然界內에서 生産되는 medium chain fatty acid의 代表的인 것이며 炭素數 8개의 直鎖로 되어 있다. 2-Ethylhexanoic acid는 n-octanoic acid와 炭素數는 同一하나 α 炭素의 ethyl基의 側鎖가 있는 脂肪酸으로서 自然界內에서 生成되지 않는 合成脂肪酸의 일종이며, -83°C의 融點을 나타내는데 이것으로 만든 triglyceride는 無色透明한 液體로서 有機溶劑에는 잘 녹으나 물, 알코올 등에

는 不溶性인 熱과 빛에 極히 安定한 物質로 界面 活性劑, 化粧品의 基劑, 醫藥品, 低溫用 潤滑油 등에 그 利用이 기대되고 있다⁴. Ethyl基의 側鎖를 갖는 2-ethylhexanoic acid와, n-octanoic acid는 각각의 triglyceride 합성시 그 反應에 있어 差異가 있을 것으로 推測되어, 이를 관찰하기 위하여 monoglyceride, 1,2-diglyceride, 1,3-diglyceride, triglyceride, fatty acid를 각각 分離하였다. 이들의 分離, 定性 및 定量은 thin layer chromatography(TLC)⁵⁻⁸, high performance liquid chromatography(HPLC), column chromatography를 使用하여 分析하였으며, 이 결과 monoglyceride에서 diglyceride를 거쳐 triglyceride가 되는 과정은 物比 1:6에서 n-octanoic acid와 2-ethylhexanoic acid 모두 1次連續反應機構에 가장 가까운 反應이었고 活性化에너지는 2-ethylhexanoic acid의 경우가 n-octanoic acid에 比하여 보다 큰값을 나타내었다.

2. 實驗

2.1 試藥

2-Ethylhexanoic acid는 Eastman Kodak社 製品, n-octanoic acid는 關東化學社 製品, glycerin은 Dow Chemical, Co.의 製品을 그대로 使用하였으며 이들의 物理的性質은 다음 Table I과 같다.

2.2 實驗裝置

實驗裝置는 Fig.1에 圖示한 바와 같다. 250ml/4口 플라스크에 生成되는 물을 除去하기 위하여 Dean-Stark trap을 設置하였다. 反應物 및 生成物이 空氣와 接觸하여 생기는 酸化物에 의한

着色을 防止하기 위하여 不活性가스로서 窒素를 注入하였으며 流入速度는 9ml/min로 일정히 하였다. 교반速度는 150~200rpm으로 一定한 條件을 維持하여 주었고 反應溫度를 알기 위하여 溫度計와 試料採取를 위한 유리관을 設置하였다. 反應速度測定時 가장 重要한 條件은 一定한 反應溫度를 維持하여 주는 것으로 이는 기름중탕을 使用하여 Fisher社製 水銀溫度調節器로 調節하

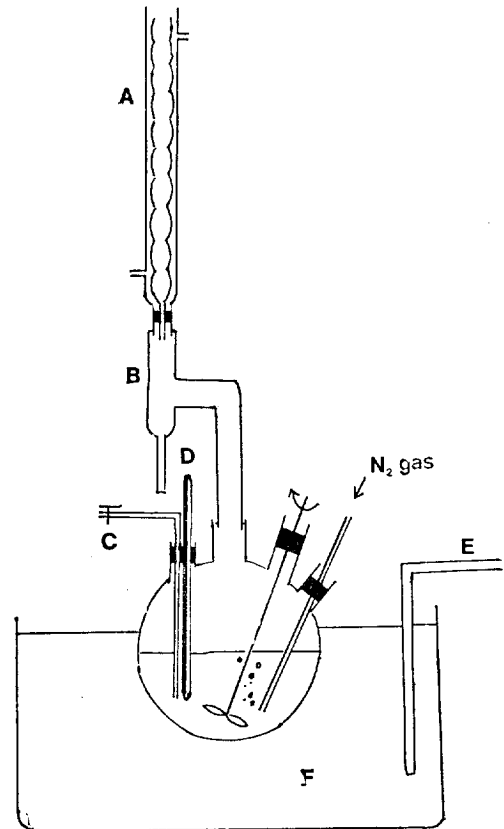


Fig. 1. Reaction apparatus

- A : Reflux condenser
- B : Dean-Stark trap
- C : Sampling tube
- D : Thermometer
- E : Thermostat
- F : Oil bath

