

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Lietišķās ķīmijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY
Faculty of Materials Science and Applied Chemistry
Institute of Applied Chemistry

ZANE ŠUSTERE
Doktora studiju programmas “Ķīmija” doktorante
Student of Doctoral Study Programme “Chemistry”

**RAPŠU EĻĻAS INTERESTERIFIKĀCIJAS REAKCIJU
PĒTĪJUMI**

Promocijas darba kopsavilkums

**STUDIES OF RAPESEED OIL INTERESTERIFICATION
REACTIONS**

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskais vadītājs (Supervisor):

profesors *Dr. habil. chem.*

V. KAMPARS

RTU Press

Rīga 2017

Šustere Z. Rapšu eļļas interesterifikācijas reakciju pētījumi.
Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga, RTU Izdevniecība,
2017. – 54 lpp.

Šustere Z. Studies of Rapeseed Oil Interesterification Reactions. Summary of the Doctoral Thesis. – Riga, RTU Press, 2017. 54 p.

Apstiprināts saskaņā ar Promocijas padomes “RTU P-01”
2017.gada 11. maija lēmumu,
protokols Nr.1.

Printed accordingly to the decision of RTU Promotion Council
“RTU P-01” of May 11, 2017, Protocol No. 1.

ISBN 978-9934-10-961-4

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS KĪMIJAS DOKTORA ZINĀTNISKĀ GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs kīmijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2017. gada 19. jūnijā Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās kīmijas 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 kīmijas institūts)

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē kīmijas 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, pieci pielikumi, 42 attēli, 21 tabula, kopā 120 lappuses. Literatūras sarakstā ir 109 nosaukumi.

SATURS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI.....	5
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	6
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS	10
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI	10
Gāzu hromatogrāfijas metožu izstrāde reakcijas starpproduktu un gala produktu identificēšanai un kvantificēšanai	12
Taukskābju alkilesteru noteikšanas metode	12
Glicerīdu un glicerīna noteikšanas metode	12
MAcG, DAcG un TAcG noteikšanas metodes	12
Monoacetīna, diacetīna un triacetīna noteikšanas metode	12
Monoformīna, diformīna un triforomīna noteikšanas metode	13
Tributirīna noteikšanas metode.....	13
Katalizatoru un reāgenta koncentrācijas ietekme, izmantojot alkilātu šķīdumus spirtos	14
Katalizatoru koncentrācijas ietekme	14
Metilacetāta pārākuma ietekme uz nepieciešamo katalizatora koncentrāciju un produktu sadalījumu.....	17
Katalizatora koncentrācijas un metilacetāta pārākuma ietekme, izmantojot kālija <i>t</i> -butilātu šķīdumu THF	18
Etiķskābes esteru spirta daļas struktūras ietekme	19
Nātrijs metilāta katalizētas reakcijas monoestera viršanas temperatūrā.....	19
Monoestera spirta daļas alkilgrupu ietekmes raksturojumi	21
Karbonskābes metilesteru skābes daļas struktūras ietekme.....	23
Reakcijas salīdzināmos apstākļos 27 °C temperatūrā kālija <i>t</i> -butilāta klātbūtnē.....	23
Monoesteru struktūras ietekmes raksturojumi	25
Reakcijas produktu degvielas īpašības	26
SECINĀJUMI.....	27
IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS.....	54

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

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

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

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 Nujorkā 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 novēšanai 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 pasaulei. Biodīzeļdegvielas ražošanas apjomi pasaulei 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. Alternatīvajām degvielām piemīt tendence klūt „zaļākām”, tāpēc bezatkritumu ražošanas tehnoloģijas ir ļoti nozīmīgas.

Darba mērķi

- Izpētīt interesterifikācijas procesa apstākļu, karbonskābju esteru (monoestru) 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 nātrijs 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 interesterifikācijas 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.
- Alkilķedes 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 ļemto 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 ^1H 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 Cromatography*, 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 Metoxide 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.

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Literatūras apskatā apkopota informācija par biodīzeldegvielas iegūšanu transesterifikācijas un interesterifikācijas ceļā. Parādīts, ka eļļas interesterifikācijas process ar mērķi iegūt biodegvielu tiek pētīts, izmantojot enzīmu katalizatorus, vidi superkritiskos apstākļos, kā arī ķīmisko katalīzi, tomēr labi šā procesa realizācijas varianti biodegvielu ražošanai nav atrasti.

Rezultātu izvērtējums sākas ar interesterifikācijas procesā notiekošo reakciju aprakstu, starpproduktu un gala produktu definēšanu un to apzīmējumu izstrādi. Tālāk realizēta gāzes hromatogrāfijas metodes izstrāde interesterifikācijas reakcijas maisījumu sastāva pilnai kvantitatīvai analīzei. Izmantojot „soli pa solim” pieeju, noskaidrota visu galveno faktoru (katalizatora uzbūves, katalizatora/eļļas molārās attiecības, monoestera uzbūves, monoestera/eļļas molārās attiecības (MEEMA), reakcijas temperatūras un ilguma) ietekme uz rapšu eļļas interesterifikācijas procesu un veikta izvēlēto reakcijas maisījumu degvielu raksturojumu noteikšana.

