RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Lietišķās ķīmijas institūts

ZANE ŠUSTERE

Doktorantūras programmas "Ķīmija" doktorante

RAPŠU EĻĻAS INTERESTERIFIKĀCIJAS REAKCIJU PĒTĪJUMI

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs:

Profesors *Dr. habil. chem.*

V. KAMPARS

Rīga – 2017

PROMOCIJAS DARBS

IESNIEGTS ĶĪMIJAS DOKTORA ZINĀTNISKĀ GRĀDA IEGŪŠANAI

RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs ķīmijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2017. gada 19. jūnijā Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 271. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesore *Dr.chem.* Māra Jure (Rīgas Tehniskā universitāte)

Profesors *Dr.habil.chem.* Gunārs Duburs (Latvijas Organiskās sintēzes institūts)

Dr.Sc.Ing. Māris Puķe (Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts)

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē ķīmijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Zane Šustere.....

(paraksts)

Datums.....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, literatūras apskats, rezultātu izvērtējums, eksperimentālā daļa, secinājumi, literatūras saraksts, 5 pielikumi, 42 attēli, 21 tabula, kopā 120 lappuses. Literatūras sarakstā ir 109 nosaukumi.

ANOTĀCIJA

RAPŠU EĻĻAS INTERESTERIFIKĀCIJAS REAKCIJU PĒTĪJUMI

Atslēgas vārdi: atjaunojamā degviela, ķīmiskā interesterifikācija, rapšu eļļa, monoesteri

Interesterifikācijas reakciju var izmantot, lai iegūtu biodegvielu ar iznākumu, kas masas ziņā pārsniedz izmanotās eļļas masu un neveido blakusproduktu glicerīnu. Promocijas darbā izpētīta reakcijas apstākļu ietekme uz rapšu eļļas interesterifikācijas procesu: monoestera (karbonskābju estera) un rapšu eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas, temperatūras un laika ietekme. Izstrādātas gāzu hromatogrāfijas analīzes metodes visu interesterifikācijas produktu un starpproduktu kvantitatīvai noteikšanai. Izpētīta katalizatoru struktūras un katalizatora šķīdinātāju ietekme uz procesa norisi, izmantojot nātrija metilātu metanolā, kālija *t*-butilātu *t*-butanolā un kālija *t*-butilātu tetrahidrofurānā. Izpētīta monoesteru spirta un skābes fragmenta daļu ietekme uz interesterifikācijas procesu. Veikta procesa apstākļu optimizācija maksimāla gala produktu iznākuma sasniegšanai reakcijas maisījumā. Noteiktas biodīzeļdegvielas maisījumu degvielas īpašības interesterifikācijas reakciju produktiem, kas iegūti, izmantojot dažādus etiķskābes esterus.

ANNOTATION

STUDIES OF RAPSEED OIL INTERESTERIFICATION REACTIONS

Key words: renewable fuel, chemical interesterification, rapeseed oil, monoesters

An alternative method for the synthesis of biodiesel fuel from rapeseed oil that prevents formation of glycerol and produces the fuel in mass exceeding the mass of oil has been proposed. In this work the influence of reaction parameters (monoester (carboxylate ester)/oil molar ratio, catalyst concentration, temperature, reaction time) on the interesterification process was studied. The influence of catalyst structure and catalyst solvent on the interesterification process was studied, using sodium methoxide in methanol, potassium *t*-butoxide in *t*-butanol and in THF solutions. Gas chromatography methods for determination of all products and intermediates were developed. The influence of alcohol and acyl moieties of monoesters on interesterification was studied. Fuel properties of the reaction mixtures obtained with different alkyl acetates were evaluated.

SAĪSINĀJUMI

^{13}C NMR	^{13}C kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopija
CFPP	auksta filtra nosprostošanās punkts
CP	saduļķošanās punkts
DAG	diacetīns
DAcG	diacilglicerīdi
DAMG	diacetil-, taukskābju monoglicerīdi
DAcMG	diacil-, taukskābju monoglicerīdi
DFMG	diformil-, taukskābju monoglicerīdi
DG	taukskābju diglicerīdi
FAAE	taukskābju alkilesteri
FAEE	taukskābju etilesteri
FAME	taukskābju metilesteri
FAPE	taukskābju propilesteri
FAiPE	taukskābju izopropilesteri
FAtBE	taukskābju *t*-butilesteri
G	glicerīns
GC	gāzu hromatogrāfija
IS1	iekšējais standarts Nr. 1
IS2	iekšējais standarts Nr. 2
MAcG	monoacilglicerīdi
MAG	monoacetīns
MADG	monoacetil-, taukskābju diglicerīdi
MAcDG	monoacil-, taukskābju diglicerīdi
MAMG	monoacetil-, taukskābju monoglicerīdi
MEEMA	(karbonskābes estera) monoestera/eļļas molārā attiecība
MFDG	monoformil-, taukskābju diglicerīdi
MFMG	monoformil-, taukskābju monoglicerīdi
MG	taukskābju monoglicerīdi
NMR	kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopija
PP	sastingšanas punkts
TAcG	triacilglicerīdi
TAG	triacetīns
TG	taukskābju triglicerīdi

SATURS

IEVADS 7
1. LITERATŪRAS APSKATS 15
1.1. Biodīzeļdegviela un tās aktualitāte 15
1.2. Biodīzeļdegvielas iegūšana ar transesterifikācijas metodi 17
1.3. Interesterifikācijas process 19
1.4. Biodīzeļdegvielas iegūšana ar interesterifikācijas metodi 22
1.4.1. Fermentatīvā jeb enzimātiskā interesterifikācija 22
1.4.2. Superkritiskā interesterifikācija 23
1.4.3. Ķīmiskā interesterifikācija 25
1.4.3.1. Katalizatoru ietekme 27
1.4.3.2. Izmantoto reaģentu ietekme 30
1.5. Interesterifikācijas reakcijas maisījumu degvielas īpašības 31
2. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS 34
2.1. Reakciju produkti un starpprodukti 34
2.2. Analīzes metodes produktu un starpproduktu noteikšanai 38
2.2.1. Taukskābju alkilesteru un triacetīna noteikšanas metode 38
2.2.2. Glicerīdu un glicerīna noteikšanas metode 41
2.2.3. MAcG, DAcG un TAcG noteikšanas metodes 44
2.2.3.1. Monoacetīna, diacetīna un triacetīna noteikšanas metode 44
2.2.3.2. Monoformīna, diformīna un triformīna noteikšanas metode 46
2.2.3.3. Tributirīna noteikšanas metode 48
2.3. Galveno faktoru ietekme uz rapšu eļļas interesterifikācijas reakciju norisi 49
2.3.1. Katalizatoru un reaģenta koncentrācijas ietekme, izmantojot alkilātu šķīdumus spirtos 50
2.3.1.1. Katalizatoru koncentrācijas ietekme 52
2.3.1.2. Metilacetāta pārākuma ietekme uz nepieciešamo katalizatora koncentrāciju un produktu sadalījumu 56
2.3.1.3. Reakciju kinētikas pētījumi 59
2.3.2. Katalizatora koncentrācijas un metilacetāta pārākuma ietekme, izmantojot kālija *t*-butilāta šķīdumu THF 61
2.3.2.1. Katalizatora koncentrācijas ietekme 61
2.3.2.2. Metilacetāta pārākuma ietekme 64
2.3.3. Etiķskābes esteru spirta daļas struktūras ietekme 66
2.3.3.1. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 55 ^{o}C temperatūrā nātrija metilāta klātbūtnē 66
2.3.3.2. Nātrija metilāta koncentrācijas ietekme 68
2.3.3.3. Nātrija metilāta katalizētas reakcijas monoestera viršanas temperatūrā 72
2.3.3.4. Kālija *t*-butilāta katalizētas reakcijas 55 °C temperatūrā 76
2.3.3.5. Monoestera spirta atlikuma alkilgrupu ietekmes raksturojumi 77
2.3.4. Karbonskābju metilesteru skābes daļas struktūras ietekme 79

2.3.4.1. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 27 °C temperatūrā nātrija metilāta klātbūtnē 80
2.3.4.2. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 27 °C temperatūrā kālija *t*-butilāta klātbūtnē 82
2.3.4.3. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 55 °c temperatūrā kālija *t*-butilāta klātbūtnē 83
2.3.4.4. Kālija *t*-butilāta daudzuma ietekme monoestera viršanas temperatūrā 84
2.3.4.5. Metilformiāta pārākuma ietekme 27 °C temperatūrā 85
2.3.4.6. Karbonskābju metilesteru skābes daļas struktūras ietekmes raksturojumi ... 86
2.3.5. Rapšu eļļas interesterifikācijā ar etiķskābes esteriem iegūtās biodegvielas raksurojumi 87
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA 91
3.1. FAAE noteikšana ar modificēto EN 14103 metodi 91
3.1.1. Izmantotā aparatūra 91
3.1.2. Hromatografēšanas režīmi 91
3.1.3. Lietotie reaģenti 91
3.1.4. Standartu un paraugu sagatavošana 91
3.2. Glicerīna un glicerīdu noteikšana ar modificēto EN 14105 metodi 92
3.2.1. Izmantotā aparatūra 92
3.2.2. Hromatografēšanas režīmi 92
3.2.3. Standartu un paraugu sagatavošanā izmantotie reaģenti 92
3.2.4. Standartu un paraugu sagatavošana 92
3.2.5. TG noteikšana 93
3.2.6. Glicerīna noteikšana 94
3.2.7. MG, MAMG, DAMG, DG un MADG identificēšana 94
3.2.8. MG, MAMG, DAMG, DG un MADG noteikšana 95
3.2.9. MFMG, DFMG un MFDG noteikšana 96
3.3. MAcG, DAcG un TAcG noteikšana 96
3.3.1. Monoacetīna, diacetīna un triacetīna noteikšanas metode 96
3.3.2. Triformīna noteikšana 96
3.4. Triformīna sintēzes apraksts 97
3.5. Rapšu eļļas interesterifikācijas ekperimenta apraksts 97
3.6. Izmantotie reaģenti un katalizatori 98
3.7. Degvielas īpašību noteikšana 99
3.7.1. Koksēšanas atlikuma noteikšana 99
3.7.2. Blīvuma noteikšana 99
3.7.3. Eļļošanas īpašību novērtēšana 100
3.7.4. Viskozitātes noteikšana 100
3.7.5. *CP*, *PP* un *CFPP* noteikšana 101
SECINĀJUMI 102
LITERATŪRAS SARAKSTS 103
PIELIKUMI 113

IEVADS

Pasaules naftas rezerves ik gadu samazinās, un vides piesārņojums palielinās, kā rezultātā rodas liels pieprasījums pēc alternatīvām degvielām, ar kurām varētu aizstāt uz naftu bāzētās degvielas (dīzeļdegviela, benzīns). Pēdējā laikā biodīzeļdegviela – tīra, atjaunojama degviela - tiek uzskatīta par labāko dīzeļdegvielas aizstājēju, jo to kā piedevu naftas degvielai var izmantot jebkura veida kompresijas aizdedzes iekšdedzes dzinējos bez papildus nepieciešamības tos modificēt. Turklāt biodīzeļdegvielai ir dažādas priekšrocības attiecībā uz dzinēja nolietošanos, izmaksām un pieejamību.

Rūpniecībā izmantotais biodīzeļdegvielas iegūšanas veids ir transesterifikācijas process - reakcija, kurā eļļa vai tauki reaģējot ar spirtu katalizatora klātbūtnē veido taukskābju esterus (biodīzeļdegvielu) un jēlglicerīnu. Pieaugot biodīzeļdegvielas ražošanas apjomam, veidojas glicerīna pārprodukcija. Ja biodīzeļdegviela tiek iegūta bāziskās katalīzes apstākļos, jēlglicerīns tiek atgūts maisījumā ar metanolu, ūdeni un katalizatoru. Glicerīna attīrīšana ir sarežģīta un dārga. Tirgus cena neapstrādātam glicerīnam, salīdzinot ar tīro glicerīnu, ir ļoti zema. Tādēļ kā daudzsološa alternatīva šim procesam tiek piedāvāta interesterifikācijas reakcija, kurā spirta vietā tiek izmantots metilacetāts un rezultātā iegūtais blakusprodukts ir nevis glicerīns, bet triacetīns. Biodīzeļdegviela var saturēt triacetīnu līdz 10 %, saglabājot atbilstību esošajiem standartiem un pat uzlabojot atsevišķus biodīzeļdegvielas raksturojumus. Lielākoties interesterifikācijas process ir pētīts kā enzīmu katalizēts vai arī noritošs superkritiskajos apstākļos, taču abām šīm pieejām ir būtiski trūkumi. Enzimātiskajai pieejai tie ir ievērojamais reakcijas laiks un augstākas ražošanas izmaksas, bet superkritiskās pieejas trūkumi ir augstais spiediens (20 - 40 MPa) un temperatūra (350 - 400 ^{o}C). Savukārt ķīmiskā eļļas interesterifikācija ir pievilcīga metode pateicoties tam, ka tā ir viegli tehnoloģiski veicama, izmantojot pieejamus un lētus katalizatorus. Sistemātiski interesterifikācijas pētījumi varētu atklāt nozīmīgas likumsakarības procesa uzlabošanai.

Darba aktualitāte

Pēdējos gados pasaulē arvien pieaug interese par iespējām lietot alternatīvās degvielas. 2015. gada nogalē Parīzē norisinājās Klimata pārmaiņu konference. Tās noslēgumā tika pieņemts Parīzes nolīgums, kas ir uzskatāms par līdz šim nozīmīgāko starptautisko vienošanos, lai novērstu klimata pārmaiņas, veicinātu pāreju uz oglekļa mazietilpīgu un pret klimata pārmaiņām noturīgu attīstību. Parīzes nolīgums pēc 2020. gada aizstās Kioto protokolu. Parīzes nolīgumu 2016. gada aprīlī ANO galvenajā mītnē Ņujorkā parakstīja 175 pasaules valstis, tostarp lielākās vides piesārņotājas Ķīna un ASV, vairojot cerības, ka sekos strauja rīcība cīņā pret globālo sasilšanu. Parīzes vienošanās mērķis ir stiprināt globālo rīcību klimata pārmaiņu novēršanai un noturēt globālo sasilšanu zem diviem grādiem pēc Celsija skalas salīdzinot ar pirmsindustriālo līmeni, un censties ierobežot temperatūras pieaugumu pusotra grāda robežās, jo tas būtiski samazinās klimata pārmaiņu izraisītos riskus un ietekmi.

Biodīzeļdegviela tiek uzskatīta par videi draudzīgu alternatīvu degvielu, kas var palīdzēt samazināt globālās sasilšanas risku, samazinot oglekļa oksīdu emisiju atmosfērā. Biodīzeļdegviela ir viena no tām alternatīvajām degvielām, ko ne tikai pēta, bet arī ražo lielos apjomos visā pasaulē. Biodīzeļdegvielas ražošanas apjomi pasaulē ik gadu palielinās, 2014. gadā sasniedzot 24 miljonus tonnu. Biodīzeļdegvielu rūpnieciski ražo, transesterificējot augu eļļas ar metanolu, lietojot dažādus katalizatorus. Izmantojamo eļļu izvēle ir plaša un atkarīga no reģionālajām īpatnībām. Taču jāņem vērā, ka atkarībā no izmantotās eļļas, mainās ražošanas procesi, izmaksas un iegūtās biodīzeļdegvielas īpašības. Neatkarīgi no izmantotās eļļas, transesterifikācijas procesā tiek saražots arī liels daudzums blakusprodukta glicerīna. Lai izmantotu šo glicerīnu, tas ir jāattīra, bet šis process sadārdzina ražošanas izmaksas. Turklāt pieaugot biodegvielas ražošanas apjomiem pēdējos gados, veidojas glicerīna pārprodukcija. Kā alternatīva ir eļļas interesterifikācijas process, kura rezultātā iegūst nevis glicerīnu, bet triacetīnu. Triacetīns var palikt degvielas sastāvā, jo tam ir degvielas piedevas īpašības. Iekļaujot triacetīnu biodīzeļdegvielas sastāvā, interesterifikācijas reakcijā iegūtās biodegvielas iznākums pieaug, salīdzinot ar tās iznākumu transesterifikācijas reakcijā, jo glicerīnu degvielas sastāvā iekļaut nevar. Tā kā alternatīvajām degvielām piemīt tendence kļūt „zaļākām", bezatkritumu ražošanas tehnoloģijas ir ļoti nozīmīgas.

Darba mērķi

- Izpētīt interesterifikācijas procesa apstākļu, karbonskābju esteru (monoesteru) un rapšu eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas, temperatūras un laika ietekmi uz reakcijas maisījuma sastāvu metilacetāta-rapšu eļļas un metilformiāta-rapšu eļļas reakcijās.
- Noskaidrot monoestera struktūras ietekmi uz interesterifikācijas reakciju norisi.
- Noskaidrot izvēlēto reakcijas produktu degvielas īpašības.

Darba uzdevumi

- Izstrādāt analīzes metodes visu interesterifikācijas produktu un starpproduktu kvantitatīvai noteikšanai.
- Izpētīt rapšu eļļas interesterifikācijas procesu, kā katalizatorus izmantojot nātrija metilātu metanolā, kālija *t*-butilātu *t*-butanolā un kālija *t*-butilātu tetrahidrofurānā.
- Noskaidrot reakcijas apstākļu ietekmi uz rapšu eļļas interesterifikācijas procesu: monoestera un rapšu eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas, temperatūras un reakcijas ilguma ietekmi.
- Izpētīt monoestera spirta daļas ietekmi uz interesterifikācijas procesu.
- Izpētīt monoestera skābes daļas ietekmi uz interesterifikācijas procesu.
- Izstrādāt intersterifikācijas reakciju optimizēšanas paņēmienus maksimālu gala produktu iznākuma sasniegšanai reakcijas maisījumā.
- Noteikt biodīzeļdegvielas maisījumu degvielas īpašības izvēlētajiem interesterifikācijas reakciju produktiem.

Tēzes aizstāvēšanai

- Interesterifikācijas reakciju var izmantot, lai iegūtu biodegvielu ar iznākumu, kas pārsniedz biodīzeļdegvielas iznākumu transesterifikācijas procesā.
- Kālija *t*-butilāta *t*-butanolā un tetrahidrofurānā lietošana eļļas interesterifikācijas reakcijās ar metilacetātu ļauj iegūt produktu ar augstu triacetīna saturu.
- Alkilgrupu pagarināšana un sazarošana spirta daļā pakāpeniski pazemina monoestera reaģētspēju. *t*-Butilacetāts praktiski neiesaistās interesterifikācijas reakcijās. Alkilgrupas pagarināšanas izraisītā reaģētspējas samazināšanās var tikt novērsta, veicot reakcijas monoestera viršanas temperatūrā.
- Alkilgrupu pagarināšana skābes daļā praktiski neietekmē monoestera reaģētspēju.
- Alkilķēdes pagarināšanai vai sazarošanai alkilacetāta spirta daļā ir neliela ietekme uz interesterifikācijas procesu, ja reakcijas tiek veiktas pie alkilacetātu viršanas temperatūras.

Darba zinātniskā novitāte

- Izpētīta monoesteru spirta daļas un skābes fragmenta ietekme uz rapšu eļļas ķīmiskās interesterifikācijas procesu un noteikti aizvietotāju ietekmes skaitliskie raksturojumi.
- Pirmo reizi realizētas interesterifikācijas reakcijas kālija *t*-butilāta katalizatora klātbūtnē un parādīts, ka šī katalizatora izmantošana ļauj paaugstināt triacetīna saturu reakcijas produktā.
- Precizēts alkilātu katalizēto interesterifikācijas reakciju mehānisms monoestera pārākuma apstākļos.

Praktiskais nozīmīgums

- Izstrādāta rapšu eļļas interesterifikācijas reakciju maisījuma hromatogrāfiskās analīzes metode, kas ietver dažādu monoesteru veidoto starpproduktu un gala produktu identifikāciju un kvantificēšanu.
- Izstrādātas metodes rapšu eļļas interesterifikācijai ar monoesteriem, iegūstot biodegvielas, kuru iznākums pēc masas pārsniedz reakcijai ņemto rapšu eļļas masu. Glicerīns kā blakusprodukts neveidojas, bet tā atvasinājumi tiek iekļauti degvielas sastāvā.

Darba aprobācija:

Galvenie darba rezultāti apkopoti četrās publikācijās, divos konferenču rakstos un septiņās tēzēs.

Publikācijas

Sustere Z., Millers J., Kampars V. GC Analysis of biodiesel synthesis reaction mixtures formed in rapeseed oil reaction with ethyl acetate. *Latvian Journal of Chemistry*, **2011**, 50 (1–2), 111–119.

Sustere Z., Kampare R., Liepins E., Kampars V. The composition of commercial acetylated glycerol samples determined by ^{13}C and ^{1}H NMR. The comparison with gas chromatography. *J. Anal. Chem.*, **2014**, 69 (8), 763–768.

Sustere Z., Kampars V. Chemical Interesterification of the Rapeseed Oil with Methyl Acetate in the Presence of Potassium *tert*-Butoxide in *tert*-Butanol. *IJETR*, **2015**, 3 (10), 226–232. ISSN: 2321-0869.

Sustere Z., Murnieks R., Kampars V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. *Fuel Process. Technol.* **2016**, 149, 320–325.

Otrais un ceturtais raksts indeksēti *SCOPUS* datubāzē.

Konferenču raksti

Sustere Z., Kampars V. Chemical interesterification of rapeseed oil with ethyl acetate using methanolic sodium metoxide and *t*-butanolic potassium *t*-butoxide solutions as catalysts // *Fuelling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage;* BrownWalker Press: Boca Raton, USA, **2012**, 24–28. ISBN-10: 1-61233-558-6.

Sustere Z., Kampars V. The influence of acyl moiety of carboxylate methyl esters on rapeseed oil chemical interesterification // *13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2016)*, **2016,** 28–35. ISSN 1822-7554.

Tēzes

Sustere Z., Kampars V. Effect of Molar Ratio of Ethyl Acetate to Rapeseed Oil in Interesterification Reactions // *Abstracts of the 52nd Scientific Conference of Riga Technical University*, Latvia, Riga, 13-15 October, **2011,** 25.

Sustere Z., Millers J., Kampars V. Determination of Triacetin and FAEE Content by GC in Rapeseed Oil Ineteresterification Mixtures Obtained with Ethyl Acetate // *Proceedings of International Conference of Chromatography*, Latvia, Riga, 15-17 June, **2011**, 101.

Sustere Z., Kampars V. Chemical Interesterification of Rapeseed Oil with Ethyl Acetate Using t-Butanolic Potassium Butoxide // *Abstracts of the Riga Technical University 53rd International Scientific Conference Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Section: Material Science and Applied Chemistry*, Latvia, Riga, 11-12 October, **2012**, 45.

Sustere Z., Kampars V. Chemical Interesterification of Rapeseed Oil With Ethyl Acetate Using Sodium Methoxide and *t*-Butanolic Potassium Butoxide Solutions as Catalysts // *The Energy & Materials Research Conference: Book of Abstracts*, Spain, Torremolinos, 20-22 June, **2012,** 16.

Sustere Z., Kampars V., Misina L. The Effect of Alcohol Group on Rapeseed Oil Interesterification with Methyl- and Ethyl- Acetates // In: *Book of Abstracts of RTU 55th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14-17 October, **2014,** 13.

Sustere Z., Kampars V., Misiņa L., Murnieks R. Properties of Mixtures Obtained by Rapeseed Oil Interesterification with Methyl Acetate // In: *19th International Conference „EcoBalt 2014": Book of Abstracts*, Latvia, Riga, 8-10 October, **2014**, 58.

Sustere Z., Kampars V. The Effect of Acid Moiety of Monoesters on Rapeseed Oil Interesterification // In: *Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14-16 October, **2015**, 21.

PATEICĪBAS

Vēlos izteikt vislielāko un sirsnīgāko pateicību savam promocijas darba vadītājam profesoram *Dr. habil. chem.* Valdim Kamparam par nenovērtējamo ieguldījumu un pacietību promocijas darba tapšanā, par veltīto laiku, idejām un konsultācijām. Paldies kolēģei Rūtai Kamparei par KMR spektru uzņemšanu, interpretēšanu un konsultēšanu. Paldies Kristapam Māliņam un Raimondam Mūrniekam par degvielas īpašību mērījumiem. Paldies Kristīnei Lazdovičai, Ilzei Māliņai par izpalīdzēšanu, par padomiem un atbalstu promocijas darba tapšanas laikā. Un paldies visiem Lietišķās ķīmijas institūta kolēģiem. Sirsnīgs paldies manai ģimenei – par sapratni, pacietību un mīlestību darba tapšanas laikā!

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Biodīzeļdegviela un tās aktualitāte

Biodīzeļdegviela ir taukskābju monoalkilesteru (metil-, etil-) maisījums (FAME - *fatty acid methyl esters* vai FAEE – *fatty acid ethyl esters*), ko rūpnieciski iegūst no augu eļļām un dzīvnieku taukiem, katalizatoru klātbūtnē veicot transesterifikācijas reakciju ar metanolu vai etanolu. Tā kā augu eļļas pieder pie atjaunojamajiem resursiem, un tās var ražot lielos daudzumos, tad tās ir galvenās izejvielas biodīzeļdegvielas ražošanā [1]. Vairāk kā 95% biodīzeļdegvielas izejvielas ir pārtikas eļļas. Bet to izmantošana lielos apjomos ir problemātiska pārtikas tirgus konkurences dēļ, tāpēc daudzi pētnieki ir ieinteresēti tādu eļļu iegūšanā, kuras nav piemērotas izmantošanai cilvēku uzturā, jo satur dažādus toksiskus savienojumus [2]. Kā galvenās pašreiz pieejamās biodīzeļa izejvielas ir rapšu, palmu un sojas pupiņu eļļas, kā arī izlietotās cepamās eļļas [3].

Biodegvielas klasificē 3 dažādās kategorijās. Atkarībā no izejvielu avota, biodegvielas iedala: 1. paaudze – izejvielas ir tauki, kas ir tieši iegūti no augiem un pārstrādei izmanto transesterifikācijas tehnoloģijas; 2. paaudze – izejviela ir lignoceluloze (celuloze, hemiceluloze, lignīns); tie var būt lauksaimniecības un mežsaimniecības atkritumi vai speciāli šim mērķim audzētas ne-pārtikas izejvielas un ieguves procesā tiek izmantotas uzlabotas, modernizētas tehnoloģijas; 3. paaudze - ūdens autotrofie organismi (piemēram, aļģes); lai saražotu izejvielas, tiek izmantota gaisma, oglekļa dioksīds un uzturvielas [4, 5].

Salīdzinot ar parasto dīzeļdegvielu, biodīzeļdegviela mazāk piesārņo vidi, jo tā nesatur sēra savienojumus vai aromātiskos ogļūdeņražus, bet satur skābekļa savienojumus, kas padara to par tīrāk sadegošu degvielu nekā parastā dīzeļdegviela [1, 3, 6]. Bez tam, biodīzeļdegviela bioloģiski noārdās, nav toksiska, tai ir augstāks uzliesmošanas punkts un ir labākas eļļojošās īpašības nekā parastajai dīzeļdegvielai [7]. Siltumnīcas efekta gāzu emisija, izmantojot biodīzeļdegvielu B100 (100% biodīzeļdegviela), ir mazāka nekā dīzeļdegvielai. Tā samazina tādu izplūdes gāzu emisiju kā oglekļa monoksīds, nesadegušie ogļūdeņraži, taču nedaudz palielina NO_x līmeni [2]. Biodīzeļdegviela tiek uzskatīta par videi draudzīgu fosilā kurināmā

alternatīvu, kas var palīdzēt samazināt globālās sasilšanas risku, samazinot oglekļa oksīdu emisiju atmosfērā [8].

Kā vēl viens svarīgs rādītājs, kas tiek ņemts vērā, runājot par biodīzeļdegvielu, ir tās enerģijas bilance (apzīmē arī kā *FER – fossil energy ratio*), kas parāda cik daudz enerģijas tā nodrošina salīdzinājumā ar fosilās enerģijas daudzumu, kas nepieciešams, lai ražotu biodīzeļdegvielu [9]. Šis parametrs ir svarīgs saistībā ar siltumnīcas efektu veidojošo gāzu emisijām atmosfērā (īpaši CO_2) - jo lielāks *FER*, jo mazāk no vienas patērētās fosilās enerģijas vienības rodas siltumnīcas efektu veidojošās gāzes [10]. Noskaidrots, ka biodīzeļdegvielas enerģijas bilance ir 5.54:1, tātad no katras fosilās enerģijas vienības, kas nepieciešama, lai iegūtu biodīzeļdegvielu, tā veido 5.54 vienības atjaunojamas enerģijas [9].

Tomēr arī biodīzeļdegvielai ir dažādi trūkumi. Tā ir dārgāka par dīzeļdegvielu, kas iegūta no naftas produktiem. Kā iemeslus lielajām izmaksām var minēt:

- 70 – 95 % no biodīzeļdegvielas sintēzes procesa izmaksām sastāda izejvielu izmaksas, piemēram, pārtikas kvalitātes augu eļļas;
- Biodīzeļdegvielas attīrīšanas problēmas kā rezultātā samazinās galaprodukta iznākums.

Lai samazinātu ražošanas izmaksas, kā izejvielu biodīzeļdegvielai varētu izmantot izlietotās cepamās eļļas (tās ir lētākas nekā tīrās pārtikas eļļas), kā arī ierastā transesterifikācijas procesa vietā izvēlēties alternatīvo interesterifikācijas procesu [9]. Pirmā virziena nozīme ir nenozīmīga ierobežoto resursu dēļ, bet otrs virziens līdz šim nav pietiekami labi izpētīts.

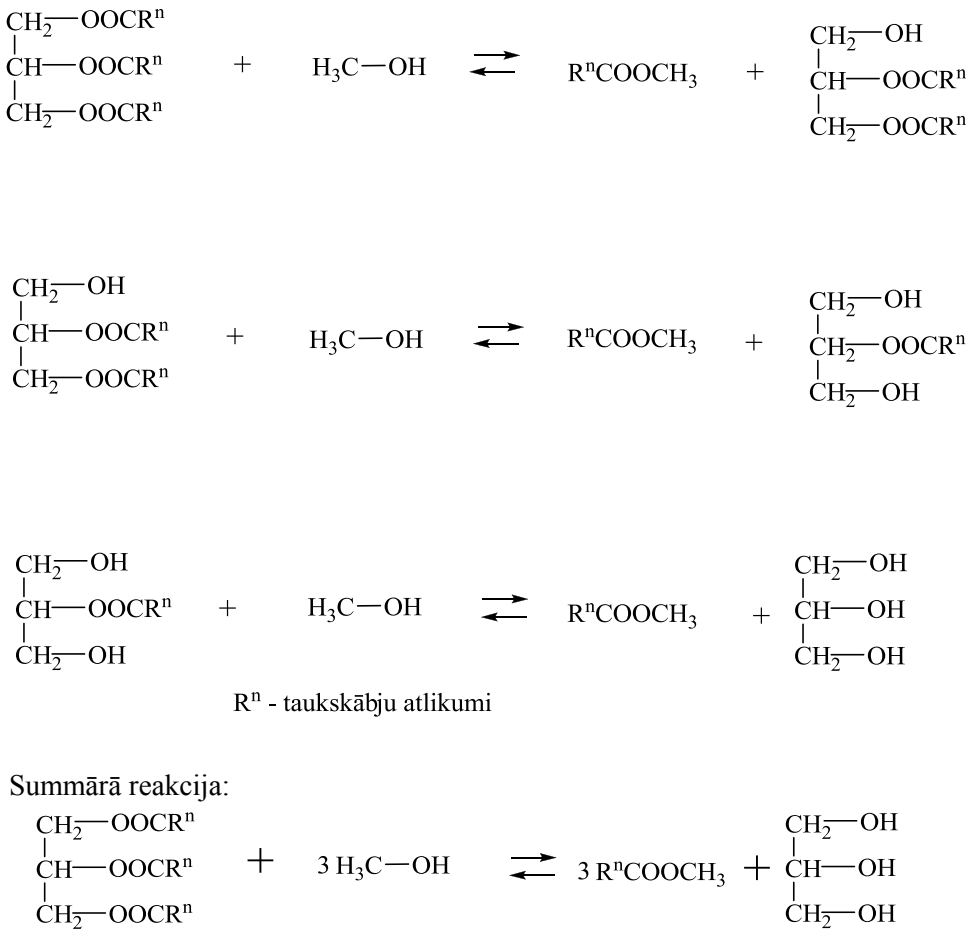
Biodīzeļdegviela ir pirmās paaudzes degviela un, kā iepriekš minēts, viens no tās trūkumiem ir par izejvielām izmantotās pārtikā lietojamās eļļas. Palielinoties 1. paaudzes biodegvielu ražošanas apjomam, var rasties kaitējums apkārtējai videi, piemēram, augsnes noplicināšanās, kura var radīt pārtikai izmantojamo izejvielu deficītu [2]. Tāpēc tiek pievērsta uzmanība otrās paaudzes degvielām, kuras ražo no lauksaimniecības un mežsaimniecības produktiem, kuriem ir augsts lignīna un celulozes sastāvs – izejvielas, kuras pārtikā netiek izmantotas [11]. Lai arī otrās paaudzes degvielas varētu dot ievērojamu ieguldījumu globālai energoapgādei, tomēr to ekonomiskais potenciāls ir ierobežots – salīdzinājumā ar pirmās paaudzes degvielām šīs degvielas ražošanas izmaksas ir ievērojami augstākas. Lai šīs izmaksas

varētu samazināt un pārvarēt tehnoloģiskās barjeras, ražošanas tehnoloģijām vēl ir nepieciešams attīstīties un pilnveidoties [11, 12].

Biodīzeļdegviela ir stratēģisks enerģijas avots valstīm, kurās nav naftas atradņu. Tādēļ valstis izvēlas tieši šo ražošanu, lai samazinātu vides piesārņojumu un atkarību no ārvalstu degvielas piegādātājiem [1].

1.2. Biodīzeļdegvielas iegūšana ar transesterifikācijas metodi

Eļļas transesterifikācija jeb alkoholīze ir vienīgais rūpnieciski lietotais biodīzeļdegvielas iegūšanas process. Transesterifikācija ir reakcija, kurā eļļa vai tauki reaģējot ar spirtiem katalizatora klātbūtnē veido taukskābju esterus (FAME/FAEE) un glicerīnu, skatīt 1.1. attēlu [13]. Kā spirts parasti tiek izmantots metanols tā zemās cenas dēļ [2].



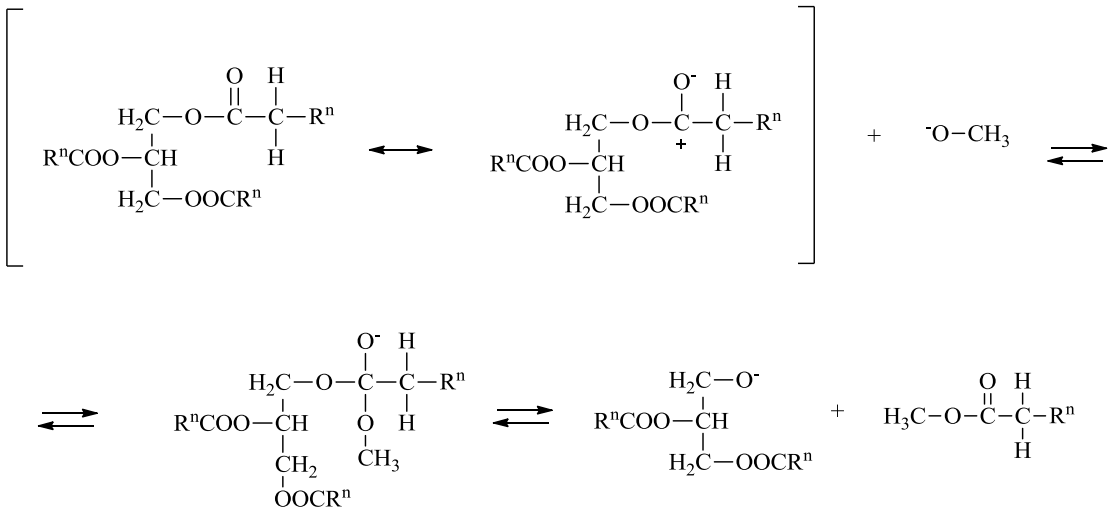
R^n - taukskābju atlikumi

1.1. att. Augu eļļas transesterifikācija ar metanolu

Vispārīgi transesterifikācijas process ir apgriezeniska reakcija, lai gan pretējā reakcija ir apgrūtināta tādēļ, ka reakcijas rezultātā iegūtais glicerīns nejaucas ar

produktu un izveidojas divu fāžu sistēma [14]. Tātad transesterifikācija sastāv no 3 secīgām apgriezeniskām reakcijām, proti, triglicerīda (TG) pārveidošana par diglicerīdu (DG), kurš savukārt pārveidojas par monoglicerīdu (MG) un tas - par taukskābju esteri un glicerīnu. Reakcijas parādītas 1.1.attēlā [13]. Šis process samazina eļļas viskozitāti līdz lielumam, kas tuvs dīzeļdegvielai un tādējādi uzlabo iegūtās biodegvielas izmantošanu iekšdedzes dzinējos [15].

Transesterifikācijas reakciju realizācijai ir nepieciešams izmantot katalizatorus. Katalizatorus iedala homogēnajos un heterogēnajos [16]. Rūpnieciskajā ražošanā dominē homogēnie katalizatori, kas ir stipras bāzes (piemēram, sārmu hidroksīdi un nātrija metilāts). Visbiežāk literatūrā pieminētais mehānisms bāzes katalizētai transesterifikācijai ir nukleofila uzbrukums karbonilgrupas ogleklim TG molekulā, skatīt 1.2.attēlu metilāta katalizētai reakcijai. Reakcijas produkti ir glicerolāta anjons un FAME.



1.2. att. Nukleofila uzbrukums karbonilgrupas ogleklim TG molekulā [17]

Zemas kvalitātes lipīdu konversijai kā katalizatori var tikt izmantoti stipras neorganiskās skābes (piemēram, sērskābe). Bāzisko katalizatoru priekšrocība ir lielais metil-/etilesteru iznākums un tas, ka reakcija parasti notiek īsā laika periodā, turklāt nav nepieciešami lieli katalizatoru daudzumi [18]. Ar 1% KOH 70 °C temperatūrā, izmantojot spirta/eļļas molāro attiecību 7/1, iegūst 97.7% iznākumu 18 minūtēs [14, 19]. Homogēnie skābie katalizatori ir mazāk aktīvi un prasa paaugstināt reakcijas temperatūru, kas rada nepieciešamību veikt procesu paaugstinātā spiedienā [13, 16]. Kā iepriekš minēts, pētīti arī heterogēnie katalizatori - heterogēni katalizētā

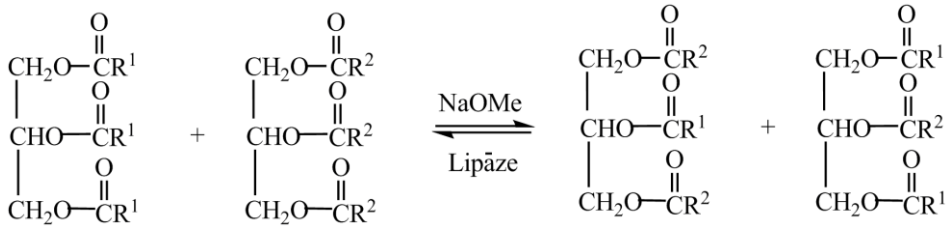
biodīzeļdegvielas ražošanas procesā ir mazāks veicamo darbību skaits, ir vienkārša produktu atdalīšana un attīrīšana, kā arī nav nepieciešama neitralizācija, tomēr salīdzinot ar homogēni katalizētiem procesiem, šis process prasa ilgu laiku un ir mazāk efektīvs [16, 20]. Pētīti tādi heterogēnie katalizatori kā CaO, MgO, alumināti un ceolīti [21]. Salīdzinot heterogēno un homogēno katalizatoru ietekmi, var secināt, ka augstākus iznākumus iespējams iegūt ar homogēno procesu. Piemēram, izlietotas cepamās eļļas transesterifikācijā tika lietots gan homogēnais katalizators KOH, gan KOH uznests uz alumīnija oksīda. Heterogēnā katalizatora gadījumā nepieciešams lietot daudz lielāku katalizatora daudzumu (katalizatora masas attiecība pret eļļas masu homogēnajam katalizatoram 1%, heterogēnajam - 15%,), spirta pārākumu un reakcijas laiku, lai iegūtu līdzīgu FAME saturu [18].

Aktīvie heterogēnie katalizatori šķīst, kas nozīmē, ka tie darbojas kā homogēnie. Piemēram, CaO katalizatora gadījumā reakcijas mehānisms ietver vairākas stadijas, kuru sākumā uz katalizatora virsmas tiek izveidots metilāta anjons, kuram ir augsta katalītiskā aktivitāte. Nākamajā stadijā metilāta anjons, kas ir pie katalizatora virsmas, pievienojas pie triglicerīda molekulas karbonilgrupas oglekļa, veidojot tetraedrālo starpproduktu [21].