Table II. Analysis by TLC

Absorbent; Silica Gel G

Solvent; Petroleum: Diethyl ether: Acetic acid
(90 : 10 : 1)

Indicator; Saturated chromic sulfuric acid solution

Table I. Reagents and Physical Properties

	2-Ethylhexanoic acid	n-Octanoic acid	Glycerin
mol. wt.	144.21	144.21	92.11
purity(%)	99	99	99.7
mp(°C)	-83	16.7	20
bp(°C)	222.8	239.7	290
density	0.9031	0.910	1.2613
n _D	1.4241	1.4280	1.4745

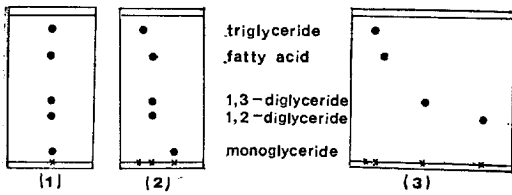


Fig. 2-a. TLC migration patterns of mono-, di-, triglyceride and fatty acid on silica gel.

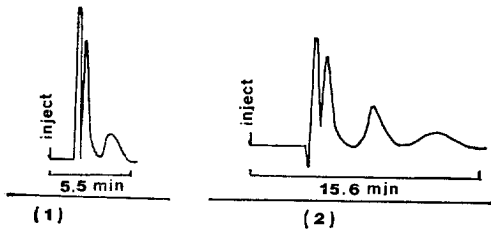


Fig. 2-b. HPLC separation of mono-, di-, triglyceride and fatty acid in b) and a) solvent systems.

Table II. Analysis by HPLC

Model; Hitachi 635

Column packing; Lichrosorb Si 60

Detectors; RI at 40°C

Solvents; a) Hexane: Diethyl ether(80 : 20)

b) Benzene: Diethyl ether: Ethanol
(50 : 40 : 2)

Flow rate 1.5ml/min

로써 誤差範圍를 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 維持하였다.

2.3 分析方法

Monoglyceride, 1, 2-diglyceride, 1, 3-diglyceride, triglyceride, fatty acid를 다음과 같은 條件下에서 分離, 定性, 定量하였다.

이외에 HPLC에 의한 定量을 위하여 Association of Official Analytical Chemists(AOAC) 分析法에 따라 silica gel (100~200mesh)을 충진한 column에 benzene 200ml, benzene 및 diethyl ether (9 : 1) 혼합용액 200ml, diethyl ether 200ml로 각각 溶出시켜 얻은 triglyceride, diglyceride, monoglyceride를 標準物質로 使用하였다. 適當한 反應 中間生成物을 TLC로 展開시키면 Fig.2-a의 (1)에 나타낸 바와같이 triglyceride, fatty acid, 1, 3-diglyceride, 1, 2-diglyceride, monogly-

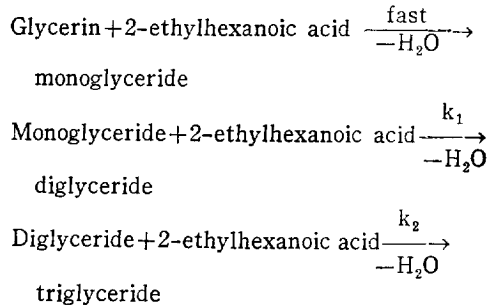
ceride로 分離되며 경우에 따라서 glycerin이 spot한 자리에 그대로 나타나는 수도 있다. 이를 HPLC에 도입하여 Table II의 용제 b)로 溶出시킨 후 얻어진 結果 Fig. 2-b의 (1)을 觀察하기 위하여 용출액을 각각 試驗管에 받아 TLC로 展開시킨 結果 Fig.2-a의 (2)와 같았다. Fig.2-a의 (2)와 Fig.2-b의 (1)에서 보는 바와같이 diglyceride와 fatty acid가 分離되지 않아 Table III의 용제 a)로 溶出시킨 結果, Fig.2-a의 (3)과 Fig. 2-b의 (2)와 같이 triglyceride, fatty acid, 1, 3-diglyceride, 1, 2-diglyceride로 分離할 수 있었다.