Eksperimentālā daļa ietver visu eksperimentu aprakstus un lietoto analīzes metožu aprakstus.

Interesterifikācijas reakcijas tika pētītas trīs atšķirīgu katalizatoru klātbūtnē. Tika izmantots 28,6 % (masas) nātrijs metilāta šķīdums metanolā, 1 M kālija *t*-butilāta šķīdums *t*-butanolā un 1M kālija *t*-butilāta šķīdums THF. Nātrijs metilāta šķīdums metanolā ir rūpniecībā lietotais katalizators (lietojām bez papildu attīrīšanas). Kālija *t*-butilāts kā katalizators ir pieejams *t*-butanola šķīdumā, kura reāģētspēja transesterifikācijas reakcijās ir zema stērisko traucējumu dēļ [1]. Savukārt kālija *t*-butilāta šķīdums THF ļautu pilnībā izvairīties no transesterifikācijas reakcijām ar spiritu.

Darbā izvērtēta arī etiķskābes esteru spirta daļas struktūras ietekme un karbonskābju metilesteru skābes daļas struktūras ietekme uz interesterifikācijas 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 TAcG saturu. Katra sintēze tika veikta divas reizes, un rezultātos atspoguļotas vidējās vērtības.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

Rapšu eļļas interesterifikācijas ar metilacetātu galveno reakciju vienādojumi, kā arī blakusreakciju vienādojumi saīsinātajā pierakstā redzami 1. attēlā. Kā blakusreakcijas ar jūtamu īpatsvaru apskatītas reakcijas ar spiritiem, kurā katalizators ir izšķīdināts. Šī sistēma detalizēti pētīta tāpēc, ka alkilātu šķīdums attiecīgajā spirtā ir lētākais katalizatora variants, kas ir būtiski svarīgi ražošanas procesam.

Veicot rapšu eļļas interesterifikācijas procesu ar monoesteriem un par katalizatoru lietojot katalizatora šķīdumu spirtā, ar triglicerīdiem (TG) var reaģēt arī katalizatora sastāvā esošais metanols M (vai *t*-butanols), veidojot taukskābju diglicerīdus DG (1-4 reakcija), monoglicerīdus MG (1-5 reakcija) un glicerīnu G (1-6 reakcija). Metanols (vai *t*-butanols) var piedalīties transesterifikācijas reakcijā arī ar interesterifikācijas gala produktu triacilglicerīdu TAcG. Reakcija var noritēt trīs stadijās, veidojot diacilglicerīdus DAcG (1-7 reakcija), monoacilglicerīdus MAcG (1-8 reakcija), glicerīnu G (1-9 reakcija). Citu reakciju rezultātā var veidoties arī monoacetiltaukskābju monoglicerīdi MAMG (1-10, 1-13 un 1-14 reakcijās).

TG interesterifikācija ar metilacetātu (galvenā reakcija):

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

TG transesterifikācija (blakusreakcija):

TG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons DG + FAME (FAtBE)	1-4 reakcija
DG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons MG + FAME (FAtBE)	1-5 reakcija
MG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons G + FAME (FAtBE)	1-6 reakcija

Triacetīna transesterifikācija (blakusreakcija):

TAG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons DAG + MA (<i>t</i> BA)	1-7 reakcija
DAG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons MAG + MA (<i>t</i> BA)	1-8 reakcija
MAG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons G + MA (<i>t</i> BA)	1-9 reakcija

Interesterifikācijas produktu transesterifikācija (blakusreakcija):

MADG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons MAMG + FAME (FAtBE)	1-10 reakcija
MADG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons DG + MA (<i>t</i> BA)	1-11 reakcija
DAMG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons DAG + FAME (FAtBE)	1-12 reakcija
DAMG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons MAMG + MA (<i>t</i> BA)	1-13 reakcija

Transesterifikācijas produktu interesterifikācija (blakusreakcija):

DG + MA \rightleftharpoons MAMG + FAME	1-14 reakcija
MG + MA \rightleftharpoons MAG + FAME	1-15 reakcija

MAMG transesterifikācija un interesterifikācija (blakusreakcija):

MAMG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons MAG + FAME (FAtBE)	1-16 reakcija
MAMG + M (<i>t</i> B) \rightleftharpoons MG + MA (<i>t</i> BA)	1-17 reakcija
MAMG + MA \rightleftharpoons DAG + FAME	1-18 reakcija
MAMG + MA \rightleftharpoons DAMG + M	1-19 reakcija

1. attēls. Triglicerīdu interesterifikācija ar metilacetātu, kā katalizatoru izmantojot alkoholāta šķīdumu attiecīgajā spirtā.