1.3. Interesterifikācijas process

Pirmo reizi interesterifikāciju aprakstīja Frīdels un Krafts (1865. gadā), kuri karsējot etilbenzoāta un amilacetāta maisījumu 300 °C, novēroja amilbenzoāta un etilacetāta veidošanos [22]. Pirmais patents, kas raksturo interesterifikācijas produktus publicēts 1922. gadā, tajā izmantots divu stadiju process. Pirmajā stadijā TG reaģē ar glicerīnu, veidojot daļējos glicerīdus un otrajā stadijā šie daļējie glicerīdi tiek esterificēti, piemēram, ar sviestskābi un kapronskābi, veidojot sintētiskos sviesta taukus [22]. 1924. gadā Normanns aprakstīja pretēju procesu – 1. stadijā TG reakcija ar sviestskābi vai etiķskābi un 2. stadijā izveidojušos brīvo taukskābju esterifikācija ar glicerīnu. TG interesterifikācijā tikuši izmantoti šādi katalizatori: aromātiskās vai alifātiskās sulfoskābes, alva un tās savienojumi un sārmu metālu alkoholāti; reakcijas veiktas augstā temperatūrā, 140 – 250 °C. Mūsdienās rūpnieciskajā interesterifikācijas procesā pārtikas produktiem izmanto daudz zemākas temperatūras (zem 150 °C) [22].

Šajā reakcijā katalizatora klātbūtnē dažādu triglicerīdu molekulu starpā (starpmolekulāri) (skatīt 1.3.attēlu) taukskābes tiek samainītas vietām, tādējādi iegūstot taukus ar labākām fizikālajām īpašībām. Piemēram, tiek panākta kušanas un kristalizācijas punktu [23 - 26] un uzturvērtības īpašību maiņa, ko izmanto margarīna [24, 27, 28], kakao sviesta [29, 30] un konditorejas izstrādājumu ražošanā [31, 32].



1.3. att. Interesterifikācija reaģējot divām dažādām TG molekulām [33]

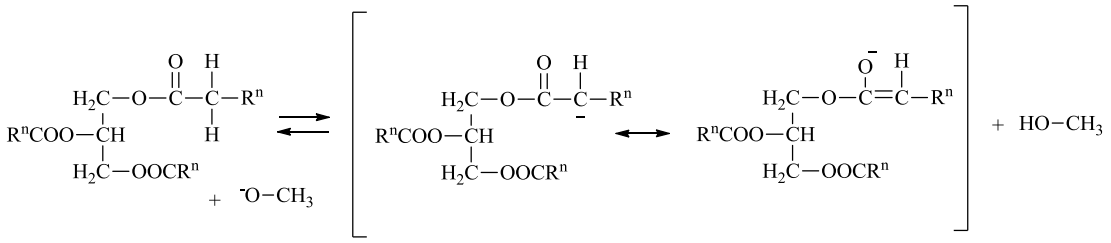
Ķīmisko interesterifikāciju uzskata par interesterifikāciju pēc nejaušības principa, kur visas pozīcijas piedalās esteru grupu apmaiņā šķidrajā fāzē. Rezultātā rodas nejaušs taukskābju sadalījums TG molekulā. Savukārt enzīmu lietošana interesterifikācijā nodrošina reakcijas specifiskumu – piemēram 1,3 - specifiskumu [22, 34, 35].

Svarīgs interesterifikācijas pielietojums ir cūku tauku uzlabošana. Dabiski cūku tauki veido kristālus, kurus ir grūti apstrādāt un uzglabāt. Tas ir tādēļ, ka 64% palmitīnskābes atrodas TG molekulas otrajā pozīcijā. Izmainot šo taukskābju novietojumu molekulā, jeb veicot interesterifikāciju, tiek uzlabots tauku plastiskums [27].

Interesterifikācijas realizācijai kā katalizators visbiežāk tiek lietots nātrija metilāts [36, 37], kura daudzums var būt no 0.05 līdz 0.5 % (masas) [38], nātrija etilāts vai nātrija hidroksīds [39]. Interesterifikācijas process norit ļoti ātri, parasti reakcijas ķīmiskais līdzsvars tiek sasniegts dažās minūtēs, tāpēc bieži vien neizdodas reģistrēt starpproduktu veidošanos [39].

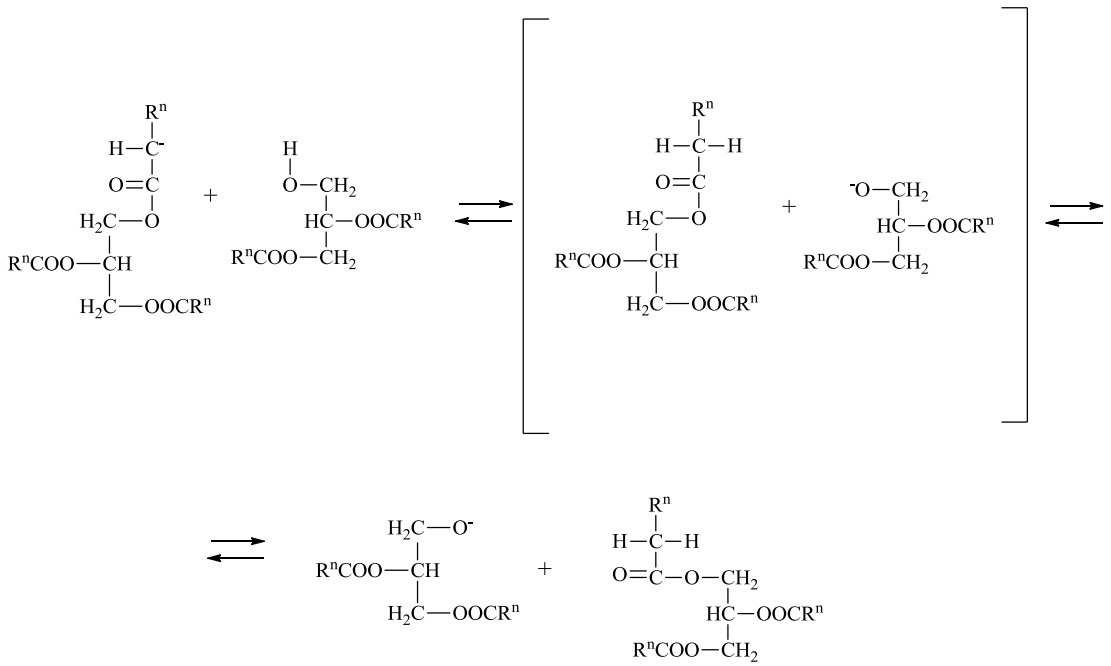
Pirmais no piedāvātajiem mehānismiem ķīmiskās interesterifikācijas reakcijām bija glicerolāta mehānisms (1960., *Batles*), skatīt 1.2. attēlu. Tas ietver glicerolāta anjona kā aktīvā starpprodukta veidošanos. Bet 2004. gadā Liu novēroja, ka taukskābēm, kas tiek mainītas pozīcijās, jābūt α ūdeņradim, lai tās reaģētu. Atsevišķi no glicerolāta mehānisma piedāvāti arī citi mehānismi. 1961. gadā Veiss (*Weiss*) u.c. novēroja, ka katalītiski aktīva starpsavienojuma veidošanās aktivācijas enerģija ir

lielāka nekā interesterifikācijas reakcijas enerģija. Viņi piedāvāja, ka šis starpsavienojums ir enolāta anjons, kas redzams 1.4. attēlā [22].



1.4. att. Enolāta anjona veidošanās [22]

Savukārt Dijkstra [40] u.c. piedāvāja enolāta mehānismu, kas sastāv no 2 stadijām. Pirmā stadija – enolāta anjona veidošanās pēc α ūdeņraža atraušanas, izmantojot stipru bāzi; otrā stadija – enolāta anjona reakcija ar OH grupu. Šī OH grupa var piederēt daļēji aizvietotiem glicerīdiem, kuri rodas metilāta anjona un TG reakcijā (metilāta anjona nukleofilais uzbrukums karbonilgrupas ogleklim taukskābju atlikumā). Ja šī OH grupa pieder daļēji aizvietotam glicerīdam, notiek esteru apmaiņa un glicerolāta anjona veidošanās, kurš tālāk reģenerē enolāta anjonu (saskaņā ar 1. stadiju), skatīt 1.5. attēlu [22, 40].



1.5. att. Esteru apmaiņas reakcija [40]

1.4. Biodīzeļdegvielas iegūšana ar interesterifikācijas metodi

1.4.1. Fermentatīvā jeb enzimātiskā interesterifikācija

Biodīzeļdegvielas iegūšanas process interesterifikācijas reakcijas rezultātā enzīmu klātbūtnē ir plaši pētīts pēdējos gados. Sākotnēji eļļu interesterifikācija ar mērķi iegūt biodegvielu tika pētīta kā katalizatorus lietojot dažādus enzīmus. Enzīmu izmantošana populāra arī transesterifikācijas procesā, taču tā kā izmantotajam metanolam ir negatīvs efekts uz enzīma aktivitāti, tad kā risinājums šai problēmai bija metilacetāta un etilacetāta izmantošana [41 - 45].

Metanols un citi spirti inaktivē lipāzes un enzimātiskā stabilitāte ir vāja. Glicerīns, kurš rodas kā blakusprodukts, var tikt viegli absorbēts uz lipāzes virsmas, samazinot šī enzīma aktivitāti [46, 47]. Savukārt triacetīnam, kurš rodas eļļas interesterifikācijā ar metilacetātu, nav šādas negatīvas ietekmes [48].

Fermentatīvajā interesterifikācijā triglicerīda un monoestera maisījumam kā katalizatorus pievieno enzīmus (olbaltumvielas vai to maisījumi); visbiežāk lietotais enzīms ir lipāze (ūdenī šķīstošs enzīms), piemēram, *Novozym* 435, retāk lieto *Lipozyme TL IM* [49, 50].

Enzīmi ir videi draudzīgas vielas, un reakcijā neveidojas blakusprodukti [51]. Pēdējo 10 gadu laikā ir izstrādāti lipāzes katalizēti interesterifikācijas procesi margarīna un taukvielu ražošanai, un daži procesi jau ir īstenoti rūpnieciskā mērogā [52]. Tomēr izmantotie enzīmi ir diezgan mazaktīvi un nestabili, tikai konkrētos apstākļos var panākt optimālu enzīmu aktivitāti. Reakcija var notikt relatīvi šaurā temperatūras diapazonā, jākontrolē mitruma daudzums un nedrīkst būt piemaisījumi, piemēram, peroksīdi, aldehīdi, ketoni un taukskābju nātrija vai kālija sāļi. Ja kāds no šiem apstākļiem netiek ievērots, tad var notikt enzīma denaturācija vai deaktivizācija, kā arī struktūras izmaiņas un līdz ar to enzīma aktivitātes samazināšanās vai pilnīga aktivitātes zaudēšana [53]. Turklāt fermentatīvā interesterifikācija ir diezgan dārga, jo paši enzīmi ir dārgi un ir nepieciešams liels to daudzums [52].

Eksperimentā, kurā veikta interesterifikācijas reakcija, metilacetāta/sojas pupiņu eļļas molārā attiecība bija 12/1, temperatūra 40 ^{o}C, katalizators - 30% *Novozym 435*, reakcijas laiks 14 h - iegūti 92 % (masas) FAME [43]. Savukārt citā eksperimentā, kurā metilacetāts reaģēja ar izlietoto cepamo palmu eļļu un kā

katalizators tika izmantota *Candida rugosa* lipāze, 80.6 % (masas) triglicerīdu tika pārvērsti attiecīgajos metilesteros (FAME). Reakcijas apstākļi – 4% katalizatora, metilacetāta/eļļas molārā attiecība 12/1, laiks – 50 h [54].

Biežāk lietotās eļļas ir sojas pupiņu eļļa [43, 48, 55], rapšu [56], nerafinēta jatropas, karanjas (*Pongamia pinnat*), saulespuķu [44, 45, 57] eļļa, kā arī olīveļļa [58]. Parasti kā reaģents tiek lietots metilacetāts [43 - 45, 48, 58] vai etilacetāts [55, 57]; ir arī pētījums, kurā tie abi ir salīdzināti [56]. Literatūrā ir daudz publikāciju par procesiem, kuros izmantotas dažādas lipāzes, eļļas, spirti un alkilacetāti [59]. Pētīta arī ultraskaņas ietekme uz šiem procesiem [60].

1.4.2. Superkritiskā interesterifikācija

Sākotnēji nekatalītiskie procesi biodīzeļdegvielas ieguvei tika attīstīti izmantojot superkritisko metanolu (superkritiskā transesterifikācija), tādējādi izvairoties no problēmām, kādas pastāv bāziskās transesterifikācijas metodē [61], piemēram, nepieciešama mazgāšana ar ūdeni, lai likvidētu katalizatora atliekas. Turklāt eļļas un tauki var saturēt ūdeni un brīvās taukskābes. Ūdens klātbūtne samazina katalizatora aktivitāti, bet brīvās taukskābes reaģē ar katalizatoru, veidojot ziepes [62]. Šīs problēmas īpaši aktualizējas gadījumos, ja izmanto pārtikas atkritumeļļas. Viena soļa superkritiskajā metodē jeb Sakas procesā [62] TG transesterifikācija bez katalizatoriem tiek veikta, izmantojot nerafinētas eļļas un superkritisko metanolu. Vienlaicīgi tiek esterificētas brīvās taukskābes un arī veidojas FAME un glicerīns, tādējādi pat ja brīvo taukskābju saturs eļļā ir augsts, tiek nodrošināts augsts FAME iznākums [63]. Atšķirībā no katalītiskā procesa arī vēlamā produkta atdalīšana un attīrīšana ir vienkāršāka, turklāt to var piemērot salīdzinoši garas ķēdes spirtu esteriem [64]. Taču šajā metodē izmantotā temperatūra un spiediens ir ļoti augsti, piemēram, 350 ^{o}C un 43 MPa, kas izraisa nepiesātināto taukskābju sadalīšanos un izomerizāciju, tādējādi radot nevēlamus efektus degvielas plūstamībai zemās temperatūrās [62]. Tāpēc zinātnieki Kusdiana un Saka ieviesa divu soļu superkritiskā metanola metodi (*Saka-Dadan Process*), kurā biodegviela tiek iegūta salīdzinoši mērenos reakcijas apstākļos [65]. Šajā metodē TG hidrolīzes reakcija tiek izraisīta, izmantojot subkritisko ūdeni - reakcijas rezultātā veidojas

taukskābes un glicerīns. Pēc tam reakcijas maisījuma slāņi – eļļas slānis, kas satur taukskābes, un ūdens slānis, kas satur glicerīnu - tiek atdalīti. Tad taukskābēm eļļas slānī tiek pievienots metanols, un transesterifikācijas procesa rezultātā izveidojas FAME. Reakcijas apstākļi ir 270 ^{o}C and 7 MPa, nepiesātināto taukskābju sadalīšanās vai citas izmaiņas praktiski netiek ierosinātas. Tādējādi šī divu soļu metode ir piemērotāka praktiskai lietošanai salīdzinājumā ar viena soļa metodi [62].

Taču arī šajā procesā nevar izvairīties no blakusprodukta glicerīna rašanās un ar to saistītajām problēmām. Ja biodīzeļdegviela tiek iegūta bāziskās katalīzes apstākļos, glicerīns tiek atgūts maisījumā ar metanolu, ūdeni un katalizatoru. Lai iegūtu tīru glicerīnu, neapstrādātais glicerīns jāneitralizē ar skābi, un šī procesa rezultātā veidojas daudz sāls. Ja vēl ņem vērā transporta izdevumus, glicerīna attīrīšana praktiski ir neekonomiska [62]. Veicot eļļas interesterifikāciju izmantojot enzīmus [41], tas aizņem daudz laika, lai eļļu pilnībā esterificētu. Tādēļ kā laba alternatīva ir nekatalītiskie procesi, izmantojot metilacetātu. Eļļas reakcijā ar metilacetātu kā blakusprodukts rodas triacetīns, un pētījumi rāda, ka šo maisījumu var izmantot kā degvielu, jo triacetīns zināms kā degvielas piedeva. Tā arī ir viena no galvenajām priekšrocībām šim procesam salīdzinot ar parasto transesterifikācijas procesu, kurā izmanto metanolu. Aizstājot spirtu ar alkilesteri, kā blakusprodukts tiek iegūts nevis glicerīns, bet triacetīns, kuram kā produktam ir lielāka vērtība. Plašu pielietojumu tas ir ieguvis tipogrāfijā, cigarešu un pesticīdu ražošanā. Turklāt triacetīnu izmanto kā šķīdinātāju fotofilmu sagatavošanā, kā cietās raķešu degvielas saistvielu, plastifikatoru un želatinējošu vielu polimēros un sprāgstvielās [43]. Triacetīns ir šķidra viela, viršanas temperatūra ir 258 ^{o}C, šķīst ūdenī, viegli sajaucas ar spirtiem un aromātiskajiem ogļūdeņražiem un viegli bioloģiski noārdās [66]. Pateicoties savstarpējai šķīdībai, biodīzeļdegviela var saturēt pat 10% (masas%) triacetīna, nezaudējot atbilstību standartiem [67, 68]. Triacetīns ir vērtīga biodīzeļdegvielas piedeva, jo var uzlabot tās īpašības, piemēram, viskozitāti, saduļķošanās punktu (*CP – cloud point*) un sastingšanas punktu (*PP – pour point*) [62, 69].

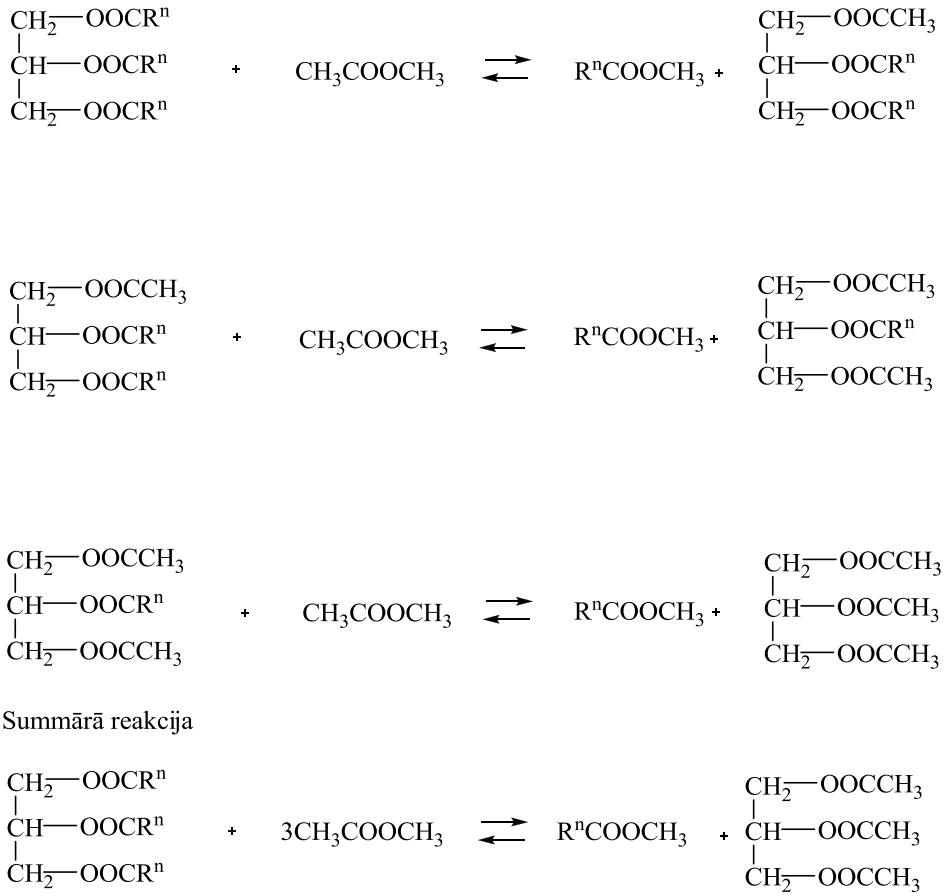
Nekatalītiskie procesi biodīzeļdegvielas ražošanā tiek plaši pētīti, jo, piemēram, enzimātiskie katalizatori ir dārgi, turklāt pēc reakcijas nav nepieciešama katalizatora atdalīšana [69 - 71]. Veicot superkritisko transesterifikāciju nepieciešams atdalīt arī radušos glicerīnu un tad to apstrādāt, lai varētu veikt tālāku utilizēšanu. Lai

izvairītos arī no šīs problēmas laba alternatīva ir superkritiskā interesterifikācija, kur kā reaģentus izmanto metilacetātu un etilacetātu [73, 74], ir pētīts arī process ar dimetilkarbonātu [75]. Tā kā ir pieejami dažāda tipa karbonskābju esteri, interesi izraisa to pielietojums biodīzeļdegvielas sintēzei. Pētīti ir acetāti, propionāti, butirāti superkritiskajos apstākļos, taču augstu FAAE iznākumu (lielāku par 50%) ieguva tikai lietojot metilacetātu [73].

Tā kā biodīzeļdegvielas cenu, galvenokārt, veido izejvielu cena, lielu interesi izraisa nepārtikas eļļu [76] un otrreizējo izejvielu izmantošana jeb pārtikas atkritumeļļu izmantošana. Lai izmantotu atkritumeļļas, tiek izstrādātas atbilstošas tehnoloģijas. Pētījumā, kurā salīdzinātas pārtikas, nepārtikas un atkritumeļļas, visos gadījumos sasniedz pilnu konversiju 50 minūtēs pie 345 ^{o}C un 20 MPa spiediena, izmantojot metilacetāta/eļļas molāro attiecību 42/1 [77]. Tā kā atkritumeļļas satur brīvas taukskābes un/vai ūdeni, nepieciešama papildus to apstrāde vai piemērota interesterifikācijas tehnoloģija. Tieši superkritiskā interesterifikācija dod iespēju kā izejvielu izmantot pārtikas atkritumeļļu, jo ūdens pievienošana noteiktajos apstākļos netraucē iegūt produktus, pateicoties etiķskābei, kas rodas triglicerīdu un etilacetāta hidrolīzes reakcijās. Tas arī aizkavē produktus no termiskās sadalīšanās [74].

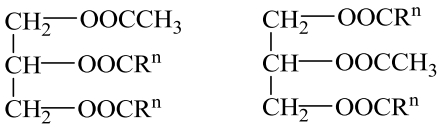
1.4.3. Ķīmiskā interesterifikācija

Process kopumā sastāv no trim secīgām apgriezeniskām reakcijām (skatīt 1.6. attēlu) [68].



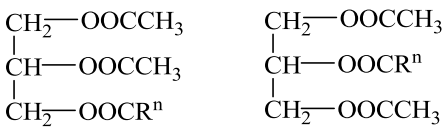
1.6.att. TG interesterifikācija ar metilacetātu

Monoacetil-, taukskābju diglicerīdiem ir divi regioizomēri, skatīt 1.7. attēlu.



1.7.att. Monoacetil-, taukskābju diglicerīdi

Arī diacetil-, taukskābju monoglicerīdi var pastāvēt divu struktūrizomēru formā, skatīt 1.8. attēlu.



1.8. att. Diacetil-, taukskābju monoglicerīdi

Reakcijas pirmajā stadijā TG reaģē ar vienu metilacetāta molekulu un izveido monoacetil-, taukskābju diglicerīdus, kas otrajā stadijā, reaģējot ar vēl vienu metilacetāta molekulu, pārvēršas par diacetil-, taukskābju monoglicerīdu maisījumu.

Trešajā stadijā veidojas triacetīns. Reakcijas gala produkti ir taukskābju metilesteri un triacetīns (skatīt 1.6. attēlu) [67].

1.4.3.1. Katalizatoru ietekme

Ķīmiskā eļļas interesterifikācija ir pievilcīga metode pateicoties tam, ka tā ir viegli tehnoloģiski veicama, izmantojot pieejamus un lētus katalizatorus.

Atšķirībā no transesterifikācijas interesterifikācijas reakcijā viens esteris reaģē ar citu esteri. Spirta kā reaģenta iztrūkums izraisa to, ka maisījums mainās no polāra uz nepolāru un katalizatori (parasti sārmu metālu metilāti, sārmu metāli vai sakausējumi) kļūst daļēji nešķīstoši un homogēnā katalīze nav realizējama [68, 78].

Tika veiktas augu eļļas un metilacetāta reakcijas, kurās kā katalizatorus izmantoja KOH, kālija polietilēnglikolātu un kālija metilātu. Reakcijā ar KOH, spirta trūkuma dēļ, iegūst nevis FAME, bet kālija acetātu un kālija ziepes. FAME tika iegūts, kad par katalizatoru izmantoja cietu kālija metilātu, tomēr pirmo 5 minūšu laikā tika novērots indukcijas periods, pakāpeniski reakcijas maisījuma krāsa mainās uz brūnu [68]. Kālija metilāts tikai daļēji jaucas ar eļļu un metilacetātu, tādējādi masas pārneses stadija palēnina visu reakcijas gaitu. Noskaidrots, ka kālija metilāts cietā agregātstāvoklī samazina reakcijas kopējo ātrumu, bet šķidrā agregātstāvoklī (izšķīdināts spirtā) izraisa transesterifikācijas blakusreakcijas, kā rezultātā tiek iegūts mazāks triacetīna daudzums [67]. Savukārt pievienojot polietilēnglikolu kālija metilātam, indukcijas perioda nav un palielinās reakcijas iznākums. Reakcijas līdzsvars iestājās 15 minūšu laikā. Bet polietilēnglikola izmantošana interesterifikācijas reakcijās rada dažas problēmas – grūti atbrīvot maisījumu no polietilēnglikola, turklāt tas satur 2 hidroksilgrupas, kuras var reaģēt ar triglicerīdu un metilacetātu transesterifikācijas reakcijā un veidot augstas molekulmasas polietilēnglikola esterus.

Lietojot kālija metilātu cietā stāvoklī, jānodrošina tā sākotnēja sajaukšanās un daļēja šķīšana kādā no izejvielām. Ja kālija metilāts tika sajaukts sākotnēji ar eļļu un tikai pēc tam pievienots reaģents, indukcijas periods izzuda, un reakcijas ātrums bija tāds pats kā kālija polietilēnglikolāta gadījumā. Tas nozīmē, ka kālija metilāta pārnese reakcijas maisījumā ir lēnāka nekā pati interesterifikācija. Ja kālija metilāts tika sajaukts sākotnēji ar metilacetātu, ievērojami samazinājās FAME saturs. Tas ir skaidrojams ar tādu blakusreakciju kā Klaizena kondensācija, kas notiek starp esteru

molekulām, kad ir pievienots nukleofils (metilāts) [68]. Kopumā var teikt, ka metilacetāta sajaukšana ar kālija metilātu samazina metilacetāta saturu reakcijas maisījumā, tādējādi samazinot arī interesterifikācijas reakcijas FAME saturu. No tā izriet, ka katalizatorus cietā agregatstāvoklī nepieciešams sajaukt ar eļļu, lai nodrošinātu interesterifikācijas procesu.

Reakcijā, kura tika veikta 50 ºC temperatūrā un kurā metilacetāta/eļļas molārā attiecībā bija 50/1, eļļas/katalizatora molārā attiecība 1/0.1 un par katalizatoru tika izmantots kālija metilāts, iegūtais FAME un triacetīna saturs bija attiecīgi 76.7 un 17.2 % (masas), bet diacetil-, taukskābju monoglicerīdu un glicerīna-tricetīna atvasinājumu (glicerīns, monoacetīns, diacetīns) saturs attiecīgi – 4.7 un 1.2 % (masas) (teorētiski iespējamais FAME un triacetīna saturs ir attiecīgi 80.9 un 19.1 % (masas)) [68].

Tomēr arī šī katalizatora izmantošana rada dažādas problēmas, piemēram, eksperimenta sākumā nepieciešama papildus stadija, kurā katalizators tiek sajaukts ar eļļu un par reakcijas sākumu tiek uzskatīts brīdis, kad pievienots metilacetāts. Kā vēl vienu problēmu var minēt to, ka strādājot ar kodīgu cietu vielu, nākas saskarties ar lielākām drošības nodrošināšanas problēmām nekā strādājot ar šķidrām vielām [79]. Tāpat arī kālija metilāta augstā spēja uzsūkt mitrumu (augu eļļas bieži satur ūdens piemaisījumus) var izraisīt tā strauju pārvēršanos par KOH, samazinot katalizatora aktivitāti (1-1 reakcija):

$$H_2O + CH_3OK \rightarrow KOH + CH_3OH. \qquad \text{1-1 reakcija}$$

Iegūtais KOH ar esteriem piedalās pārziepjošanas reakcijā (1-2 reakcija):

$$KOH + R^1COOR^2 \rightarrow R^1COOK + R^2OH. \qquad \text{1-2 reakcija}$$

Tādejādi var pieņemt, ka ūdens klātbūtne maisījumā samazina katalizatora aktivitāti [67, 79].

Noskaidrots, ka šos trūkumus ir iespējams novērst, kā katalizatoru izmantojot kālija metilāta šķīdumu metanolā, jo tas pilnīgi izšķīst reakcijas maisījumā jau reakcijas sākumā. Interesterifikācijas reakcija, par katalizatoru izmantojot kālija metilāta šķīdumu metanolā, tika veikta 50ºC temperatūrā, metilacetāta/eļļas molārā attiecībā bija 48/1, bet eļļas/katalizatora molārā attiecība 1/0.1. Tika iegūti 77.0 % (masas) FAME un 12.1 % (masas) triacetīna, bet diacetil-, taukskābju monoglicerīdu un glicerīna-triacetīna atvasinājumu iegūtais saturs bija attiecīgi – 4.0 un 6.8 % (masas) [79].

Lai interesterifikācijas procesu padarītu lētāku, veikti vairāki pētījumi par pārtikas atkritumeļļu izmantošanu. Lielākoties interesterifikācijas process ir pētīts enzimātiski vai izmantojot superkritiskos apstākļus, taču abām šīm pieejām ir būtiski trūkumi. Enzimātiskajai pieejai tie ir ievērojamais reakcijas laiks un augstākas ražošanas izmaksas, bet superkritiskās pieejas trūkumi ir augstais spiediens (20 - 40 MPa) un temperatūra (350 - 400 ^{o}C), kā arī liels metilacetāta pārākums (metilacetāta/eļļas molārā attiecība 42/1) [77, 80]. Kopumā var teikt, ka interesterifikācijas process ir izdevīgs biodīzeļdegvielas ražošanai, taču ir nepieciešams izvēlēties tādu katalizatoru, kas nesadārdzina ražošanas izmaksas, un optimālus procesa apstākļus. Viens no veidiem, kā pastiprināt interesterifikāciju ir ultraskaņas lietošana [7, 80], līdzīgi kā tas ir transesterifikācijai, kas ir plašāk pētīta šajā ziņā. Ir arī tādas pieejas kā mikroviļņi, mikroreaktori un reaktīvā destilēšana [81, 82]. Biodīzeļdegvielas rašanās ātrumu ietekmē masas apmaiņas ierobežojumi, kurus veido reaģentu fāzes un kavitācijas efekts. Spēcīga turbulence un plūstamība daļēji novērš šo problēmu, jo veidojas labas emulsijas, kas var nodrošināt lielu reaģentu kontakta laukumu [80]. Kavitācijas reaktori biodīzeļa iegūšanai tiek lietoti, izmantojot pārtikas atkritumeļļas, palmu eļļas taukskābes [83, 84] transesterifikācijas procesā, kā arī interesterifikācijas procesā, lietojot pārtikas atkritumeļļas [80].

Ultraskaņas izmantošana ļauj lietot daudz mazāku reaģenta pārākumu nekā, piemēram, parastajā ķīmiskajā interesterifikācijā. Turklāt izmantojot ultraskaņu biodīzeļdegvielas iznākums sasniedz 90% pie metilacetāta/eļļas molārās attiecības 12/1 [7], bet parastajā procesā šos reaģentus nepieciešams lietot attiecībā 50/1, lai sasniegtu 76.7 % (masas) FAME saturu [68]. Literatūrā nereti tiek salīdzināti biodīzeļdegvielas iznākums un FAME saturs produktā. Taču, lai korekti salīdzinātu iepriekš minētos datus – 90% iznākums pie reaģentu molārās attiecības 12/1, izmantojot ultraskaņu, jāsalīdzina ar FAME iznākumu, kas pārrēķinot no 76.7 % (masas) ir, 94.8%, kas nozīmē, to, ka ķīmiskā interesterifikācija arī ļauj iegūt augstus iznākumus, taču pie lielākas reaģenta/eļļas molārās attiecības. Abos minētajos pētījumos kā katalizators tika izmantots kālija metilāts [68, 80]. Turklāt bieži netiek runāts arī par triacetīna saturu vai starpproduktu saturu.

1.4.3.2. Izmantoto reaģentu ietekme

Tāpat kā eļļas transesterifikācijas procesā, arī eļļas interesterifikācijas procesā, būtisks ir ne tikai katalizatoru izvēles, bet arī reaģentu izvēles jautājums. Transesterifikācijas procesā parasti izmanto metanolu un etanolu to zemās cenas un fizikālo un ķīmisko priekšrocību dēļ [2]. Tomēr eļļas transesterifikācijas process pētīts arī plaši, izmantojot citus spirtus. Spirta struktūras ietekme uz transesterifikāciju pētīta gan ķīmiskās katalīzes apstākļos [85 - 88], gan superkritiskos apstākļos [64, 89, 90], gan enzimātiskās katalīzes apstākļos [42, 91]. Ķīmiskās katalīzes apstākļos metanols uzrāda visaugstāko reaģētspēju, bet sazarotas ķēdes spirtiem reaģētspēja ir viszemākā. Turklāt, jo garāka ķēde vai spirta molekula sazarotāka, jo process ir jutīgāks pret temperatūras vai katalizatora koncentrācijas izmaiņām [86]. Savukārt, karbonskābju estera molekulas spirta un skābes daļas ietekme uz interesterifikācijas procesu nav sistemātiski pētīta un tāpēc šādi pētījumi tika veikti šajā promocijas darbā. Atsevišķi pētījumi ir veikti galvenokārt enzimātiskās katalīzes un superkritiskajos apstākļos [57, 72]. Bija lietderīgi noskaidrot vai interesterifikācijā pastāv līdzīgas sakarības kā transesterifikācijā.

Literatūrā pieejami pētījumi par dažādu spirtu ietekmi uz iegūto taukskābju alkilesteru (FAAE) iznākumu. Pētījumā, kurā izmantots kālija metilāts kā katalizators un Jatropas eļļa, salīdzināta metanola, etanola, butanola un izopropanola ietekme uz FAAE iznākumu [86]. Autori secina, ka augstāko esteru iznākumu iespējams iegūt, izmantojot metanolu, bet zemāko iznākumu dod izopropanols, kas ir izskaidrojams ar augstāku reaģētspēju lineārajiem spirtiem nekā sazarotajiem. Savukārt biodīzeļa sintēze no rapšu eļļas un metil-, etil-, butil- un vinil- acetātiem veikta, izmantojot enzīmu katalizatorus [56]. Ar metilacetātu un etilacetātu iegūts visaugstākais FAAE saturs attiecīgi – 58.0 un 62.6 % (masas) 40 °C temperatūrā pēc 19 stundām [56], tādējādi bieži enzimātiskajā interesterifikiācijas procesā lieto ne tikai metilacetātu, bet arī etilacetātu [55, 57]. Taču rapšu eļļas superkritiskajā interesterifikācijā ar metil-, etil-, propil- un butil- acetātiem, propionātiem un butirātiem, augstu FAAE iznākumu (lielāku par 50%) ieguva tikai lietojot metilacetātu. Garākas alkilķēdes karbonskābju estera spirta vai skābes daļā deva daudz zemākus FAAE iznākumus [73]. Savukārt rapšu eļļas interesterifikācija ar metilacetātu dod augstākus FAAE iznākumus nekā ar etilacetātu, ja par katalizatoru lieto alvas 2-etilheksanoātu (oktanoātu) 210 °C temperatūrā [92].

Kopumā ķīmiskajai interesterifikācijai ir vairākas priekšrocības salīdzinājumā ar superkritisko un enzimātisko interesterifikāciju. Tā neprasa ilgu reakcijas laiku, augstu reakcijas temperatūru un spiedienu.

1.5. Interesterifikācijas reakcijas maisījumu degvielas īpašības

Biodīzeļdegvielas kvalitāti tirgū pamatā kontrolē divi standarti – ASV tas ir ASTM D 6751 un Eiropas Savienībā EN 14214. Lai degvielu raksturotu kā kvalitātes standartam atbilstošu, tai jāatbilst standartā noteiktajiem parametriem. Tiek kontrolētas tādas degvielas īpašības kā FAME saturs, blīvums, kinemātiskā viskozitāte, oglekļa atlikums, uzliesmošanas temperatūra u.c.

Ja triacetīns tiek iekļauts biodīzeļdegvielas sastāvā, pieaug biodegvielas apjoms, ko iespējams iegūt no TG. Transesterifikācijas procesa rezultātā ar metanolu no katriem 100 kg eļļas teorētiski var iegūt 100 kg biodīzeļdegvielas. Savukārt interesterifikācijas procesa rezultātā ar metilacetātu teorētiski var tikt iegūti arī 25 kg triacetīna, tādējādi kopumā 125 kg biodegvielas [69].

Balstoties uz TG un kopējā glicerīna saturu, triacetīns varētu tikt uzskatīts kā triglicerīds. Taču tam nav TG trūkumi, tai skaitā viskozitāte un augstie viršanas punkti, kas varētu ierobežot to izmantošanu biodegvielai. Turklāt, tā kā triacetīns nesatur brīvās OH grupas, tam nepiemīt tās problēmas, kuras izraisa glicerīns, MG un DG. Spēkā esošie biodīzeļdegvielas standarti atbilst degvielai, kas sastāv no taukskābju metilesteriem un nesatur tādas sastāvdaļas kā triacetīns [69].

Pētījumi rāda, ka pievienojot triacetīnu biodīzelim līdz 10 % (masas), degviela atbilst biodīzeļdegvielas standarta EN 14214 tehniskajām prasībām [68]. Veikti pētījumi par triacetīna satura ietekmi uz degvielas īpašībām, ja interesterifikācijā ar metilacetātu izmantotas dažāda veida eļļas [69].

Dīzeļdzinēja darbības laikā tiek iešpricēts dzinēja cilindrā noteikts degvielas tilpums. Degvielas blīvums un viskozitāte nosaka šīs degvielas patēriņu un izsmidzināšanas efektivitāti. Dīzeļdegvielas blīvums ir 800 - 850 kg/m^3, bet biodīzeļdegvielas blīvums 860 - 900 kg/m^3. ASTM D6751 standartā netiek limitēts degvielas blīvums, jo tiek pieņemts, ka visām augu eļļām tas ir minētajās robežās. Savukārt EN 14214 standartā degvielas blīvums tiek limitēts, lai izvairītos no dažādu

vielu vai neatdestilētā metanola klātbūtnes [14]. FAME blīvums ir atkarīgs no taukskābju ķēdes garuma un dubultsaišu skaita [69]. Blīvums samazinās nedaudz ar ķēdes garuma pieaugumu, taču dubultsaišu skaita pieaugums izraisa ievērojamu FAME blīvuma palielināšanos. Triacetīnam ir augsts blīvums (1183 kg/m^3 pie 15 °C), līdzīgi kā glicerīnam. Pievienojot triacetīnu dažādiem FAME, visos gadījumos novēroja ievērojamu blīvuma pieaugumu. Pēc EN 14214 maksimālais triacetīna saturs, kuru pievienojot degviela atbilst esošajiem standarta normatīviem, ir 9.50, 9.81, 11.30 un 13.52 % (masas), attiecīgi, sojas pupiņu, saulespuķu, rapšu un palmu eļļas biodīzeļdegvielām [69].

Kinemātiskajai viskozitātei ir nozīmīga ietekme uz degvielas iespricēšanu dzinējā un degmaisījuma veidošanos, tādēļ tā tiek limitēta. Augstas degvielas viskozitātes gadījumā sadegšanas temperatūra un NO_x emisija palielinās, un injekcijas sistēma var tikt pat bloķēta. TG var tikt lietoti dīzeļdzinējos, taču to paaugstinātā viskozitāte (35 - 40 cSt pie 40 °C) ir problemātiska [93]. Biodīzeļdegvielas viskozitāte ir tuva dīzeļdegvielas viskozitātei (3.5 - 5 cSt salīdzinot ar 2 - 4 cSt), tādējādi tā ir daudz piemērotāka lietošanai dzinējos nekā augu eļļas. Savukārt triacetīna viskozitāte ir daudz zemāka kā TG (7.83 cSt pie 40 °C), taču augstāka kā biodīzeļdegvielai vai dīzeļdegvielai. Tādējādi triacetīns var būt maisījumā ar biodīzeļdegvielu līdz 20 % (masas), nepārsniedzot EN 14214 pieļautās viskozitātes normas [69].