2.4 實驗方法

Glycerin과 2-ethylhexanoic acid를 물比 1 : 6 溫度 $195^\circ\text{C} \sim 222^\circ\text{C}$ 의 범위에서 시간에 따른 變化率을 測定하였다. n-Octanoic acid의 경우 역시 glycerin과의 물比는 1 : 6으로 하였으며 溫度는 $180^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 의 범위에서 變化率을 測定하였다.

3. 結果 및 考察

Glycerin과 2-ethylhexanoic acid의 에스테르化에 의한 triglyceride生成時의 反應의 전형적인 양상은 Fig.3과 같았다. 이 그림은 反應이 連續 反應임을 잘 나타내고 있다. 즉 다음과 같은 경로를 거쳐 반응이 일어난다고 생각할 수 있다.



여기서 k_1 , k_2 는 각각의 반응속도 정수이다,

그런데 여기서 monoglyceride가 生成되는 과정은 monoglyceride가 diglyceride가 되는 과정과 diglyceride가 triglyceride가 되는 과정보다 매우 빠른 速度로 진행 되었으므로 이 과정은 일단 反應速度 결정 단계가 아닌 것으로 추측하였다. 그러므로 速度 결정 단계는 monoglyceride에서 triglyceride에 이르는 과정으로서 monoglyceride

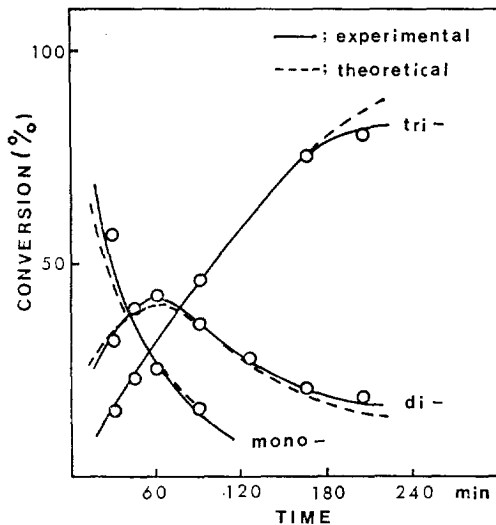


Fig. 3. The conversion of mono-, di-, triglyceride at 215°C(2-EHA.).

가 diglyceride로 되는 과정의 속도정수 k_1 값을 구하기 위하여 monoglyceride의 감소량을 알아 보았다. Fig. 4-a는 2-ethylhexanoic acid의 시간에 따른 monoglyceride의 변화량이고 Fig. 5-a는 n-octanoic acid의 시간에 따른 monoglyceride의 변화량이다. 여기서 산과량 존재下에서 反應시켰으므로 속도식을 monoglyceride 농도에 관하여 1次로서 가정하여 보았다.

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_M$$

적분식을 구하면 $C_M = C_{M0}e^{-k_1 t}$

여기서 C_M 은 monoglyceride의 농도이며 C_{M0} 는 monoglyceride의 초기농도이다.

$$C_M = C_E(1 - X_M)$$

$$C_{M0} = C_E(1 - X_{M0})$$

여기서 C_E 는 $C_{M0} + C_{D0}$ 이며 X_M, X_{M0} 는 각각 monoglyceride의 변화율 및 초기 변화율이다.

$$\text{그러므로 } -\ln \frac{C_M}{C_{M0}} = -\ln \frac{1 - X_M}{1 - X_{M0}} = k_1 t$$

$$-\ln(1 - X_M) = k_1 t - \ln(1 - X_{M0})$$

변화율을 구하여 뒷식에 대입하여 본 결과 Fig. 4-b 및 Fig. 5-b와 같이 좋은 직선성이 얻어졌다.