(TG – taukskābju triglicerīdi, DG – taukskābju diglicerīdi, MG – taukskābju monoglicerīdi, FAME – taukskābju 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, *t*BA – *t*-butilacetāts, M- metanols, *t*B – *t*-butanols.)

Gāzu hromatogrāfijas metožu izstrāde reakcijas starpproduktu un gala produktu identificēšanai un kvantificēšanai

Biodīzeļdegvielas sastāva analīzei ir izstrādātas divas gāzu hromatogrāfijas analīzes metodes, kas ir pieņemtas un apstiprinātas kā standarta metodes EN 14103 [2] un EN 14105 biodīzeļdegvielas kvalitātes kontrolei [3]. Biodīzeļdegviela ir produkts ar noteiktās robežās definētu sastāvu, tāpēc šīs metodes tieši izmantot reakciju maisījumu analīzei nevar, jo interesterifikācijas reakciju maisījumu sastāvs ir sarežģītāks nekā biodīzeļdegvielas sastāvs, bet tai raksturīgo komponenšu saturs mainās daudz plašākās robežās. Lai veiktu iepriekš uzskaitīto interesterifikācijas produktu un starpproduktu noteikšanu un kvantificēšanu, minētās standarta metodes tika modifcētas.

Taukskābju alkilesteru noteikšanas metode

Lai veiktu taukskābju alkilesteru un triacetīna saturu noteikšanu, reakcijas maisījumā par pamatu tika izmantota EN 14103 metode [2], ar kuru paredzēts noteikt FAME saturu paraugos, kuros tas pārsniedz 90 %. Pamatojoties uz sagatavoto kalibrēšanas maisījumu hromatogrāfisko analīzi, metodes lietojums tika paplašināts visam koncentrāciju apgabalam. Noskaidrots arī, ka FAEE, FAPE, FAiPE un FAtBE aiztures laiki, salīdzinot 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 [4] lietošana nav nepieciešama.

Glicerīdu un glicerīna noteikšanas metode

TG, DG, MG un G analizēšanai varētu izmantot EN 14105 standartmetodi. Metode domāta biodīzeļdegvielas kvalitātes kontrolei un derīga tikai paraugiem, kuros analizējamo savienojumu saturs mainās diapazonā no 0,005 % (masas) līdz 1,25 % (masas) [3]. EN 14105 metodē dotās MG un DG grupas interesterifikācijas maisījumos ir sarežģītākas, jo ietver arī acetilētus produktus. Pirmā pīķu grupa, kas seko aiz G pīķa (7,1 min) ir acetīnu pīķi. Tad seko FAME pīķi ar aiztures laiku no 12 min līdz 17 min. Līdz galam neizreāgējušie 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. TG pīķi seko ar aiztures laiku no 36–38 min.

MAcG, DAcG un TAcG noteikšanas metodes

Monoacetīna, diacetīna un triacetīna noteikšanas metode

Veicām arī komerciāli pieejamā triacetīna identificēšanu un kalibrēšanu, lai varētu noteikt triacetīna saturu maisījumos. Savukārt monoacetīna un diacetīna kvantificēšanas metode izveidota, izmantojot komerciālo maisījumu “diacetīns”.

Ražotājs savienojumu procentuālo saturu maisījumā nenorāda, tāpēc sastāva noteikšanai tika izmantota *NMR* spektroskopija. No 1H *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 . 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 šo izveidoto metodi, tika noteikts monoacetīna un diacetīna saturs. Noteiktais triacetīna saturs maisījumā ar GC un *NMR* metodēm sakrīt.

Monoformīna, diformīna un triforīna noteikšanas metode

Analizējot reakcijas maisījumu, kas iegūts TG reakcijā ar metilformiātu, hromatogrammā pirms G pīķa redzami 3 pīķi, kas varētu atbilst monoformīnam, diformīnam un triforīnam. Lai tos identificētu, veicām triforīna sintēzi no glicerīna un skudrskābes, izmantojot azeotropo ūdens atdestilēšanu maisījumā ar benzolu [5]. Iegūtais maisījums tika analizēts ar GC. Pīķi pie 5,5, 5,7 un 6,6 min metilformiātu maisījuma hromatogrammā un triforīna sintēzes maisījuma hromatogrammā aptuveni sakrīt, kas liecina par to, ka šiem pīķiem atbilst monoformīns, diformīns un triforīns. Taču, lai identificētu pīķu secību, izmantojām *NMR* spektroskopijas metodi. Tādējādi tika noteikts, ka triforīna sintēzes maisījumā triforīns ir lielā pārākumā. Izmantojot šos datus, var secināt, ka GC hromatogrammā triforīns eluējas kā pirmais no šiem trīs savienojumiem, jo pēc laukumu proporcijas tas ir vislielākais, respektīvi, tā aiztures laiks ir 5,5 min. Otrs pierādījums tam ir interesterifikācijas reakcijas ar metilformiātu maisījuma analīze ar *NMR* spektroskopijas palīdzību. Analizējot šos spektrus, tika secināts, ka dominējošais savienojums ir monoformīns (un tam ir divi struktūrizomēri). Arī GC analīze rāda, ka pīķa pie 6,6 min laukums ir lielākais 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 triforīnu, varētu izmantot attiecīgi monoacetīna, diacetīna un triacetīna lineārās regresijas a un b koeficientus. Taču, lai salīdzinātu, vai šādi iegūtie rezultāti ir pareizi, veicām triforīna kalibrēšanu, izmantojot triforīnu (sintēzē iegūto maisījumu), piņemot, ka triforīna saturs tajā ir 90 % (masas) (pēc *NMR* datiem).