Dīzeļdegvielas būtiskākā priekšrocība salīdzinājumā ar biodīzeļdegvielu ir tās zemo temperatūru īpašības. Piesātināto FAME klātbūtne (galvenokārt palmitīnskābes metilesteris un stearīnskābes metilesteris ar augstiem kušanas punktiem) izsauc nogulšņu veidošanos pie daudz augstākas temperatūras nekā tas ir dīzeļdegvielas gadījumā. Tā kā gan dīzeļdegviela, gan biodīzeļdegviela ir vielu maisījums, to zemo temperatūru īpašību raksturošanai izmanto trīs punktus - saduļķošanās punkts (*CP – cloud point*), sastingšanas punkts (*PP – pour point*) un auksta filtra nosprostošanās punkts (*CFPP - cold filter plugging point*). *CP* ir temperatūra, pie kuras šķidrums saduļķojas. PP ir zemākā temperatūra, pie kuras šķidrums spēj plūst. *CFPP* atspoguļo augstāko temperatūru, pie kuras noteikts šķidruma tilpums vairs nevar izplūst caur filtrēšanas ierīci noteiktā laikā. FAME *CP* ir atkarīgs no piesātināto esteru veida un satura [94]. Triacetīna kušanas temperatūra ir -78 °C [69] un tā pievienošana taukskābju metilesteriem varētu uzlabot biodīzeļdegvielas zemo temperatūru īpašības. Tomēr no literatūras zināms, ka triacetīna kušanas temperatūru būtiski ietekmē dažādi

piemaisījumi, tādēļ triacetīnu saturošu kompozīciju zemo temperatūru īpašības ir grūti prognozēt.

Dažādu veidu biodīzeļiem *CP* samazinās par aptuveni 4 °C, ja biodīzelim pievienots 20 % (masas) triacetīna. Līdzīgi novērojumi iegūti arī pētot *PP*. Lielākais *PP* temperatūras samazinājums novērots rapšu eļļas biodīzelim - par 9 °C, ja maisījums satur 20 % (masas) triacetīna. Savukārt, triacetīna satura pieaugums izraisa *CFPP* palielināšanos rapšu eļļas biodīzelim [69].

Vēl būtu nepieciešami pētījumi, kā triacetīna klātbūtne ietekmē biodegvielas īpašības tieši dīzeļdzinējos. Turklāt problēmas var radīt arī triacetīna hidrolīze (veidojas etiķskābe) - tas viss ir jāņem vērā pie šādu degvielu uzglabāšanas jautājumu risināšanas. Tālāki pētījumi būtu nepieciešami arī ūdens satura robežām degvielā, lai izvairītos no iespējamā skābes skaitļa pieauguma uzglabāšanas laikā.

Literatūrā ir salīdzinātas ne tikai FAME, bet arī FAEE un triacetīna maisījumu īpašības, taču modeļdegvielu formā, izmantojot metiloleātu un etiloleātu. Šo modeļdegvielu tādas īpašības kā blīvums, kinemātiskā viskozitāte, koksēšanas atlikums un zemo temperatūru īpašības atbilst standartos minētajām prasībām [73].

Literatūrā ir daudz pētījumu par spirta ietekmi uz transesterifikācijas procesā iegūtas degvielas īpašībām [85, 95], un ir zināms, ka garākas un sazarotas ķēdes spirtu taukskābju esteriem ir labākas zemo temperatūru īpašības, tādēļ būtu interesanti noskaidrot, kā dažādu karbonskābju esteru lietošana interesterifikācijas procesā ietekmē iegūtās degvielas īpašības.

2. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

2.1. Reakciju produkti un starpprodukti

Rapšu eļļas interesterifikācijas reakcijās ar dažādiem karbonskābju esteriem iegūtais produktu un starpproduktu klāsts ir diezgan plašs, bet to struktūrformulas aizņem daudz vietas, tādēļ vispirms izvēlējāmies visu iespējamo struktūru vai līdzīgu struktūru kopu apzīmējumus (2.1. tabula).

2.1. attēlā redzami rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilacetātu galveno reakciju vienādojumi, kā arī blakusreakciju vienādojumi saīsinātajā pierakstā, izmantojot 2.1. tabulā redzamos apzīmējumus [67]. Kā blakusreakcijas ar jūtamu īpatsvaru apskatītas reakcijas ar spirtu, kurā katalizators izšķīdināts. Šī sistēma detalizēti pētīta tāpēc, ka alkilātu šķīdums attiecīgajā spirtā ir lētākais katalizatora variants, kas ir būtiski svarīgi ražošanas procesam.

2.1. tabula

2.1. attēlā izmantoto apzīmējumu skaidrojums

Saīsinājums	Savienojums
TG	Taukskābju triglicerīdi
DG	Taukskābju diglicerīdi
MG	Taukskābju monoglicerīdi
FAME	Tauskābju metilesteri
FAtBE	Taukskābju *t*-butilesteri
TAG	Triacetīns
DAG	Diacetīns
MAG	Monoacetīns
MADG	Monoacetil-, taukskābju diglicerīdi
DAMG	Diacetil-, taukskābju monoglicerīdi
MAMG	Monoacetil-, taukskābju monoglicerīdi
G	Glicerīns
MA	Metilacetāts
tBA	*t*-Butilacetāts
M	Metanols
tB	*t*-Butanols

TG interesterifikācija ar metilacetātu (galvenā reakcija):

TG + MA ⇌ MADG + FAME	2-1 reakcija
MADG + MA ⇌ DAMG + FAME	2-2 reakcija
DAMG + MA ⇌ TAG + FAME	2-3 reakcija

TG transesterifikācija (blakusreakcija):

TG + M (tB) ⇌ DG + FAME (FAtBE)	2-4 reakcija
DG + M (tB) ⇌ MG + FAME (FAtBE)	2-5 reakcija
MG+ M (tB) ⇌ G + FAME (FAtBE)	2-6 reakcija

Triacetīna transesterifikācija (blakusreakcija):

TAG + M (tB) ⇌ DAG + MA (tBA)	2-7 reakcija
DAG + M (tB) ⇌ MAG + MA (tBA)	2-8 reakcija
MAG + M (tB) ⇌ G + MA (tBA)	2-9 reakcija

Interesterifikācijas produktu transesterifikācija (blakusreakcija):

MADG + M (tB) ⇌ MAMG + FAME (FAtBE)	2-10 reakcija
MADG + M (tB) ⇌ DG +MA (tBA)	2-11 reakcija
DAMG + M (tB) ⇌ DAG + FAME (FAtBE)	2-12 reakcija
DAMG + M (tB) ⇌ MAMG + MA (tBA)	2-13 reakcija

Transesterifikācijas produktu interesterifikācija (blakusreakcija):

DG + MA ⇌ MAMG + FAME	2-14 reakcija
MG + MA ⇌ MAG + FAME	2-15 reakcija

MAMG transesterifikācija un interesterifikācija (blakusreakcija):

MAMG + M (tB) ⇌ MAG + FAME (FAtBE)	2-16 reakcija
MAMG + M (tB) ⇌ MG + MA(tBA)	2-17 reakcija
MAMG + MA ⇌ DAG + FAME	2-18 reakcija
MAMG + MA ⇌ DAMG + M	2-19 reakcija

2.1. att. Triglicerīdu interesterifikācija ar metilacetātu, kā katalizatoru izmantojot alkoholāta šķīdumu attiecīgajā spirtā

Tā kā 2.1. attēlā aprakstītas reakcijas ar metilacetātu, tad lietots apzīmējums A (Acetil). Reakcijās ar citiem alkilacetātiem (etiķskābes esteriem) šis apzīmējums saglabājas, bet pašas reakcijas analizētas 2.3.3. nodaļā. Savukārt reakcijas ar metilformiātu, metilpropionātu, metilbutirātu un metilizobutirātu analizētas 2.3.4. nodaļā, lietojot skābes atlikuma apzīmējumu Ac (Acil). Reakciju ar metilformiātu attēlošanai papildus lietoti sekojoši apzīmējumi: monoformil-, taukskābju diglicerīdi (MFDG), diformil-, taukskābju monoglicerīdi (DFMG), triformīns (reakciju 2-1, 2-2, 2-3 analogi). Interesterifikācijas reakcijās ar metilformiātu, metilacetātu un metilpropionātu pēdējā stadijā (2-3 reakcija) rodas attiecīgi blakusprodukts triformīns, triacetīns, tripropionīns jeb triacīni (TAcG). Taukskābju alkilesteriem (FAAE) lietoti literatūrā pieņemtie apzīmējumi (metilesteri FAME, etilesteri FAEE, propilesteri FAPE, izopropilesteri FAiPE, *t*-butilesteri FAtBE).

Veicot rapšu eļļas interesterifikācijas procesu ar monoesteriem un par katalizatoru lietojot nātrija metilāta šķīdumu metanolā, ar triglicerīdiem (TG) var reaģēt arī katalizatora sastāvā esošais metanols M, veidojot taukskābju diglicerīdus DG (2-4 reakcija) un monoglicerīdus MG (2-5 reakcija), kā arī, ja reakcija noris līdz galam – veidojas glicerīns G (2-6 reakcija).

Metanols var piedalīties transesterifikācijas reakcijā ar interesterifikācijas gala produktu TAcG. Reakcija noris trīs stadijās, kā gala produktu veidojot G (2-9 reakcija). Reakcijas gaitā rodas blakusprodukti – diacilglicerīdi DAcG (2-7 reakcija) un monoacilglicerīdi MAcG (2-8 reakcija).

Tā kā reakcijas laikā rodas jauni starpprodukti, kuri neietilpst galvenajā interesterifikācijas reakcijā, arī tiem ir jāapskata iespējamie transesterifikācijas un interesterifikācijas procesi, kuru rezultātā veidojas arī tādi starpprodukti kā monoacetil-, taukskābju monoglicerīdi MAMG (2-10, 2-13 un 2-14 reakcijās).

Visu minēto savienojumu struktūrformulas redzamas 2.2. tabulā. Dotajām struktūrformulām iespējami arī izomēri.

2.2. tabula

Izejvielu, produktu un starpproduktu formulas

TG – taukskābju triglicerīdi	MADG – Monoacetil-, taukskābju diglicerīdi
$CH_2—OOCR^n$ | $CH—OOCR^n$ | $CH_2—OOCR^n$ R^n – dažādi taukskābju atlikumi	$CH_2—OOCCH_3$ | $CH—OOCR^n$ | $CH_2—OOCR^n$
DAMG – Diacetil-, taukskābju monoglicerīdi	TAG – Triacetīns
$CH_2—OOCCH_3$ | $CH—OOCCH_3$ | $CH_2—OOCR^n$	$CH_2—OOCCH_3$ | $CH—OOCCH_3$ | $CH_2—OOCCH_3$
DG – taukskābju diglicerīdi	MG – taukskābju monoglicerīdi
$CH_2—OOCR^n$ | $CH—OH$ | $CH_2—OOCR^n$	$CH_2—OH$ | $CH—OH$ | $CH_2—OOCR^n$
G - Glicerīns	DAG - Diacetīns
$CH_2—OH$ | $CH—OH$ | $CH_2—OH$	$CH_2—OOCCH_3$ | $CH—OH$ | $CH_2—OOCCH_3$
MAG - Monoacetīns	MAMG – Monoacetil-, taukskābju monoglicerīdi
$CH_2—OH$ | $CH—OH$ | $CH_2—OOCCH_3$	$CH_2—OH$ | $CH—OOCCH_3$ | $CH_2—OOCR^n$

2.2. Analīzes metodes produktu un starpproduktu noteikšanai

Biodīzeļdegvielas sastāva analīzei ir izstrādātas divas gāzu hromatogrāfijas analīzes metodes, kas ir pieņemtas un apstiprinātas kā standarta metodes EN 14103 [96] un EN 14105 biodīzeļdegvielas kvalitātes kontrolei [97]. Tā kā biodīzeļdegviela ir produkts ar noteiktās robežās definētu sastāvu, šīs metodes tieši izmantot reakciju maisījumu analīzei nevar, jo interesterifikācijas reakciju maisījumu sastāvs ir sarežģītāks nekā biodīzeļdegvielas sastāvs, bet biodīzeļdegvielai raksturīgo komponenšu saturs mainās daudz plašākās robežās. Jāatzīmē arī, ka iegūtajiem reakcijas maisījumiem pēc katalizatora neitralizācijas, liekais reaģents tiek atdestilēts. Lai veiktu iepriekšējā nodaļā uzskaitīto interesterifikācijas produktu un starpproduktu noteikšanu un kvantificēšanu, minētās standarta metodes tika modificētas.

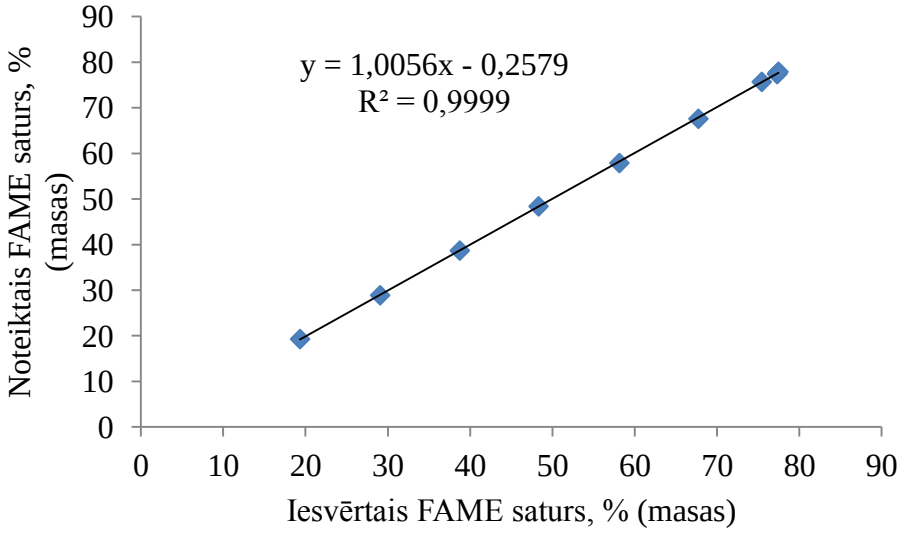
2.2.1. Taukskābju alkilesteru un triacetīna noteikšanas metode

Lai veiktu taukskābju alkilesteru un triacetīna satura noteikšanu reakcijas maisījumā par pamatu tika izmantota EN 14103 metode [96], ar kuru paredzēts noteikt FAME saturu paraugos, kuros tas pārsniedz 90%. Pamatojoties uz sagatavoto kalibrēšanas maisījumu hromatogrāfisko analīzi, metodes pielietojums tika paplašināts visam koncentrāciju apgabalam. Parādīts arī, ka FAEE, FAPE, FAiPE un FAtBE aiztures laiki salīdzinājumā ar metilesteru aiztures laikiem ir palielināti, tomēr tas netraucē izmantot kā iekšējo standartu metilheptadekanoātu, jo tā pīķis hromatogrammā ar FAEE, FAPE, FAiPE un FAtBE pīķiem nepārklājas un literatūrā ieteikto citu iekšējo standartu [86] lietošana nav nepieciešama.

Veicot FAAE analīzi ar EN 14103 metodi, bez FAAE pīķiem tika atrasts vēl viens pīķis ar nemainīgu aiztures laiku 2.3 minūtes, kurš tika identificēts kā triacetīna pīķis, izmantojot triacetīna pievienošanu reakcijas maisījumam. Triacetīna pīķis tika identificēts gan EN 14103 metodes, gan EN 14105 metodes hromatogrammās. Literatūrā interesterifikācijas maisījumu FAME saturu parasti nosaka, izmantojot EN 14103 metodi, taču triacetīnu nosaka pēc metodes, kurā izmantoti EN 14105 hromatografēšanas apstākļi [67, 68]. Savukārt, ja reakcijas maisījuma analīzei nepieciešams raksturot tikai FAAE un triacetīna saturu, var izmantot šo vienu analīzes metodi (EN 14103), kas neprasa sarežģītu paraugu sagatavošanas procedūru un

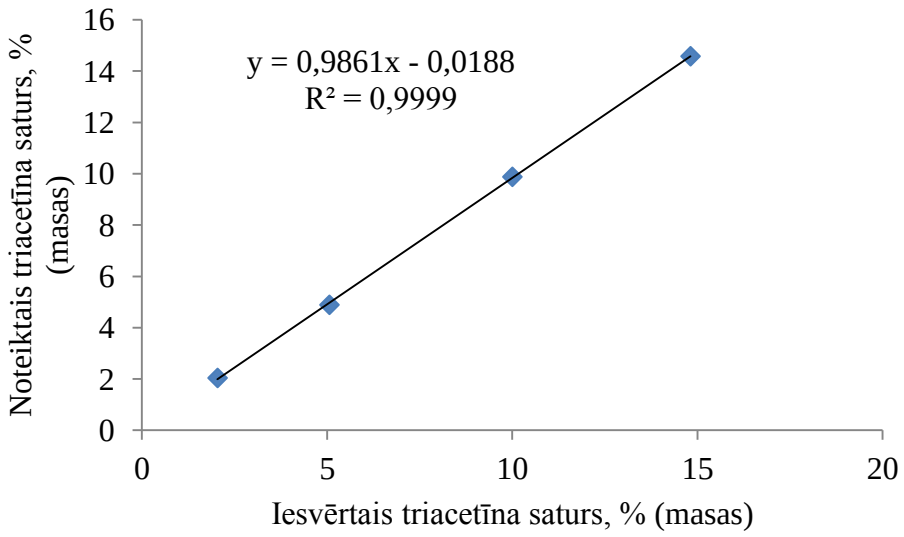
aizņem mazāk laika kā EN 14105 metode, tādēļ izveidojām papildus triacetīna noteikšanas metodi EN 14103 hromatografēšanas apstākļos.

Lai varētu noteikt triacetīna saturu, tika pagatavoti mākslīgie biodīzeļdegvielas (ar zināmu, pēc standartmetodes noteiktu FAME saturu), triacetīna un rapšu eļļas maisījumi un analīze tika veikta EN 14103 standartā noteiktajos hromatografēšanas apstākļos (skatīt eksperimentālo daļu). Analizējot iegūtos rezultātus tika noteikts vidējais detektora signāla faktors triacetīnam (F = 0.346). Izmantojot iegūtos eksperimentālos rezultātus, vienlaicīgi noteicām arī FAME saturu, lai pārbaudītu, cik precīzi iespējams noteikt FAAE saturu plašā koncentrāciju intervālā. Rezultāti apkopoti 1. pielikumā. Iesvērto un hromatogrāfiski noteikto FAME koncentrāciju korelācija (2.2. attēls) apliecina metodes derīgumu visā koncentrāciju intervālā virs 20 % (masas), jo interesterifikācijas reakcijas maisījumā FAME saturs teorētiski nevar pārsniegt 81.1 % (masas).



2.2. att. Iesvērtā un hromatogāfiski noteiktā FAME saturu korelācija

Arī iesvērto un hromatogrāfiski noteikto triacetīna saturu korelācija ir ļoti laba (korelācijas koeficients R^2=0.9999, skatīt 2.3. attēlu).



2.3. att. Korelācijas taisne triacetīna saturam

Lai pārliecinātos par metodes atgūstamību, tika veikti eksperimenti, dažiem no paraugiem pievienojot noteiktu tīra triacetīna daudzumu un analizējot šos maisījumus. Iegūtie rezultāti apkopoti 2.3. tabulā.

2.3. tabula

Atgūstamība triacetīna satura noteikšanas metodei

Paraugs	Noteiktais TAG saturs + pievienotais TAG saturs, % (masas)	Noteiktais TAG saturs, % (masas)	Atgūstamība, %
p.1	5.81	5.77	99.3
p.6	10.54	10.48	99.4
p.12	12.22	12.00	98.2

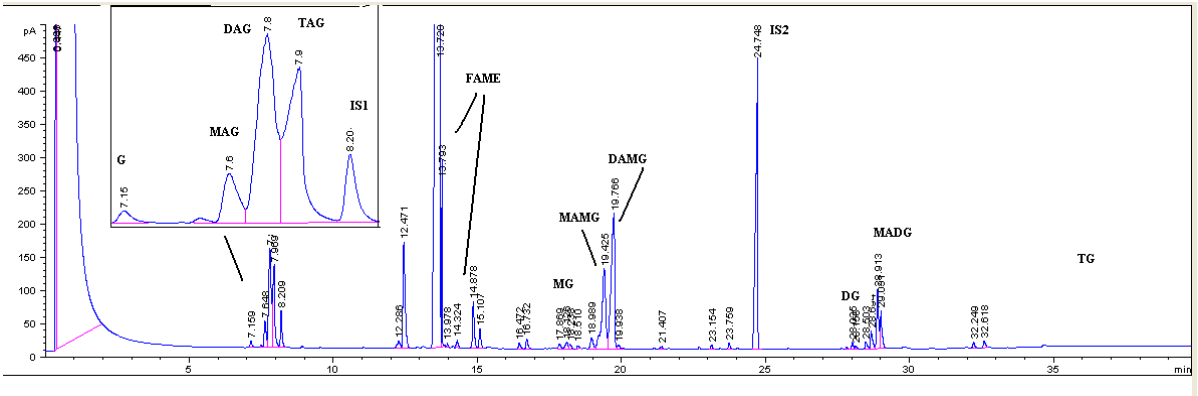
Vidējā atgūstamība ir ļoti laba – 99.0%. No šiem rezultātiem, var secināt, ka lietojot standartmetodi EN 14103 un izveidoto triacetīna kalibrēšanu, iespējams analizēt dažādus interesterifikācijas reakciju paraugus, iegūstot pareizu triacetīna un FAME saturu, kuri variē visā iespējamajā koncentrāciju intervālā.

2.2.2. Glicerīdu un glicerīna noteikšanas metode

Reakcijas maisījums var saturēt neizreaģējušos TG, bet, ja reizē ar katalizatoru tiek ievadīts spirts, tad eļļas transesterifikācijas reakcijā var izveidoties DG, MG un G (2-4, 2-5 un 2-6 reakcija). DG, MG un G var veidoties arī attiecīgi 2-11, 2-17 un 2-9 reakcijās. TG, DG, MG un G analizēšanai varētu izmantot EN 14105 standartmetodi. Diemžēl šī metode domāta biodīzeļdegvielas kvalitātes kontrolei un derīga tikai paraugiem, kuros analizējamo savienojumu saturs mainās diapazonā no 0.005 līdz 1.25 % (masas) [97].

Eļļas interesterificēšanas procesos ar etiķskābes etilesteri izveidojas DAMG, MADG (2-1 un 2-2 reakcija) un MAMG (2-10, 2-13 un 2-14 reakcija), kuri biodīzeļdegvielas sastāvā nav. Atkarībā no apstākļiem TG saturs interesterifikācijas reakcijas maisījumos var būt robežās no 0 – 100%. Minēto iemeslu dēļ interesterifikācijas reakciju maisījumu kvantificēšanai bija nepieciešams veikt EN 14105 standartmetodes modificēšanu. Pilnveidotās metodes izstrāde tika sākta ar hromatogrammā fiksēto pīķu identificēšanu, izmantojot EN 14105 tuvus hromatografēšanas apstākļus.

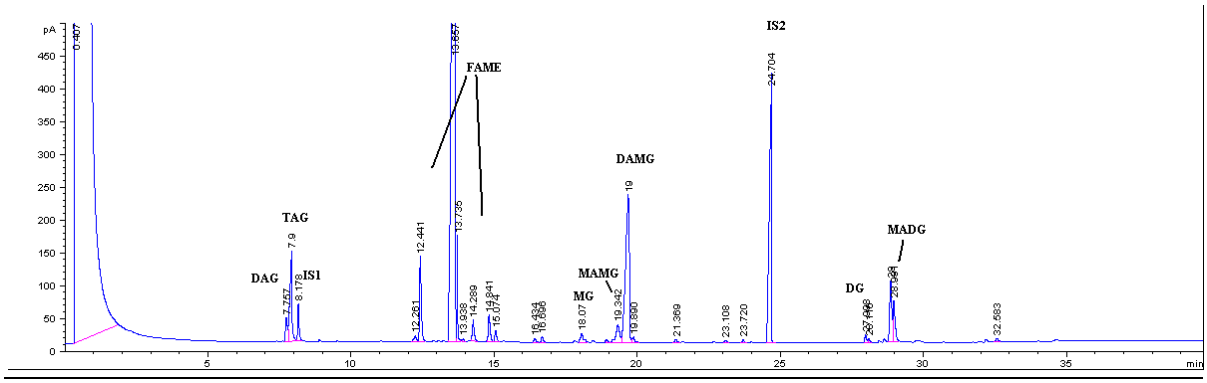
Interesterifikācijas reakcijas maisījuma raksturīga hromatogramma, veicot interesterifikāciju spirta klātbūtnē, dota 2.4. attēlā. Lai iegūtu hromatogrammu, mainīts standartmetodes parauga iesvars un karsēšanas programmas sākuma temperatūras izturēšanas laiks (skatīt eksperimentālo daļu). EN 14105 metodē dotās MG un DG grupas interesterifikācijas maisījumos ir sarežģītākas, jo ietver arī acetilētus produktus. Pīķu secība varētu saglabāties atbilstoša vielu molekulmasas pieaugšanas secībai, tomēr atsevišķu pīķu drošai identificēšanai nepieciešama papildus informācija. MAMG, DAMG un MADG identificēšanas un kvantitificēšanas metodes aprakstu skatīt eksperimentālajā daļā. 2.4. attēlā redzamajā rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilacetātu reakcijas maisījuma hromatogrammā pie pīķiem atzīmēti atbilstošie savienojumi. Pirmā pīķu grupa, kas seko aiz G pīķa (7.1 min) ir acetīnu pīķi (sīkāk par to noteikšanu skatīt 2.2.3.1. apakšnodaļā).



2.4. att. Rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilacetātu reakcijas maisījuma hromatogramma (katalizators nātrija metilāts metanolā, molārā attiecība pret eļļu 0.12, metilacetāta/eļļas molārā attiecība 18/1, hromatogrammas iegūšanas apstākļi doti eksperimentālajā daļā)

Tad seko FAME pīķi ar aiztures laiku no 12 līdz 17 min. Līdz galam neizreaģējušie DAMG pie 19.8 min, MAMG pie 19.4 min un MG pie 17.9 – 18.9 min. DG aiztures laiks ir pie 28.0 min un MADG no 28.9 min. Šis reakcijas maisījums nesatur TG, jo pīķi ar aiztures laiku no 36 – 38 min neuzrādās. Hromatogrammā 2.4. attēlā ar IS1 apzīmēts iekšējais standarts Nr.1 un ar IS2 apzīmēts iekšējais standarts Nr.2 (skatīt eksperimentālo daļu).

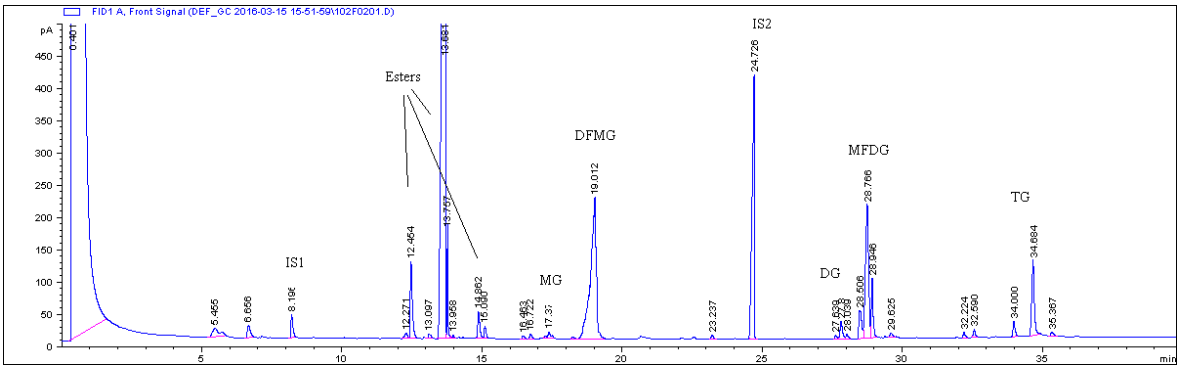
Interesterifikācijas reakcijas maisījuma raksturīga hromatogramma, veicot interesterifikāciju bez spirta klātbūtnes dota 2.5. attēlā.



2.5. att. Rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilacetātu reakcijas maisījuma hromatogramma (katalizators kālija *t*-butilāts THF, molārā attiecība pret eļļu 0.15, metilacetāta/eļļas molārā attiecība 18/1, hromatogrammas iegūšanas apstākļi doti eksperimentālajā daļā)

Kā redzams 2.5. attēlā, izmantojot interesterifikācijas reakcijā katalizatoru, kurš nesatur spirtu, radušos savienojumu skaits ir daudz mazāks. Tomēr pilnīgi bez dažādu produktu veidošanās reakcija nenotiek, jo var identificēt ne tikai triacetīnu (2-3 reakcija), bet arī diacetīnu, kurš var veidoties triacetīna reakcijā ar katalizatoru (skat. 2.3.2.1. apakšnodaļu). MG un DG reģistrēti tik niecīgos daudzumos, ka tie var būt saglabājušies reakcijas maisījumā no izejvielas, jo rapšu eļļa nelielos daudzumos šos glicerīdus satur. Arī MAMG, kas var veidoties no DG reakcijas ar metilacetātu (2-14 reakcija), reģistrēts niecīgos daudzumos. Tātad galvenie blakusprodukti, kas veidojas, ja reakcijās izmanto kālija *t*-butilāta katalizatoru inertā šķīdinātājā THF, ir: MADG, DAMG un TAG (2-1, 2-2 un 2-3 reakcijas).

Hromatogrammā 2.6. attēlā redzams, ka rapšu eļļas interesterifikācijas reakcijas maisījumā, kurš iegūts kā reaģentu izmantojot metilformiātu, ir palikuši līdz galam neizreaģējuši DFMG (19.0 min) un MFDG (28.5 līdz 29.6 min), kā arī TG (34.0 līdz 35.4 min). Reakcijas maisījumā niecīgā daudzumā izveidojušies arī MG (17.4) un DG (27.6 līdz 28.0 min). Reģistrētie pīķi no 5.4 min līdz 6.6 min atbilst monoformīnam, diformīnam un triformīnam (identificēšanu skatīt 2.2.3.2. apakšnodaļā).



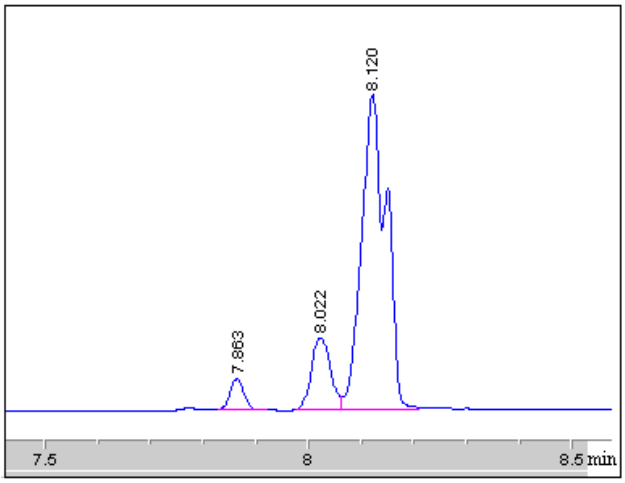
2.6. att. Rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilformiātu maisījuma hromatogramma (katalizators kālija *t*-butilāts *t*-butanolā, molārā attiecība pret eļļu 0.09, metilacetāta/eļļas molārā attiecība 3/1, hromatogrammas iegūšanas apstākļi doti eksperimentālajā daļā)

Interesterifikācijas reakciju maisījumos, kuri iegūti reakcijā ar metilformiātu kā katalizatoru lietojot nātrija metilāta šķīdumu metanolā, to blakusproduktu pīķi, kuri rodas reakciju rezultātā ar metanolu, ir mazāk izteikti nekā interesterifikācijas reakcijas maisījumos, kuri iegūti reakcijā ar metilacetātu. Iespējams, ka metilformiāts rapšu eļļas interesterifikācijas reakcijā ir aktīvāks nekā metilacetāts.

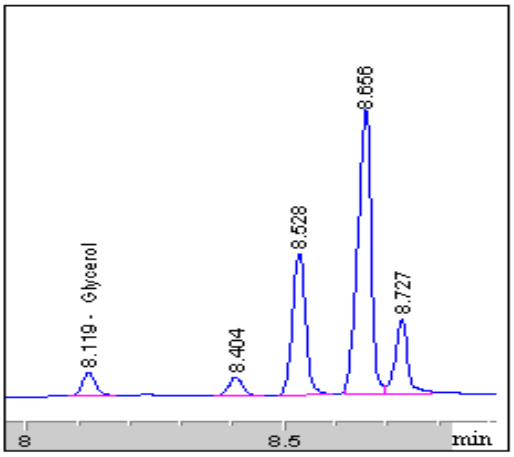
2.2.3. MAcG, DAcG un TAcG noteikšanas metodes

2.2.3.1. Monoacetīna, diacetīna un triacetīna noteikšanas metode

Pirmo pīķu grupu (skatīt 2.4. attēlu 2.2.2. apakšnodaļā) rapšu eļļas interesterifikācijas produktu hromatogrammā veido monoacetīns (veidojas galvenokārt 2-8 reakcijā), diacetīns (veidojas galvenokārt 2-7 reakcijā) un triacetīns (veidojas galvenokārt 2-3 reakcijā 2.1. attēlā). Pīķu secība ir atbilstoša vielu molekulmasas pieaugšanas kārtībai. Lai iegūtu labāku sadalījumu starp šiem pīķiem, balstoties uz literatūrā līdzīgu maisījumu pētījumu [67], sākotnēji mainījām hromatografēšanas temperatūras programmas. Sākuma temperatūras izturēšanas laiku no 1 min palielinājām līdz 5 min (izmantotās temperatūras programmas skatīt eksperimentālajā daļā). Pēc tam tika veikts pētījums par hromatogrāfijas kolonnas stacionārās fāzes ietekmi uz pīķu sadalījumu. Eksperimentu veikšanai izmantojām komerciālo maisījumu "diacetīns", kas sastāv no glicerīna, monoacetīniem (izomēriem 1-monoacetīns un 2-monoacetīns), diacetīniem (izomēriem 1,2-diacetīns un 1,3-diacetīns) un triacetīna. Izmantojot šo acetīnu maisījumu, veicām nepolāras kapilārās kolonnas divu stacionāro fāžu - 100% dimetilpolisiloksāns (DB1-HT) un 95% dimetil-/5%-difenil-polisiloksāns (DB5-HT) - salīdzināšanu. Iegūtās hromatogrammas dotas 2.7. un 2.8. attēlos.



2.7. att. Acetīnu maisījuma hromatogramma, kas iegūta izmantojot DB1-HT kolonnu



2.8. att. Acetīnu maisījuma hromatogramma, kas iegūta izmantojot DB5-HT kolonnu

Labāki rezultāti iegūti, izmantojot DB5-HT kolonnu. Kā redzams 2.8. attēlā sililētais glicerīns tiek eluēts pie 8.1 min, 2-monoacetīns pie 8.4 min, 1-monoacetīns pie 8.5 min, diacetīns pie 8.65 min un triacetīns pie 8.7 min.

Veicām arī komerciāli pieejamā triacetīna identificēšanu un kalibrēsanu, lai varētu noteikt triacetīna saturu maisījumos. Izmantojot tīru triacetīnu tika izveidota kalibrēšana, kas ļāva iegūt šādus IS1/triacetīna masu un tiem atbilstošo pīķu laukumu attiecību lineārās regresijas koeficientus a = 5.6383 un b = 0.0697, kas ļauj aprēķināt triacetīna saturu maisījumos.

Monoacetīna un diacetīna kvantificēšanas metode izveidota, izmantojot komerciālo maisījumu "diacetīns". Tā kā ražotājs savienojumu procentuālo saturu maisījumā nenorāda, sastāva noteikšanai tika izmantota *NMR* spektroskopija. No ^{1}H *NMR* spektriem tieši mērīt intensitātes iespējams tikai tiem signāliem, kas nepārklājas – OH un dažiem CH. Citu signālu intensitātes veidojas kā dažādu izomēru signālu summas. ^{13}C-*NMR* spektri ļauj tieši mērīt atbilstošo signālu intensitātes visos (glicerīna, monoacetīnu, diacetīnu un triacetīna) savienojumos. Rezultāti ir ērti pārbaudāmi dažādās spektra daļās – atsevišķi katram no signāliem - ^{13}CO, $^{13}CH_3$, $^{13}CH_2$ vai ^{13}CH. Iegūtais glicerīna, monoacetīnu, diacetīnu un triacetīna procentuālais sastāvs šajā maisījumā parādīts 2.4. tabulā (ķīmisko nobīžu tabulu un spektrus skatīt 1. un 2. Pielikumā). Noteiktās glicerīna, monoacetīnu, diacetīnu un triacetīna koncentrācijas izmantojām *GC* metodes kalibrēšanai. Jāatzīmē, ka *NMR* metode ļauj noteikt 1,2-diacetīna un 1,3-diacetīna saturu, kas nav iespējams ar *GC* eksperimenta apstākļos.

Izmantojot “diacetīna” maisījumu un ar ^{13}C *NMR* noteikto tā procentuālo sastāvu, tika veikta kalibrēšana, kuras rezultātā atrasti IS1/monoacetīna masu un tiem atbilstošo pīķu laukumu attiecību lineārās regresijas koeficienti a = 1.7852 un b=0.0346 un IS1/diacetīna masu un tiem atbilstošo pīķu laukumu attiecību regresijas koeficienti a = 3.1141 un b =0.4121.

Izmantojot šo izveidoto metodi, tika noteikts monoacetīna un diacetīna saturs „diacetīna” paraugā. Rezultāti apkopoti 2.4. tabulā. Kā redzams, *GC* un *NMR* rezultāti sakrīt.

2.4. tabula

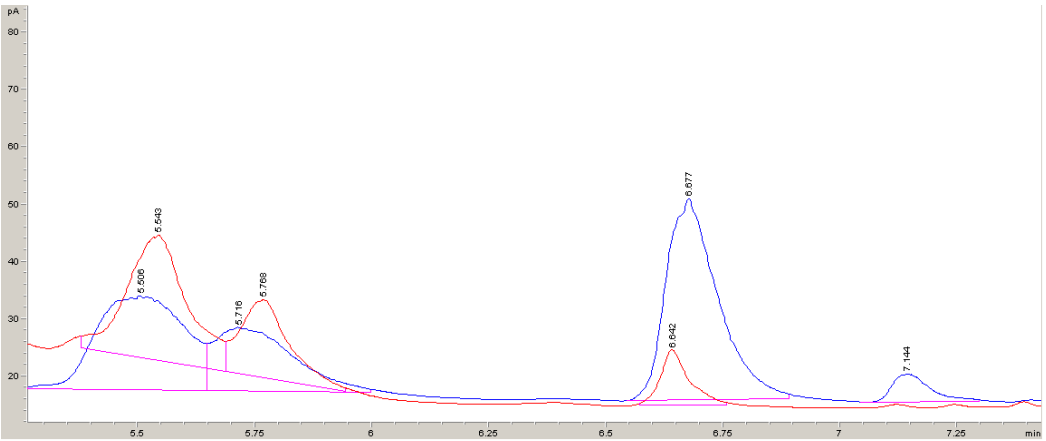
Maisījuma “diacetīns” procentuālais sastāvs, noteikts ar ^{1}H, ^{13}C NMR un GC

^{13}C *NMR*	Grupa, kas izmantota analīzei	Saturs, % (masas)					
		G	1-MAG	2-MAG	1,2-DAG	1,3-DAG	TAG
	^{13}**C**H_3	1,44	15,18	2,09	18,31	36,92	26,08
	^{13}**C**O	1,43	15,33	2,17	18,20	36,80	26,07
	^{13}**C**H	1,38	15,33	2,01	17,49	37,72	26,07
	^{13}**C**H_2	1,33	15,56	1,93	17,99	37,00	26,19
	Vidējā vērtība	**1,40**	**15,35**	**2,05**	**18,00**	**37,11**	**26,10**
					∑ 55,11		
	Standartnovirze	0,05	0,16	0,10	0,36	0,41	0,06
^{1}H *NMR*	O**H**	1,43	15,48	1,93	18,30	36,80	26,08
	2-C**H**	1,38	15,18	1,94	18,11	37,44	25,96
	Vidējā vērtība	**1,41**	**15,33**	**1,94**	**18,21**	**37,12**	**26,02**
					∑ 55,33		
	Standartnovirze	0,04	0,21	0,01	0,13	0,45	0,08
GC	Vidējā vērtība	**1,78**	**14,24**	**1,83**	**∑ 55,13**		**25,02**

2.2.3.2. Monoformīna, diformīna un triformīna noteikšanas metode

Analizējot reakcijas maisījumu, kas iegūts TG reakcijā ar metilformiātu, hromatogrammā pirms IS1 pīķa redzami 3 pīķi, kas varētu atbilst monoformīnam,

diformīnam un triformīnam (skatīt 2.6. attēlu). Lai šos pīķus identificētu, veicām triformīna sintēzi no glicerīna un skudrskābes, izmantojot azeotropo ūdens atdestilēšanu maisījumā ar benzolu (reakcijas aprakstu skatīt eksperimentālajā daļā) [98]. Iegūtais reakcijas maisījums tika analizēts ar *GC*. 2.9. attēlā redzama interesterfikācijas ar metilformiātu maisījuma hromatogramma (ar zilu krāsu) un triformīna sintēzes maisījuma hromatogramma (ar sarkanu krāsu).