여기서 기울기를 구한 결과 2-ethylhexanoic acid의 경우 195°C에서 $4.72 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 205°C에

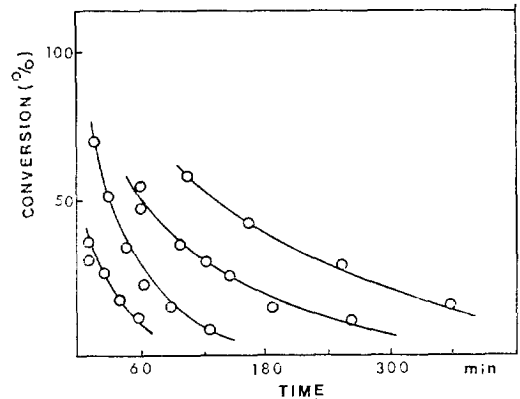


Fig. 4-a. Effect of reaction time on the conversion of monoglyceride (2-EHA.).

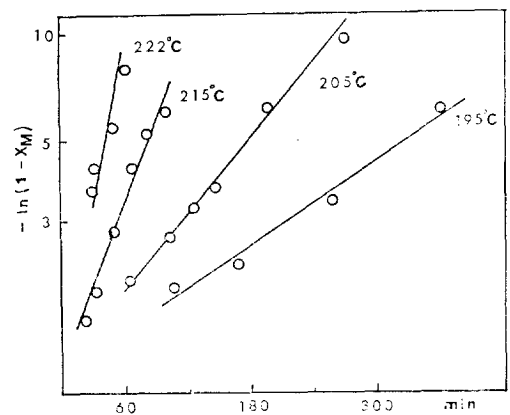


Fig. 4-b. $-\ln(1 - X_M)$ vs. reaction time (2-EHA.).

서 $9.13 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 215°C에서 $1.9 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 222°C에서 $3.1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 였다. n-Octanoic acid의 경우 180°C에서 $1.2 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 190°C에서 $2.1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 200°C에서 $3.8 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 210°C에서 $5.2 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 이었다.

다음은 diglyceride가 triglyceride로 되는 과정의 속도식을 diglyceride 농도에 관하여 1次로 가정하여 보았다. 그러면 속도식은

$$-\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_M + k_2 C_D, \quad -\frac{dC_T}{dt} = k_2 C_D$$

적분하면

$$C_D = C_{D0}e^{-k_1 t} + C_{M0}k_1 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \dots (2)$$

$C_{M0} + C_{D0} = 1$ 로 하여

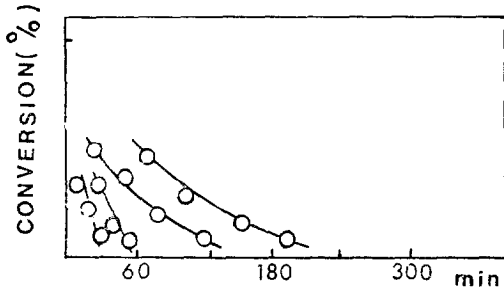


Fig. 5-a. Effect of reaction time on the conversion of monoglyceride (n-Oct.).

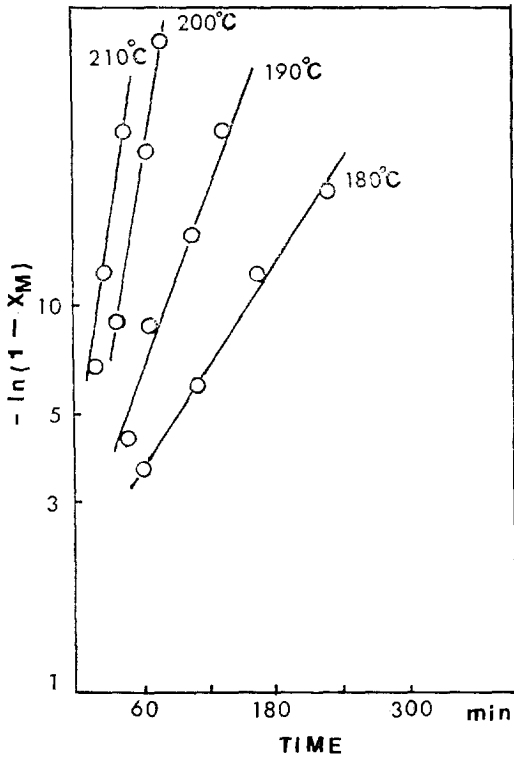


Fig. 5-b. $-\ln(1-X_M)$ vs. reaction time (n-Oct.).