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.

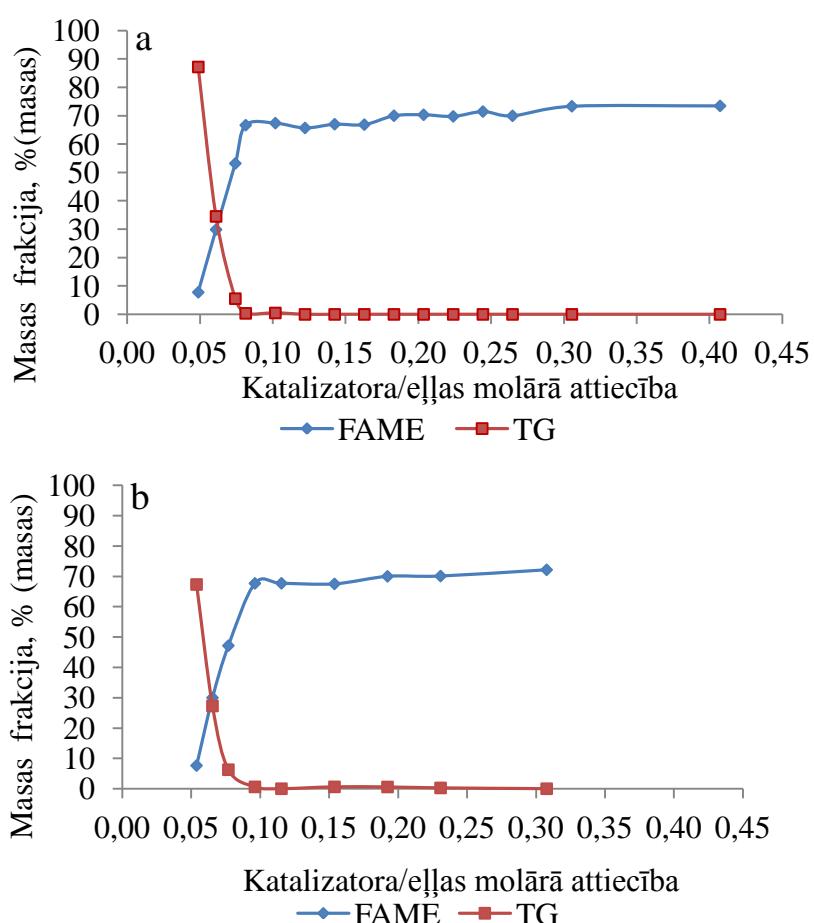
Visiem analizētajiem savienojumiem standartnovirze nav lielāka par 2 % (masas).

Katalizatoru un reāgenta koncentrācijas ietekme, izmantojot alkilātu šķīdumus spirtos

Lai izvērtētu interesterifikācijas procesu, izvēlējāmies izmantot divus katalizatorus – nātrijs metilātu metanola šķīdumā un kālija *t*-butilātu *t*-butanolā šķīdumā. Kālija *t*-butilāta šķīdums *t*-butanolā izvēlēts, lai pēc iespējas izslēgtu transesterifikācijas blakusreakcijas ar spiritu, kurā katalizators ir izšķīdināts. Salīdzinot šos katalizatorus, jāņem vērā divi aspekti – katalizatoru atšķirība un spiritu atšķirība. Metilāta anjons ir stiprs nukleofils un stipra bāze, bet *t*-butilāta anjons ir vājš nukleofils, bet par metilāta anjonu stiprāka bāze [6]. 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 nevar tikt iesaistīts transesterifikācijas procesos tik lielā mērā kā metanols.

Katalizatoru koncentrācijas ietekme

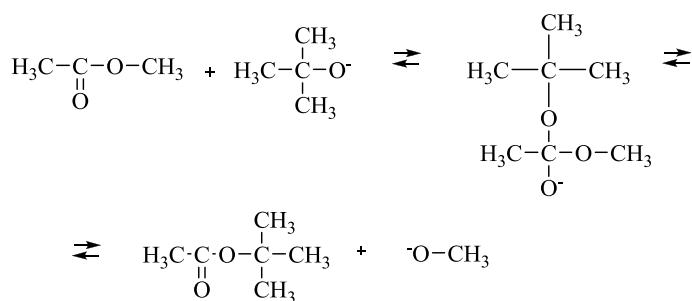
2. attēlā parādīta katalizatoru koncentrācijas ietekme uz interesterifikācijas reakcijas norisi.