2.9. att. Interesterifikācijas ar metilformiātu maisījuma (ar zilu krāsu) un triformīna (ar sarkanu krāsu) sintēzes maisījuma hromatogrammas

Kā redzams 2.9. attēlā pīķi pie 5.5, 5.7 un 6.6 min aptuveni sakrīt, kas liecina par to, ka šiem pīķiem atbilst triformīns, diformīns un monoformīns. Taču, lai identificētu pīķu secību, izmantojām *NMR* spektroskopijas metodi. Ar *NMR* spektroskopijas palīdzību tika noteikts, ka triformīna sintēzes maisījumā triformīns ir lielā pārākumā. *NMR* spektrus un ķīmiskās nobīdes šim maisījumam skatīt 3. Pielikumā. Izmantojot šos datus var secināt, ka *GC* hromatogrammā triformīns eluējas kā pirmais no šiem 3 savienojumiem, jo pēc laukumu proporcijas tas ir vislielākais, respektīvi, tā pīķa aiztures laiks ir 5.5 min (skatīt 2.9. attēlu, sarkanā hromatogramma). Otrs pierādījums tam ir interesterfikācijas reakcijas ar metilformiātu maisījuma analīze ar *NMR* spektroskopijas palīdzību. Analizējot *NMR* spektrus tika secināts, ka dominējošais savienojums ir monoformīns (monoformīnam ir 2 struktūrizomēri). Arī *GC* analīze rāda, ka pīķa pie 6.6 min laukums ir lielākais (zilas krāsas hromatogramma 2.9. attēlā), un tas ir sadalījies divos pīķos. No tā arī izriet, ka diformīns eluējas pēc 5.7 min.

Lai kvantificētu reakciju maisījumos esošos monoformīnu, diformīnu un triformīnu, varētu izmantot attiecīgi monoacetīna, diacetīna un triacetīna lineārās regresijas a un b koeficientus. Taču, lai salīdzinātu, vai šādi iegūtie rezultāti ir pareizi,

veicām triformīna kalibrēšanu, izmantojot triformīnu (sintēzē iegūto maisījumu), pieņemot, ka triformīna saturs tajā ir 90 % (masas) (pēc *NMR* datiem). Tika pagatavoti kalibrēšanas maisījumi no triformīna un neatdestilēta interesterifikācijas maisījuma, kas iegūts izmantojot metilformiāta/eļļas molāro attiecību 36 un kālija *t*-butilāta katalizatoru. Iegūtā korelācijas taisne raksturojas ar apmierinošu korelācijas koeficientu (R^2=0,993). Izmantojot šajā kalibrēšanā iegūtos lineārās regresijas koeficientus, aprēķinātais triformīna saturs ir tuvs tam, kas iegūts, aprēķinā izmantojot triacetīna koeficientus. Līdz ar to monoformīna, diformīna un triformīna noteikšanai reakciju maisījumos izmantojām attiecīgi monoacetīna, diacetīna un triacetīna lineārās regresijas koeficientus (skatīt 2.2.3.1.apakšnodaļu).

2.2.3.3. Tributirīna noteikšanas metode

Tributirīna aiztures laiks hromatogrammā, kas iegūta izmantojot modificēto EN 14105 metodi, ir 11.9 minūtes.

Tributirīna noteikšanai izmantojām koeficientus, kas iegūti kalibrēšanā, izmantojot tributirīna standartvielu tādā pat veidā kā triacetīna gadījumā. Kalibrēšana ļāva iegūt šādus IS1/tributirīna masu un tiem atbilstošo pīķu laukumu attiecību lineārās regresijas koeficientus a = 2.5390 un b = 0.3957, kas ļauj aprēķināt tributirīna saturu maisījumos.

Visiem analizētajiem savienojumiem standartnovirze nav lielāka par 2 % (masas).

2.3. Galveno faktoru ietekme uz rapšu eļļas interesterifikācijas reakciju norisi

Galvenie faktori, kas ietekmē interesterifikācijas procesu ir:

1. Katalizatora uzbūve un koncentrācija (katalizatora un eļļas molārā attiecība);
2. Reaģenta (karbonskābes estera jeb monoestera) uzbūve un koncentrācija (monoestera molārā attiecība pret eļļu);
3. Temperatūra;
4. Reakcijas ilgums;
5. Maisīšanas efektivitāte (maisītāja griešanās ātrums).

Atšķirībā no eļļas transesterifikācijas ar spirtiem, kur maisīšanas ātrumam ir būtiska nozīme, jo reakcijas maisījums sastāv no divām fāzēm [99, 100], interesterifikācijas reakcijās maisīšanas ātrums diezgan plašā intervālā netiek uzskatīts par nozīmīgu ietekmējošo faktoru. Izvēlētais maisītāja apgriezienu skaits minūtē 600 ir tāds, kā pieņemts līdzīgos pētījumos, kuros interesterifikācija pētīta ar katalizatoriem, kas izšķīdināti spirtos [67, 68], un maisīšanas ātruma ietekmes sīkāki pētījumi šajā darbā netika veikti. Pārējo faktoru ietekme uz interesterifikācijas reakcijas norisi tika pētīta detalizēti.

Interesterifikācijas reakcijas tika pētītas trīs atšķirīgu katalizatoru klātbūtnē. Tika izmantots 28.6 % (masas) nātrija metilāta šķīdums metanolā, 1M kālija *t*-butilāta šķīdums *t*-butanolā un 1M kālija *t*-butilāta šķīdums THF. Nātrija metilāta šķīdums metanolā ir rūpniecībā lietotais katalizators (lietojām bez papildus attīrīšanas). Kālija *t*-butilāts kā katalizators ir pieejams *t*-butanola šķīdumā, kura reaģētspēja transesterifikācijas reakcijās ir zema stērisko traucējumu dēļ [88]. Savukārt kālija *t*-butilāta šķīdums THF ļautu pilnībā izvairīties no transesterifikācijas reakcijām ar spirtu.

Darbā izvērtēta arī etiķskābes esteru spirta daļas struktūras ietekme un karbonskābju metilesteru skābes daļas struktūras ietekme uz interesterifikacijas procesu. Spirta daļas struktūras ietekme pētīta rindā: metilacetāts, etilacetāts, propilacetāts, izopropilacetāts un *t*-butilacetāts. Skābju daļas struktūras ietekme pētīta metilformiāta, metilacetāta, metilpropionāta, metilbutirāta un metilizobutirāta gadījumos.

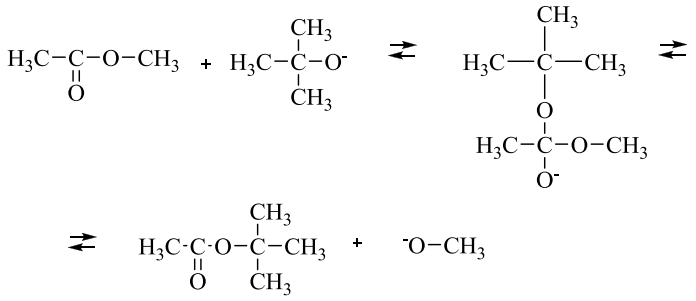
Reakcijas parametru optimizācija parasti veikta, balstoties uz taukskābju esteru saturu paraugos, bet atsevišķos gadījumos balstoties uz summāro taukskābju esteru un TAG saturu. Katra sintēze tika veikta divas reizes un rezultātos atspoguļotas vidējās vērtības.

2.3.1. Katalizatoru un reaģenta koncentrācijas ietekme, izmantojot alkilātu šķīdumus spirtos

Lai izvērtētu interesterifikācijas procesu, izvēlējāmies izmantot divus katalizatorus – nātrija metilātu metanola šķīdumā un kālija *t*-butilātu *t*-butanola šķīdumā. Kālija *t*-butilāta šķīdums *t*-butanolā izvēlēts, lai pēc iespējas izslēgtu transesterifikācijas blakusreakcijas ar spirtu, kurā katalizators ir izšķīdināts. Salīdzinot šos katalizatorus, jāņem vērā divi aspekti – katalizatoru atšķirība un spirtu atšķirība. Metilāta anjons ir stiprs nukleofils un stipra bāze, bet *t*-butilāta anjons ir vājš nukleofils, bet par metilāta anjonu stiprāka bāze [101]. Savukārt, salīdzinot metanolu ar *t*-butanolu, var teikt, ka *t*-butanols nodrošinās katalizatora labāku šķīdību reakcijas vidē, jo ir mazāk polārs. Būtiskākā katalizatoru šķīdumu atšķirība ir tā, ka stērisko traucējumu dēļ *t*-butanols vai nu nevar tikt iesaistīts, vai arī var tikt iesaistīts transeserifikācijas procesos daudz mazākā mērā nekā metanols.

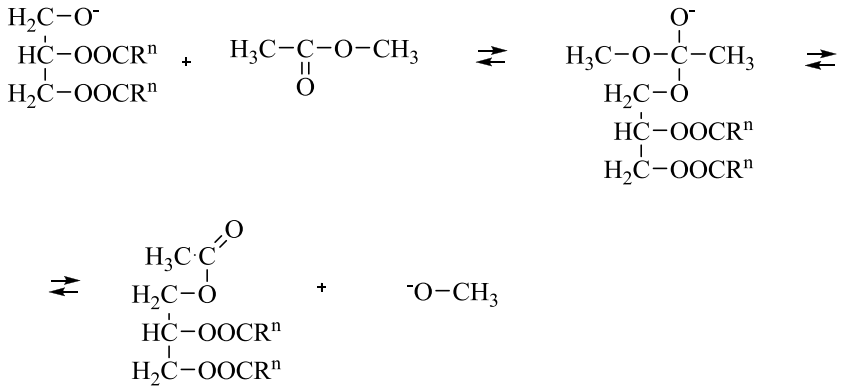
Ir zināms, ka karbonskābju esteru reakcijām alkoholāta anjonu klātbūtnē tiek piedāvāti 2 mehānismi. Reakcijas var iesākties ar enolāta anjona veidošanos, skatīt 1.5. attēlu literatūras apskatā [40, 102] un/vai ar alkoholāta anjona nukleofīlu uzbrukumu karbonilgrupai, skatīt 1.2. attēlu literatūras apskatā [17]. Enolāta anjona veidošanās ātrumam no estera vajadzētu būt atkarīgam no katalizatora bazicitātes, traucējumiem katalizatora molekulā un tā nukleofilitātes. Aktīvākam enolāta anjona veidotājam vajadzētu būt *t*-butilāta anjonam. Taču, ja interesterifikāciju nodrošina alkoholāta nukleofils uzbrukums estera karbonilgrupas ogleklim, tad aktīvāk vajadzētu darboties metilāta katalizatoram, jo stērisku traucējumu dēļ *t*-butilāta gadījumā tetraedriskajam starpsavienojumam vajadzētu veidoties lēnāk nekā metilāta gadījumā. Tā kā interesterifikācija sastāv no vairākām savstarpēji saistītām apgriezeniskām reakcijām, nav skaidrs, vai tetraedriskā starpprodukta veidošanās lēnāka stadija kālija *t*-butilāta gadījumā varētu ietekmēt visa procesa norises ātrumu. Jārēķinās ar to, ka nukleofils izejvielu maisījumā var uzbrukt gan triglicerīda

karbonilgrupas, gan metilacetāta karbonilgrupas ogleklim. Ņemot vērā, ka tiek lietots liels metilacetāta pārākums, tieši uzbrukumam metilacetāta karbonilgrupas ogleklim vajadzētu būt reakcijas ātrumu noteicošajam. Saskaņā ar 2-20 reakciju *t*-butilāta anjona uzbrukuma rezultātā metilacetāta karbonilgrupas ogleklim izveidojas metilāta anjons, kas varētu turpināt reakciju ar TG molekulu tieši tāpat kā metilāta katalizatora gadījumā (skatīt 2.10. attēlu).



2.10. att. *t*-Butilāta anjona nukleofila uzbrukums metilacetātam (2-20 reakcija)

Viens no būtiskākajiem interesterifikācijas un transesterifikācijas reakciju starpsavienojumiem – glicerolāta anjons – arī var tikt izmantots metilāta anjona veidošanai no metilacetāta (skatīt 2.11. attēlu).



2.11. att. Glicerolāta anjona reakcija ar metilacetātu (2-21 reakcija)

Tādējādi varētu sagaidīt, ka enolātjona mehānisma dominēšanas gadījumā *t*-butilāta anjons būtu aktīvāks katalizators nekā metilāta anjons. Ja dominē katalizatora anjona nukleofils uzbrukums estera karbonilgrupas oglekļa atomam, tad abu katalizatoru aktivitāte varētu būt visai līdzīga tādēļ, ka metilāta anjons tiks izveidots no metilacetāta un nodrošinās reakcijas norisi līdzīgi kā lietojot metilāta katalizatoru. Atšķirības reakciju norisē būtu sagaidāmas tikai ļoti īsā reakcijas sākuma periodā. Lai iegūtu pamatojumu 2.10. attēlā parādītā mehānisma dominējošai lomai, veicām

interesterifikācijas reakcijas maisījuma viegli gaistošās daļas frakcionētu destilāciju pēc katalizatora neitralizācijas. Reakcijas maisījums tika iegūts rapšu eļļas interesterifikācijas reakcijā ar metilacetātu, izmantojot kālija *t*-butilāta katalizatoru THF. Tika izdalītas 3 frakcijas – viena destilācijas intervālā 57 – 65 °C, otra 65 – 70 °C, un trešā 75 – 79 °C. Ar *NMR* palīdzību visās frakcijās identificēti – metilacetāts, THF, *t*-butanols un *t*-butilacetāts (spektri atrodami 4. Pielikumā). *t*-butanols rodas katalizatora neitralizēšanas procesā. *t*-Butilacetāta identificēšana apstiprina 2.10. attēlā parādītās reakcijas pareizību un katalizatora anjona (*t*-butilāta anjona) nukleofilā uzbrukuma metilacetātam stadijas svarīgo nozīmi.

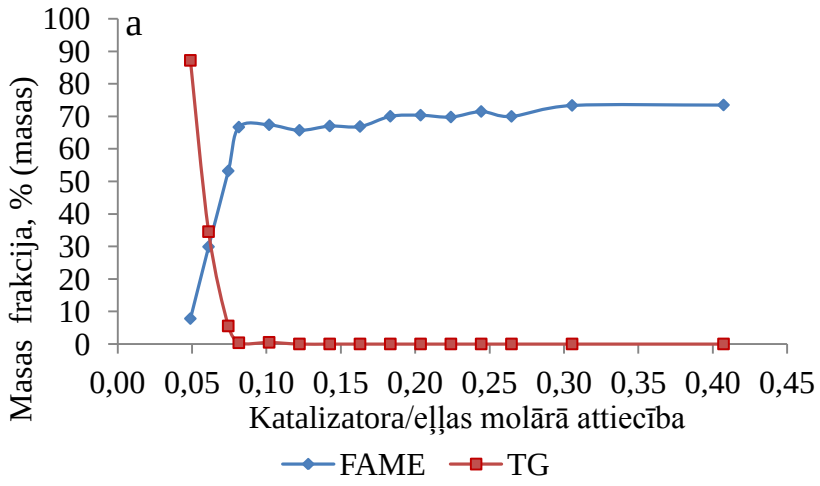
2.3.1.1. Katalizatoru koncentrācijas ietekme

Lai izvērtētu katalizatoru koncentrācijas ietekmi uz reakcijas ātrumu, tika veikti eksperimenti konstantos apstākļos: metilacetāta/eļļas molārā attiecība 18/1 (šeit un turpmāk MEEMA - monoestera/eļļas molārā attiecība), reakcijas ilgums 1 stunda, temperatūra 55 °C.

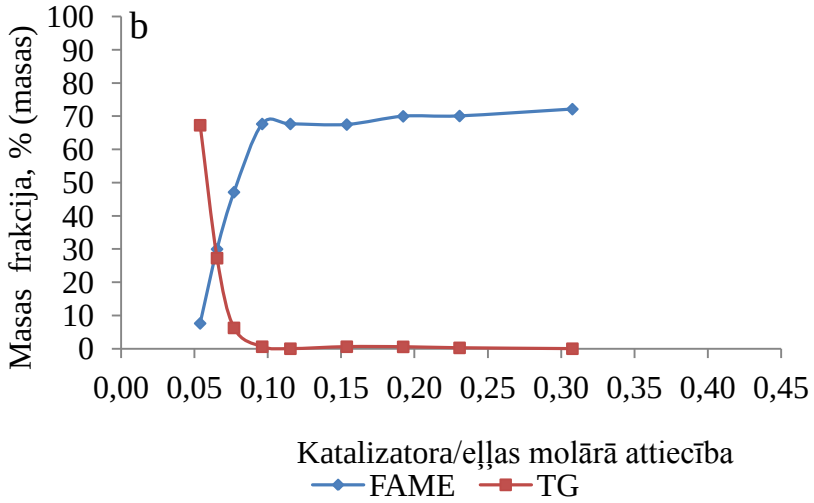
Reakcijas laiks 1 stunda izvēlēts, pamatojoties uz iepriekšējiem pētījumiem, kas parādīja, ka vismaz 30 minūtes ir nepieciešamas, lai sasniegtu reakcijas līdzsvaru [67]. 2.12. a. attēlā ir redzama nātrija metilāta koncentrācijas ietekme uz interesterifikācijas reakcijas norisi. Izmantots katalizatora/eļļas molārās attiecības intervāls no 0.05 līdz 0.41.

Katalizatora zemāko efektīvo koncentrāciju ietekmē reakcijas vides skābums. Tā kā metilacetāta skābes skaitlis ir niecīgs (<0.1 mg KOH/g), nātrija metilāta/eļļas molārā attiecība 0.08 ir pietiekama, lai realizētu interesterifikācijas procesu pie MEEMA 18. Kā redzams 2.12. a. attēlā, skābju neitralizācijai formāli tiek patērēta aptuveni 0.04 katalizatora/eļļas molārā attiecība. Kālija *t*-butilāta daudzuma ietekme uz interesterifikācijas procesu redzama 2.12. b. attēlā. Pētītais katalizatora daudzuma intervāls ir no 0.05 līdz 0.31. Šajās reakcijās neitralizācijai nepieciešamā katalizatora/eļļas molārā attiecība ir tuva 0.05, tātad eksperimenta kļūdu robežās ir tāda pati kā nātrija metilāta gadījumā. Abu katalizatoru daudzuma palielināšana no 0.05 līdz 0.10, izraisa strauju TG satura samazināšanos 1 stundas laikā iegūtajos reakcijas produktos. Katalizatora/eļļas molārā attiecība, kas nepieciešama, lai notiktu

pilnīga TG konversija, ir 0.10 kālija *t*-butilāta un 0.08 nātrija metilāta katalizatoram, skatīt (skatīt 2.12. attēlu). Izmantojot kālija *t*-butilāta/eļļas molāro attiecību 0.10, FAME saturs sasniedz 67.7 % (masas), kas sakrīt ar iegūto rezultātu nātrija metilāta gadījumā. Iegūtās līknes (2.12. attēls) rāda, ka abu katalizatoru aktivitāte ir ļoti līdzīga, turklāt līkņu lineārās daļas slīpumi abām sakarībām ir ļoti tuvi – nātrija metilāta gadījumā 1950 un kālija *t*-butilāta gadījumā - 2000.



.



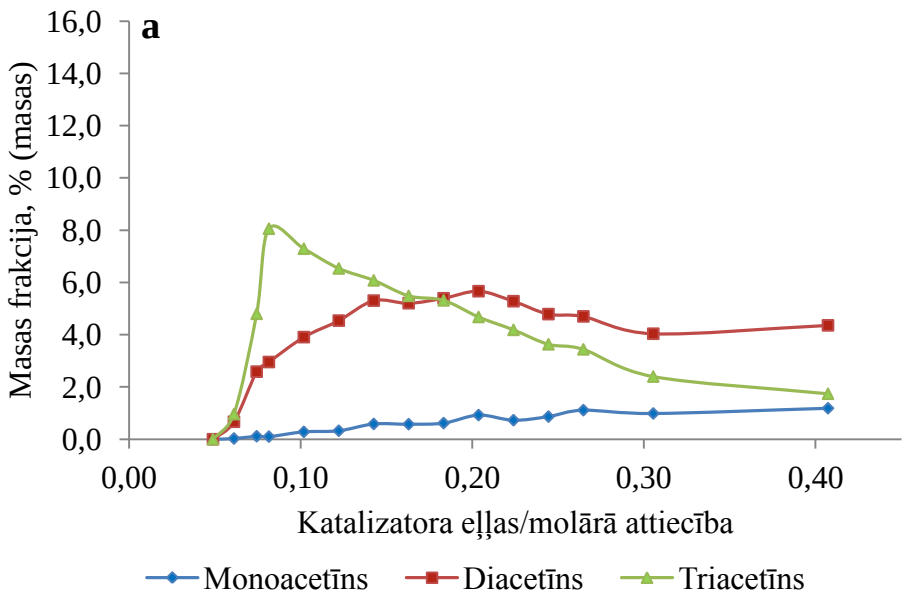
2.12. att. Katalizatora/eļļas molārās attiecības ietekme uz FAME and TG saturu reakciju produktos (% (masas)). (a) Nātrija metilāta katalizators, (b) Kālija *t*-butilāta katalizators

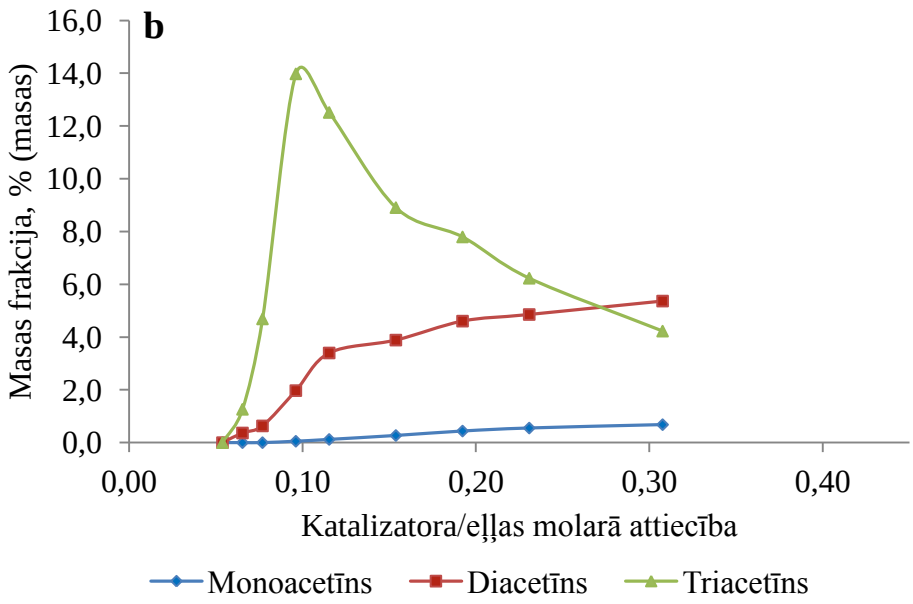
Lai pārliecinātos, vai izmantojot kālija *t*-butilāta katalizatoru, 2.1. attēlā doto 2-4, 2-5 un 2-6 reakciju rezultātā nerodas FAtBE, tika veikti papildus eksperimenti - TG reakcija ar *t*-butanolu gan nātrija metilāta, gan kālija *t*-butilāta klātbūtnē. Iegūtie rezultāti rāda, ka šīs reakcijas praktiski nenotiek. Izmantojot *t*-butanola/eļļas molāro

attiecību 18 un katalizatora/eļļas molāro attiecību 0.15, 55 °C temperatūrā stundas laikā TG konversija bija zemāka par 1%.

Pieņemot, ka optimālā katalizatora/eļļas molārā attiecība ir tāda, kuru izmantojot, veidojas maksimālais FAME un triacetīna summārais saturs, tika noteikts, ka nātrija metilāta katalizatoram tā ir 0.08 un kālija *t*-butilātam – 0.10. Šādos apstākļos nātrija metilāta katalizētajā reakcijā (a) rodas 66.7 % (masas) FAME un 8.1 % (masas) triacetīns, bet kālija *t*-butilāta katalizētajā reakcijā (b) attiecīgi - 67.7 % (masas) un 14.0 % (masas), skatīt 2.12. un 2.13. attēlu. Iegūtais FAME saturs abās reakcijās ir ļoti līdzīgs, taču triacetīna saturs kālija *t*-butilāta katalizētajā reakcijā ir gandrīz divas reizes lielāks nekā nātrija metilāta katalizētajā reakcijā. Tas var tikt skaidrots ar triacetīna blakusreakciju ar metanolu, kura notiek ievērojami vieglāk nekā ar *t*-butanolu. No literatūras ir zināms, ka triacetīna reakcijas ar metanolu līdzīgos apstākļos notiek [103], bet reakcijas ar *t*-butanolu nav pētītas.

Kā redzams 2.13. attēlā, katalizatora daudzuma pieaugums virs optimālā izraisa triacetīna satura samazināšanos abos gadījumos. Vienlaicīgi nātrija metilāta katalizēto reakciju produktos pieaug monoacetīna un diacetīna saturs, attiecīgi līdz 1.0 un 5.7 % (masas) (2-7, 2-8, 2-9 reakcijas). Kālija *t*-butilāta reakciju produktos triacetīna satura samazināšanās notiek pie lielākas katalizatora koncentrācijas, bet monoacetīna un diacetīna pieaugums notiek līdzīgā apmērā – attiecīgi līdz 0.7 un 5.4 % (masas). Rodas iespaids, ka dotajos apstākļos triacetīns reaģē ar *t*-butanolu, kaut gan ar taukskābju triglicerīdu reakcijā nestājas. Tas nozīmē, ka lielāka katalizatora daudzuma klātbūtnē realizējas reakcijas 2-7, 2-8, 2-9.





2.13. att. Katalizatora/eļļas molārās attiecības ietekme uz monoacetīna, diacetīna un triacetīna saturu reakciju produktos (% (masas)). (a) Nātrija metilāta katalizators, (b) Kālija *t*-butilāta katalizators

Lai apstiprinātu šādu reakciju norises iespēju, tika veiktas triacetīna reakcijas ar *t*-butanolu abu katalizatoru klātbūtnē. Reakciju apstākļi bija sekojoši: *t*-butanola/triacetīna molārā attiecība 10, katalizatora/triacetīna molārā attiecība 0.1, 55 °C temperatūra, laiks 1 stunda. Reakciju maisījumi tika analizēti, izmantojot GC tādā pat veidā kā analizējot interesterifikācijas produktus. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 2.5.tabulā.

2.5. tabula

Triacetīna reakcijas ar *t*-butanolu produktu sastāvs

Katalizators	Saturs, % (masas)			
	G	MAG	DAG	TAG
Nātrija metilāts	2.4	64.3	24.4	8.9
Kālija *t*-butilāts	0.8	58.4	10.5	30.4

Izmantojot kālija *t*-butilāta katalizatoru, reakcijas maisījumā pēc 1 stundas saglabājas 30.4 % (masas) triacetīna, kamēr nātrija metilāta reakcijas maisījumā tikai 8.9 % (masas). Lielāka triacetīna konversija šajā reakcijā ir saistīta ar to, ka reizē ar nātrija metilātu tiek ievadīts metanols, kurš ar triacetīnu reaģē ievērojami labāk nekā *t*-butanols. Taču arī *t*-butanols ar triacetīnu reaģē.

Apkopojot iegūtos rezultātus, varam secināt, ka teorētiski iegūstamais FAME un triacetīna saturs – 81.1 un 18.9 % (masas) – netiek sasniegts ne nātrija metilāta, ne kālija *t*-butilāta gadījumā. Abos procesos dominējošā ir interesterifikācijas reakcija, taču starpproduktu saturs saglabājas relatīvi augsts. Situāciju varētu uzlabot, palielinot metilacetāta pārākumu.

2.3.1.2. Metilacetāta pārākuma ietekme uz nepieciešamo katalizatora koncentrāciju un produktu sadalījumu

Stehiometriski interesterifikācijas reakcijā nepieciešami 3 moli alkilacetāta uz 1 molu eļļas. Tā kā reakcija ir apgriezeniska, praksē, lai iegūtu lielāku galaproduktu saturu, parasti lieto reaģenta pārākumu. Metilacetāta pārākuma ietekme uz produktu sadalījumu pie nemainīgas katalizatora koncentrācijas dota 2.6. tabulā.

2.6. tabula

Metilacetāta pārākuma ietekme uz reakcijas maisījuma sastāvu nātrija metilāta katalizētajās reakcijās

MEEMA	Saturs, % (masas)						
	DAMG	MADG	TG	MAG	DAG	TAG	FAME
3	5.8	16.0	11.8	0.0	2.1	0.9	43.6
9	8.0	6.8	1.6	0.1	2.4	5.2	61.8
18	6.4	2.2	0.4	0.1	3.0	8.1	66.7
27	7.7	6.5	2.6	0.1	2.3	5.5	60.6
36	1.5	6.6	63.8	0	0	0	17.4

Saglabājot nemainīgus pārējos reakcijas apastākļus (katalizatora/eļļas molārā attiecība 0.08, temperatūra 55 °C, laiks 1 h), MEEMA tika palielināta no 3 līdz 36. 2.6. Tabulā redzams, ka FAME saturs samazinās, palielinot MEEMA virs 18. Rodas iespaids, ka reaģenta pārākums pakāpeniski samazina katalizatora koncentrāciju reakcijas maisījumā, jo katalizators tiek patērēts reaģenta sastāvā esošās etiķskābes neitralizācijai. No 2.12. attēla (2.3.1.1. apakšnodaļā) var secināt, ka neitralizācijai nepieciešamā katalizatora/eļļas molārā attiecība pie metilacetāta MEEMA 18 ir aptuveni 0.04 nātrija metilāta gadījumā un aptuveni 0.05 kālija *t*-butilāta gadījumā. Ja 0.04 nātrija metilāta/eļļas molārā attiecība (no optimālās vērtības 0.08, kura noteikta izmantojot līknes 2.12. un 2.13. attēlā) nepieciešama neitralizācijai pie pārākuma 18, tad atlikusī 0.04 ir nepieciešama katalītiskā efekta nodrošināšanai. Tātad optimālo katalizatora/eļļas molārā attiecību (*OK*) var aprēķināt, izmantojot sekojošu vienādojumu:

$$OK = 0.04*MEEMA/18 + 0.04$$

Attiecīgi, ja 0.05 kālija *t*-butilāta/eļļas molārā attiecība (no optimālās vērtības 0.10) nepieciešama neitralizācijai pie pārākuma 18, tādējādi atlikusī 0.05 nepieciešama katalīzei. Tādā pat veidā tika aprēķināti optimālie daudzumi arī citām sistēmām pie atšķirīgām MEEMA vērtībām. Reakcijas produktu sadalījums, izmantojot aprēķinātās optimālās nātrija metilāta un kālija *t*-butilāta/eļļas molārās attiecības pie atšķirīga metilacetāta pārākuma, redzams 2.7. tabulā.

2.7. tabula

Reakcijas maisījumu saturs, kuri iegūti pie dažādiem metilacetāta pārākumiem

Katalizatora/ eļļas molārā attiecība	MEEMA	Saturs, % (masas)						
		DAMG	MADG	TG	MAG	DAG	TAG	FAME
Nātrija metilāts								
0.05	3	4.6	17.5	19.9	0.1	0.8	0.6	35.7
0.06	9	6.2	16.2	17.3	0.1	1.4	1.8	39.6
0.08	18	6.4	2.2	0.4	0.1	3.0	8.1	66.7
0.10	27	5.5	1.7	0.6	0.2	4.7	9.9	71.4
0.12	**36**	**3.7**	**0.5**	**0.0**	**0.4**	**6.5**	**11.8**	**75.1**
Kālija *t*-butilāts								
0.06	3	8.1	19.9	13.5	0.1	0.7	1.9	38.4
0.08	9	11.5	14.0	4.9	0.0	0.9	5.8	54.0
0.10	18	7.7	2.5	0.6	0.1	2.0	14.0	67.7
0.13	27	5.9	1.1	0.0	0.1	3.3	15.4	73.0
0.15	**36**	**4.7**	**0.5**	**0.0**	**0.1**	**2.8**	**16.6**	**73.2**

Kā redzams 2.7. tabulā nātrija metilāta katalizētajās reakcijās metilacetāta pārākuma palielināšana izraisa FAME un triacetīna satura palielināšanos līdz attiecīgi 75.1 un 11.8 % (masas). Starpproduktu daudzumi samazinās, taču pie MEEMA 36 reakcijas maisījumā palikuši 3.7 DAMG un 0.5 % (masas) MADG. Līdzīgus datus publicējuši *Casas* u.c. [79], izmantojot MEEMA 48, kad DAMG saturs samazinās līdz 4 % (masas). Taču triacetīna un metanola reakcijas rezultātā (2-7, 2-8, 2-9 reakcijas), diacetīna saturs pieaug līdz 6.5 % (masas) pie MEEMA 36.

Lietojot MEEMA 36, kālija *t*-butilāta katalizēto reakciju produktos FAME un triacetīna saturs pieaug līdz attiecīgi 73.2 un 16.6 % (masas), un diacetīna saturs nepārsniedz 2.8 % (masas), MG 0.8 % (masas), bet DG nenovēro vispār. DAMG un MADG saturs ir līdzīgs kā nātrija metilāta katalizēto reakciju produktos – attiecīgi 4.7 un 0.5 % (masas). Par citiem produktiem sastāvā skatīt 5.pielikumu (pilna tabula).

Iegūtie dati ļauj secināt, ka lielāks reaģenta pārākums nodrošina mazāku blakusproduktu koncentrāciju reakcijas maisījumā, turklāt kālija *t*-butilāta izmantošana ļauj izvairīties no TG transesterifikācijas (2-4, 2-5, 2-6 reakcijas).

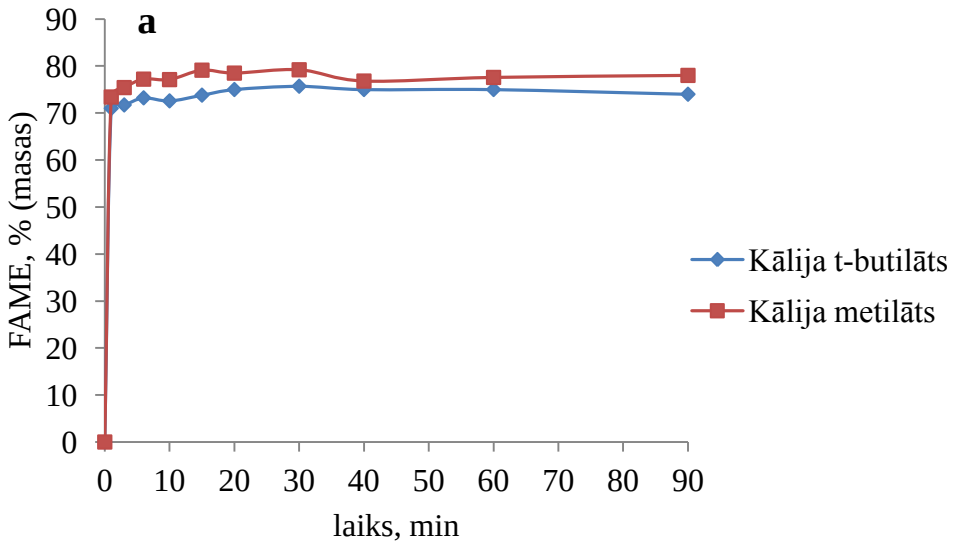
Lielākais FAME un triacetīna saturs (attiecīgi 73.2 un 16.6 % (masas)) tika iegūts izmantojot kālija *t*-butilātu (katalizatora/eļļas molārā attiecība 0.15) un MEEMA 36. Triacetīna saturs, kas iegūts kālija *t*-butilāta katalizētajās reakcijās ir ievērojami augstāks nekā nātrija metilāta katalizētajās reakcijās. Attiecībā pret teorētiski iespējamo FAME un triacetīna saturu nātrija metilāta katalizētajā interesterifikācijas reakcijā tika sasniegts attiecīgi 93% un 62% līmenis, bet *t*-butilāta katalizētajā interesterifikācijas reakcijā attiecīgi 90% un 88% līmenis. Iegūtie rezultāti apstiprina, ka kopā ar metilāta katalizatoru ievadītais metanols izraisa transesterifikācijas reakciju, kamēr *t*-butanola gadījumā tā ir nenozīmīga.

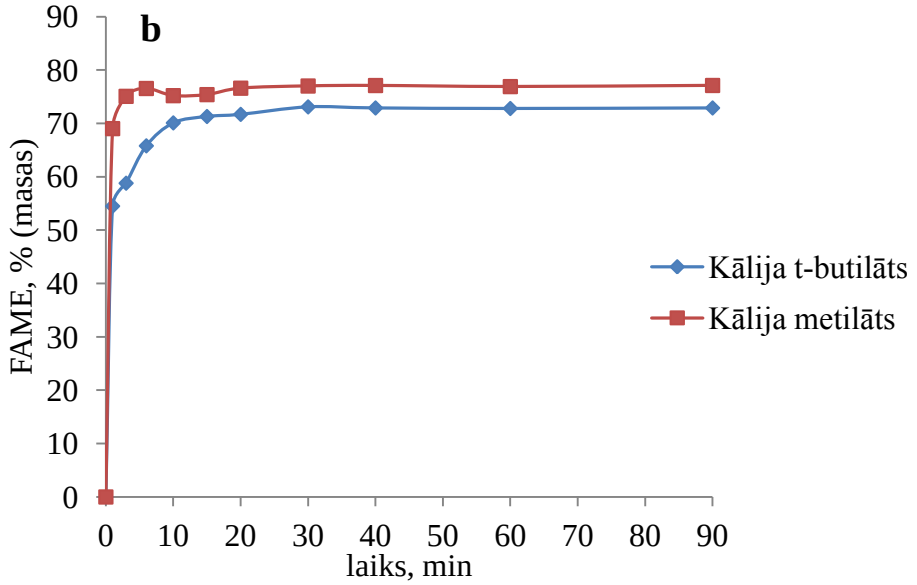
2.3.1.3. Reakciju kinētikas pētījumi

Lai iegūtu papildus informāciju par metilāta un *t*-butilāta ietekmi uz interesterifikācijas reakciju norisi, tika veikti kinētikas pētījumi abu katalizatoru katalizētajām reakcijām. Lai varētu salīdzināt abu katalizēto reakciju kinētiku, lietojām vienus un tos pašus šķīdinātājus un vienādu katalizatora koncentrāciju. Tā kā nātrija metilāts nešķīst *t*-butanolā, izmantojām 1 M kālija metilāta šķīdumu *t*-butanolā un 1 M kālija *t*-butilāta šķīdumu *t*-butanolā.

Reakcijas tika veiktas identiskos apstākļos: MEEMA 36, katalizatora/eļļas molārā attiecība 0.15. Paraugi tika ņemti pēc noteikta laika, un abas reakcijas veiktas divās temperatūrās (40 un 50 °C), skatīt 2.14. attēlu.

Kā redzams 2.14. attēlā, 50 °C temperatūrā abi katalizatori nodrošina praktiski vienādu reakcijas kinētiku. Tas nozīmē, ka reakcija notiek vienlīdz ātri neatkarīgi no izmantoto katalizatoru ķīmiskās struktūras, kas apstiprina, ka reakcijas mehānismā dominē katalizatora anjona nukleofils uzbrukums estera karbonilgrupas oglekļa atomam (skatīt 2.3.1. nodaļas sākumu).





2.14. att. Rapšu eļļas interesterifikācija ar metilacetātu kālija metilāta un kālija *t*-butilāta klātbūtnē. a) 50 °C temperatūrā un b) 40 °C temperatūrā

Savukārt 40 °C temperatūrā kālija *t*-butilāta aktivitāte reakcijas pirmajās minūtēs salīdzinot ar kālija metilāta aktivitāti ir zemāka, kas varētu būt saistīts ar metilāta anjona ģenerēšanas ātruma pazeminināšanos saskaņā ar 2.10. attēlu 2.3.1. apakšnodaļā. Abās temperatūrās FAME līdzsvara koncentrācija tāpat kā 2.3.1.2. nodaļā apskatītajām reakcijām ir augstāka kālija metilāta klātbūtnē, bet triacetīna līdzsvara koncentrācija augstāka *t*-butilāta klātbūtnē. Iespējams, ka šeit kaut kādā veidā izpaužas arī galvenās reakcijas līdzsvara nosacījumi. Ja līdzsvara konstante nemainās, bet triacetīna līdzsvara koncentrācija pieaug, jāsagaida, ka FAME līdzsvara koncentrācija samazināsies:

$$TG + 3MA \rightleftharpoons 3FAME + TAG \quad K= [FAME]^3[TAG]/[MA]^3[TG]$$

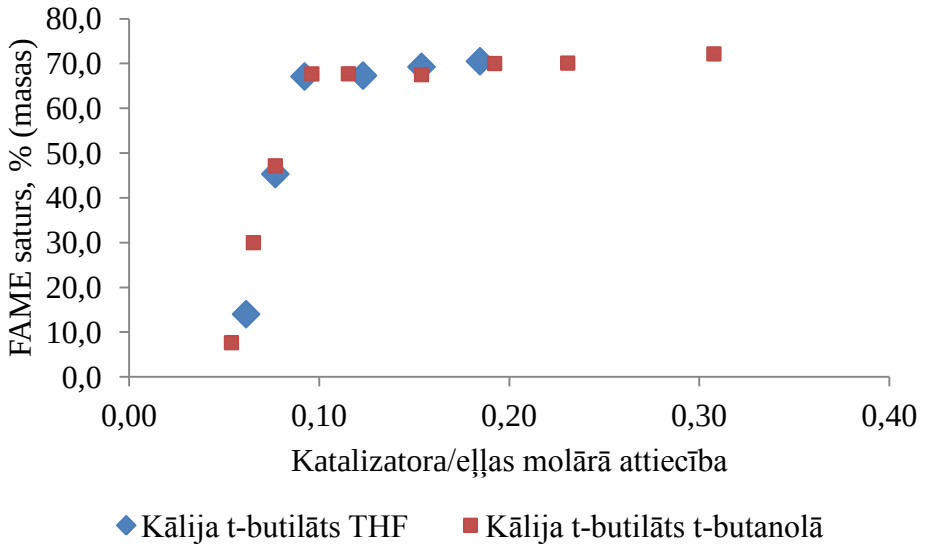
Pēc iegūtajām līknēm var spriest, ka līdzsvars visos gadījumos iestājas 30 minūšu laikā, kas apliecina, ka darbā izvēlētais reakcijas laiks 1h ir pietiekams atšķirīgas struktūras monoesteru interesterifikācijas reakciju salīdzināšanai dažādos reakciju apstākļos. Reakcijas laiks 1h tika izvēlēts kā nemainīgais reakcijas parametrs.