$$C_D = e^{-k_2 t} + \frac{C_{M0}}{k_1 - k_2} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

$$\text{또 } C_E = C_M + C_D + C_T \text{ 이므로}$$

$$C_T = C_E - C_{D0} e^{-k_2 t} + C_{M0} \left(\frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_1 - k_2} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

$$C_E = C_{M0} + C_{D0} = 1 \text{로 보면}$$

$$= 1 - e^{-k_2 t} + \frac{k_2 C_{M0}}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

여기서 k_2 값을 구하기 위하여 diglyceride 농도가 최고농도에 달한 후 감소하기 시작할 때부터의 monoglyceride와 diglyceride의 총변화량을 측정하여 보았다.

$$-\frac{dC_R}{dt} = kC_R^n$$

$$\log\left(-\frac{dC_R}{dt}\right) = \log k + n \log C_R$$

그 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 그 속도식은 1차로 나타났으며 따라서

$$-\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_D}{dt} - \frac{dC_M}{dt}$$

$$= k_1 C_M - k_1 C_M + k_2 C_D = kC_R$$

$$\text{즉 } C_D = -\frac{k}{k_2} C_R$$

그러므로 C_R 에 대한 적분식

$$-\ln(1-X_R) = kt \text{로부터}$$

기울기 k 를 구하고 C_D 및 C_R 의 변화량으로부터 k_2 값을 구하였다. Fig. 7은 C_R 의 시간에 따른 변화량이며 Fig. 8은 적분식에 대하여 plot한 것이다.

이로부터 구한 k_2 값은 각각 195°C에서 $4.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 205°C에서 $8.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 215°C에

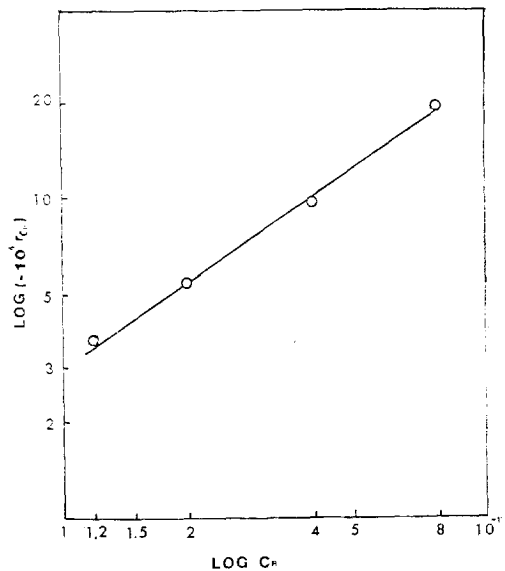


Fig. 6. Determination of reaction order for C_R (2-EHA).

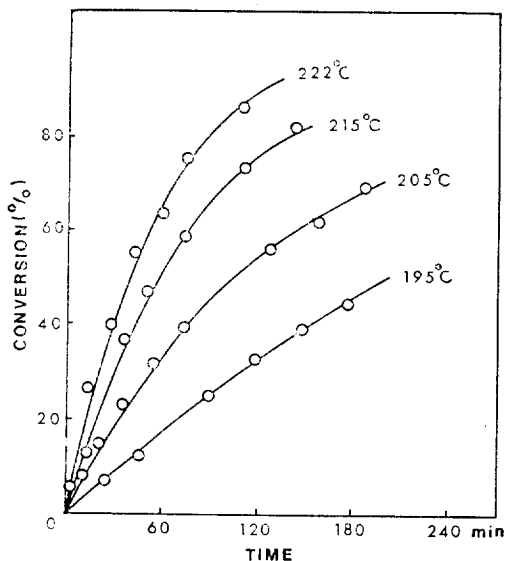


Fig. 7. Effect of temperature on the conversion of C_R (2-EHA).