2. attēls. Katalizatora/eļļas molārās attiecības ietekme uz FAME and TG saturu reakciju produktos. (a) Nātrijs metilāta katalizators, (b) Kālija *t*-butilāta katalizators (reakciju apstākļi: MEEMA 18, laiks 1 stunda, 55 °C).

Katalizatora/eļļas molārā attiecība, kas nepieciešama, lai notiktu pilnīga TG konversija, ir 0,10 kālija *t*-butilāta un 0,08 nātrijs metilāta katalizatoram, skatīt 2. attēlu. Iegūtās līknes rāda, ka abu katalizatoru aktivitāte ir ļoti līdzīga, turklāt līkņu lineārās daļas slīpumi abām sakarībām ir ļoti tuvi: nātrijs metilāta gadījumā 1950 un kālija *t*-butilāta gadījumā 2000.

Nukleofils izejvielu maisījumā var uzbrukt gan triglicerīda karbonilgrupas, gan metilacetāta karbonilgrupas ogleklīm. Ņemot vērā, ka tiek lietots liels metilacetāta pārākums, tieši uzbrukumam metilacetāta karbonilgrupas ogleklīm vajadzētu būt reakcijas ātrumu noteicošajam. Saskaņā ar 3. attēla reakciju *t*-butilāta anjona uzbrukuma metilacetāta karbonilgrupas ogleklīm rezultātā izveidojas metilāta anjons, kas turpina reakciju ar TG molekulū tieši tāpat kā metilāta katalizatora gadījumā.



3. attēls. *t*-Butilāta anjona nukleofila uzbrukums metilacetātam.

Lai pārliecinātos, vai izmantojot kālija *t*-butilāta katalizatoru, 1. attēlā doto 1-4, 1-5 un 1-6 reakciju rezultātā nerodas FA_TBE, tika veikti papildu eksperimenti – TG reakcija ar *t*-butanolu gan nātrijs metilāta, gan kālija *t*-butilāta klātbūtnē. Iegūtie rezultāti rāda, ka šīs reakcijas praktiski nenotiek.

Pieņemot, ka optimālā katalizatora/eļļas molārā attiecība ir tāda, ko izmantojot, veidojas maksimālais FAME un triacetīna summārais saturs, tika noteikts, ka nātrijs metilāta katalizatoram tā ir 0,08 un kālija *t*-butilātam – 0,10. Iegūtais FAME saturs abās reakcijās ir ļoti līdzīgs (67 % (masas)), taču triacetīna saturs kālija *t*-butilāta katalizētajā reakcijā ir gandrīz divas reizes lielāks (14 % (masas)) nekā nātrijs metilāta katalizētajā reakcijā, skatīt 2. un 4. attēlu. Tas var tikt skaidrots ar triacetīna blakusreakciju ar metanolu, kas notiek ievērojami vieglāk nekā ar *t*-butanolu. No literatūras ir zināms, ka triacetīna reakcijas ar metanolu līdzīgos apstākļos notiek [7].