2.3.2. Katalizatora koncentrācijas un metilacetāta pārākuma ietekme, izmantojot kālija *t*-butilāta šķīdumu THF

Kālija *t*-butilāta *t*-butanolā katalizatora lietošana ļauj iegūt produktu ar daudz augstāku triacetīna saturu, taču joprojām maisījums satur gandrīz 3 % (masas) diacetīna. Tā kā triacetīna reakcija ar *t*-butanolu tomēr notiek (2-7, 2-8, 2-9 reakcijas, pamatojums 2.5. tabula 2.3.1.1. apakšnodaļā), un šis vērtīgais gala produkts sadalās par monoacetīnu un diacetīnu, tad izdevīgi būtu izmantot tādu katalizatoru, kurš mazinātu triacetīna pārveidošanās reakciju norisi. Šīm prasībām atbilst kālija *t*-butilāta šķīdums THF.

2.3.2.1. Katalizatora koncentrācijas ietekme

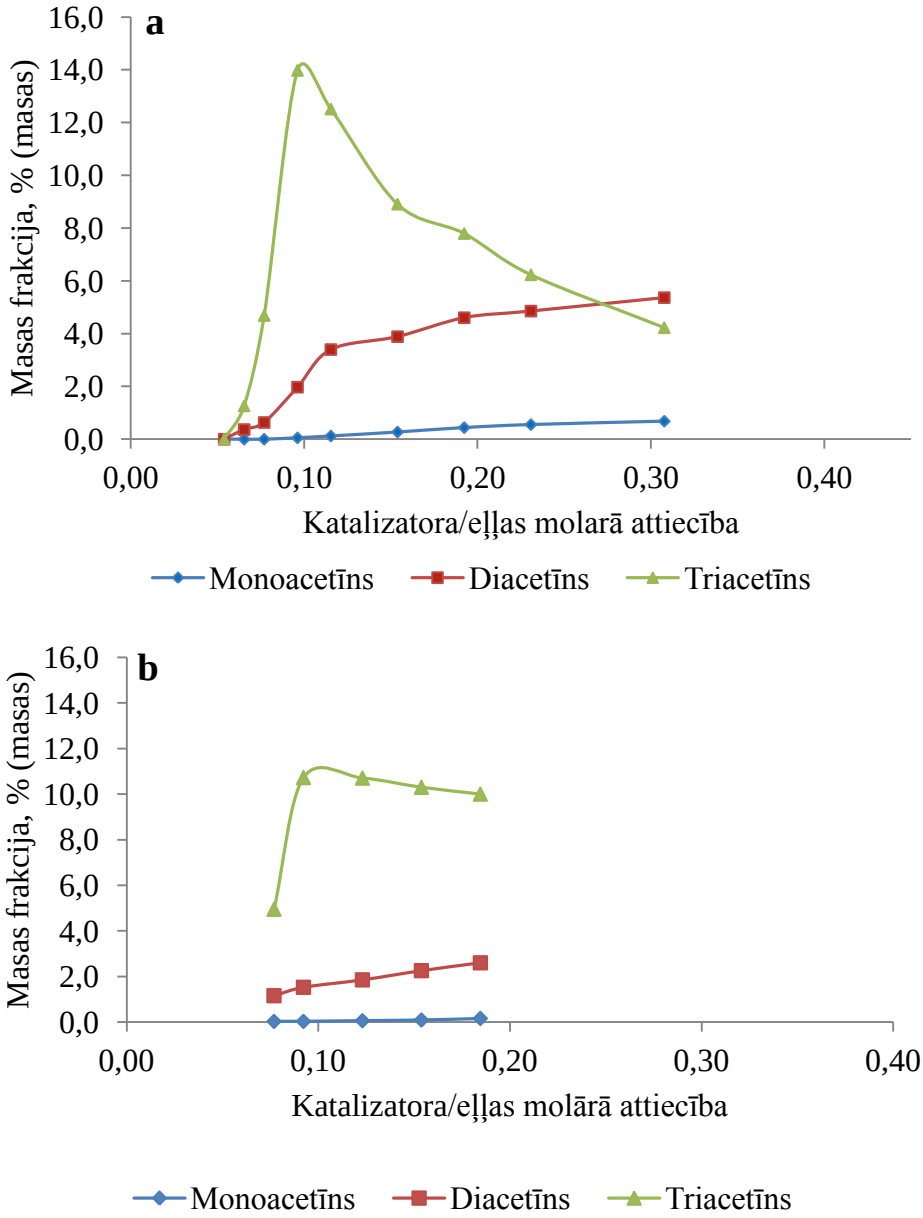
Sākotnēji tika pētīta katalizatoru koncentrācijas ietekme uz galaproduktu saturu eļļas interesterifikācijas reakcijās ar metilacetātu, skatīt 2.15. attēlu.



2.15. att. FAME satura atkarība no kālija *t*-butilāta katalizatora daudzuma un šķīdinātāja, kurā tas izšķīdināts, veida

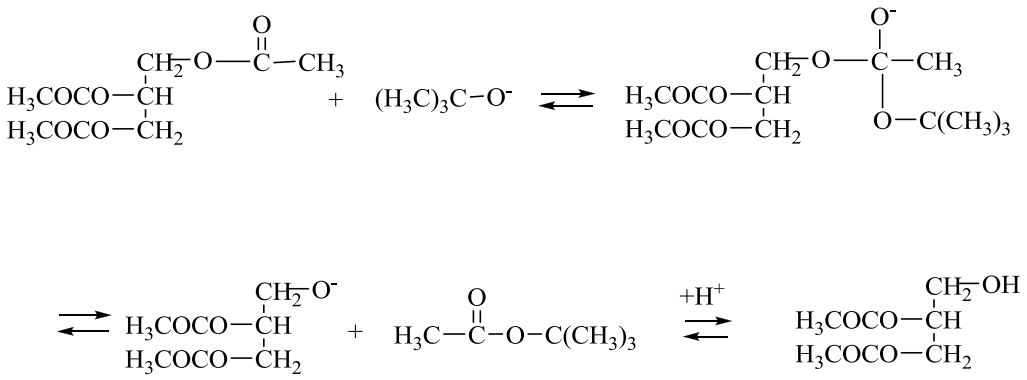
Reakciju apstākļi: MEEMA 18, temperatūra 55 °C, laiks 1 stunda. Kā redzams 2.15. attēlā, neatkarīgi no tā vai kālija *t*-butilāts ir izšķīdināts *t*-butanolā vai THF, FAME līdzsvara koncentrācija reakcijas maisījumā nemainās un abas līknes praktiski sakrīt.

Būtiskas atšķirības parādās katalizatora ietekmes uz triacetīna saturu grafikos, skatīt 2.16. attēlu.



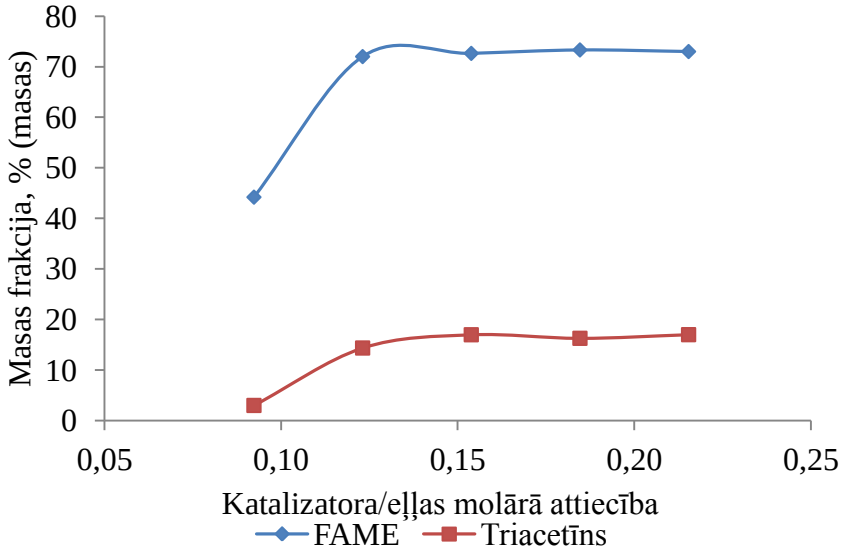
2.16. att. Katalizatora koncentrācijas ietekme uz monoacetīna, diacetīna and triacetīna saturu reakciju produktos (% (masas)). a) Kālija *t*-butilāta katalizators *t*-butanolā, b) Kālija *t*-butilāta katalizators THF

Atšķirībā no interesterifikācijas reakcijām, kurās par katalizatoru lietots kālija *t*-butilāts *t*-butanolā, kālija *t*-butilāta THF katalizatora klātbūtnē monoacetīns praktiski nerodas, un diacetīns veidojas aptuveni divas reizes mazāk, un ir novērojama triacetīna koncentrācijas neliela samazināšanās līdz ar katalizatora daudzuma palielināšanu, skatīt 2.16. attēlu. Abos gadījumos reakciju produktos veidojas diacetīns, kas bez *t*-butanola klātbūtnes varētu rasties tikai reakcijā ar kālija *t*-butilātu. Lai to pierādītu, tika veikta triacetīna reakcija ar kālija *t*-butilātu, kurš izšķīdināts THF (katalizatora daudzums 0.1 molārā attiecība pret triacetīnu, 55 °C temperatūra, laiks 1h). Iegūtie rezultāti: pēc katalizatora neitralizācijas maisījums satur – 0.4 % (masas) monoacetīna, 12.9 % (masas) diacetīna un 86.7 % (masas) triacetīna. Tas ļauj blakusproduktu veidošanos izskaidrot ar 2.17. attēlu.



2.17. att. Triacetīna reakcija ar *t*-butilāta anjonu

Analizējot 2.15. un 2.16. attēlos dotos grafikus, interesterifikācijas reakcijas optimālā katalizatora/eļļas molārā attiecība pie MEEMA 18 varētu būt 0.10. Balstoties uz 2.3.1.2. apakšnodaļā izklāstīto aprēķinu, pie atšķirīga metilacetāta pārākuma kālija *t*-butilātam *t*-butanolā un kālija *t*-butilātam THF optimālie katalizatoru daudzumi interesterifikācijas reakcijās sakrīt. Taču tā kā 2.15. un 2.16.b. attēla līknes rāda, ka palielinot katalizatora daudzumu, FAME saturs nesamazinās, bet triacetīna saturs samazinās nedaudz, šajā gadījumā katalizatora daudzumu ir iespējams palielināt. Lai par to pārliecinātos, meklējām arī optimālo katalizatora daudzumu pie MEEMA 36, veicot eksperimentus 55 °C temperatūrā ar reakcijas laiku 1 stunda (skatīt 2.18. attēlu).



2.18. att. FAME un triacetīna satura atkarība no kālija *t*-butilāta THF katalizatora daudzuma pie MEEMA 36

No 2.18. attēla var secināt, ka optimālā kālija *t*-butilāta THF katalizatora/eļļas molārā attiecība pie MEEMA 36 ir ap 0.15, kas ir tāda pati kā kālija *t*-butilātam *t*-butanolā.

2.3.2.2. Metilacetāta pārākuma ietekme

Metilacetāta pārākuma ietekme uz interesterifikācijas procesu tika izvērtēta, analizējot produktu un starpproduktu saturu, skatīt 2.8. tabulu. MEEMA tika palielināta no 3 līdz 36, pie visām attiecībām lietota kālija *t*-butilāta THF katalizatora/eļļas molārā attiecība 0.15. Salīdzināšanai tabulā iekļauti dati par metilacetāta pārākuma ietekmi interesterifikācijas reakcijās, izmantojot kālija *t*-butilātu *t*-butanolā. Eksperimenti veikti 55 °C temperatūrā ar reakcijas laiku 1 stunda.

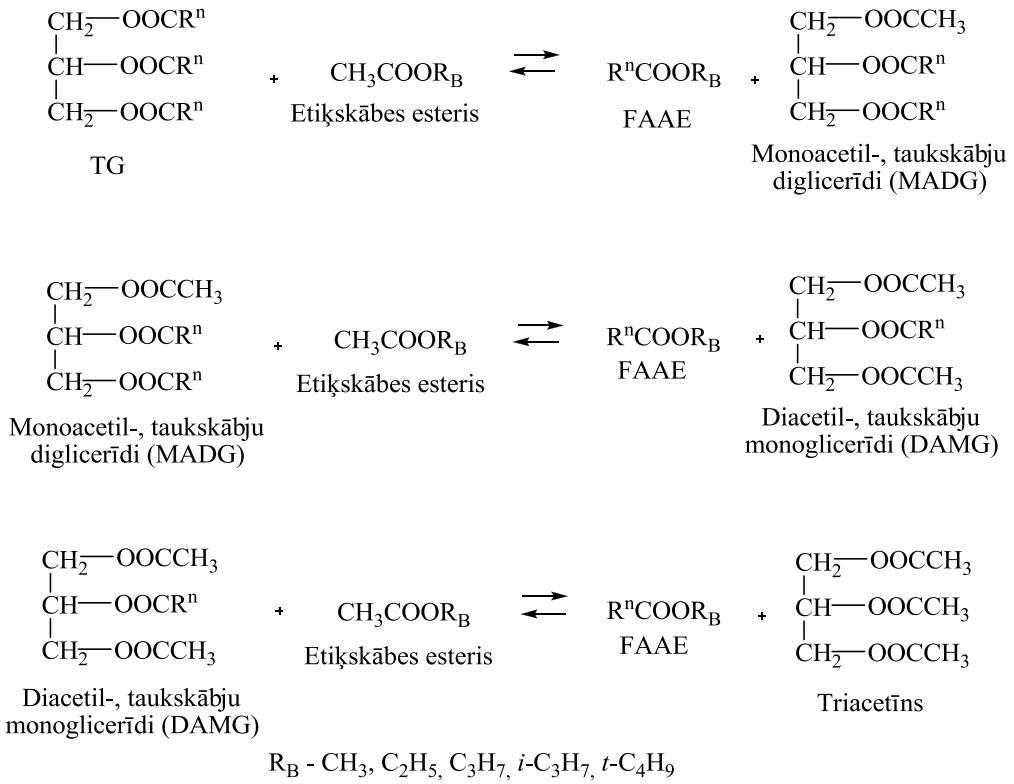
2.8. tabula

Metilacetāta pārākuma ietekme uz rapšu eļļas interesterifikāciju

Katalizatora/eļļas molārā attiecība	MEEMA	Saturs, % (masas)						
		DAMG	MADG	TG	MAG	DAG	TAG	FAME
Kālija *t*-butilāts ***t*-butanolā**								
0.06	3	8.1	19.9	13.5	0.1	0.7	1.9	38.4
0.08	9	11.5	14.0	4.9	0.0	0.9	5.8	54.0
0.10	18	7.7	2.5	0.6	0,1	2.0	14.0	67.7
0.13	27	5.9	1.1	0.0	0.1	3.3	15.4	73.0
0.15	36	4.7	0.5	0.0	0.1	2.8	16.6	73.2
Kālija *t*-butilāts **THF**								
0.15	3	7.8	17.6	11.2	0.1	1.2	2.4	43.6
0.15	9	9.0	6.2	1.5	0.2	2.6	8.4	61.8
0.15	18	6.7	2.2	0.6	0.1	2.3	13.6	69.2
0.15	27	5.2	1.0	0.0	0.2	2.9	16.0	71.6
0.15	36	4.3	0.5	0.0	0.1	2.7	**17.0**	72.8

Abos gadījumos esteru saturs un triacetīna saturs ir praktiski vienādi, jo katalizatora koncentrācija nav tik augsta, lai notiktu triacetīna koncentrācijas samazināšanās *t*-butanola klātbūtnē. Joprojām maisījumā paliek diacetīns (līdz 2.9 % (masas)), no kā nav iespējams izvairīties, jo triacetīns iesaistās reakcijā ar katalizatora anjonu (skatīt 2.17. attēlu). Līdz ar to var secināt, ka abi katalizatora šķīdinātāji (*t*-butanols un THF) vienādi ietekmē procesa norisi, ja reakcijas tiek veiktas ar lielu monoestera pārākumu pie optimālas katalizatora koncentrācijas.

2.3.3. Etiķskābes esteru spirta daļas struktūras ietekme



2.19. att. TG interesterifikācija ar etiķskābes esteriem

Lai novērtētu reaģenta struktūras spirta daļas ietekmi uz interesterifikāciju reakciju norisi, tika veikti pētījumi, kuros metilacetāta vietā tika izmantoti: etil-, propil-, izopropil- un *t*-butilacetāti. Reakcijas ar minētajiem reaģentiem noris saskaņā ar 2.1. attēlu, veidojot ar etil-, propil-, izopropil- vai *t*-butilgrupām aizvietotus produktus 2-1, 2-2, 2-14, 2-15, 2-18 un 2-19 reakcijās. Galvenās reakcijas rezultātā rodas taukskābju esteri, kuri attiecīgi apzīmēti kā FAEE, FAPE, FAiPE un FAtBE. Lai novērtētu etiķskābes esteru struktūras ietekmi interesterifikācijas reakcijās, kā katalizators lietots nātrija metilāts metanolā un kālija *t*-butilāts *t*-butanolā.

2.3.3.1. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 55 ^{o}C temperatūrā nātrija metilāta klātbūtnē

Lai izvērtētu etiķskābes esteru spirta atlikuma ietekmi uz rapšu eļļas interesterifikācijas procesu, eksperimenti tika veikti sekojošos apstākļos: temperatūra 55 °C, laiks 1 stunda, MEEMA 18 un katalizatora koncentrācija 0.16.

Tā kā katalizators nātrija metilāts ir izšķīdināts metanolā, tad interesterfikācijas reakcijās ar etiķskābes esteriem vienlaicīgi ar FAAE jārodas arī FAME no TG transesterifikācijas ar metanolu. 2.9. tabulā kā FAAE saturs ir norādīts kopējais esteru saturs. Ja papildus nekādi precizējumi nav doti, tad arī turpmāk ar FAAE jāsaprot kopējais esteru saturs.

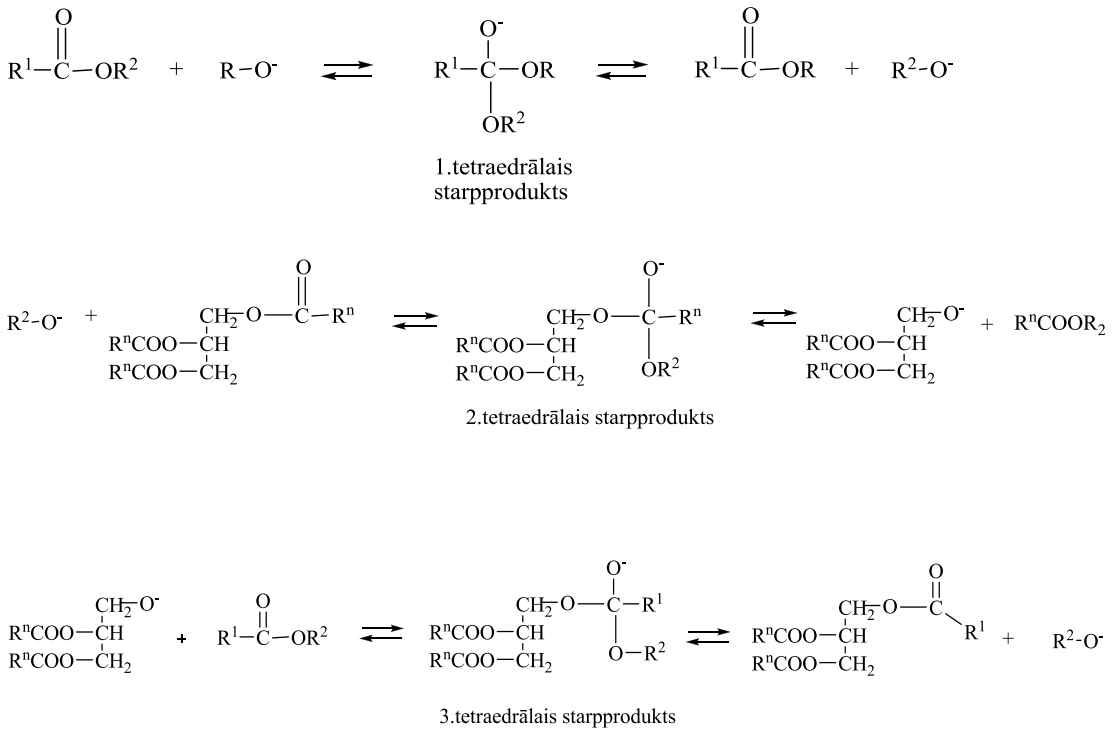
2.9. tabula

Etiķskābes esteru struktūras ietekme uz reakcijas maisījuma sastāvu

Etiķskābes esteris	Saturs, % (masas)							*FAAE*[a] *iznākums, %*
	DAMG	MADG	TG	MAG	DAG	TAG	FAAE	
Metilacetāts	4.5	1.5	0.0	0.6	5.2	5.5	**68.2**	*84.3*
Etilacetāts	5.2	2.3	0.0	0.8	6.1	4.4	**61.8**	*75.7*
Propilacetāts	5.8	3.2	0.7	0.6	4.8	4.0	**61.2**	*74.4*
Izopropilacetāts	5.8	14.4	10.1	0.3	1.7	1.9	**45.0**	*54.7*
t-Butilacetāts	0	0	42.3	0	0	0	**23.7**	*28.6*

[a]Teorētiski iespējamais FAME, FAEE, FAPE (un FAiPE) un FAtBE saturs interesterifikācijas procesā pilnas TG konversijas rezultātā ir attiecīgi 80.9, 81.6, 82.2 un 82.8 % (masas), un teorētiski iespējamais triacetīna saturs ir attiecīgi 19.1, 18.4, 17.8 un 17.2 % (masas). Tabulā uzrādīts hromatogrāfiski noteiktais FAAE saturs reakcijas maisījumā un FAAE iznākums, kas tika aprēķināts kā eksperimentālā iznākuma daļa no teorētiskā procentos.

Kā redzams 2.9. tabulā rapšu eļļas interesterifikācijā ar metil-, etil-, propil- izopropil- un *t*-butilacetātiem, iegūts attiecīgi 84.3, 75.7, 74.4, 54,7 un 28.6 % liels FAAE iznākums. *t*-Butilacetāta gadījumā iegūts tikai 28.6 % iznākums, turklāt iegūtās hromatogrammas liecina, ka radies FAME nevis FAtBE, kas liecina, ka faktiski notikusi tikai eļļas transesterifikācija ar metanolu. Līdz ar to tālāki pētījumi ar *t*-butilacetātu nātrija metilāta klātbūtnē netika veikti, uzskatot, ka izvēlētajos apstākļos drošu skaitlisku raksturojumu *t*-butilgrupas ietekmei noteikt nebūs iespējams. Kopumā redzams, ka alkilķēdes pagarināšana, un jo sevišķi sazarošana etiķskābes estera spirta daļā izraisa ievērojamu etiķskābes estera reaģētspējas samazinājumu. Tas visticamāk ir skaidrojams ar alkilgrupas stēriskajiem efektiem vairāku tetraedrālo starpproduktu veidošanās un sabrukšanas stadijās, skatīt mehānismu 2.20. attēlā.



2.20. att. Tetraedrālo starpproduktu veidošanās un sabrukšana

Etiķskābes esteru gadījumā 2.20. attēlā nemainās R^1 aizvietotājs; pārejot no metilāta/metanola katalizatora uz *t*-butilāta/*t*-butanola katalizatoru, mainās R, bet R^2 reprezentē monoestera spirta daļu un ir metil-, etil-, propil-, izopropil- un *t*-butilgrupas.

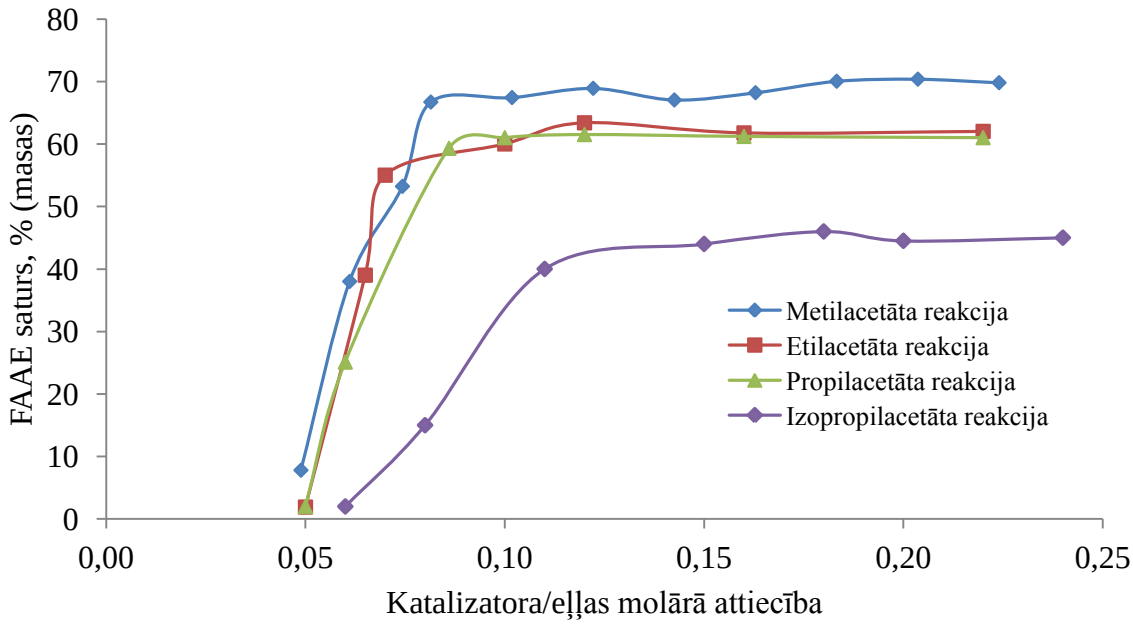
Nesazarotu R^2 ietekme, salīdzinot ar citu pētnieku novēroto, ir relatīvi neliela. Izmantojot superkritisko interesterifikāciju Goembira u.c. novēroja, ka vienīgi ar metilacetātu FAAE iznākums sasniedza 90 % (pie MEEMA 42), taču ar etil- un propil- acetātiem nepārsniedza 60% [73]. Mūsu iegūtie rezultāti liecina, ka izmantojot ķīmisko interesterifikāciju, iespējams iegūt salīdzinoši augstus iznākumus arī reakcijās ar spirta atlikumā garākas alkilķēdes saturošiem etiķskābes esteriem.

2.3.3.2. Nātrija metilāta koncentrācijas ietekme

Izvēlētajos apstākļos pētīto interesterifikācijas reakciju iznākums ar etiķskābes esteriem praktiskajai izmantošanai ir nepietiekams. Lai to palielinātu, nepieciešama visu reakcijas parametru – katalizatora koncentrācijas, reaģenta pārākuma un temperatūras optimizēšana. Tā veikta, izmantojot komerciālo katalizatoru - nātrija metilātu metanolā. Reakcija ar *t*-butilacetātu netika optimizēta.

Lai noskaidrotu nātrija metilāta katalizatora koncentrācijas ietekmi uz rapšu eļļas ķīmisko interesterifikāciju tika mainīta katalizatora koncentrācija (dati par metilacetātu ņemti no 2.3.1.1. apakšnodaļas), saglabājot pārējos eksperimenta apstākļus: temperatūra 55 °C, MEEMA 18, laiks 1 h.

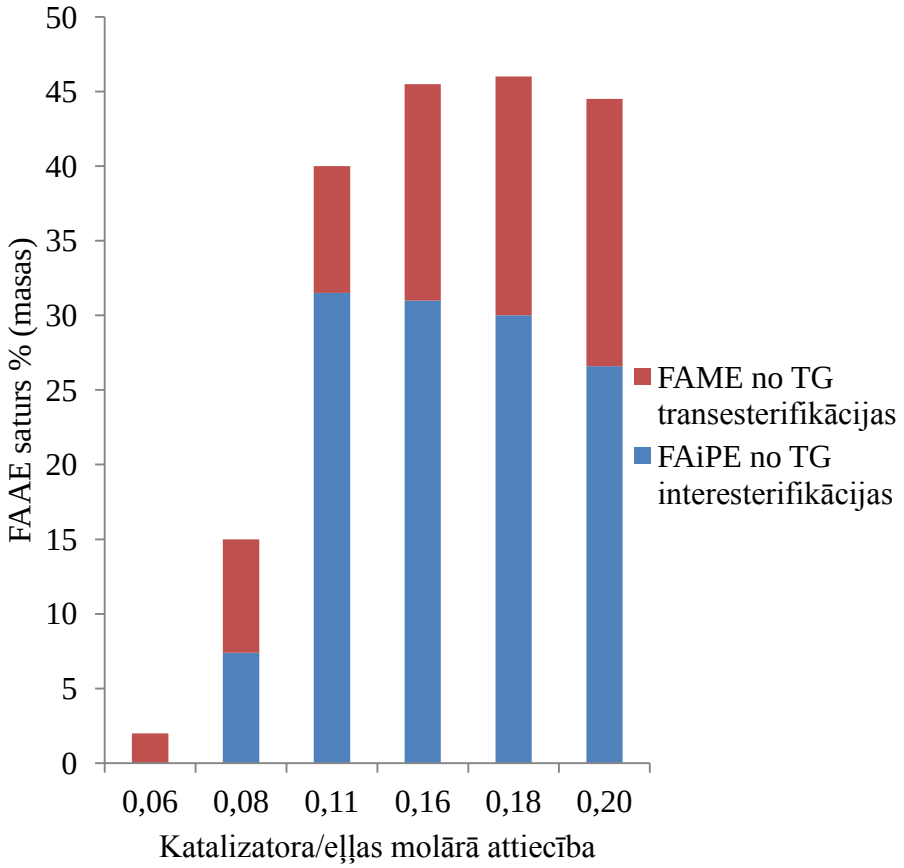
Kā redzams 2.21. attēlā, alkilķēdes pagarināšana etiķskābes estera spirta daļā dotajos apstākļos izraisa nelielu etiķskābes estera reaģētspējas samazinājumu (pie katalizatora daudzuma 0.10 pēc 1h tika iegūti attiecīgi 67.4, 60.0 un 61.0 % (masas) FAAE), taču lietojot izopropilacetātu pat pie divreiz lielāka katalizatora daudzuma iegūti tikai 46.0 % (masas) FAAE.



2.21. att. Katalizatora koncentrācijas ietekme uz FAAE saturu

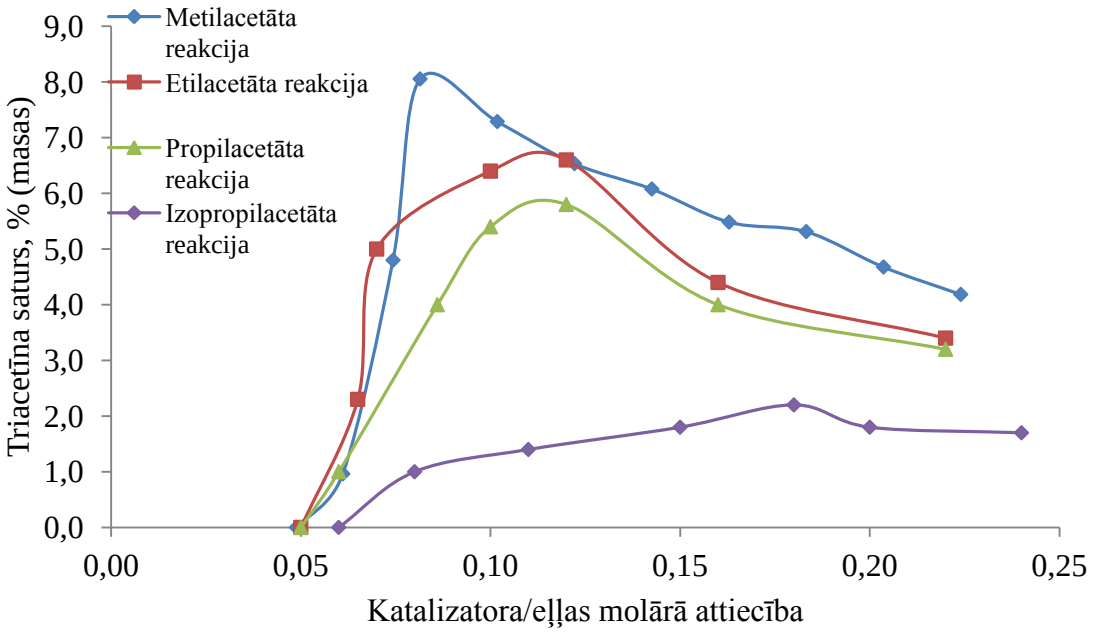
2.21. attēlā redzamo līkņu slīpumi rāda, ka reakcija ar izopropilacetātu notiek atšķirīgi tajā ziņā, ka katalizatora koncentrācijas paaugstināšana reakcijas norisi ietekmē mazāk efektīvi nekā pārējo esteru gadījumā. Jāatzīmē, ka lielāka katalizatora daudzuma ievadīšana ir saistīta ar lielāku metanola daudzuma ievadīšanu reakcijas maisījumā, kam reakcijas norisi visvairāk būtu jāuzlabo tieši izopropilacetāta gadījumā. FAME kā transesterifikācijas produkts veidojas visās reakcijās, tomēr to daudzums ir atšķirīgs. Piemēram, ja katalizatora koncentrācija ir 0.16, tad FAME saturs reakcijās ar etil- un propil- acetātiem sasniedz tikai attiecīgi 4.3 un 5.6 % (masas), taču reakcijā ar izopropilacetātu - 14.5 % (masas). Tas uzskatāmi parāda, ka alkilķēdes pagarināšana un sazarošana etiķskābes estera molekulas spirta daļā samazina reaģētspēju interesterifikācijas reakcijās, izraisot konkurējošās

transesterifikācijas īpatsvara palielināšanos. 2.22. Attēlā redzams, ka palielinot katalizatora daudzumu un līdz ar to arī metanola daudzumu, interesterifikācijas reakcijās ar izopropilacetātu pieaug transesterifikācijas reakciju īpatsvars, kas izpaužas kā FAME satura palielināšanās un FAiPE satura samazināšanās.



2.22. att. Katalizatora koncentrācijas ietekme uz FAAE saturu interesterifikācijas reakcijās ar izopropilacetātu

Kā redzams 2.23. attēlā, pieaugot alkilķēdes garumam etiķskābes estera spirta daļā, triacetīna saturs reakcijās ar metil-, etil- un propilacetātiem samazinās no 8.1 līdz 5.8 % (masas). Reakcijā ar izopropilacetātu triacetīna saturs sasniedza tikai 2.2 % (masas). Tas ir skaidrojams ar triacetīna iesaistīšanos reakcijā ar metanolu, kas efektīgāk notiek pie lielākiem katalizatora daudzumiem un palielināta metanola daudzuma reakcijas maisījumā.



2.23. att. Katalizatora daudzuma ietekme uz triacetīna saturu

Ja optimizāciju veic pēc FAAE un triacetīna satura, tad pie MEEMA 18 metilacetāta reakcijā optimālais katalizatora daudzums ir 0.08, etilacetāta un propilacetāta reakcijās 0.12 un izopropilacetāta reakcijā 0.18 (skatīt 2.21. un 2.23. attēlu). Daļa katalizatora tiek patērēta reaģentā klātesošās etiķskābes neitralizācijas reakcijai, neskatoties uz to, ka etiķskābes esteru skābes skaitļi bija niecīgi (<0.1 mg KOH/g). Līdz ar to, palielinot monoestera pārākumu, optimālais katalizatora daudzums būs jāpalielina. Balstoties uz skābjes skaitļa mērījumiem un 2.21. un 2.23. attēla eksperimentālajām līknēm, veicām optimālā katalizatora daudzuma aprēķinus reakcijām ar etiķskābes esteriem pie atšķirīgām monoestera/triglicerīda molārajām attiecībām tādā pašā veidā, kā 2.3.1.2. apakšnodaļā (skatīt 2.10. tabulu). Kā redzams 2.10. tabulā, pagarinot un sazarojot alkilgrupu etiķskābes estera molekulas spirta daļā, nepieciešams lietot arvien lielāku katalizatora daudzumu. Metilacetāta gadījumā nepieciešams vismazākais katalizatora daudzums (pie MEEMA 36 tikai 0.12), etilacetāta un propilacetāta optimālie katalizatoru daudzumi sakrīt (pie MEEMA 36 0.16), taču izopropilacetāta reakcijās nepieciešams lietot daudz lielāku katalizatora daudzumu (pie MEEMA 36 nepieciešams 0.27), lai 1h laikā varētu realizēt interesterifikācijas reakciju ar maksimālu galaproduktu iznākumu.

2.10. tabula

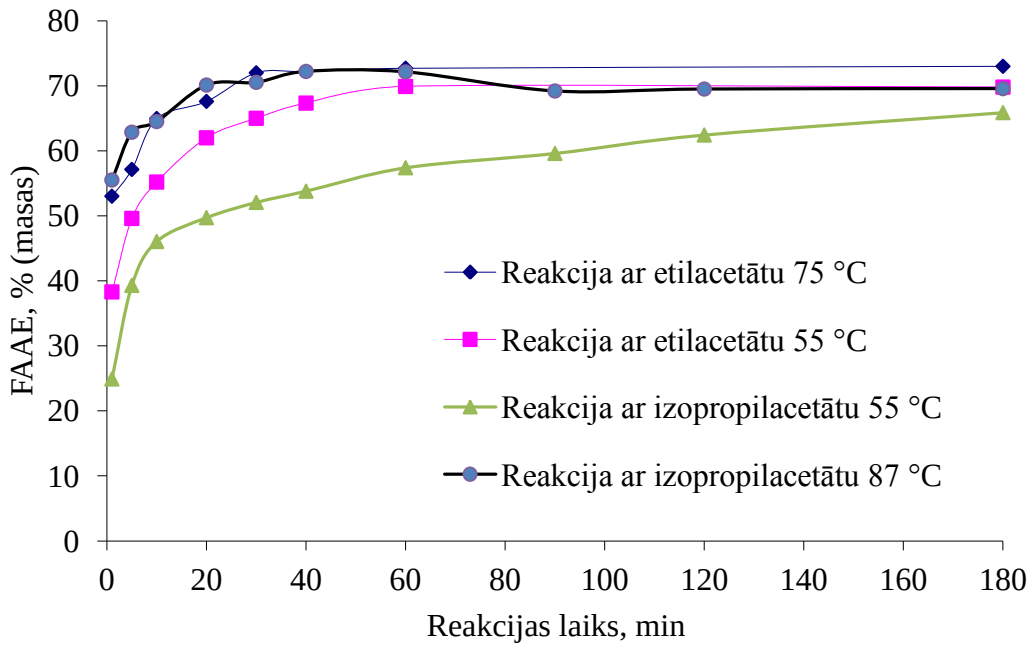
Optimālais katalizatora daudzums pie dažādām MEEMA

MEEMA	Optimālā katalizatora/eļļas molārā attiecība			
	Metilacetāts	Etilacetāts	Propilacetāts	Izopropilacetāts
3	0.05	0.09	0.09	0.11
9	0.06	0.10	0.10	0.14
18	0.08	0.12	0.12	0.18
27	0.10	0.14	0.14	0.23
36	0.12	0.16	0.16	0.27

Aprēķinātie katalizatoru daudzumi ir līdzīgi tiem, kas parasti tiek izmantoti transesterifikācijas reakcijās. Pie MEEMA 18, izmantotais katalizatora daudzums 0.12 (molārā attiecība pret eļļu) ir vienāds ar 1.5 % (masas) (katalizatora masas attiecība pret eļļas masu) kālija *t*-butilāta katalizatoram un 0.7 % (masas) nātrija metilāta katalizatoram. Transesterifikācijas reakcijās parasti lieto katalizatora daudzumu no 0.7 līdz 1.0 % (masas) pie spirta/eļļas molārās attiecības 6 [104, 105].