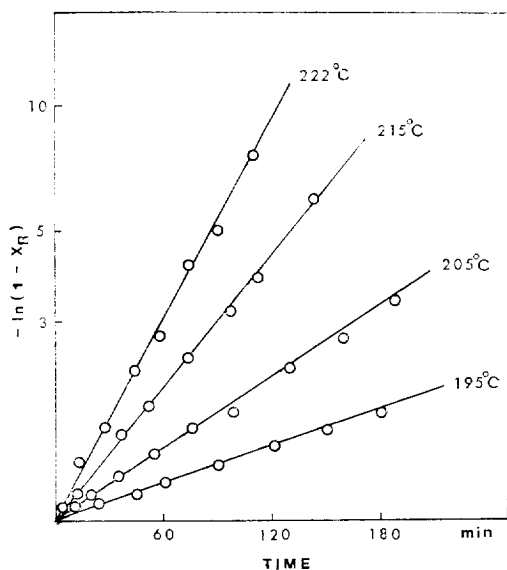


Fig. 8. $-\ln(1-X_R)$ vs. reaction time at various temperature (2-EHA).

서 $1.75 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 222°C에서 $2.5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 이었다.

n-Octanoic acid에 관하여도 마찬가지로 방법으로 실험을 행하였으며 그 그림은 Fig.9와 Fig.10에

나타나 있다. 여기서 구한 k_2 값은 180°C에서 $5.92 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 190°C에서 $10.68 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 200°C에서 $19.71 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 210°C에서 $30.15 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 이었다. 2-Ethylhexanoic acid 경우 k_1 , k_2 값은 별 차이가 없었고 n-octanoic acid의 경우 k_1 값이 k_2 값보다 확실히 큰 것으로 나타났다. 여기서 구한 k_1 , k_2 값을 (1), (2), (3)식에 대입하여 구한 곡선을 Fig. 3에 점선에서 나타냈다. 이것은 2-ethylhexanoic acid의 215°C에서 행한 결과이다. 나타난 바와 같이 거의 실험값과 일치하였다. 2-Ethylhexanoic acid 및 n-octanoic acid의 각 온도변화의 따른 triglyceride 변화량에 대하여 실험값과 이론값을 비교한 그림이 Fig.11과 Fig.12이다. 나타난 바와 같이 실험값과 이론값이 거의 일치하는 것으로 보아 위에서 가정한 식이 잘 들어 맞는 것으로 보인다. 그러므로 이 반응은 2-ethylhexanoic acid 및 n-octanoic acid의 glycerin과의 에스테르화에 의한 triglyceride生成은 連續 1次反應으로 추정할 수 있었다. 각 온도에 대한 k_1 , k_2 값으로부터 Fig.13에 나타낸 바와 같이 Arrhenius plot한 결과 monoglyceride에서 diglyceride로 되는 과정과 diglyceride에서 triglyceride로 되는 과정에서 活性化에너지는 2-ethylhexanoic acid가 32kcal/mole, 33kcal/mole이었고 n-octanoic acid는 21kcal/mole, 24kcal/mole이었다.

이러한 결과는 2-ethylhexanoic acid의 경우 monoglyceride에서 diglyceride로 되는 과정과 diglyceride에서 triglyceride로 되는 과정의 반응이 거의 비슷한 속도로 일어나며 또한 活性化에너지는 n-octanoic acid의 경우보다 10kcal/mole정도가 높았다. 이는 2-ethylhexanoic acid의 치환기의 입체장애로 인해 반응이 n-octanoic acid의 경우보다 어렵다는 것을 나타내고 있고 본實驗에서 나타난 바와 같이 glycerin과 2-ethylhexanoic acid에 의한 triglyceride合成은 높은 活性化에너지를 必要로 한다. 앞으로 이러한 活性化에너지를 낮출 수 있고 짧은 時間內에 收率을 높일 수 있는 觸媒의 開發이 要求되며 또한 1,2-diglyceride 및 1,3-diglyceride 生成時의 反應機構에 대한 究明이 앞으로 이루어져야 하겠다.

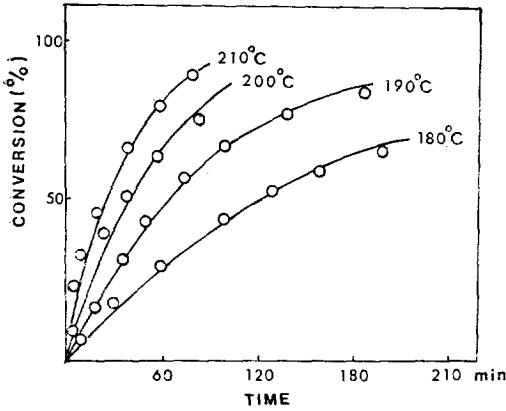


Fig. 9. Effect of temperature on the conversion of $C_R(n-Oct.)$.