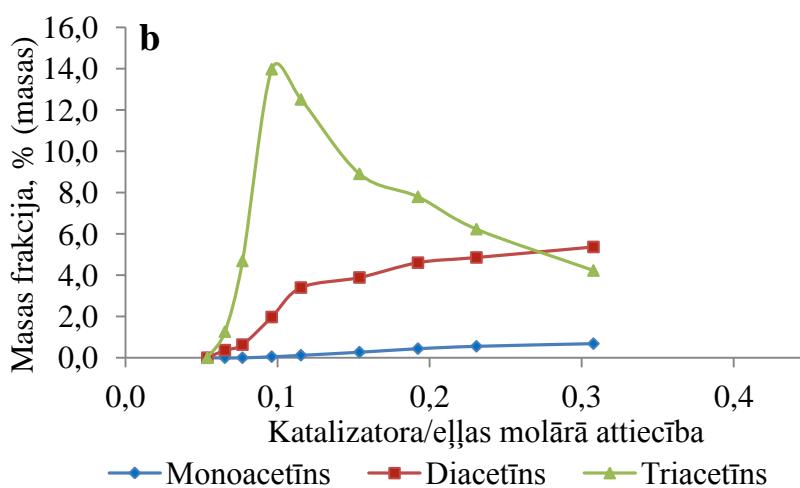
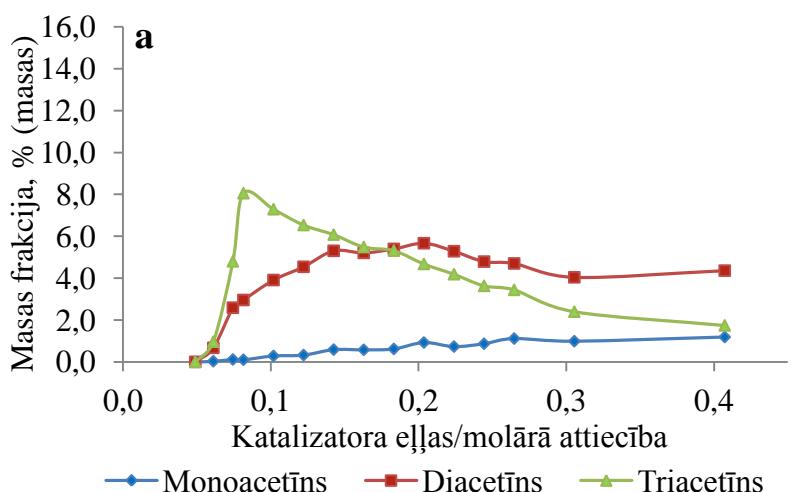
Kā redzams 4. attēlā, katalizatora daudzuma pieaugums virs optimālā izraisa triacetīna satura samazināšanos abos gadījumos. Vienlaikus nātrijs metilāta katalizēto reakciju produktos pieaug monoacetīna un diacetīna saturs, attiecīgi līdz 1,0 un 5,7 % (masas) (1-7, 1-8, 1-9 reakcijas). Kālija *t*-butilāta reakciju produktos triacetīna satura samazināšanās notiek pie lielākas katalizatora koncentrācijas. Rodas iespāids, ka šādos apstākļos triacetīns reagē ar *t*-butanolu, kaut gan ar taukskābju triglicerīdu reakcijā nestājas. Tas nozīmētu, ka lielāka katalizatora daudzuma klātbūtnē realizējas reakcijas 1-7, 1-8, 1-9. Lai apstiprinātu šādu reakciju norises iespēju, tika veiktas triacetīna reakcijas ar *t*-butanolu abu katalizatoru klātbūtnē. Reakciju maisījumi tika analizēti, izmantojot GC tādā pat veidā, kā analizējot interesterifikācijas produktus. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 1. tabulā.

1. tabula

Triacetīna reakcijas ar *t*-butanolu produktu sastāvs

Katalizators	Saturs, % (masas)			
	G	Monoacetīns	Diacetīns	Triacetīns
Nātrijs metilāts	2,4	64,3	24,4	8,9
Kālija <i>t</i> -butilāts	0,8	58,4	10,5	30,4

Izmantojot kālija *t*-butilāta katalizatoru, reakcijas maisījumā pēc vienas stundas saglabājas 30,4 % (masas) triacetīna, kamēr nātrijs metilāta reakcijas maisījumā tikai 8,9 % (masas). Lielāka triacetīna konversija šajā reakcijā ir saistīta ar to, ka reizē ar nātrijs metilātu tiek ievadīts metanols, kas ar triacetīnu reaģē ievērojami labāk nekā *t*-butanol. Taču arī *t*-butanol ar triacetīnu reaģē.



4. attēls. Katalizatora/eļļas molārās attiecības ietekme uz monoacetīna, diacetīna un triacetīna saturu reakciju produktos. (a) Nātrijs metilāta katalizators, (b) Kālija *t*-butilāta katalizators.

Teorētiski iegūstamais FAME un triacetīna saturs – 80,9 un 19,1 % (masas) – netiek sasniegts ne nātrijs metilāta, ne kālija *t*-butilāta gadījumā. Abos procesos

dominējošā ir interesterifikācijas reakcija, taču starpproduktu saturs saglabājas relatīvi augsts. Situāciju varētu uzlabot, palielinot metilacetāta pārākumu.

Metilacetāta pārākuma ietekme uz nepieciešamo katalizatora koncentrāciju un produktu sadalījumu

Stehiomētriski interesterifikācijas reakcijā nepieciešami trīs moli monoestera uz vienu molu eļļas. Reakcija ir apgriezeniska, tāpēc praksē, lai iegūtu lielāku galaproductu saturu, parasti lieto reāgenta pārākumu. Katalizatora zemāko efektīvo koncentrāciju ietekmē reakcijas vides skābums. Metilacetāta skābes skaitlis ir niecīgs ($<0,1 \text{ mg KOH/g}$). No 2. attēla var secināt, ka neutralizācijai nepieciešamā katalizatora/eļļas molārā attiecība pie metilacetāta/eļļas attiecības 18/1 ir aptuveni 0,04 nātrijs metilāta gadījumā un aptuveni 0,05 kālija *t*-butilāta gadījumā. Ja 0,04 nātrijs metilāta/eļļas molārā attiecība (no optimālās vērtības 0,08, kas noteikta, izmantojot līknes 2. un 4. attēlā) nepieciešama neutralizācijai pie MEEMA 18, tad atlikusī 0,04 ir nepieciešama katalitiskā efekta nodrošināšanai. Tātad optimālo katalizatora/eļļas molārā attiecību (*OK*) var aprēķināt, izmantojot šādu vienādojumu:

$$OK = 0,04 \cdot \text{MEEMA}/18 + 0,04.$$

Attiecīgi, ja 0,05 kālija *t*-butilāta/eļļas molārā attiecība (no optimālās vērtības 0,10) nepieciešama neutralizācijai pie MEEMA 18, tādējādi atlikusī 0,05 nepieciešama katalīzei. Tādā pat veidā tika aprēķināti katalizatora optimālie daudzumi arī citām sistēmām pie atšķirīgām MEEMA vērtībām. Reakcijas produktu sadalījums, izmantojot aprēķinātās optimālās katalizatora/eļļas molārās attiecības pie atšķirīga metilacetāta pārākuma, redzams 2. tabulā.