2.3.3.3. Nātrija metilāta katalizētas reakcijas monoestera viršanas temperatūrā

Zemie FAAE un triacetīna iznākumi interesterifikācijas reakcijās var tikt skaidroti ar etiķskābes esteru zemo reaģētspēju 55 °C temperatūrā. Lai noskaidrotu temperatūras ietekmi uz procesa norisi, veicām reakcijas gaitas kontroli pēc zināma laika reaģenta viršanas un 55 ^{o}C temperatūrā pie optimālajiem katalizatoru daudzumiem (skatīt 2.10. tabulu) un MEEMA 36. Kā redzams 2.24. attēlā, etilacetāta reakcijai 55 °C temperatūrā nepieciešamas aptuveni 60 minūtes, lai iegūtu augstu FAAE saturu, taču izopropilacetāta reakcijā pat 3 stundas ir nepietiekams laiks, lai sasniegtu FAAE satura maksimālo vērtību. Pārsteidzoši un negaidīti ir tas, ka izopropilestera viršanas temperatūrā augsta vērtība tiek sasniegta ātri un tā ir tajā pašā līmenī, kāds raksturīgs monoesteriem ar augstu reaģētspēju.

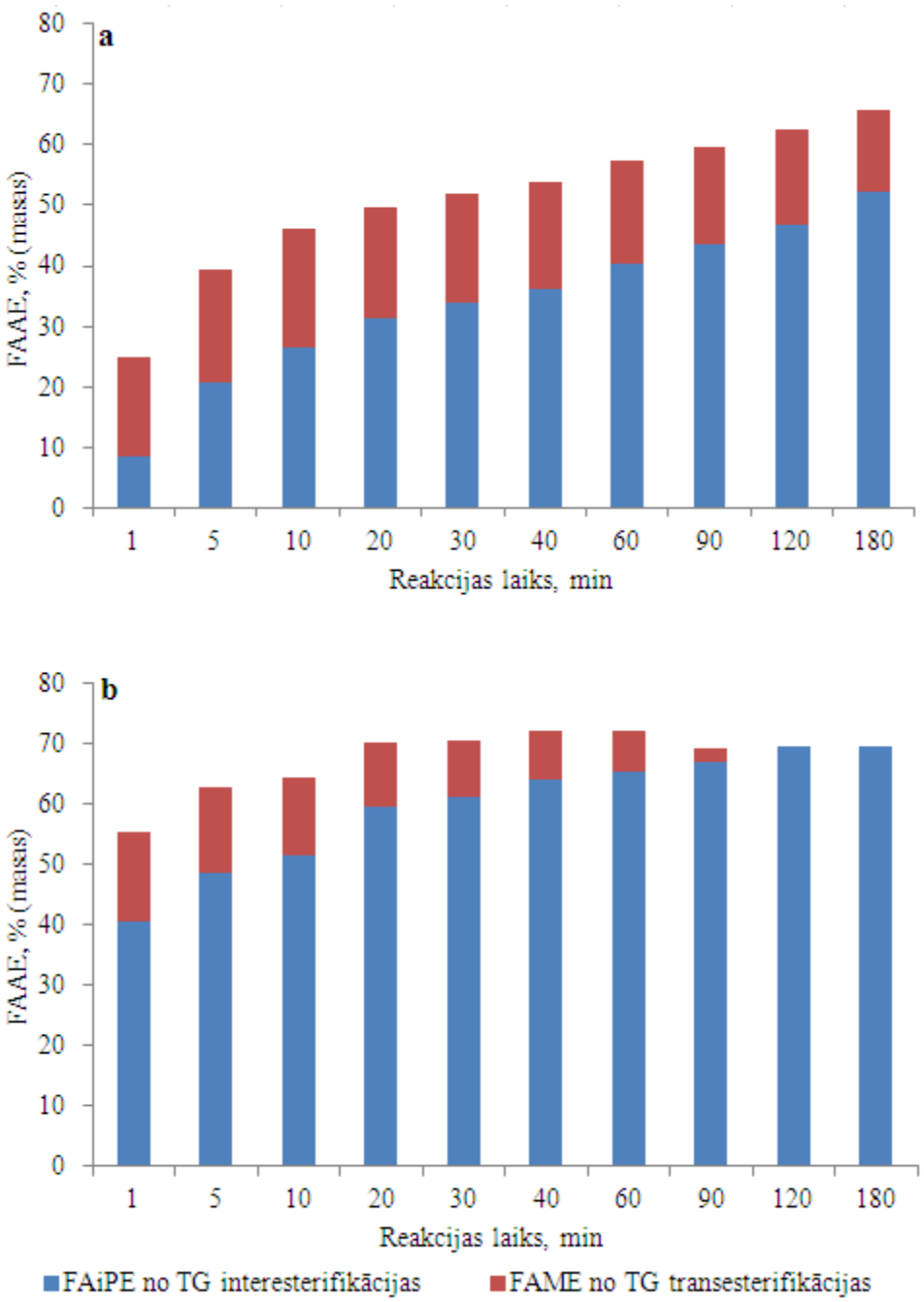


2.24. att. FAAE satura atkarība no reakcijas laika

Etilacetāta reakcijas laikā pie tā viršanas temperatūras (75 °C), gandrīz tas pats FAAE saturs (72 % (masas)) tiek sasniegts 30 - 35 minūtēs. Turklāt arī izopropilacetāta reakcijas pie viršanas temperatūras (87 °C) notiek tik ātri (skatīt 2.24. attēlu), ka esteru satura pieaugums (71 % (masas)) ir praktiski tāds pats, kā etilacetāta reakcijās. Šāds novērojums ļauj secināt, ka visās pētītajās etiķskābes esteru reakcijās pie monoestera viršanas temperatūras, optimālā katalizatora daudzuma un reaģenta molārās attiecības 36, līdzsvars tiek sasniegts ātrāk kā 1 stundas laikā.

Visbūtiskāk temperatūras izmaiņas ietekmē tieši sazarotas spirta daļas alkilķēdes monoesteru reaģētspēju. Tas lika mums atgriezties pie *t*-butilacetāta un veikt interesterifikācijas reakcijas pētījumus tā viršanas temperatūrā. Reakcijā ar *t*-butilacetātu (MEEMA 36) tā viršanas temperatūrā ar MeONa katalizatoru (katalizatora daudzums 0.27) pēc 60 minūtēm rodas 29.8% esteru. Tādējādi var teikt, ka *t*-butilacetāta gadījumā pāreja uz viršanas temperatūru dod nenozīmīgu efektu attiecībā uz interesterifikācijas procesa norises ātrumu un FAAE iznākumu, kamēr izoporopilestera gadījumā efekts ir pārsteidzošs un prasa tālākus pētījumus.

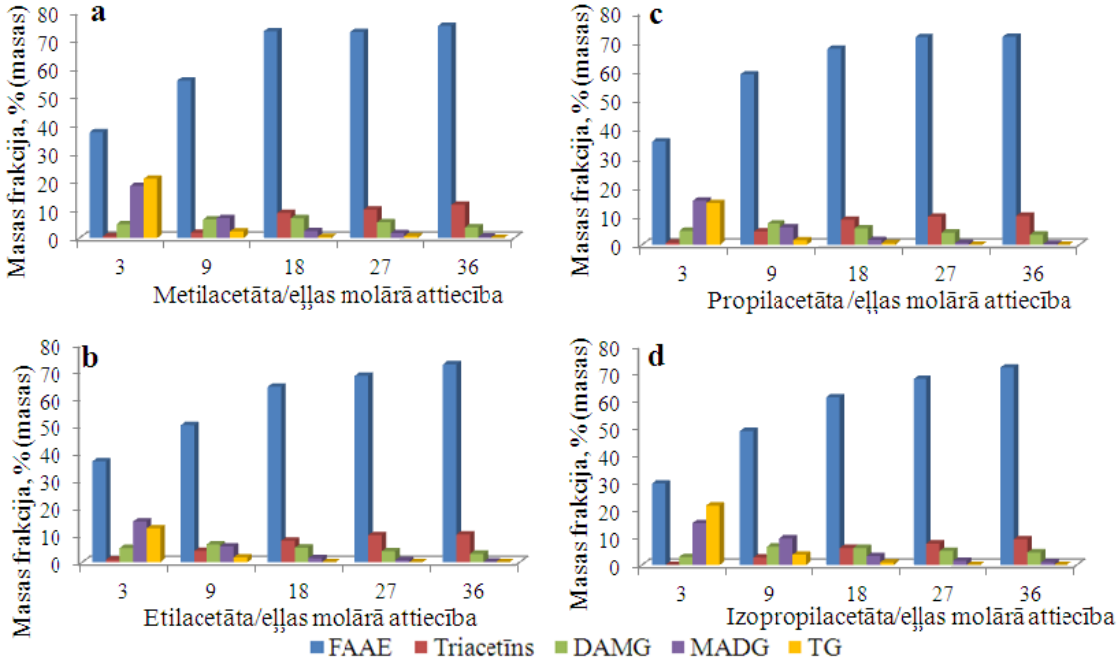
Analizējot hromatogrammas noskaidrojām, ka FAiPE un FAME saturs reakcijās ar izopropilacetātu mainās atkarībā no reakcijas laika un temperatūras. 2.25. Attēlā redzams FAiPE un FAME saturs izopropilacetāta reakciju maisījumos 55 °C un 87 °C temperatūrās.



2.25. att. FAiPE un FAME satura atkarība no reakcijas ilguma izopropilacetāta reakcijās: a) 55 °C temperatūrā; b) 87 °C temperatūrā

Acīmredzot laika gaitā augstākā tmperatūrā metanols tiek ietvaicēts un aizvadīts no reakciju maisījuma. Veicot reakciju 87°C 2 stundu garumā, reakcijas produkts FAME vairs nesatur (skatīt 2.25. attēlu). Kā redzams 2.25.b. attēlā, lielākais FAAE saturs tiek iegūts pēc 1 stundas, bet lielākais FAiPE saturs - pēc 2 stundām.

Lai izvērtētu monoestera pārākuma ietekmi tā viršanas temperatūrā, MEEMA tika pakāpeniski paaugstināta no 3 līdz 36 (skatīt 2.26. attēlu). Reakcijas tika veiktas šādos apstākļos: optimālais katalizatora daudzums (skatīt 2.10. tabulu), laiks 1 stunda.



2.26. att. Etiķskābes esteru pārākuma ietekme uz rekacijas maisījumu saturu: a) metilacetāts; b) etilacetāts; c) propilacetāts; d) izopropilacetāts

Kā redzams 2.26. attēlā, ar visiem etiķskābes esteriem produktu un starpproduktu sadalījums reakcijas maisījumos ir līdzīgs. Galveno starpproduktu – DAMG and MADG – saturs visu etiķskābes esteru reakcijās izlīdzinās un nepārsniedz attiecīgi 4.6 un 1.0 % (masas). Šie rezultāti saskan ar *Casas* u.c. publicētajiem datiem, kur tika izmantota metilacetāta/eļļas molārā attiecība 50, lai atbrīvotos no MADG reakcijas maisījumā [68]. Tā kā notiek triacetīna blakusreakcijas ar metanolu, visos reakcijas produktos rodas diacetīns un monoacetīns, taču to saturs nepārsniedz attiecīgi 6.5 un 0.4 % (masas) (izmantojot MEEMA 36). Kā redzams 2.26. attēlā, alkilķēdes pagarināšanai vai sazarošanai etiķskābes estera spirta daļā pētīto monoesteru rindā monoesteru viršanas temperatūrā ir neliela ietekme uz interesterifikācijas procesu. Izņēmums ir *t*-butilgrupa, kura praktiski bloķē interesterifikācijas reakciju. Pie reaģenta molārās attiecības 36, FAAE saturs metilacetāta, etilacetāta, propilacetāta un izopropilacetāta reakciju maisījumos ir, attiecīgi, 75.1, 72.7, 71.5 un 72.1 % (masas).

Otra vērtīgā interesterifikācijas produkta – triacetīna – saturs nedaudz samazinās, pagarinoties vai sazarojoties alkilķēdei, no 11.8 % (masas) metilacetāta gadījumā līdz 9.4 % (masas) izopropilacetāta gadījumā. Taču tas joprojām ir pietiekami augsts, lai maisījumā ar FAAE veidotu reāli izmantojamu biodīzeļdegvielu.

2.3.3.4. Kālija *t*-butilāta katalizētas reakcijas 55 °C temperatūrā

Kālija *t*-butilāta katalizēto reakciju pētījumi 55 °C temperatūrā tika veikti tādos pašos apstākļos kā izmantoti 2.3.3.1 apakšnodaļā t.i., laiks 1 stunda, MEEMA 18 un katalizatora koncentrācija 0.16.

2.11. tabula

Etiķskābes esteru struktūras ietekme uz reakcijas maisījuma sastāvu

Etiķskābes esteris	Saturs, % (masas)							*FAAE*[a] *iznākums, %*
	DAMG	MADG	TG	MAG	DAG	TAG	FAAE	
Metilacetāts	5.8	1.8	0	0.3	4.5	8.4	68.5	84.7
Etilacetāts	7.6	2.4	0	0.0	4.1	9.1	65.9	80.7
Propilacetāts	5.6	1.3	0	0.3	5.7	8.4	62.6	76.1
Izopropilacetāts	7.1	3.0	0.8	0.2	4.5	8.3	61.5	74.8
t-Butilacetāts	0	14.3	67.2	0	0	0	3.9	4.7

[a]Teorētiski iespējamais FAME, FAEE, FAPE (un FAiPE) un FAtBE saturs interesterifikācijas procesā pilnas TG konversijas rezultātā ir attiecīgi 80.9, 81.6, 82.2 un 82.8 % (masas), un teorētiski iespējamais triacetīna saturs ir attiecīgi 19.1, 18.4, 17.8 un 17.2 % (masas). Tabulā uzrādīts hromatogrāfiski noteiktais FAAE saturs reakcijas maisījumā un FAAE iznākums, kas tika aprēķināts kā eksperimentālā iznākuma daļa no teorētiskā procentos.

Atšķirībā no nātrija metilāta katalizētajām reakcijām, kālija *t*-butilāta katalizētajās reakcijās, pagarinot un sazarojot spirta daļu etiķskābes esteru molekulā, triacetīna saturs praktiski nemainās, skatīt 2.11. tabulu. Šajās reakcijās tas ir zemāks, nekā iespējams iegūt izmantojot optimālo katalizatora daudzumu, jo lietojot lielus katalizatora daudzumus, notiek triacetīna sadalīšanās reakcijas (skatīt 2.3.1.1. apakšnodaļu). Kā redzams 2.11. tabulā, alkilķēdes pagarināšana etiķskābes estera spirta daļā dotajos apstākļos izraisa nelielu etiķskābes estera reaģētspējas samazinājumu: esteru saturs samazinās no 68.5 līdz 62.6 % (masas). Arī alkilgrupas

sazarošana neizraisa lielas izmaiņas izopropilgrupas gadījumā, jo FAiPE saturs reakcijas produktos ir augsts (61.5 % (masas)). Vienīgi *t*-butilgrupa izraisa būtiskas izmaiņas. Reakcijā ar *t*-butilacetātu reaģētspējas samazinājums ir ievērojams – radušies tikai 3.9 % (masas) FAtBE.

2.3.3.5. Monoestera spirta atlikuma alkilgrupu ietekmes raksturojumi

2.12. tabulā salīdzināts FAAE iznākums reakcijās, kuras realizētas, izmantojot nātrija metilāta/metanola un kālija *t*-butilāta/*t*-butanola katalizatorus, saglabājot identiskus visus pārējos reakcijas apstākļus. Iznākumi salīdzināti tādēļ, ka teorētiskais FAAE saturs interesterifikācijas reakcijā ar katru no monoesteriem ir nedaudz atšķirīgs.

2.12. tabula

Etiķskābes esteru reaģētspējas salīdzinājums interesterifikācijas reakcijās

Etiķskābes esteris	FAAE iznākums, %	
	Na metilāts/metanolā	K *t*-butilāts/*t*-butanolā
Metilacetāts	84.3	84.7
Etilacetāts	75.7	80.7
Propilacetāts	74.4	76.1
Izopropilacetāts	54.7	74.8
t-Butilacetāts	28.6	4.7

Iegūtie dati rāda, ka salīdzinot summārie FAAE iznākumi reakcijās ar metilacetātu abu katalizatoru klātbūtnē ir praktiski vienādi, bet reakcijās ar etilacetātu un propilacetātu novēro nelielas atšķirības (pieaugums 2-5 vienības pārejot no metilāta uz *t*-butilāta katalizatoru), saglabājot secību metil- > etil- > propil-. Arī secība metil- > etil- > propil- > izopropil- > *t*-butil- saglabājas abās rindās, tomēr atšķirības kļūst būtiskas un sastāda +20 vienības izopropilacetāta gadījumā un -24 vienības *t*-butilāta gadījumā. Atšķirības ir saistītas ar transesterifikācijas reakcijām metilāta katalizatora gadījumā, kas šķietami paaugstina *t*-butilāta aktivitāti uz transesterifikācijas reakcijas pamata. Transesterifikācijas reakcija palielina FAAE

iznākumu, kas nozīmē, ka tabulā esošā vērtība vismaz izopropilacetātam (54.7) un *t*-butilacetātam (28.6) būtu jāsamazina. Iegūtie dati reakcijām ar mainīgu katalizatoru koncentrāciju apliecina, ka *t*-butilacetāta gadījumā FAtBE iznākums ir ap 3.6%. Tādējādi nātrija metilāta klātbūtnē iegūtie raksturojumi nav pretrunā ar tiem, kuri iegūti, izmantojot kālija *t*-butilāta katalizatoru, tomēr monoesteru spirta daļas alkilgrupas efekta kvantitatīvai raksturošanai attiecībā uz interesterifikāciju norisi priekšroka dodama kālija *t*-butilāta klātbūtnē iegūtajiem raksturojumiem. Izmantojot šos raksturojumus, jāsecina, ka alkilķēdes pagarināšana un sazarošana etiķskābes estera spirta daļā neapšaubāmi izraisa etiķskābes estera reaģētspējas samazinājumu, kas krasi izpaužas *t*-butilgrupas gadījumā (skatīt 2.12. tabulu). Alkilgrupu ietekme var būt saistīta ar to indukcijas un stēriskajiem efektiem. Krasās izmaiņas pārejot uz *t*-butilacetātu liek domāt, ka dominē alkilgrupu stēriskie efekti. No interesterifikāciju reakciju pētījumiem iegūtie alkilgrupu relatīvie formālie efekti (Ef_{est}), kas nav aizvietotājus raksturojošas konstantes, varētu tikt reprezentēti kā FAME un FAAE iznākumu attiecība:

Ef_{est} (alkilgrupai) = FAME iznākums/ FAAE iznākums,

tādējadi piešķirot metilgrupai vērtību 1 (skatīt 2.13. tabulu). Alkilgrupu Ef_{est} vērtības dotas kopā ar to stēriskos efektus raksturojošām konstantēm Es [106].

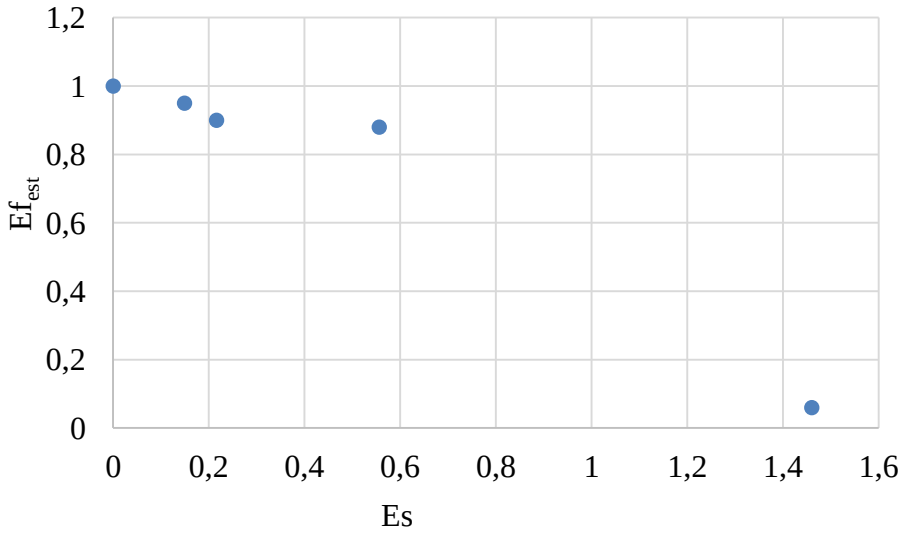
2.13. tabula

Monoesteru spirta daļas alkilgrupas ietekmes raksturojumi

Alkilgrupa	Ef_{est}	Es [106]
Metil	1.00	0
Etil	0.95	0.149
Propil	0.90	0.216
Izopropil	0.88	0.556
t-Butil	0.06	1.460

2.27. attēlā redzams, ka starp alkilgrupu stēriskajām konstantēm [106] un taukskābju esteru iznākumu eksistē sarežģīta sakarība, kurā izopropilgrupa īsti neiekļaujas. Jādomā, ka izopropilgrupas gadījumā bez stēriskajiem grupas efektiem lielu iespaidu atstāj vēl kādi citi efekti, kuru izcelsmi būtu jāpēta. Tomēr tendence - pieaugot alkilgrupu stēriskajiem efektiem FAAE iznākums samazinās - ir izteikta un

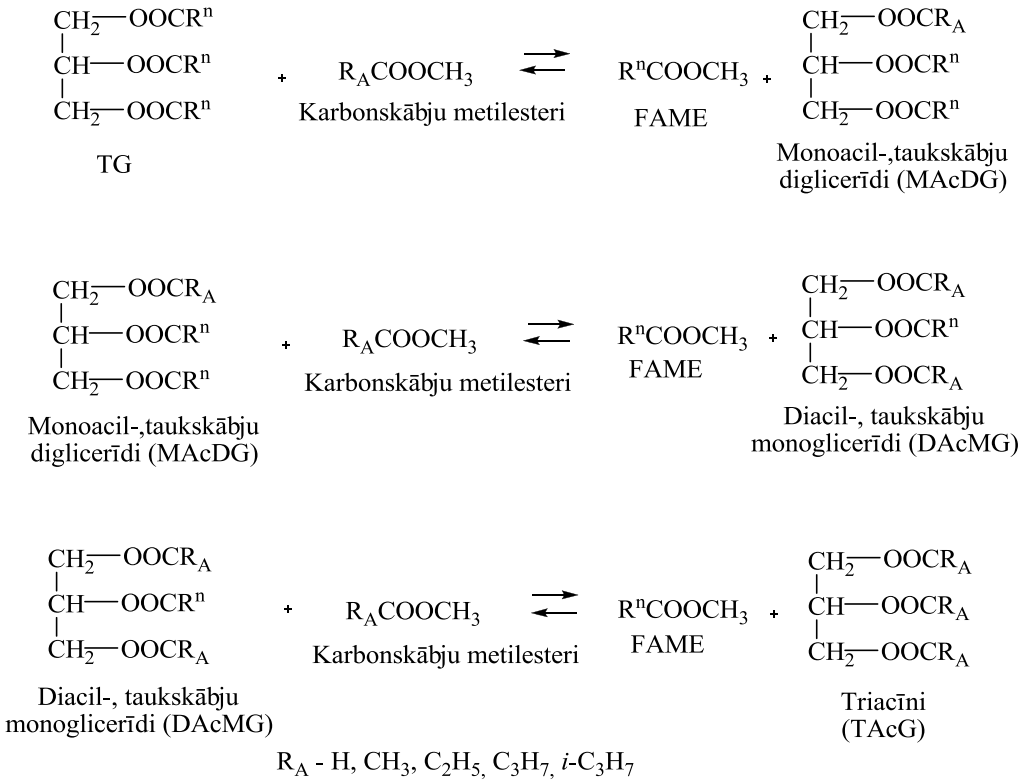
apliecina, ka monoestera spirta atlikuma stēriskais efekts būtiski ietekmē interesterifikācijas reakcijas norisi.



2.27. att. Sakarība starp monoesteru spirta daļas alkilgrupu efektu uz FAAE iznākumu (Ef_{est}) un to stērisko efektu raksturojošām konstantēm Es

2.3.4. Karbonskābju metilesteru skābes daļas struktūras ietekme

Lai izvērtētu karbonskābju metilesteru skābes daļas struktūras ietekmi uz rapšu eļļas interesterifikāciju, reakcijas veiktas, izmantojot gan nātrija metilāta, gan kālija *t*-butilāta katalizatorus. 2.28. attēlā parādīta reakciju shēma (2-1, 2-2, 2-3 reakcijas 2.1. attēlā). Kā redzams 2.28. attēlā, izmantojot dažādu karbonskābju metilesterus, visos gadījumos rodas FAME. Taču starppprodukti un blakusprodukti ir atšķirīgi – kā acil grupas (Ac) var būt formil-, acetil-, propionil-, butiroil- vai izobutiroil- grupas, skatīt 2.28. attēlu.



2.28. att. TG interesterifikācija ar karbonskābju metilesteriem

2.3.4.1. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 27 °C temperatūrā nātrija metilāta klātbūtnē

Lai noteiktu karbonskābju metilesteru skābes daļas ietekmi uz interesterifikācijas reakcijām, tās tika veiktas apstākļos, kas ir piemēroti visiem reaģentiem: temperatūra 27 °C (temperatūru nosaka metilformiāta viršanas temperatūra 32 °C), MEEMA 18, katalizatora daudzums 0.12, reakcijas laiks 1h.

Nātrija metilāts ir izšķīdināts metanolā, līdz ar to vienlaicīgi notiek gan interesterfikācijas, gan transesterifikācijas reakcijas ar FAME veidošanos. Tā kā FAME izcelsmi nevar noskaidrot, neizmantojot izotopus saturošus reaģentus, tad 2.14. tabulā apkopotie rezultāti attiecas uz FAME summāro saturu.

Teorētiski iespējamais FAME saturs pie pilnas TG konversijas interesterifikācijas procesā ar metilformiātu, metilacetātu, metilpropionātu, metilbutirātu (un metilizobutirātu) ir attiecīgi 84.0, 80.9, 78.0 un 75.3 % (masas) un teorētiski iespējamais TAcG saturs attiecīgi 16.0, 19.1, 22.0 un 24.7 % (masas). FAAE iznākums tika rēķināts kā eksperimentālā iznākuma daļa no teorētiskā procentos.

2.14. tabula

Nātrija metilāta katalizēto karbonskābju metilesteru un rapšu eļļas reakciju produktu saturs

Karbonskābes metilesteris	Saturs, % (masas)					
	DAcMG	MAcDG	TG	DG	TAcG	FAME
Metilformiāts	9.2	13.1	15.8	1.1	0.7	55.0
Metilacetāts	5.4	2.3	0	0.8	8	70.5
Metilpropionāts*	0	0	74	14.3	0	11.3
Metilbutirāts	3.3	9.2	31.7	11.0	1.3	33.5
Metilizobutirāts	0	0	52.8	21.6	0	21.0

*Katalizators reakcijas maisījumā nešķīst

Kā redzams 2.14. tabulā, interesterifikācija ar metilformiātu, metilpropionātu, metilbutirātu un metilizobutirātu nenotiek ar pilnīgu eļļas konversiju. Metilformiāta gadījumā eļļas konversija ir 84,2%, metilpropionāta gadījumā 26%, metilbutirāta 68%, bet metilizobutirāta gadījumā 47.2%. Kā liecina eksperimentālie novērojumi, nātrija metilāts/metanolā slikti sajaucas un neveido homogēnus maisījumus ar metilformiātu, kas varētu būt iemesls FAME satura samazināšanai metilformiāta reakcijas maisījumos. Arī metilbutirāta un metilizobutirāta reakcijās šādā temperatūrā (27 °C) nātrija metilāts/metanolā pilnībā neizšķīst (reakcijas maisījums pēc katalizatora pievienošanas kļūst nehomogēns). Metilpropionātā nātrija metilāts/metanolā nešķīst vispār, un iegūtie 11.3% FAME varētu būt radušies transesterifikācijā ar spirtu. Augstāko esteru saturu eksperimenta apstākļos var iegūt ar metilacetātu – 70.5 % (masas). Katalizatora un izejvielu maisījuma sliktā savstarpējā šķīdība izmaina reakcijas norisi, un aizvietotāju raksturojumu noteikšanai būtu nepieciešams veikt reakcijas ar mazāk polāra katalizatora (kālija *t*-butilāts *t*-butanolā) šķīduma izmantošanu.

2.3.4.2. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 27 °C temperatūrā kālija *t*-butilāta klātbūtnē

Kālija *t*-butilāta katalizēto reakciju pētījumi 27 °C temperatūrā tika veikti tādos pašos apstākļos kā 2.3.4.1. apakšnodaļā, t.i. MEEMA 18, katalizatora daudzums 0.12, ilgums 1 stunda. Rezultāti atspoguļoti 2.15. tabulā.

2.15. tabula

Kālija *t*-butilāta katalizēto karbonskābju metilesteru un rapšu eļļas reakciju produktu sastāvs, veicot reakcijas 27 °C temperatūrā

Reaģents	% (masas)					
	DAcMG	MAcDG	TG	DG	TAcG	FAME
Metilformiāts	5.3*	1.3*	0 *	0.2*	2.0*	74.2*
Metilacetāts	8	3.2	0.6	0.4	15.6	71
Metilpropionāts**	0	0	91.1	6.2	0	1
Metilbutirāts	8.2	1.5	0	0	15.1	61.8
Metilizobutirāts	0	0	90.5	9.1	0	0.8

*Ņemot vērā slāņu masu attiecības

**Katalizators reakcijas maisījumā nešķīst

Kā redzams 2.15. tabulā, triformīna saturs, kas iegūts metilformiāta reakcijā, ir zemāks kā varētu gaidīt (2.0 % (masas)), jo tai pat laikā FAME saturs ir salīdzinoši augsts (74.2 % (masas)). Tas skaidrojams ar to, ka daļa triformīna pāriet apakšējā šķidruma slānī, kas izveidojas reaģenta pārākuma atdestilēšanas laikā un tiek atdalīts. Izmantojot GC un PMR metodes noskaidrots, ka atdalītais apakšējais slānis sastāv no mono-, di- un triformīna un vēl neliela daudzuma glicerīna. Līdz ar to tabulā dotais FAME saturs ir koriģēts, ņemot vērā masu attiecību starp abiem slāņiem (noteiktais FAME saturs reizināts ar masu attiecību abiem slāņiem: FAME slāņa masa pret kopējo abu slāņu masu).

Kā redzams 2.15. tabulā, augstākais esteru saturs tika iegūts, izmantojot metilformiātu – 74.2 % (masas). Diemžēl, kālija *t*-butilāta katalizators metilpropionātā nešķīst, kā rezultātā reakcija nenotiek. Savukārt metilizobutirātā izskatās, ka tas šķīst daļēji, bet reakcijā ar eļļu tas praktiski neiesaistās. Lai pārliecinātos, nofiltrējām

reakcijas maisījumu. Nogulsnes tika analizētas ar KMR spektroskopiju: tajās identificēts *t*-butilāts, līdz ar to var secināt, ka pilnībā kālija *t*-butilāts metilizobutirātā šajā temperatūrā (27 °C) nešķīst. Abos gadījumos eļļas konversija ir aptuveni 9% un izveidojušies diglicerīdi (nelielā mērā notiek TG transesterifikācija ar *t*-butilātu).

Jāatzīmē, ka interesterifikācijas reakcijās ar metilacetātu abu katalizatoru gadījumā iegūts praktiski vienāds FAME saturs – ar metilātu 70.5 % (masas), bet ar *t*-butilātu – 71.0 % (masas) (skatīt 2.14. un 2.15. tabulu).

Tā kā šajos eksperimentos tika lietota reaģentu molārā attiecība 18, starpproduktu saturs reakcijas maisījumos ir diezgan augsts – 5.3 un 8.0 % (masas) DAcMG attiecīgi reakcijās ar metilformiātu un metilacetātu.

2.3.4.3. Reakcijas salīdzināmos apstākļos 55 °c temperatūrā kālija *t*-butilāta klātbūtnē

Lai varētu salīdzināt skābes daļas un spirta daļas ietekmi interesterifikācijas reakcijās, veicām reakcijas konstantos apstākļos arī 55 °C ar visiem reaģentiem, izņemot metilformiātu, kura viršanas temperatūra ir 32 °C. Eksperimenti tika veikti šādos konstantos apstākļos: 55 °C temperatūrā, MEEMA 18, katalizatora daudzums 0.16, ilgums 1 stunda (tādos pašos kā 2.3.3.4. apakšnodaļā).

2.16. tabula

FAME saturs un iznākums 55 °C temperatūrā iegūtajā reakcijas maisījumā

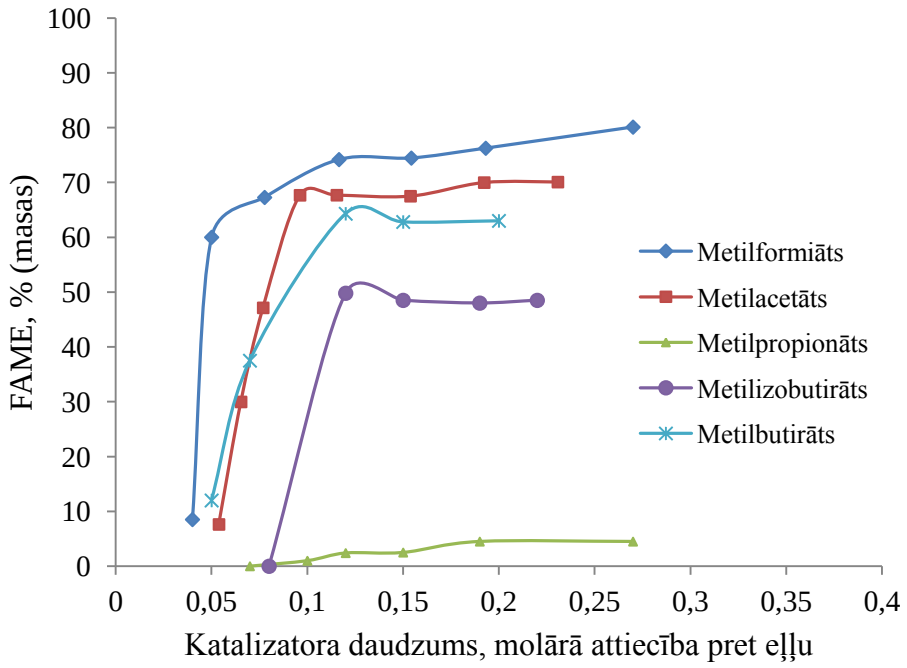
Karbonskābes metilesteris	FAME	
	Saturs, % (masas)	Iznākums, %
Metilacetāts	68.5	84.7
Metilpropionāts	1.5	1.9
Metilbutirāts	63.3	84.1
Metilizobutirāts	3.1	4.1

Kā redzams 2.16. tabulā, salīdzinot FAME iznākumus metilacetāta un metilbutirāta gadījumā, rezultāti praktiski sakrīt, kas liecina, ka ķēdes pagarināšana monoestera skābes daļā praktiski neietekmē reaģētspēju. Metilpropionāta reakcijas izejvielu maisījumā katalizators arī 55 °C temperatūrā joprojām nešķīst. Metilizobutirāta gadījumā rezultāts no 0 % (masas) 27 °C temperatūrā ir

paaugstinājies līdz 3.1 % (masas) 55 °C temperatūrā. Tas nozīmē, ka metilizobutirāta gadījumā būtu nepieciešami pētījumi pie tā viršanas temperatūras.

2.3.4.4. Kālija *t*-butilāta daudzuma ietekme monoestera viršanas temperatūrā

Lai izvērtētu kālija *t*-butilāta katalizatora daudzuma ietekmi reaģenta viršanas temperatūrā, reakcijas tika veiktas 1 stundu ar karbonskābju metilestera/eļļas molāro attiecību 18.



2.29. att. Kālija *t*-butilāta koncentrācijas un reakcijas temperatūras ietekme uz FAME iznākumu. Reakciju temperatūra: metilformiātam 27 °C, metilacetātam 55 °C, metilpropionātam 78 °C, metilbutirātam 100 °C, metilizobutirātam 88 °C

Kā redzams 2.29. attēlā, pieaugot oglekļa atomu skaitam karbonskābes molekulas skābes daļā, samazinās FAME saturs. Turklāt FAME saturs metilacetāta reakcijās ir zemāks nekā metilformiāta reakcijās, neskatoties uz to, ka metilacetāta reakcijas tika veiktas daudz augstākā temperatūrā (55 °C) (dati par metilacetātu no 2.3.1.1. apakšnodaļas). No 2.29. attēla līknes redzams, ka optimālais katalizatora daudzums metilformiāta reakcijām ir 0.12 (FAME saturs 74.2 % (masas)), kas ir līdzīgi kā metilacetāta reakcijām - 0.10 (FAME saturs 67.7 % (masas)). Pārsteidzoši augsts FAME saturs iegūts metilizobutirāta reakcijās ar katalizatora daudzumu 0.12 (49.8 % (masas)). Tas parāda būtisku temperatūras ietekmi sazarotas ķēdes

karbonskābju esteru gadījumos; līdzīgi arī sazarotas spirta daļas alkilķēdes monoesteru gadījumos tika novērota visbūtiskākā ietekme uz reaģētspēju (skatīt 2.3.3.3. apakšnodaļu). Turklāt tas liecina, ka reaģenta viršanas temperatūras izmantošana nodrošina labāku katalizatora šķīdību reakcijas maisījumā. Taču metilpropionāta gadījumā temperatūras palielināšana nedod vērā ņemamus uzlabojumus: FAME saturs nepārsniedz 5 % (masas) pat pie lieliem katalizatora daudzumiem.

Iegūtie rezultāti saskan ar publicētajiem rezultātiem rapšu eļļas interesterifikācijā ar dažādiem karbonskābju esteriem superkritiskos apstākļos [73], kur augstākais FAME saturs tika iegūts ar metilacetātu (metilformiāts netika pētīts).

Taču kopumā var teikt, ka sazarojot ķēdi monoestera molekulas skābes daļā, FAME saturs samazinās. Tas ir skaidrojams ar šīs daļas ietekmi uz reakcijas norisi saskaņā ar mehānismu, kas parādīts 2.20. attēlā 2.3.3.1. apakšnodaļā. Skābes daļas R^1 alkil grupa ietekmē tetraedrālo starpproduktu veidošanos un to sabrukšanu.

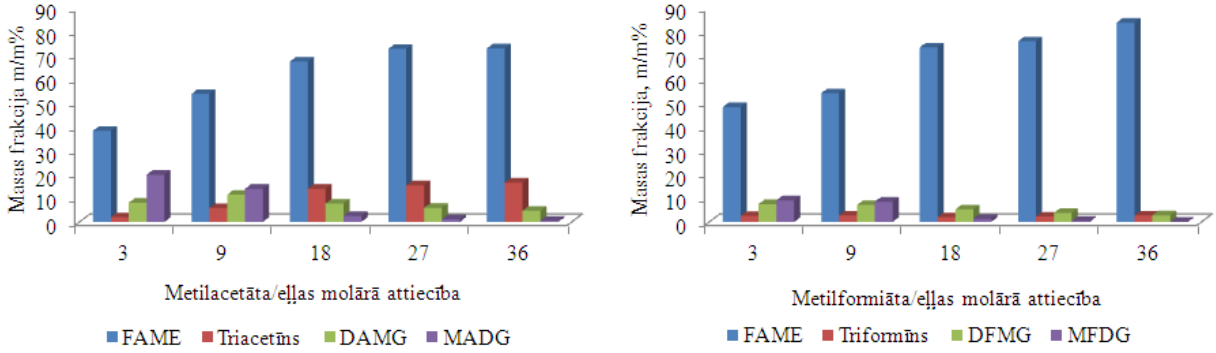
Optimālais katalizatora daudzums pieaug, palielinot karbonskābju metilestera pārākumu, jo daļa katalizatora tiek patērēta neliela daudzuma klātesošās karbonskābes neitralizācijas reakcijām, neskatoties uz to, ka karbonskābju metilesteru skābes skaitļi bija niecīgi (<0.2 mg KOH/g). Balstoties uz skābes skaitļa mērījumiem, iepriekšējiem rezultātiem un 2.29. attēlā dotajām eksperimentālajām līknēm, veicām optimālā katalizatora daudzuma aprēķinus pie dažādām reaģentu MEEMA (tādā pašā veidā kā 2.3.1.2. apakšnodaļā (skatīt 2.10. tabulu)). Pie metilformiāta MEEMA 3, 9, 18, 27 un 36 optimālā katalizatora/eļļas molārā attiecība ir, attiecīgi, 0.09, 0.10, 0.12, 0.14 un 0.16.