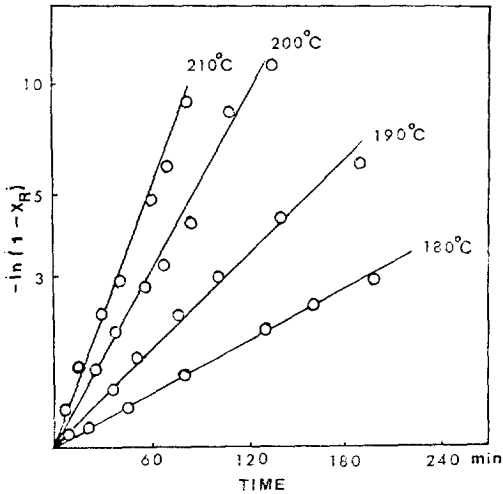


Fig. 10. $-\ln(1-X_R)$ vs. reaction time at various temperature (n-Oct.).

4. 結 論

2-Ethylhexanoic acid 및 n-octanoic acid와 glycerin과의 triglyceride 合成時 直鎖일때와 ethyl基가 있는 2-Ethylhexanoic acid일때의 反應速度에 미치는 影響과 이에 따른 反應機構에서 얻은 結論은 다음과 같다.

1) Monoglyceride $\xrightarrow{k_1}$ diglyceride $\xrightarrow{k_2}$ triglyceride로 되는 과정은 2-ethylhexanoic acid나 n-octanoic acid 모두 1次連續反應機構에 가장 가

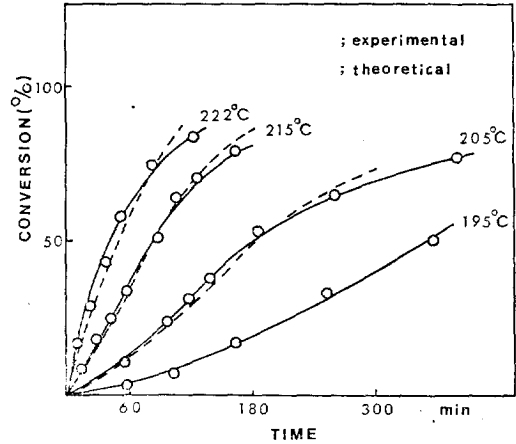


Fig. 11. Effect of temperature on the conversion of triglyceride (2-EHA).

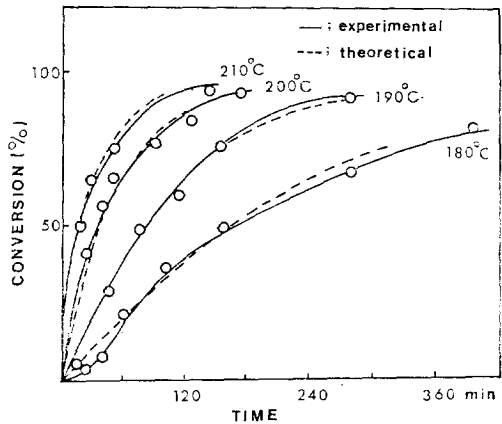


Fig. 12. Effect of temperature on the conversion of triglyceride (n-Oct.).

까운 反應이다.

2) k_1 은 2-ethylhexanoic acid의 경우 195°C에서 $4.72 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 205°C에서 $9.13 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 215°C에서 $1.9 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 222°C에서 $3.1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 이고 n-octanoic acid의 경우 180°C에서 $1.2 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 190°C에서 $2.1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 200°C에서 $3.8 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 210°C에서 $5.2 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 이었다.

k_2 는 2-ethylhexanoic acid의 경우 195°C에서 $4.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 205°C에서 $8.1 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 215°C에서 $1.75 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 222°C에 $2.5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$