2. tabula

Reakcijas maisījumu saturs, kas iegūti pie dažādiem metilacetāta pārākumiem

Katalizatora /eļļas molārā attiecība	MEEMA	% (masas)						
		DAMG	MADG	TG	MAG	DAG	TAG	FAME
Nātrijs 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 <i>t</i> -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

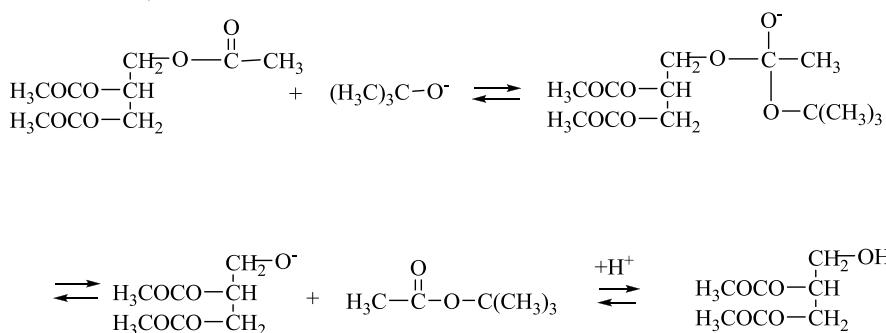
Lietojot MEEMA 36, kālija *t*-butilāta katalizēto reakciju produktos FAME un triacetīna saturs pieaug līdz attiecīgi 73,2 un 16,6 % (masas), un diacetīna un MG

saturs nepārsniedz attiecīgi 2,8 un 0,8 % (masas), bet DG nenovēro vispār. Iegūtie dati ļauj secināt, ka lielāks reaģenta pārākums nodrošina mazāku blakusprodukta koncentrāciju reakcijas maisījumā, turklāt kālija *t*-butilāta izmantošana ļauj izvairīties no TG transesterifikācijas (1-4, 1-5, 1-6 reakcijas). Attiecībā pret teorētiski iespējamo FAME un triacetīna saturu nātrijs metilāta katalizētajā reakcijā tika sasniegts attiecīgi 93 % un 62 % līmenis, bet *t*-butilāta katalizētajā reakcijā attiecīgi 90 % un 88 % līmenis.

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

Triacetīna reakcija ar *t*-butanolu notiek (1-7, 1-8, 1-9 reakcijas), un šis vērtīgais gala produkts sadalās par monoacetīnu un diacetīnu, tāpēc izdevīgi būtu izmantot tādu katalizatoru, kas mazinātu triacetīna pārveidošanās reakciju norisi. Šīm prasībām atbilst kālija *t*-butilāta šķīdums THF.

Lietojot par katalizatora šķīdinātāju THF, monoacetīns praktiski nerodas, un diacetīns veidojas aptuveni divas reizes mazāk, tomēr ir novērojama triacetīna koncentrācijas neliela samazināšanās līdz ar katalizatora daudzuma palielināšanu. 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 1 h). Iegūtie rezultāti: pēc katalizatora neutralizācijas maisījums satur – 0,4 % (masas) monoacetīnu, 12,9 % (masas) diacetīnu un 86,7 % (masas) triacetīnu. Tas ļauj blakusprodukta veidošanos izskaidrot ar shēmu, kas dota 5. attēlā.