2.3.4.5. Metilformiāta pārākuma ietekme 27 °C temperatūrā

Lai izvērtētu metilformiāta pārākuma ietekmi tā viršanas temperatūrā, MEEMA tika pakāpeniski paaugstināta no 3 līdz 36 (skatīt 2.30. attēlu). Salīdzināšanai izmantoti dati par metilacetāta pārākuma ietekmi interesterifikācijas reakcijās (arī 2.7. tabula 2.3.1.2. apakšnodaļā). Reakcijas tika veiktas šādos apstākļos: optimālais kālija *t*-butilāta *t*-butanolā daudzums, laiks 1 stunda, temperatūrā, kas tuva reaģenta viršanas temperatūrai, metilformiātam 27°C, metilacetātam 55°C.

Lietojot metilformiāta MEEMA 36, iespējams sasniegt maksimālo FAME saturu - 84 % (masas) (koriģēts ņemot vērā slāņu masu attiecības). Var secināt, ka

FAME saturs reakcijās ar metilformiātu ir augstāks nekā ar metilacetātu. Taču blakusproduktu – triacetīna un triformīna – saturs ir atšķirīgs, un īsti nav salīdzināms, jo metilformiāta reakciju rezultātā, izveidojas atsevišķs slānis, kas sastāv no mono-, di- un triformīna, un glicerīna. Gan reakcijās ar metilacetātu, gan metilformiātu palielinot reaģenta pārākumu, vajadzīgo galaproduktu saturs reakciju maisījumos pieaug, bet starpproduktu (DAMG, DFMG, MADG, MFDG) saturs samazinās.



2.30. att. Metilformiāta un metilacetāta pārākuma ietekme uz produktu sastāvu

FAME saturs reakcijās ar metilformiātu ir augstāks nekā ar pārējiem reaģentiem, turklāt tas ir arī augstāks kā iepriekš publicētie vislabākie rezultāti ķīmiskajā interesterifikācijā – 77.0 % (masas) ar metilacetāta molāro attiecību 48 un kālija metilāta daudzumu 0.1 [79].

2.3.4.6. Karbonskābju metilesteru skābes daļas struktūras ietekmes raksturojumi

No pētītajām reakcijām salīdzinošos apstākļos 27 un 55 ^{o}C seko, ka drošu reakcijas raksturojumu iegūšanu apgrūtina katalizatora nepietiekama šķīdība rapšu eļļas un monoestera maisījumā. Visuzskatāmāk tas izpaužas metilpropionāta gadījumā, kur saskatāmu cietu daļiņu suspensijas veidošanās novērojama abu katalizatoru klātbūtnē visos eksperimentos, un FAME saturs reakcijas maisījumā kālija *t*-butilāta klātbūtnē pat estera viršanas temperatūrā nepārsniedza 5 % (masas). Vājāk izteiktas suspensijas veidošanās pazīmes vērojamas metilformiāta gadījumā, veicot reakciju nātrija metilāta klātbūtnē un visās reakcijās, kurās izmantots metilizobutirāts. Atkārtojot metilizobutirāta reakcijas tika konstatēts, ka to raksturojumi mainās atkarībā no ļoti nelielām eksperimentu apstākļu izmaiņām, ko

citos gadījumos nenovēro. Iegūtos minēto reakciju raksturojumus jāuzskata par nedrošiem un pētījumi jāturpina izejvielu maisījumā labāk šķīstošu alkilātu katalizatoru klātbūtnē.

No pētījumiem 27 ^{o}C temperatūrā kālija *t*-butilāta klātbūtnē iespējams iegūt salīdzinošus datus par metilformiāta un metilacetāta reaģētspēju. Abos gadījumos FAME iznākums ir praktiski vienāds un sastāda 88%, no kā seko, ka izveidotajā aizvietotāju efektu sistēmā ar metilgrupai piešķirto raksturojumu 1 arī ūdeņradim ir jāpiešķir tāds pats raksturojums. Tālākajā tekstā aizvietotāju raksturojumi skābes atlikumā apzīmēti ar Ef_{est}*. Veikto eksperimentu rezultātā esam noskaidrojuši, ka pārsteidzošā veidā Ef_{est}*(CH_3) = Ef_{est}*(H) = 1.

No pētījumiem par reakcijām 55 ^{o}C temperatūrā kālija *t*-butilāta klātbūtnē iespējams iegūt salīdzinošus datus par metilbutirāta un metilacetāta salīdzinošo reaģētspēju. Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem metilbutirāta gadījumā novēro gandrīz tikpat lielu FAME iznākumu kā metilacetāta gadījumā, un mērījumu rezultātu matemātiska apstrāde dod Ef_{est}*($CH_2CH_2CH_3$) = 0.99. Iegūtie Ef_{est} un Ef_{est}* apkopoti 2.17. tabulā.

2.17. tabula

Aizvietotāju raksturojumi monoesteru spirta un skābes atlikumos

Aizvietotājs	Ef_{est} (spirta paliekā)	Ef_{est}* (skābes paliekā)
H	-	1.0
CH_3	1.0	1.0
CH_2CH_3	0.95	-
$CH_2CH_2CH_3$	0.9	0.99

No 2.17. tabulas datiem seko, ka vienu un to pašu aizvietotāju ievadīšana monoestera skābes un spirta atlikumos atšķirīgi ietekmē to reakcijas spēju. Piemēram, nesazarotu alkilgrupu pagarināšana spirta daļā pakāpeniski samazina monoestera reaģētspēju, kamēr nesazarotu alkilgrupu pagarināšana monoestera skābes daļā tā reaģētspēju praktiski neietekmē.

2.3.5. Rapšu eļļas interesterifikācijā ar etiķskābes esteriem iegūtās biodegvielas raksurojumi

Rapšu eļļas interesterifikācijā ar etiķskābes esteriem iegūtais reakcijas maisījums bez tālākas attīrīšanas no blakusproduktiem tika analizēts kā biodegviela

un iegūtie raksturojumi tika salīdzināti ar LV EN14214 „Automobiļu degvielas. Taukskābju metilesteri (FAME) dīzeļdzinējiem. Prasības un testēšanas metodes" standarta prasībām. Visi mērījumi veikti produktam bez mazgāšanas, ko parasti vairākkārt realizē biodīzeļdegvielas sintēzes procesā, lai iegūtu atbilstību standartam. No standartā LV EN14214 dotajiem parametriem tika kontrolēti 7: blīvums, viskozitāte, koksēšanas atlikums, eļļošanas īpašības, CP, CFPP un PP. Zemo temperatūru īpašības salīdzinātas ar īpašībām ziemas dīzeļdegvielai.

Biodegvielas iegūšanas reakcijas apstākļi bija sekojoši: MEEMA 36, katra reakcija realizēta temperatūrā, kas tuva attiecīgā etiķskābes estera viršanas temperatūrai (2.3.3.3. apakšnodaļa), izmantots optimālais nātrija metilāta katalizatora daudzumu (2.10. tabula), reakcijas laiks 1 stunda. Iegūto reakcijas maisījumu sastāvs dots 2.18. tabulā.

2.18. tabula

Rapšu eļļas interesterifikācijā ar etiķskābes esteriem iegūtās biodegvielas sastāvs

Reaģents	Saturs, % (masas)											*Y*, %*
	MG	MAMG	DAMG	DG	MADG	TG	G	MAG	DAG	TAG	FAAE	
Metil-acetāts	1.0	1.8	3.7	0.0	0.5	0	0.1	0.4	6.5	11.8	75.1	*112.8*
Etil-acetāts	1.2	1.8	3.6	0.0	0.3	0	0.1	0.5	6.5	10.9	75.2	*108.3*
Propil-acetāts	1.1	1.6	3.7	0.0	0.3	0	0.0	0.3	5.6	10.6	76.5	*113.0*
Izopropil -acetāts	1.4	2.7	5.1	0.3	1.0	0	0.3	0.5	6.1	9.7	72.2	*107.9*

**Y - Degvielas iznākums ir reakcijas produkta masas un izmantotās eļļas masas attiecība, % (teorētiski iespējamais metilacetātam ir 124%, etilacetātam 129% un propilacetātam un izopropilacetātam 133%), pieņemot, ka rapšu eļļas vidējā molmasa ir 917 g (skatīt eksperimentālo daļu)*

Degvielas iznākums, kā redzams, 2.18. tabulā, visiem reakciju produktiem ir aptuveni 110%. Salīdzinot ar transesterifikācijas procesu, var teikt, ka degvielas iznākums ir krietni lielāks. Transesterifikācijā ar metanolu bāziskās katalīzes apstākļos biodīzeļa iznākums nepārsniedz 93.5% (rēķinot pēc eļļas), turklāt reakcijās ar etanolu, propanolu, izopropanolu un butanolu iznākumi pakāpeniski samazinās [86, 104, 107 - 109].

Taču jāņem vērā, ka interesterifikācijas produktiem ir diezgan augsts diacetīna un DAMG saturs, kas varētu būt traucējoši, lai šos maisījumus izmantotu kā degvielu.

Literatūrā atrodami raksti, kuros pētītas FAME un triacetīna maisījumu degvielu īpašības [69, 73], taču interesterifikācijas rezultātā iegūto FAEE, FAPE un FAiPE biodīzeļdegvielu maisījumu īpašības nav pētītas.

Kā redzams 2.18. tabulā, visi iegūtie interesterifikācijas maisījumi satur praktiski vienādu daudzumu FAAE (75 % (masas)), izņemot reakcijas maisījumu, kas iegūts izmantojot izopropilacetātu – šajā gadījumā FAAE saturs ir samazināts (72.2 % (masas)).

Otra vērtīgā interesterifikācijas produkta – triacetīna – saturs nedaudz samazinās, pagarinoties vai sazarojoties alkilķēdei: no 11.8 % (masas) metilacetāta gadījumā līdz 9.4 % (masas) izopropilacetāta gadījumā.

Biodīzeļdegvielas standarts reglamentē, ka tādi savienojumi, kā monoglicerīdi, diglicerīdi, triglicerīdi nedrīkst būt vairāk kā 0.7 % (masas). Tā kā visi pētītie maisījumi satur ne tikai triacetīnu un diacetīnu, bet arī DAMG un MADG, MAMG un MG, tad sagaidāms, ka pētītie raksturlielumi varētu neiekļauties šī standarta noteiktajās robežās bez iegūto maisījumu attīrīšanas.

2.19. tabulā redzams, ka iegūto produktu blīvums ir augstāks nekā FAME blīvums, jo šie produkti satur triacetīnu, kura blīvums ir 1.155 g/cm^3. Pagarinot alkilķēdes garumu etiķskābes estera spirta daļā, pieaug parauga kinemātiskā viskozitāte, un visaugstākā tā ir FAiPE paraugam (5.96 mm^2/s). Gan blīvuma, gan kinemātiskās viskozitātes vērtības iegūtajiem maisījumiem pārsniedz EN 14214 pieļautās normas biodīzelim. Tas skaidrojams ar to, ka visi reakciju maisījumi satur diacetīnu un triacetīnu, kuru kinemātiskā viskozitāte attiecīgi ir 14.0 un 7.0 mm^2/s. Koksēšanas atlikums ir degvielas īpašība, kas raksturo tieksmi veidot uzdegumus [73]. Pēc ASTM standarta D4530 šis parametrs paraugam nedrīkst pārsniegt 0.05 %. Ta kā reakciju maisījumi satur tādus piemaisījumus kā diacetīns un DAMG, standartam atbilstošs rezultāts iegūts vienīgi metilacetāta reakcijas produktam.

Zināms, ka triacetīns samazina degvielas maisījuma *CP, PP* un *CFPP* [73], taču šajā gadījumā mēs nenovērojām triacetīna klātbūtnes pozitīvo efektu. Zemo temperatūru īpašību uzlabojums izopropilacetāta paraugam ir saistīts ar paša FAiPE īpašībām [85].

Var secināt, ka reakcijas produktu *CFPP* atbilst vismaz D klasei ziemas dīzeļdegvielai, bet izopropilacetāta gadījumā sasniedz E klasi.

Lai uzlabotu šo iegūto maisījumu degvielas parametrus, nepieciešams atbrīvoties no tādiem piemaisījumiem reakciju produktos kā DAMG un diacetīns. Diacetīna saturu iespējams samazināt, lietojot kālija *t*-butilāta katalizatoru. DAMG saturu iespējams samazināt, lietojot lielāku reaģenta pārākumu.

2.19. tabula

Etiķskābes esteru reakcijas produktu degvielas īpašības

Parametrs, mērvienība	Metil-acetāts	Etil-acetāts	Propil-acetāts	Izopropil-acetāts	EN 14214 noteiktā parametra vērtība
Blīvums (15 ^{o}C), g/cm^{3}	0.92	0.91	0.91	0.91	0.86 – 0.90
Viskozitāte (40 ^{o}C), mm^{2}/s	5.36	5.25	5.47	5.96	3.50 – 5.00
Koksēšanas atlikums (100%), %	0.03	0.09	0.07	0.11	≤ 0.05 *
CP, °C	-6	-6	-9	-14	-
CFPP, °C	-10	-10	-13	-15	D -10 E -15
PP, °C	-12	-13	-15	-18	-

* ASTM D6751 parametrs degvielai bez frakcionēšanas

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. FAAE noteikšana ar modificēto EN 14103 metodi

3.1.1. Izmantotā aparatūra

1) *Analytical Control (AC)* firmas biodīzeļa analizators, kas izveidots par bāzi ņemot *Agilent Technologies* divu kanālu gāzu hromatogrāfu 7890A. Šis analizators ir kalibrēts atbilstoši EN 14103, EN 14105 un EN 14214 prasībām;
2) Analītiskie svari *Denver Instrument Company AA* – 250 ar precizitāti 0.1 mg.

3.1.2. Hromatografēšanas režīmi

1) Kapilārā kolonna ar stacionāro fāzi *HP Innowax.* Kolonnas garums 30 m, iekšējais diametrs 0.25 mm, stacionārās fāzes slāņa biezums 0.25 μm;
2) Nesējgāze – hēlijs;
3) Liesmas jonizācijas detektors, temperatūra 390 °C;
4) Krāsns, temperatūra, 200 °C;
5) Ievadītais tilpums ir 1 μl.

3.1.3. Lietotie reaģenti

1) Heptāns;
2) Metilheptadekanoāts (*TCI Europe n.v.*, >97.0 %).

3.1.4. Standartu un paraugu sagatavošana

1) Metilheptadekanoāta šķīdums, 10 mg/ml:
   500 mg metilheptadekanoāta iesver 50 ml mērkolbā un atšķaida ar heptānu līdz atzīmei.
2) 150 mg parauga iesver 10 ml pudelītē un pievieno 5 ml metilheptadekanoāta šķīduma (10 mg/ml), izmantojot 5 ml pipeti.

3.2. Glicerīna un glicerīdu noteikšana ar modificēto en 14105 metodi

3.2.1. Izmantotā aparatūra

1) *Analytical Control (AC)* firmas biodīzeļa analizators, kas ir kalibrēts atbilstoši EN 14105 un EN 14103 prasībām;
2) Analītiskie svari *Denver Instrument Company AA* – 250 ar precizitāti 0.1 mg.

3.2.2. Hromatografēšanas režīmi

1) Kapilārā kolonna ar stacionāro fāzi *HT DB-5*. Kolonnas garums 15 m, iekšējais diametrs 0.32 mm, stacionārās fāzes slāņa biezums 0.1 µm;
2) Krāsns temperatūras programma:

   50 °C iztur 5 min., ieprogrammēts 15 °C/min līdz 180 °C, ieprogrammēts 7 °C/min līdz 230 °C, ieprogrammēts 10 °C/min līdz 370 °C, gala temteratūru iztur 5 min.;
3) Detektora temperatūra 390 °C;
4) Nesējgāze – hēlijs;
5) Ievadītais tilpums ir 1 µl.

3.2.3. Standartu un paraugu sagatavošanā izmantotie reaģenti

1) *N*-Metil-*N*-trimetilsililtrifluoroacetamīds (MSTFA) – *Alfa Aesar, A Johnson Metthey Company*, tīrība 97%;
2) Piridīns, 99%;
3) Dihlormetāns 98%;
4) 1,2,4-Butāntriols (iekšējais standarts Nr. 1) - *Alfa Aesar, A Johnson Metthey Company*, tīrība 96%;
5) 1,2,3-Trikaproilglicerīns (trikaprīns) (iekšējais standarts Nr. 2) - *TCI Europe n.v.*, tīrība 98.0 %.

3.2.4. Standartu un paraugu sagatavošana

1) Iekšējā standarta Nr.1 šķīdums, 1 mg/ml:

50 ml mērkolbā iesver 50 mg 1,2,4-butāntriola (ar precizitāti 0.1 mg) un atšķaida līdz atzīmei ar piridīnu.

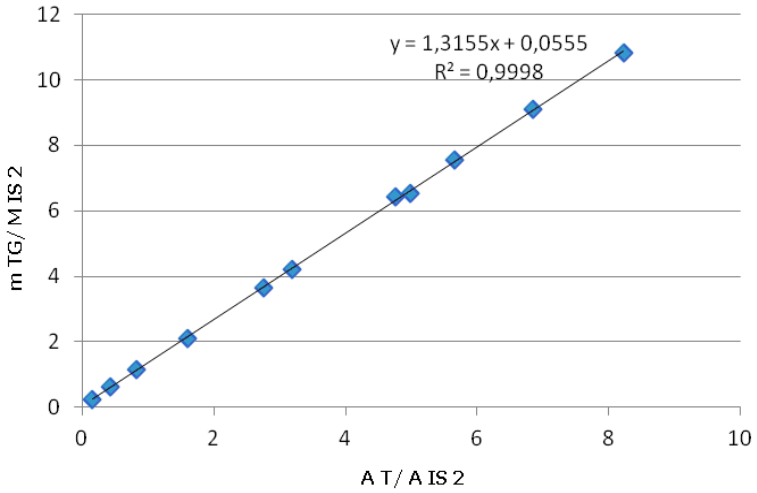
2) Iekšējā standarta Nr.2 šķīdums, 8 mg/ml:
10 ml mērkolbā iesver 80 mg 1,2,3-trikaproilglicerīna (ar precizitāti 0.1 mg) un atšķaida līdz atzīmei ar piridīnu.

3) Aptuveni 20 mg parauga iesver 10 ml pudelītē un tad pievieno 80 µl IS 1, 200 µl IS 2 un 100 µl MSTFA. Sakrata un gaida 15 min istabas temperatūrā. Tad pievieno 8 ml dihlormetāna. Paraugi ir stabili 24 stundas pēc derivatizēšanas.

3.2.5. TG noteikšana

Tā kā TG a un b vērtības ir atšķirīgas dažādos avotos [64], un tie analizējamā maisījumā var būt robežās no 0 līdz 100%, tika veikta kalibrēšana. Kalibrēšanas šķīdumi tika pagatavoti no rafinētas rapšu eļļas un biodīzeļa.

Sakarība starp iekšējā standarta un TG masas un laukumu attiecībām ir lineāra, korelācijas koeficients R=0.9998. Iegūtā sakarība redzama 3.1. attēlā. Linearitāte starp masu un laukumu attiecībām ir apgabalā 0 – 90% (masas) TG, un iegūtās a un b vērtības ir attiecīgi a_T = 1.3155 un b_T = 0.0555.



3.1. att. TG kalibrēšanas taisne

3.2.6. Glicerīna noteikšana

Lai kvantificētu glicerīnu, aprēķinājām lineārās regresijas metodes koeficientus a un b, izmantojot kalibrēšanu: a = 1. 38447 un b = 0.03019.

3.2.7. MG, MAMG, DAMG, DG un MADG identificēšana

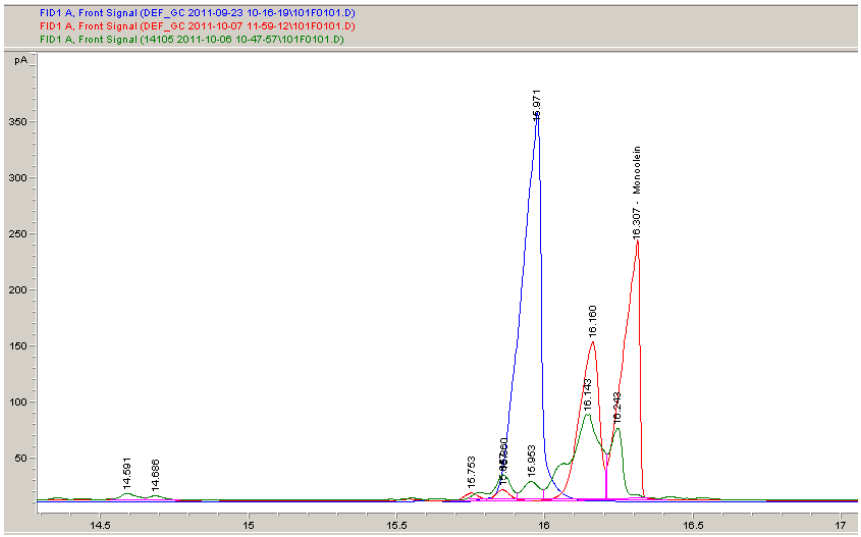
No monoglicerīdiem un diglicerīdiem kā standartvielas mums bija pieejamas monooleīns un dioleīns, bet lai iegūtu MAMG, DAMG un MADG, pirmie tika pakļauti reakcijai ar acetanhidrīdu.

Lai identificētu MAMG, DAMG un MADG veicām divas reakcijas (molu attiecība 1:1):

1. Reakcija: monooleīns+acetanhidrīds--> MAMG, DAMG;
2. Reakcija: dioleīns+acetanhidrīds-->MADG.

Arī *Casas* u.c. autoru publikācijā šie savienojumi tika identificēti analizējot šādu reakciju produktus [67].

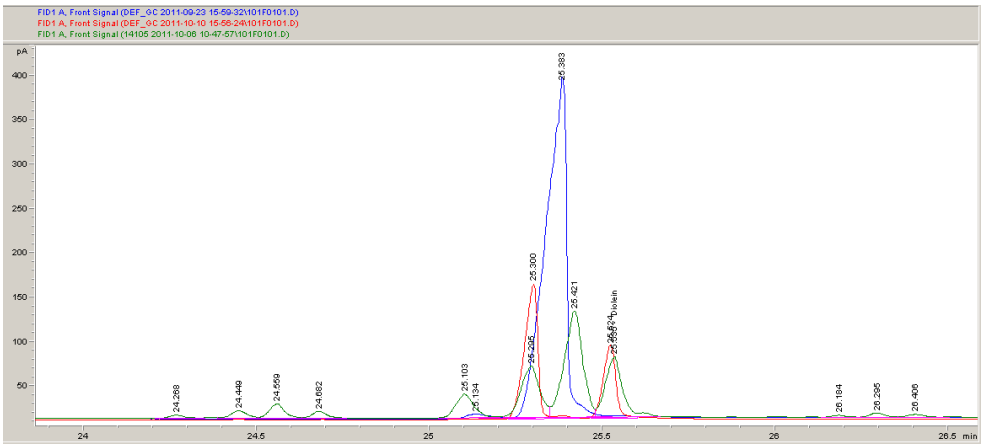
3.2. attēlā redzamas trīs hromatogrammas: zilā – monooleīns, sarkanā – MAMG, DAMG (secīgi) (1. reakcijas maisījums) un zaļā – reakcijas maisījums ar etilacetātu pie MEEMA 3.



3.2. att. 1.reakcijas maisījuma hromatogramma

Tātad MG pīķu aiztures laiki ir no 15.1 – 16.0 min., MAMG 16.1 min. un DAMG 16.3 min.

3.3. attēlā redzamas trīs hromatogrammas: zilā – dioleīns, sarkanā – dioleīns un MADG (secīgi), jo acīmredzot viss dioleīns nav izreaģējis; zaļā – reakcijas maisījums ar etilacetātu pie MEEMA 3.



3.3. att. 2.reakcijas maisījuma hromatogramma

Tātad DG pīķu aiztures laiki ir no 24.2 – 25.3 min., MADG 25.4 min. un 25.5 min. (divi pīķi norāda uz izomēru iespējamību).

Turklāt, lai identificētu šos savienojumus, salīdzinājām arī transesterifikācijas un interesterifikācijas hromatogrammas, kas ļāva secināt, ka atrastie aiztures laiki interesterifikācijas starpproduktiem ir atbilstoši.

3.2.8. MG, MAMG, DAMG, DG un MADG noteikšana

Lai kvantificētu iegūtos MAMG, DAMG un MADG, jāaprēķina lineārās regresijas metodes koeficientus a un b monooleīnam un dioleīnam (līdzīgi kā publikācijā [67]). MAMG, DAMG savienojumu aprēķināšanai izmanto monooleīna koeficientus; attiecīgi MADG koeficienti būs līdzīgi dioleīna a un b.

Tā kā šo savienojumu noteikšanas diapozons standartmetodē ir cits, tika veikta jauna kalibrēšana, izmantojot monooleīna, 1,3-dioleīna un trioleīna standartvielas pēc tā paša principa kā standartā EN 14105, tikai lielākām savienojumu koncentrācijām (no 1 līdz 15 % (masas) MG un līdz 10 % (masas) DG, TG). Izmantojot lineārās regresijas metodi, ieguvām a un b koeficientus katram no šiem savienojumiem (skatīt 3.1. tabulu).

3.1. tabula

Lineārās regresijas koeficienti MG un DG

	MG	DG
a	0.8171	1.0051
b	0.0263	-0.0157

3.2.9. MFMG, DFMG un MFDG noteikšana

Lai kvantificētu MFMG, DFMG un MFDG, izmanto attiecīgi MG un DG lineārās regresijas metodes koeficientus a un b. MFMG, DFMG koeficienti a un b ir līdzīgi monooleīna a un b; attiecīgi MFDG koeficienti a un b ir līdzīgi dioleīna a un b (skatīt 3.1. tabulu).

3.3. MAcG, DAcG un TAcG noteikšana

3.3.1. Monoacetīna, diacetīna un triacetīna noteikšanas metode

KMR spektri maisījumam „diacetīns" tika uzņemti ar *Varian UNITY INOVA* 600 MHz spektrometru DMSO-d_6 šķīdumā 25 °C temperatūrā. Ķīmiskās nobīdes δ dotas ppm attiecībā pret šķīdinātāja signālu (δ (^{1}H) 2.46 ppm, δ(^{13}C) 40.0 ppm), skatīt 1. Pielikumu. Divdimensionālie spektri ietver DQF-COSY, TOCSY, ^{13}C-HSQC un ^{13}C-^{1}H HMBC. 1D ^{1}H un 1D ^{13}C spektri tika ierakstīti ar nogaidīšanas laiku 20 s (skatīt 2. Pielikumu).

3.3.2. Triformīna noteikšana

^{1}H un ^{13}C spektrus „triformīnam" (maisījumam, kas sintezēts no glicerīna un skudrskābes) skatīt 3. Pielikumā. Spektri uzņemti ar *Bruker Avance 300* (300 MHz) iekārtu.

3.4. Triformīna sintēzes apraksts

Lai veiktu monoformīna, diformīna un triformīna pīķu identificēšanu, veicām triformīna sintēzes reakciju no glicerīna un skudrskābes, izmantojot azeotropo maisījumu ar benzolu [98]. Reakciju veicām 100 mL trīskaklu apaļkolbā, izmantojot Dina-Starka ūdens atdalītāju. Kolbā ielej 5 g glicerīna, 14 mL skudrskābes un 25 mL benzola. Pievieno 1 mL ortofosforskābes. Reakcijas maisījumu uzsilda līdz benzola viršanas temperatūrai. Azeotropu, kas nonāk Dina-Starka ūdens atdalītājā, žāvē ar bezūdens nātrija sulfātu un pēc tam lej atpakaļ reakcijas maisījumā. Reakcijas laiks 7 stundas. Reakcijas masu neitralizē ar piesātinātu nātrija hidrogēnkarbonāta ūdens šķīdumu. Ogļūdeņražu slāni atdala. Ūdens slāni mazgā ar dietilēteri. Abus slāņus apvieno, un ēteri nodestilē. Reakcijas masu pārdestilē 100°C temperatūrā.

3.5. Rapšu eļļas interesterifikācijas ekperimenta apraksts

25 mL rapšu eļļas (rafinēta rapšu eļļa, „Iecavnieks", raksturojumu skatīt 3.2. tabulā) ielej 250 mL trīskaklu apaļkolbā. Kolbai pievieno atteces dzesinātāju ar kalcija hlorīda caurulīti un termometru. Kolbu liek eļļas vannā un maisa ar magnētisko maisītāju. Maisot pievieno 37.4 mL metilacetāta (metilacetāta pārākums 18, skatīt 3.3. tabulu) un uzsilda maisījumu līdz 55 °C temperatūrai (vai citu monoesteru gadījumā līdz attiecīgajai temperatūrai). Izmantoto reaģentu daudzums aprēķināts, pieņemot rapšu eļļas molmasu 917 g/mol (kas aprēķināta, izmantojot pārziepošanas skaitli). 55 °C temperatūrā maisījumam pievieno katalizatora šķīdumu un turpina maisīt 60 minūtes, uzturot konstantu temperatūru. Pārtrauc karsēšanu un atkarībā no izmantotā katalizatora daudzuma, maisījumam pievieno 85 % fosforskābi tā, lai pH būtu ap 5 un notiktu nogulšņu veidošanās; turpina maisīt vēl 5 minūtes. Maisījumu nofiltrē. Izmantojot rotācijas ietvaicētāju, atdestilē metilacetātu un katalizatora šķīdinātāju. Paraugu nosver un glabā ledusskapī labi noslēgtā traukā.

Ja paraugus noņem pēc noteikta laika, rīkojas sekojoši: ar pipeti noņem aptuveni 4 ml parauga, ielej koniskajā kolbā (25 mL) pievieno 1 pilienu fosforskābes, maisa 5 minūtes, izmantojot magnētisko maisītāju. Maisījumu nofiltrē. Izmantojot

rotācijas ietvaicētāju, atdestilē metilacetātu un katalizatora šķīdinātāju. Paraugu pārnes pudelītē un glabā ledusskapī.

3.2.tabula

Rapšu eļļas raksturojums

Īpašība	Vērtība
Monoglicerīdi, % (masas)	0.3
Diglicerīdi, % (masas)	0.7
Triglicerīdi, % (masas)	97.7
Pārziepošanas skaitlis, mg KOH/g	191.71
Skābes skiatlis, mg KOH/g	0.01
Sadegšanas siltums, MJ/kg	39.67
Taukskābju saturs, % (masas)	
Palmitīnskābe (C16:0)	4.1
Stearīnskābe (C18:0)	1.4
Oleīnskābe (C18:1)	62.5
Linolskābe (C18:2)	21.7
α–linolēnskābe (C18:3)	8.7
Arahidīnskābe (C20:0)	0.4
Citas taukskābes	1.2

3.3. tabula

Izmantoto reaģentu daudzums, ml

Monoesteris	MEEMA				
	3	9	18	27	36
Metilacetāts	6.0	17.9	35.9	58.8	71.8
Etilacetāts	7.4	22.2	44.3	66.5	88.7
Propilacetāts	8.6	25.9	51.8	77.7	103.6
Izopropilacetāts	8.8	26.5	53.0	79.5	106.0
Metilformiāts	4.6	13.8	27.7	41.5	55.3
Metilpropionāts	7.2	21.7	43.5	65.2	86.9

3.6. Izmantotie reaģenti un katalizatori

- Nātrija metilāts metanolā, 28.6 % (masas) (LATRAPS)
- Kālija *t*-butilāts, ≥98 %, ACROS ORGANICS;
- Kālija metilāts, 95 %, Sigma-Aldrich;

- *t*-butanols, ≥99 %, ROTH;
- THF, 99.5 %, ACROS ORGANICS;
- Metilacetāts, ≥99 %, ROTH;
- Etilacetāts, ≥99 %, ROTH;
- Propilacetāts, 99 %, Alfa Aesar;
- Izopropilacetāts, 99 %, Alfa Aesar;
- *t*-Butilacetāts, 99 %, ACROS ORGANICS;
- Metilformiāts, 97 %, ACROS ORGANICS;
- Metilpropionāts, ≥98 %, Sigma-Aldrich;
- Metilbutirāts, 99%, TCI;
- Metilizobutirāts, 99%, TCI.

3.7. Degvielas īpašību noteikšana

3.7.1. Koksēšanas atlikuma noteikšana

Koksēšanas atlikumu (100% paraugam) nosaka pēc ASTM D 4530 izmantojot *Alcor MCRT*-160 iekārtu.

3.7.2. Blīvuma noteikšana

Aparatūra un reaģenti

1) Blīvuma mērītājs *Anton Paar DMA 4500*;
2) Konstantas temperatūras vanna;
3) Kalibrēts temperatūras sensors;
4) Homogenizators;
5) Skalošanas šķīdinātājs;
6) Gaiss;
7) Ūdens, atbilstošs ISO 3696 3 klasei vai labāks.

Princips

Blīvumu nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 12185 „Nafta un šķidrie naftas produkti. Blīvuma noteikšana. Oscilējošās U-veida caurules metode”. Mazu (parasti mazāk par 1 ml) testējamā parauga daudzumu ievieto termostatējamā šūnā. Iekārta nosaka oscilācijas frekvenci un aprēķina testējamā parauga blīvumu, lietojot šūnas konstantes, kas noteiktas iepriekš, mērot oscilācijas frekvences, kad šūna ir piepildīta ar zināma blīvuma kalibrēšanas šķidrumiem.

3.7.3. Eļļošanas īpašību novērtēšana

Iekārtas, trauki un reaģenti

1) HFRR iekārta – augstfrekvences svārstību turp-atpakaļ kustības ierīce;
2) Testa lodīte un testa disks;
3) Mikroskops;
4) Ultraskaņas vanna;
5) Žāvētājs;
6) Acetons.

Princips

Eļļošanas īpašības nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 12156-1:2007 „Dīzeļdegviela. Eļļošanas īpašību novērtēšana ar augstfrekvences svārstību turpatpakaļkustības ierīci (HFRR). 1. Daļa: Testēšanas metode”. Testa laikā noteikta izmēra un cietības lodīte, kas tiek ievietota speciālā turētājā, un tiek noslogota ar 200 g atsvaru, veic turp-atpakaļ kustības ar frekvenci 50 Hz pa noteiktas cietības testa disku, kas iegremdēts dīzeļdegvielā. Tests notiek 60 °C temperatūrā 75 minūtes. Eksperimentam beidzoties, ar mikroskopu lodītei izmēra nodilušā laukuma lielumu.

3.7.4. Viskozitātes noteikšana

Reaģenti un aparāti

1) Hromskābes tīrīšanas šķīdums;
2) Sertificēti viskozitātes standarti;
3) Šķīdinātājs;

4) Viskozimetrs *Anton Paar SVM 3000*;

5) Vanna.

Princips

Stabingera viskozimetra ārējais cilindrs ir caurule, kas rotē ar konstantu ātrumu kontrolētas temperatūras apvalkā. Tukšais iekšējais cilindrs - pēc formas konusveida rotors – ir daudz vieglāks par paraugiem un tādējādi brīvi "peld" ar tiem centrbēdzes spēku ietekmē.

3.7.5. CP, PP un CFPP noteikšana

CFPP nosaka pēc LVS EN 116 „Dīzeļdegviela un siltumiekārtu kurināmais - Auksta filtra nosprostošanas punkta noteikšana" standarta. Darbā tika izmantots ISL FPP 5Gs aparāts. Tajā ievieto 50 mL parauga un dzesē to, līdz tā izplūšanas laiks caur degvielas filtru pārsniedz limitu. Vienas analīzes laiks aptuveni 45-60 minūtes. Parauga iepriekšsagatavošana nav nepieciešama. CP and PP tika noteikti pēc ISO 3015 and ISO 3016 standartmetodēm. Mērījumi tika izdarīti ar ISL CPP 5Gs automātisko analizatoru.

SECINĀJUMI

1. Rapšu eļļas interesterifikācijas reakcijas ar monoesteriem vēlamo reakcijas produktu iznākums samazinās, pārsniedzot optimālo katalizatora daudzumu (īpaši triacilglicerīdu: triformīna, triacetīna utt.). Lai to novērstu, izstrādāts vienkāršs paņēmiens optimālā katalizatora daudzuma aprēķinam dažādām monoestera/eļļas molārajām attiecībām.
2. Izmantojot kālija *t*-butilāta katalizatoru, iespējams iegūt produktus ar gandrīz divas reizes lielāku triacetīna saturu, nekā izmantojot nātrija metilāta katalizatoru. *t*-Butanols un THF kā kālija *t*-butilāta šķīdinātāji neatstāj iespaidu uz interesterifikācijas procesa norisi. Izmantojot nātrija metilāta katalizatoru metanolā, paralēli notiek transesterifikācijas reakcijas.
3. Monoestera pārākums rapšu eļļas interesterifikācijas reakcijās paaugstina reakcijas gala produktu iznākumu. Lielākais FAME un triacetīna saturs (attiecīgi 73.2 un 16.6 % (masas), kopā 89,8 % (masas)) tika iegūts izmantojot kālija *t*-butilātu (katalizatora/eļļas molārā attiecība 0.15) un metilacetāta/eļļas molāro attiecību 36.
4. Alkilķēdes pagarināšana un sazarošana etiķskābes estera molekulas spirta daļā samazina tā reaģētspēju interesterifikācijas reakcijās 55 ^{o}C temperatūrā. Ja reakcijas veic etiķskābes estera viršanas temperatūrā, struktūras ietekme kļūst nenozīmīga. Pie monoestera/eļļas molārās attiecības 36 monoestera viršanas temperatūrā FAAE iznākums metilacetāta, etilacetāta, propilacetāta un izopropilacetāta reakcijās, attiecīgi, ir 93, 89, 87 un 88 %.
5. Lietojot metilformiātu un palielinot metilformiāta/eļļas molāro attiecību līdz 36, iespējams sasniegt maksimālo FAME saturu - 84 % (masas) (pēc slāņu masu attiecības). Var secināt, ka FAME saturs reakcijās ar metilformiātu ir augstāks nekā ar metilacetātu. Taču blakusproduktu – triacetīna un triformīna – saturs ir atšķirīgs, un īsti nav salīdzināms, jo metilformiāta reakciju rezultātā, izveidojas atsevišķs slānis, kas sastāv no mono-, di- triformīna un glicerīna.
6. Nesazarotas alkilgrupas pagarināšana monoestera skābes atlikumā tā reaģētspēju praktiski neietekmē. Aizvietotāju ietekme uz reaģetspēju ir saistīta ar tā stērisko efektu. Pētījumu rezultātā noteikti aizvietotāju ietekmes skaitliskie raksturojumi interesterifikācijas reakcijās.

LITERATŪRAS SARAKSTS

[1] E. Santacesaria, G. M. Vicente, M. Di Serio, and R. Tesser, "Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges," *Catal. Today*, vol. 195, no. 1, pp. 2–13, 2012.

[2] D. Y. C. Leung, X. Wu, and M. K. H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification," *Appl. Energy*, vol. 87, no. 4, pp. 1083–1095, 2010.

[3] V. B. Borugadda and V. V. Goud, "Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 7, pp. 4763–4784, 2012.

[4] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 2, pp. 578–597, 2010.

[5] L. E. Hombach, C. Cambero, T. Sowlati, and G. Walther, "Optimal design of supply chains for second generation biofuels incorporating European biofuel regulations," *J. Clean. Prod.*, vol. 133, pp. 565–575, 2016.

[6] A. Demirbas, "Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats," *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 1, pp. 125–130, 2008.

[7] G. L. Maddikeri, A. B. Pandit, and P. R. Gogate, "Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production," *Fuel Process. Technol.*, vol. 116, pp. 241–249, 2013.

[8] L. P. Christopher, Hemanathan Kumar, and V. P. Zambare, "Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities," *Appl. Energy*, vol. 119, pp. 497–520, 2014.

[9] A. Pradhan, D. S. Shrestha, A. Mcaloon, W. Yee, M. Haas, and J. Duffield, "Energy Life-Cycle Assesment of Soybean Biodiesel Revisted," *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.*, vol. 54, no. 3, pp. 1031–1039, 2011.

[10] W. Soetaert W, E. J. Vandamme, *Biofuels*. Wiley. 2009.

[11] Latvijas atjaunojamo energoresursu asociācija. *Biodegvielas.* (Skatīts 05.05.2014.). Pieejams: http://www.aea.lv/lv/bioenergija/biodegvielas

[12] R. E. H. Sims, W. Mabee, J. N. Saddler, and M. Taylor, "An overview of

second generation biofuel technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1570–1580, 2010.

[13] A. P. S. Chouhan and A. K. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4378–4399, 2011.

[14] G.. Knothe, J. V. Gerpen, *The biodiesel Handbook*. AOCS Press. 2005.

[15] S. A. Basha, K. R. Gopal, and S. Jebaraj, "A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 6–7, pp. 1628–1634, 2009.

[16] M. E. Borges and L. Díaz, "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2839–2849, 2012.

[17] U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. Matheus, "Transesterification of vegetable oils: a review," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 1, pp. 199–210, 1998.

[18] M. Agarwal, G. Chauhan, S. P. Chaurasia, and K. Singh, "Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 1, pp. 89–94, 2012.

[19] U. Rashid and F. Anwar, "Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil," *Fuel*, vol. 87, no. 3, pp. 265–273, 2008.

[20] S.L. Suib., *New and Future Developments in Catalysis: Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts*. Elsevier. 2013.

[21] Y. C. Sharma, B. Singh, and J. Korstad, "Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review," *Fuel*, vol. 90, no. 4, pp. 1309–1324, 2011.