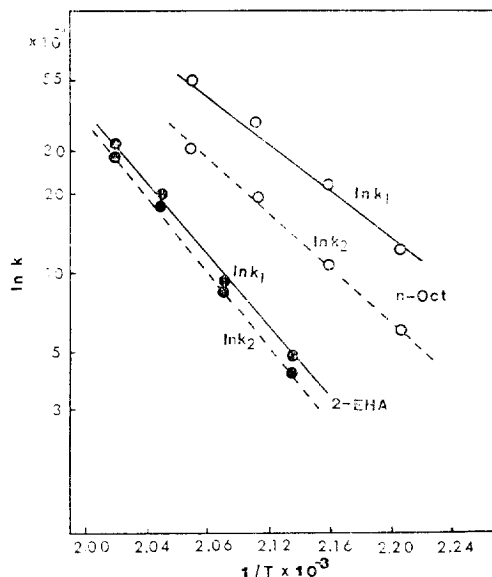


Fig. 13. Arrhenius plots

이고 n-octanoic acid는 180°C에서 $5.92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 190°C에서 $10.68 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 200°C에서 $19.71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 210°C에서 $30.15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 이었다.

3) Monoglyceride에서 diglyceride로 되는 과정에 있어서 活性化에너지는 2-ethylhexanoic acid의 경우 32kcal/mole, n-octanoic acid는 21 kcal/mole diglyceride에서 triglyceride로 되는 과정에서는 2-ethylhexanoic acid의 경우 33kcal/mole, n-octanoic acid는 24kcal/mole이었다.

Nomenclature

C_M : Concentration of monoglyceride

C_{M_0} : Initial concentration of monoglyceride

C_D : Concentration of diglyceride

C_{D_0} : Initial concentration of diglyceride

C_T : Concentration of triglyceride

C_E : $C_{M_0} + C_{D_0}$ or $C_M + C_D + C_T$

C_R : $C_M + C_D$

X_M : Conversion of monoglyceride

X_M : Initial conversion of monoglyceride

k_1 : Reaction rate constant for reaction from monoglyceride to diglyceride

k_2 : Reaction rate constant for reaction from diglyceride to triglyceride

參考文獻

1. H. Kaunitz and R.E. Johnson, *Journal of American Oil Chemist's Society (JAOCS)* **45**, 19(1968).
2. R.W. Harkin and H.P. Saratt, *JAOCS*, **45** 26(1968).
3. V.K. Babayan, *JAOCS*, **45**, 31(1968).
4. Y. Matsumura, Y. Tobari and F. Kaido, *Japan Kokai* **75**, 05, 683
5. Donald C. Malins and Helmutk. Mangold *JAOCS* **37**, 576(1960).
6. F. Synder, *J. Chromatogr.*, **75**, 82(1973).
7. Stahl, E. and E. Dumont, *J. Chromatogr.*, **39**, 157(1969).
8. Musil, F and E. Fosslien, *J. Chromatogr.*, **47** 116(1970).
9. M.L. Blank and F. Synder, *Biochemistry*, **9** 5034(1970)
10. Arun K. Biswas and Diptendu Ganguly, *Nature*, **75**, 188(1960).
11. L. Hartman, *Nature*, **75**, 195(1962).

Kinetics of Esterification Reaction of Glycerin with n-Octanoic and 2-Ethylhexanoic Acids

Jum Sik Kim, Sung Paal Yim and Myung Jin Noh

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering Hanyang University,

(Received January 27, 1983; Accepted February 10, 1983)

Abstract : Kinetics of esterification reaction of glycerin with n-octanoic and 2-ethylhexanoic acids were investigated. For the analysis of various glycerides, thin layer, column and high performance chromatography were employed. The esterification condition employed was as follows: Feed ratio, glycerin/acid=1/6 (in mole); reaction temperature, 180-210°C for the reaction with n-octanoic and 195-222°C for 2-ethylhexanoic acid. No catalyst was used. Since the excess acid was used, the reaction steps for diglyceride and triglyceride formation were interpreted kinetically as pseudo first order reactions. Experimental results were in good agreement with theoretically predicted data. Activation energies for the diglyceride and triglyceride formation were found to be 21 kcal/mole and 24 kcal/mole, respectively in the case of the esterification of n-octanoic acid, while higher activation energies, 32 and 33 kcal/mole were obtained for those of 2-ethylhexanoic acid.