[22] A. J. D. Frank D. Gunstone, John L. Harwood, *The Lipid Handbook*, Third Edit. CRC Press, 2007.

[23] Y. E. Shattory and S. M. Aly, "Interesterification reaction activity, fatty acid composition and selectivity ratio of soybean oil," *Grasas y Aceites*, vol. 49, no. 5-6, pp. 400–404, 1998.

[24] G. W. Meijer and J. A. Weststrate, "Interesterification of fats in margarine: effect on blood lipids, blood enzymes, and hemostasis parameters," *Eur. J. Clin. Nutr.*, vol. 51, no. 8, pp. 527–534, 1997.

[25] L. H. Going, "Interesterification products and processes," *J. Am. Oil Chem.*

Soc., vol. 44, no. 9, pp 414-456, 1967.

[26] G. A. Usmani and H. V. Patil, “Lipase catalysed interesterification for the production of oleochemicals from non traditional oils,” *Rasayan J. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 354–358, 2010.

[27] http://ocw.nagoya-u.jp/files/1/chap3.pdf (lapa skatīta 08.09.2016.).

[28] T. A. Foglia, K. Petruso, and S. H. Feairheller, “Enzymatic interesterification of tallow-sunflower oil mixtures,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 70, no. 3, pp. 281–285, 1993.

[29] P. S. Pinyaphong P, “Modification of palm oil structure to cocoa butter equivalent by Carica papaya lipase-catalyzed interesterification,” *Eng. Technol.*, vol. 54, pp. 536–540, 2009.

[30] R. D. Abigor, W. N. Marmer, T. A. Foglia, K. C. Jones, R. J. DiCiccio, R. Ashby, and P. O. Uadia, “Production of cocoa butter-like fats by the lipase-catalyzed interesterification of palm oil and hydrogenated soybean oil,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 80, no. 12, pp. 1193–1196, 2003.

[31] M. a. Jackson, J. W. King, G. R. List, and W. E. Neff, “Lipase-catalyzed randomization of fats and oils in flowing supercritical carbon dioxide,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 74, no. 6, pp. 635–639, 1997.

[32] Y. E. Shattory and S. M. Aly, “Effect of interesterification on glyceride structure,” *Grasas Aceites*, vol. 49, pp. 415–418, 1998.

[33] M. R. A. Chami, N. M. Ponmalakunnel, ,T. Samuel, P. B. Chandrasekharan, S. Andikkannu. „Process for the production of micronutrient rich zero-trans shortening interesterification," Pat. US 2005/0220968 A1 (05.10.2005).

[34] C. C. Akoh and D. B. Min, *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, Third Edition*. CRC Press, 2008.

[35] T. H. Applewhite, *Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization*. The American Oil Chemists Society, 1993.

[36] G. R. List, T. L. Mounts, F. Orthoefer and W.E. Neff, “Margarine and shortening oils by interesterification of liquid and trisaturated triglycerides,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 72, no. 3, pp. 379–382, 1995.

[37] T. H. Konishi, W.E. Neff, “Chemical interesterification with regioselectivity for edible oils,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 70, no. 4, pp. 411–415, 1993.

[38] D. L. Linsen Liu, “Monitoring chemical interesterification,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 76, no. 7, pp. 783–787, 1999.

[39] D. Cowan and T. L. Husum, “Enzymatic interesterification: Process advantage and product benefits,” *Edible Applications Technology* vol. 15, no. 3, pp. 150–151, 2004.

[40] A. J. Dijkstra, “Revisiting the mechanisms of low-temperature, base-catalysed ester interchange reactions,” *OCL - Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 15, no. 3, pp. 208–212, 2008.

[41] Y. Xu, W. Du, D. Liu, and J. Zeng, “A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium,” *Biotechnology Letters*, vol. 25, pp. 1239–1241, 2003.

[42] Y. Liu, H. Tan, X. Zhang, Y. Yan, and B. H. Hameed, “Effect of monohydric alcohols on enzymatic transesterification for biodiesel production,” *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, pp. 223–229, 2010.

[43] W. Du, Y. Xu, D. Liu, and J. Zeng, “Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors,” *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 125–129, 2004.

[44] N. D. Ognjanović, S. V. Šaponjić, D. I. Bezbradica, and Z. D. Knežević, “Lipase-catalyzed biodiesel synthesis with different acyl acceptors,” *Acta Period. Technol.*, vol. 39, pp. 161–169, 2008.

[45] N. Ognjanovic, D. Bezbradica, and Z. Knezevic-Jugovic, “Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 21, pp. 5146–5154, 2009.

[46] A. M. V. Dossat, D. Combes, “Contiuous enzymatic transesterification of high oleic sunflower oil in a packed bed reactor: Influence of the glycerol production,” *Enzym. Microb. Technol.*, vol. 25, pp. 194–200, 1999.

[47] H. J. Bélafi-Bakó K, F. Kovács , L. Gubicza , “Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by *Candida antarctica* lipase in a solvent-free system,” *Biocatal Biotransform*, vol. 20, pp. 437–439, 2002.

[48] Y. Xu, W. Du, and D. Liu, “Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor,” *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 32, no. 5–6, pp. 241–245, 2005.

[49] M. V Reshma, S. S. Saritha, C. Balachandran, and C. Arumughan, “Lipase catalyzed interesterification of palm stearin and rice bran oil blends for

preparation of zero trans shortening with bioactive phytochemicals," vol. 99, pp. 5011–5019, 2008.

[50] I. G. Rosset, M. C. H. Tavares, E. M. Assaf, and A. L. M. Porto, "Catalytic ethanolysis of soybean oil with immobilized lipase from *Candida antarctica* and ^{1}H NMR and GC quantification of the ethyl esters (biodiesel) produced," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 392, no. 1–2, pp. 136–142, 2011.

[51] A. K. Endalew, Y. Kiros, and R. Zanzi, "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 9, pp. 3787–3809, 2011.

[52] K. Rasera, N. M. Osório, D. Alexander, N. Krieger, and S. Ferreira-dias, " Interesterification of fat blends using a fermented solid with lipolytic activity," *Journal Mol. Catal. B, Enzym.*, vol. 76, pp. 75–81, 2012.

[53] M. Kellens, V. Gibon, V. Petrauskaite, J. Maes. "*Enzyme interesterification process*," Pat. US 8.697.393 B2. (15.04.2014).

[54] H. Hermansyah, R. Arbianti, M. E. Rizkiyadi, and C. Cylindraceae, "Non-alcohol route of biodiesel synthesis from fried palm oil using immobilized *Candida rugosa* lipase," vol. 5, pp. 778–782, 2011.

[55] S. J. Kim, S. M. Jung, Y. C. Park, and K. Park, "Lipase catalyzed transesterification of soybean oil using ethyl acetate, an alternative acyl acceptor," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 441–445, 2007.

[56] G. T. Jeong and D. H. Park, "Synthesis of rapeseed biodiesel using short-chained alkyl acetates as acyl acceptor," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 161, no. 1–8, pp. 195–208, 2010.

[57] M. K. Modi, J. R. C. Reddy, B. V. S. K. Rao, and R. B. N. Prasad, "Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 6, pp. 1260–1264, 2007.

[58] E. M. Usai, E. Gualdi, V. Solinas, and E. Battistel, "Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 20, pp. 7707–7712, 2010.

[59] E. Y. Yuzbasheva, P. M. Gotovtsev, E. B. Mostova, N. I. Perkovskaya, M. A. Lomonosova, V. V. Butylin, S. P. Sineokii, and R. G. Vasilov, "Biodiesel production *via* enzymatic catalysis," *Appl. Biochem. Microbiol.*, vol. 50, no. 8, pp. 737–749, 2014.

[60] P. B. Subhedar and P. R. Gogate, "Ultrasound assisted intensification of

biodiesel production using enzymatic interesterification," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 29, pp. 67–75, 2016.

[61] S. Saka and D. Kusdiana, "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol," *Fuel*, vol. 80, no. 2, pp. 225–231, 2001.

[62] S. Saka and Y. Isayama, "A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate," *Fuel*, vol. 88, no. 7, pp. 1307–1313, 2009.

[63] S. S. Kusdiana D, "Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 34, pp. 383–387, 2001.

[64] Y. Warabi, D. Kusdiana, and S. Saka, "Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 113–116, pp. 793–801, 2004.

[65] D. Kusdiana and S. Saka, "Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production: hydrolysis and methyl esterification," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 113–116, pp. 781–791, 2004.

[66] http://www.inchem.org/documents/sids/sids/102761.pdf (12.06.2015)

[67] A. Casas, M. J. Ramos, and Á. Pérez, "Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 1324–1332, 2011.

[68] A. Casas, M. J. Ramos, and Á. Pérez, "New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 5, pp. 1702–1709, 2011.

[69] A. Casas, J. R. Ruiz, M. J. Ramos, and Á. Pérez, "Effects of triacetin on biodiesel quality," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4481–4489, 2010.

[70] T. Pinnarat and P. E. Savage, "Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 18, pp. 6801–6808, 2008.

[71] D. Wen, H. Jiang, and K. Zhang, "Supercritical fluids technology for clean biofuel production," *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, no. 3, pp. 273–284, 2009.

[72] A. Demirbaş, "Biodiesel from vegetable oils *via* transesterification in supercritical methanol," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 17, pp. 2349–2356, 2002.

[73] F. Goembira, K. Matsuura, and S. Saka, "Biodiesel production from rapeseed

oil by various supercritical carboxylate esters," *Fuel*, vol. 97, pp. 373–378, 2012.

[74] C. Komintarachat, R. Sawangkeaw, and S. Ngamprasertsith, "Continuous production of palm biofuel under supercritical ethyl acetate," *Energy Convers. Manag.*, vol. 93, pp. 332–338, 2015.

[75] Z. Ilham and S. Saka, "Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 5, pp. 1793–1796, 2009.

[76] F. Goembira and S. Saka, "Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil," *Renew. Energy*, vol. 83, pp. 1245–1249, 2015.

[77] P. Campanelli, M. Banchero, and L. Manna, "Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification," *Fuel*, vol. 89, no. 12, pp. 3675–3682, 2010.

[78] S. S. Goembira Fadjar, "Factors affecting biodiesel yield in interesterification of rapeseed oil by supercritical methyl acetate," *Part of the series Green Energy and Technology, Zero-Carbon Energy Kyoto*. Springer. 2012.

[79] A. Casas, M. J. Ramos, and Á. Pérez, "Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate," *Fuel*, vol. 106, no. 865, pp. 869–872, 2013.

[80] G. L. Maddikeri, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, "Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil," *Fuel*, vol. 137, pp. 285–292, 2014.

[81] A. Mazubert, M. Poux, and J. Aubin, "Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review," *Chem. Eng. J.*, vol. 233, pp. 201–223, 2013.

[82] K. Prasertsit, C. Mueanmas, and C. Tongurai, "Transesterification of palm oil with methanol in a reactive distillation column," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 70, pp. 21–26, 2013.

[83] S. M. Hingu, P. R. Gogate, and V. K. Rathod, "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 5, pp. 827–832, 2010.

[84] M. A. Kelkar, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, "Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic

cavitation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 3, pp. 188–194, 2008.

[85] K. Malins, V. Kampars, R. Kampare, J. Prilucka, J. Brinks, R. Murnieks, and L. Apseniece, "Properties of rapeseed oil fatty acid alkyl esters derived from different alcohols," *Fuel*, vol. 137, pp. 28–35, 2014.

[86] M. Sánchez, F. Bergamin, E. Peña, M. Martínez, and J. Aracil, "A comparative study of the production of esters from Jatropha oil using different short-chain alcohols: Optimization and characterization," *Fuel*, vol. 143, pp. 183–188, 2015.

[87] C. Cristina, C. Bejan, V. G. Celante, and R. De Castro, "Effect of different alcohols and palm and palm kernel (Palmist) oils on biofuel properties for special uses," *Energy Fuels*, vol. 28 no. 8, pp. 5128–5135, 2014.

[88] B. Likozar and J. Levec, "Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition," *Appl. Energy*, vol. 123, pp. 108–120, 2014.

[89] F. E. Kiss, R. D. Micic, M. D. Tomić, E. B. Nikolić-Djorić, and M. D. Simikić, "Supercritical transesterification: Impact of different types of alcohol on biodiesel yield and LCA results," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 86, pp. 23–32, 2014.

[90] R. D. Micic, M. D. Tomić, F. E. Kiss, E. B. Nikolić-Djorić, and M. Simikić, "Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification," *Energy Convers. Manag.*, vol. 86, pp. 717–726, 2014.

[91] A. Salis, M. Pinna, M. Monduzzi, and V. Solinas, "Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis," *J. Biotechnol.*, vol. 119, no. 3, pp. 291–299, 2005.

[92] A. Galia, A. Centineo, G. Saracco, B. Schiavo, and O. Scialdone, "Interesterification of rapeseed oil catalyzed by tin octoate," *Biomass and Bioenergy*, vol. 67, pp. 193–200, 2014.

[93] R. Altin, S. Cetinkaya and H. S. Yücesu, "The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines," *Energy Convers. Manag.*, vol. 42, no. 2, pp. 529–538, 2001.

[94] H. Imahara, E. Minami, and S. Saka, "Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition," *Fuel*, vol. 85, vol.12-13, pp. 1666–

1670, 2006.

[95] Q. Li, J. Xu, W. Du, Y. Li, and D. Liu, “Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 742–748, 2013.

[96] EVS-EN 14103:2003 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.

[97] EVS-EN 14105:2003 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of free and total glycerol mono-, di- and triglyceride contents; Reference method.

[98] А. С. Б. П.К. Писарев, А.В. Тарасов, Ю.А. Москвичев, А.А. Никифорова, “Некоторые закономерности сульфохлорирования амидов 2-тиофенкарбоновой кислоты,” *Хим. и хим. технол*, vol. 50, no. 4, pp. 125–126, 2007.

[99] C. Vijaya, K. Viswanath, S. Venkateshwar, and B. Satyavathi, “Mixing characteristics of the oil – methanol system in the production of biodiesel using edible and non-edible oils,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 8, pp. 1411–1417, 2011.

[100] Z. B. Todorovic, V. B. Veljkovic, and D. U. Skala, “The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil,” vol. 98, pp. 2688–2699, 2007.

[101] https://www.utdallas.edu/~scortes/ochem/OChem1_Lecture/Class_Materials/12_lewis_ac_bases.pdf (lapa skatīta 02.10.2016).

[102] A. J. Dijkstra, E. R. Toke, P. Kolonits, K. Recseg, K. Kovári, and L. Poppe, “The base-catalyzed, low-temperature interesterification mechanism revised,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 107, no. 12, pp. 912–921, 2005.

[103] D. E. López, J. G. Goodwin, D. A. Bruce, and E. Lotero, “Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 295, no. 2, pp. 97–105, 2005.

[104] J. Pullen and K. Saeed, “Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 130, pp. 127–135, 2015.

[105] Y. Lin, K. Hsu, and J. Lin, “Rapid palm-biodiesel production assisted by a microwave system and sodium methoxide catalyst,” *Fuel*, vol. 115, pp. 306–311, 2014.

[106] A. Ploom, “Steric effects of alkyl substituents in silicon chemistry,” *Arkivoc*, vol. 2006, no. 5, pp. 37–42, 2006.

[107] N. El-Boulifi, M. Sánchez, M. Martínez, and J. Aracil, “Fatty acid alkyl esters and monounsaturated alcohols production from jojoba oil using short-chain alcohols for biorefinery concepts,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 69, pp. 244–250, 2015.

[108] D. Y. C. Leung and Y. Guo, “Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 10, pp. 883–890, 2006.

[109] I. A. Musa, “The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 21–31, 2016.

PIELIKUMI

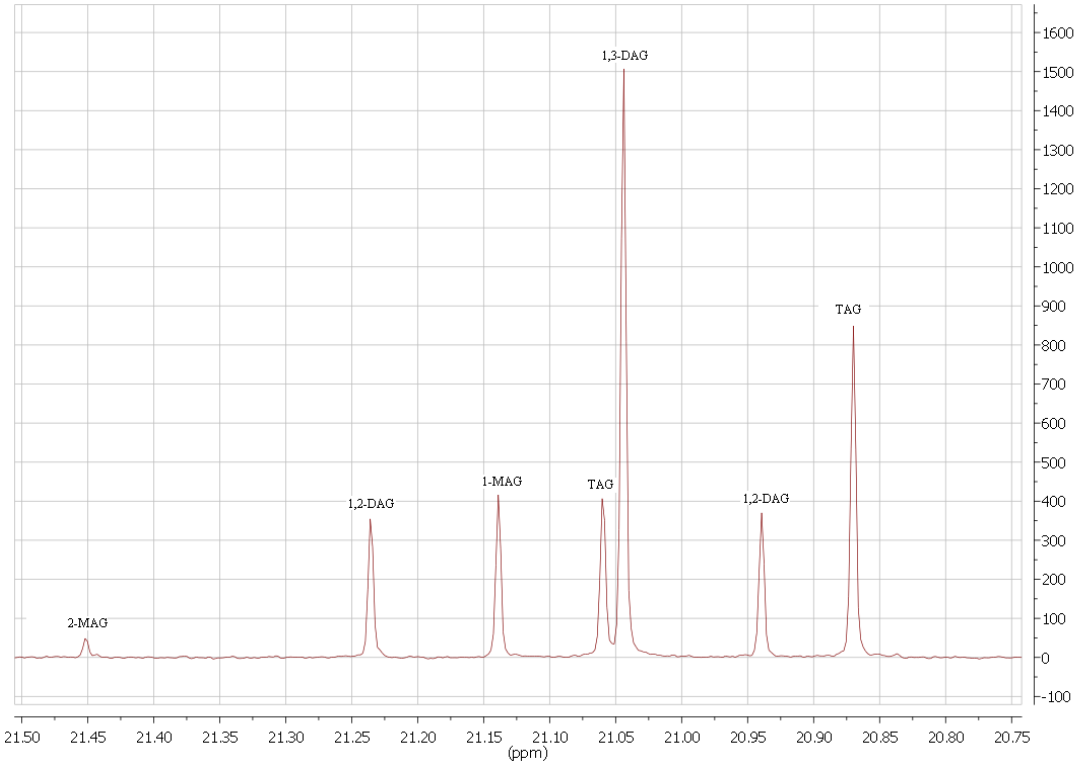
1.Pielikums

Protonu un ^{13}C ķīmiskās nobīdes glicerīnam, monoacetīniem, diacetīniem un triacetīnam DMSO- d_6

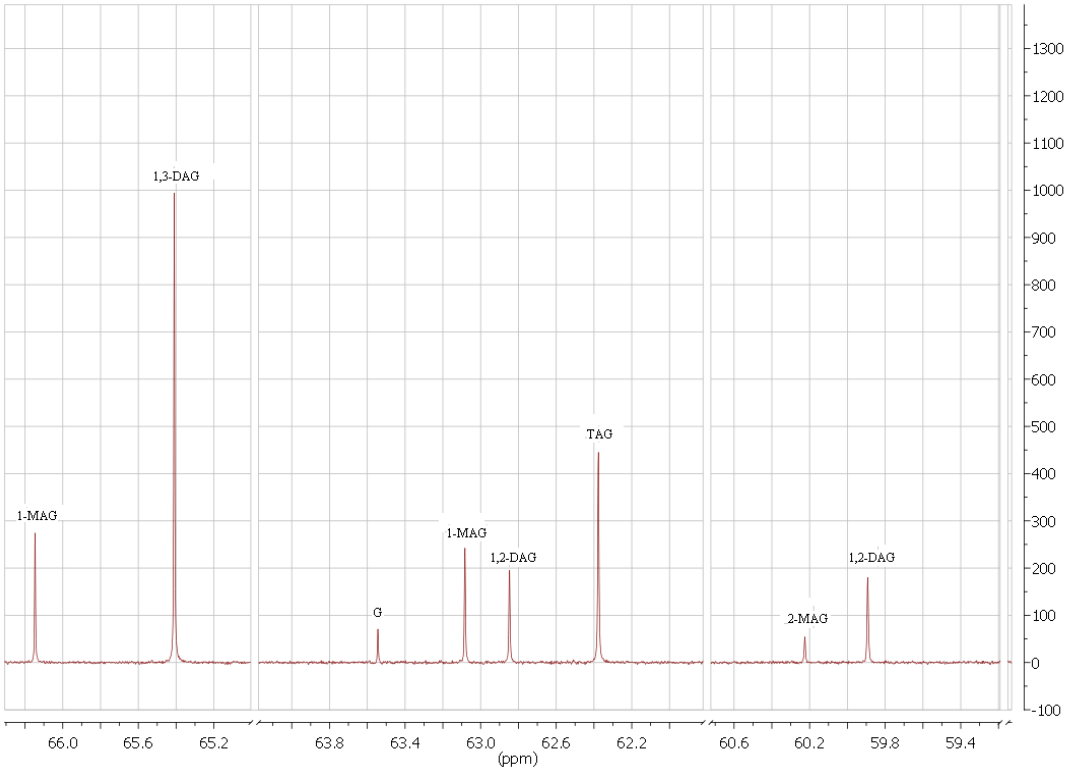
Savienojums	Grupa	^{1}H NMR				^{13}C NMR			
		CH	CH_2	CH_3	OH	CH	CH_2	CO	CH_3
G	CHOH	3,39(m)		-	4,40(d)	72,94	-	-	-
	CH_2OH	-	3,32(dd) 3,25(dd)	-	4,32(t)	-	63,54	-	-
1-MAG	CHOH	3,60(m)	-	-	4,81(d)	69,71	-	-	-
	CH_2OH	-	3,31(dd) 3,28(dd)	-	4,57(t)	-	63,08	-	-
	CH_2OCOCH_3	-	3,99(dd) 3,85(dd)	1,967(s)	-	-	66,14	170,89	21,14
2-MAG	CH_2OH	-	3,45(dd) 3,409dd)	-	4,67(t)	-	60,22	-	-
	$CHOCOCH_3$	4,66(m)	-	1,979(s)	-	76,07		170,59	21,45
1,2-DAG	CH_2OCOCH_3	-	4,18(dd) 4,03(dd)	1,962(s)	-	-	62,85	170,66	20,94
	$CHOCOCH_3$	4,88(m)		1,972(s)	-	72,51	-	170,42	21,23
	CH_2OH	-	3,46(dd)		4,90(t)		59,89		
1,3-DAG	CH_2OCOCH_3	-	3,93(dd)	1,975(s)			65,41	170,74	21,04
	CHOH	3,83(m)			5,21(d)	66,55			
TAG	CH_2OCOCH_3	-	4,18(dd) 4,09(dd)	1,977(s)	-	-	62,38	170,56	20,87
	$CHOCOCH_3$	5,11(m)	-	1,985(s)	-	69,29		170,26	21,06

2.Pielikums

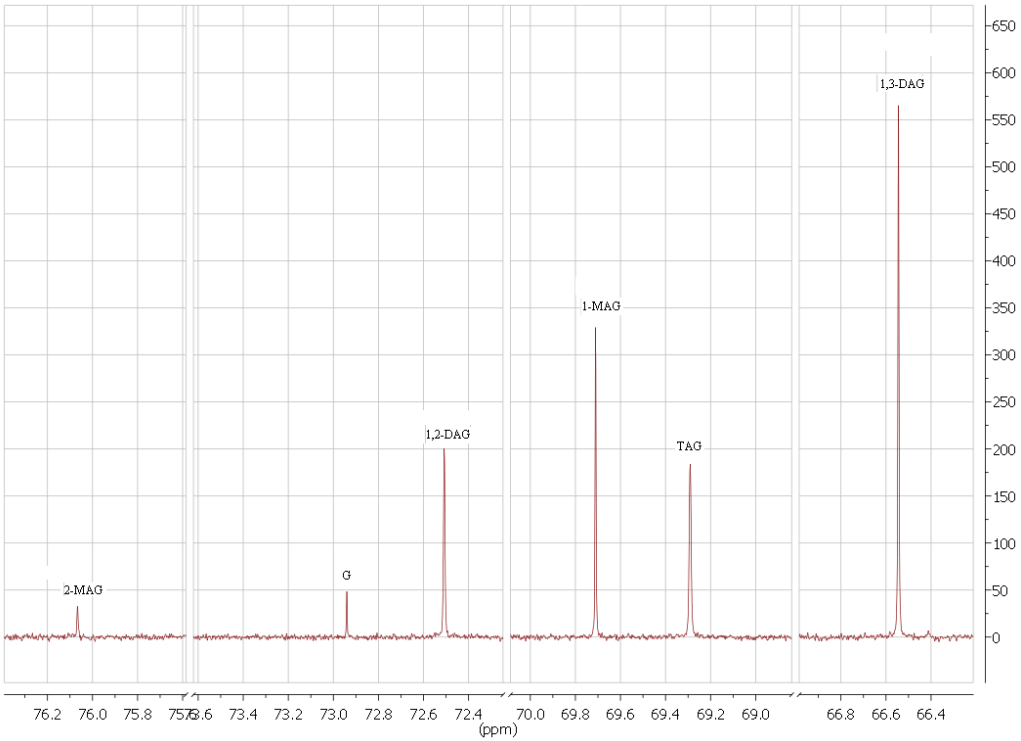
^{13}C NMR spektri "diacetīna" paraugam: a). $^{13}CH_3$ reģions; b). $^{13}CH_2$ reģions; c). ^{13}CH reģions; d). ^{13}CO reģions



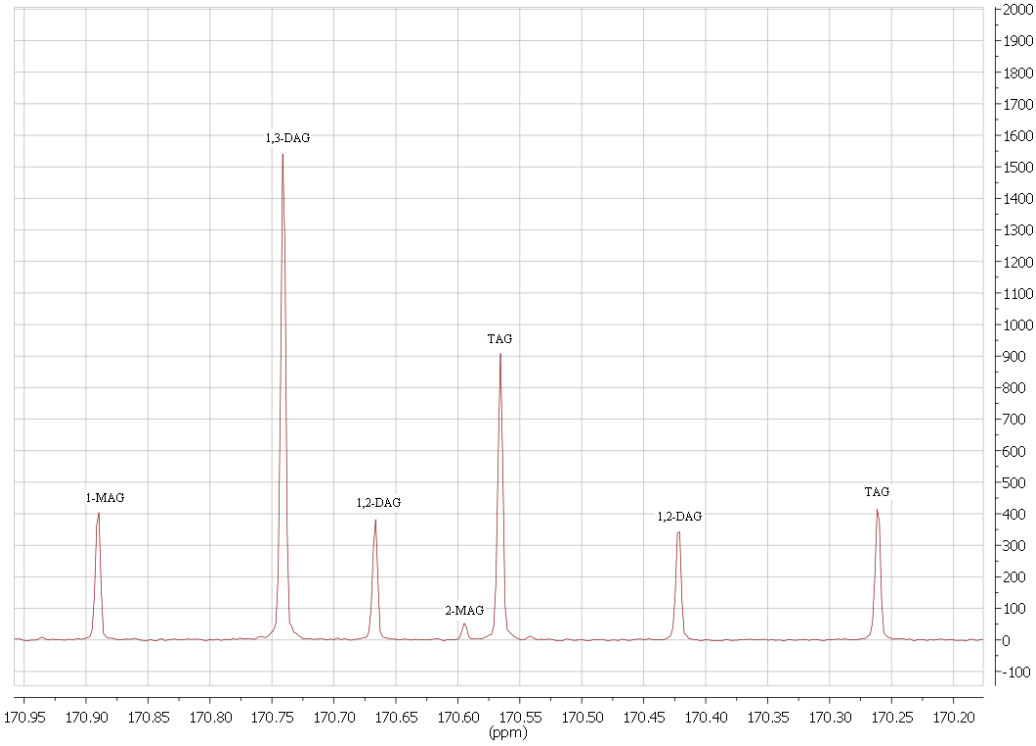
a



b

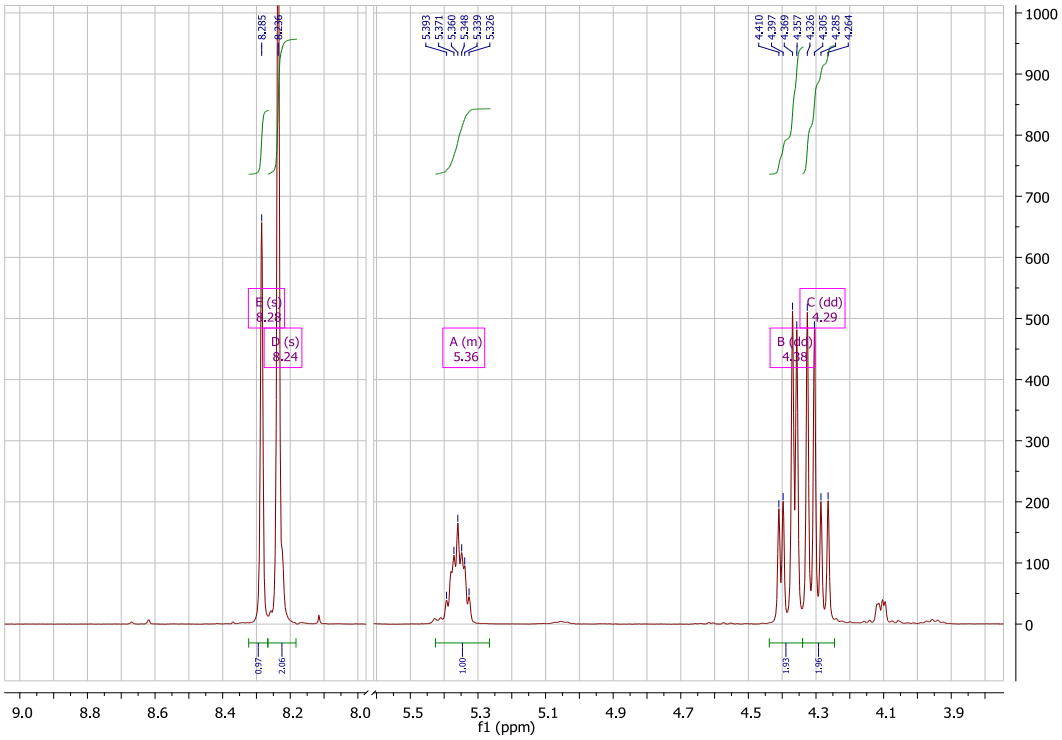

2-MAG
G
1,2-DAG
1-MAG
TAG
1,3-DAG
(ppm)

c


1-MAG
1,3-DAG
1,2-DAG
2-MAG
TAG
1,2-DAG
TAG
(ppm)

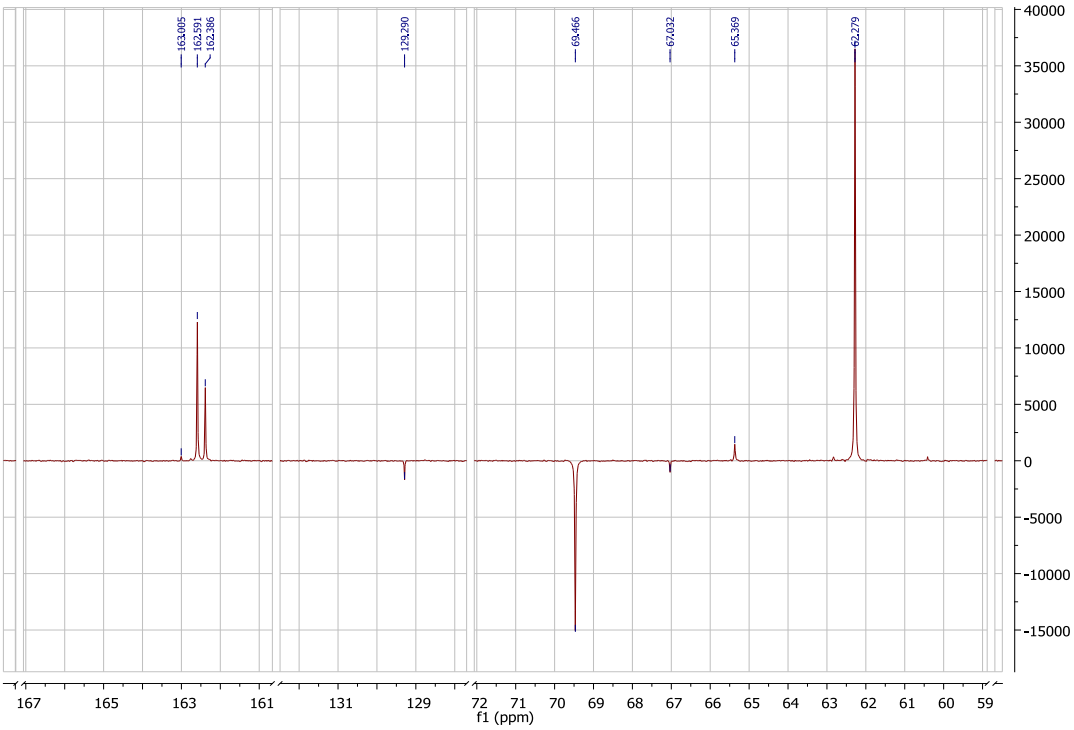
d

Triformīna ^{1}H spektrs DMSO-d_6



Triformīna ^{1}H ķīmiskās nobīdes (ppm) DMSO-d_6 ir sekojošas: 4,29 un 4,33 (divi dd, 4H, CH_2O); 5,36 (m, 1H, CHO) ; 8,24 (s, 2H, **H**$COOCH_2$) ; 8,28 (s, 1H, **H**COOCH). Spektrs uzņemts ar *Bruker Avance 300* (300 MHz) iekārtu.

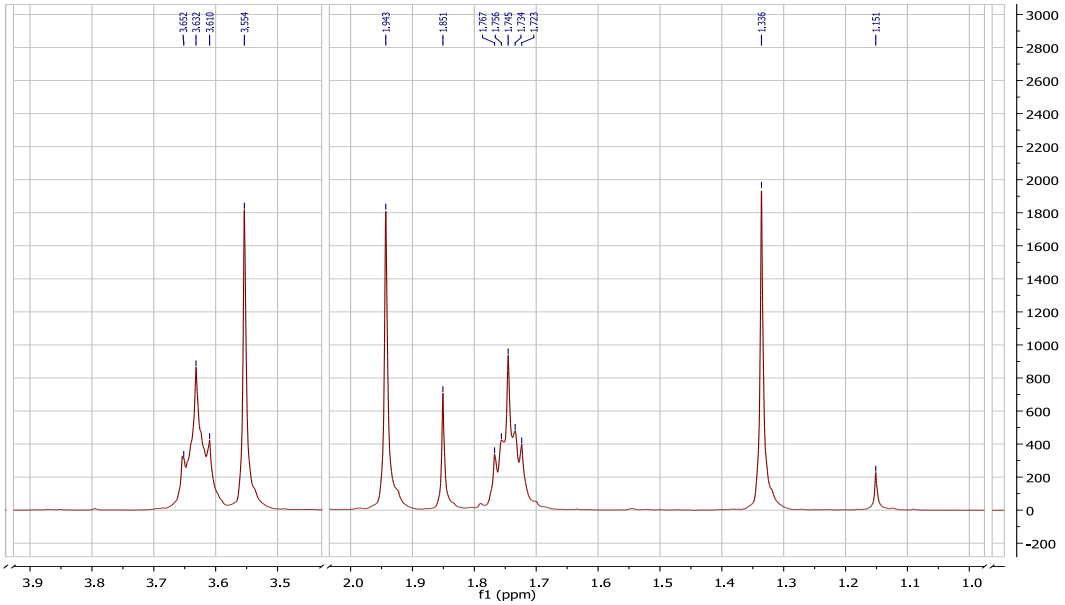
Triformīna ^{13}C APT spektrs DMSO-d_6



^{13}C APT ķīmiskās nobīdes (ppm) DMSO-d_6: 62,28 ($^{13}CH_2$) ; 69,45 (^{13}CH) ; 162,39 un 162,59 (^{13}CO). Spektrs uzņemts ar *Bruker Avance 300* (300 MHz) iekārtu.

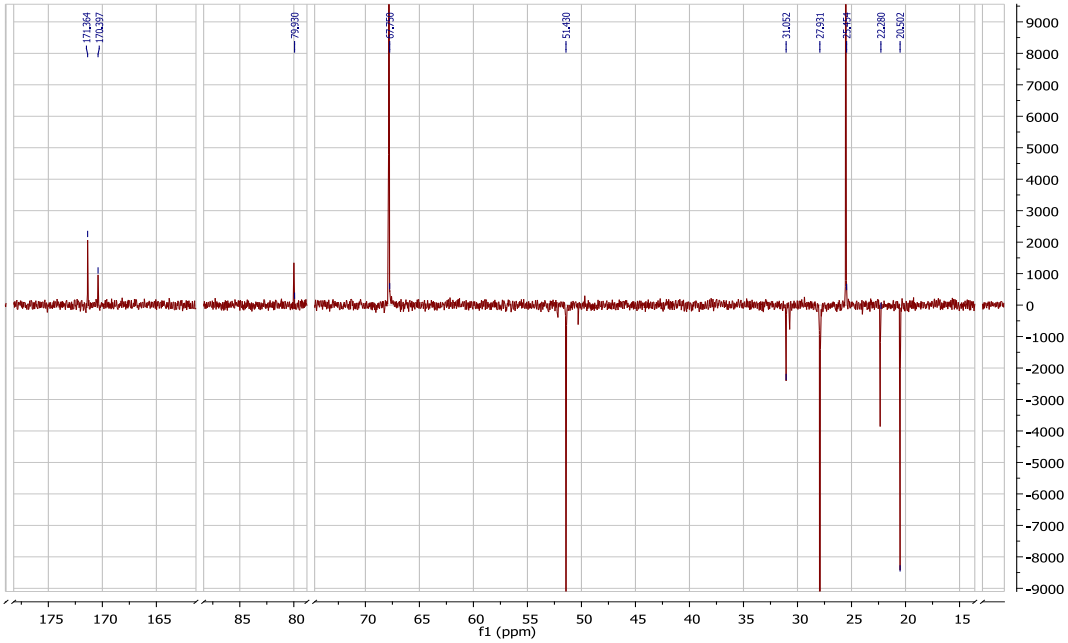
4. Pielikums

Rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilacetātu atdestilētās frakcijas ^{1}H spektrs $CDCl_3$



^{1}H spektrs $CDCl_3$. Ķīmiskās nobīdes ppm: 1,51 ($(CH_3)_3C$–O-, *t*-butilspirts), 1,34 ($(CH_3)_3C$-O-CO-, *t*-butilacetāts), 1,74 (m,-C-$(CH_2)_2$-C, tetrahidrofurāns), 1,85 (CH_3–CO- , *t*-butilacetāts), 1,94 (CH_3–CO-O- , metilacetāts), 3,55 (O-CH_3, metilacetāts), 3,63 (m, O-CH_2, tetrahidrofurāns). Spektrs uzņemts ar iekārtu *Bruker Avance 300* (300 MHz).

Rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilacetātu atdestilētās frakcijas ^{13}C APT spektrs $CDCl_3$



^{13}C APT spektrs $CDCl_3$. Ķīmiskās nobīdes ppm: 20,50 (**^{13}C**H_3–CO, metilacetāts), 22,28 (**^{13}C**H_3–CO, *t*-butilacetāts), 25,45 (-C-(**^{13}C**H_2)$_2$–C-, tetrahidrofurāns), 27,93 ((**^{13}CH_3**)$_3$C-CO-, *t*-butilacetāts), 31,05 ((**^{13}CH_3**)$_3$C–O-, *t*-butilspirts), 51,43 ($^{13}CH_3$–O, metilacetāts), 67,75 (O-$^{13}CH_2$, tetrahidrofurāns), 79,93 (**^{13}C**$(CH_3)_3$, *t*-butilacetāts), 170,38 (**^{13}C**O, *t*-butilacetāts), 171,32 (**^{13}C**O, metilacetāts). Spektrs uzņemts ar iekārtu *Bruker Avance 300* (300 MHz).

5. Pielikums

Katalizatora /eļļas molārā attiecība	MEEMA	Saturs, m/m %									
		MG	MAMG	DAMG	DG	MADG	TG	G	MAG	DAG	TAG
Nātrija metilāts											
0,05	3	1,6	4,4	4,6	10,0	17,5	19,9	0,1	0,1	0,8	0,6
0,06	9	1,0	4,4	6,2	6,7	16,2	17,3	0,1	0,1	1,4	1,8
0,08	18	1,0	2,8	6,4	0,5	2,2	0,4	0,1	0,1	3,0	8,1
0,10	27	1,2	2,5	5,5	0,6	1,7	0,6	0,1	0,2	4,7	9,9
0,12	36	1,0	1,8	3,7	0,0	0,5	0,0	0,1	0,4	6,5	11,8
Kālija *t*-butilāts											
0,06	3	0,7	2,4	8,1	4,4	19,9	13,5	0,2	0,1	0,7	1,9
0,08	9	1,0	1,7	11,5	2,1	14,0	4,9	0,4	0,0	0,9	5,8
0,10	18	1,0	1,2	7,7	0,3	2,5	0,6	0,2	0,1	2,0	14,0
0,13	27	0,9	1,2	5,9	0,1	1,1	0,0	0,2	0,1	3,3	15,4
0,15	36	0,8	1,0	4,7	0,0	0,5	0,0	0,1	0,1	2,8	16,6