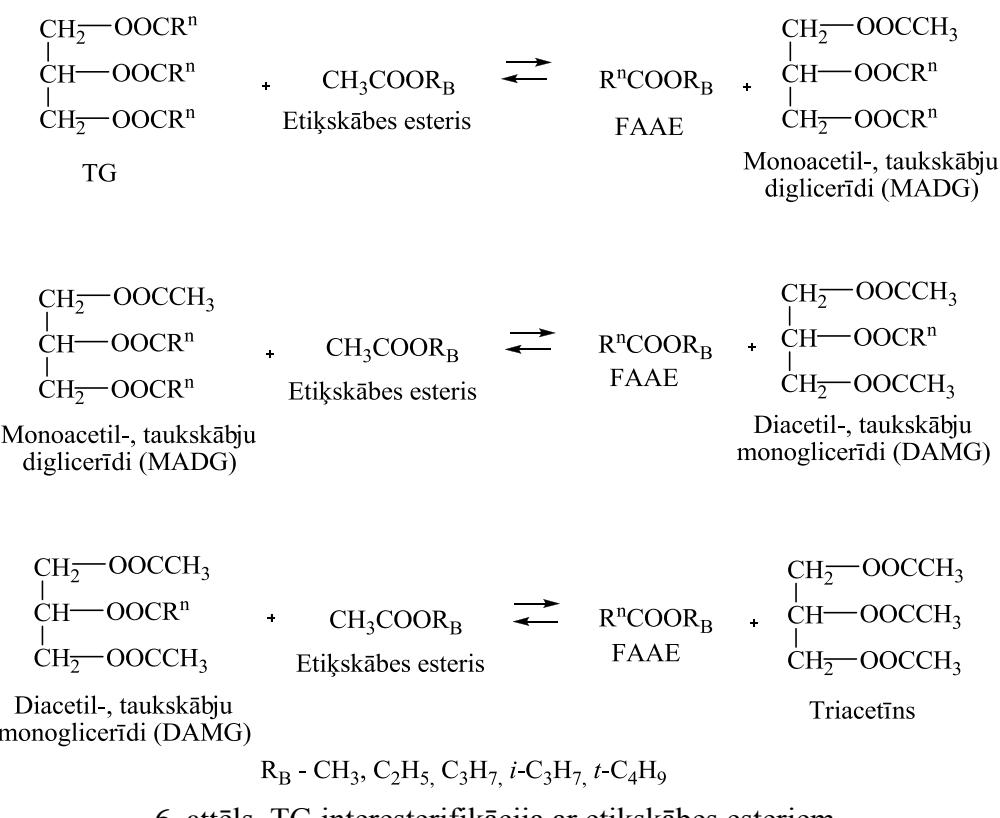


5. attēls. Triacetīna reakcija ar *t*-butilāta anjonu.

Gan lietojot kālija *t*-butilātu *t*-butanolā, gan kālija *t*-butilātu THF, esteru satus un triacetīna satus ir praktiski vienādi, jo katalizatora koncentrācija nav tik augsta, lai notiktu triacetīna koncentrācijas samazināšanās *t*-butanola klātbūtnē. Joprojām maisījumā paliek diacetīns, no kā nav iespējams izvairīties, jo triacetīns iesaistās reakcijā ar katalizatora anjonu. Līdz ar to var secināt, ka abi katalizatora šķīdinātāji (*t*-butanolis un THF) aptuveni vienādi ietekmē procesa norisi, ja reakcijas tiek veiktas ar lielu monoestera pārākumu pie optimālas katalizatora koncentrācijas.

Etiķskābes esteru spirta daļas struktūras ietekme

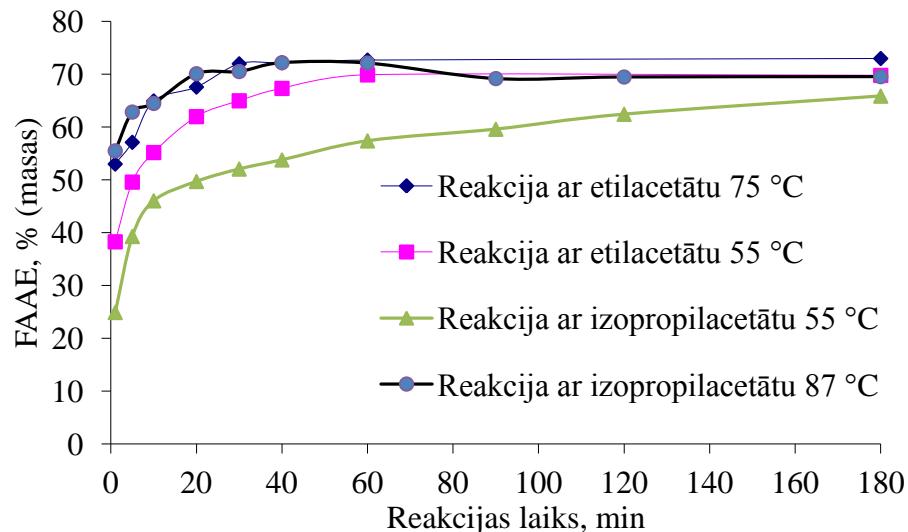
Lai novērtētu monoestera struktūras spirta daļas ietekmi uz interesterifikācijas reakciju norisi, tika veikti pētījumi, kuros metilacetāta vietā tika izmantoti: etil-, propil-, izopropil- un *t*-butilacetāti. Reakcijas noris saskaņā ar 6. attēlu, veidojot ar etil-, propil-, izopropil- vai *t*-butilgrupām aizvietotus produktus. Galvenās reakcijas rezultātā rodas dažādi taukskābju esteri – FAE, FAPE, FAiPE un FA*t*BE. Katalizators nātrijs metilāts ir izšķidināts metanolā, tāpēc interesterifikācijas reakcijās ar etiķskābes esteriem vienlaikus ar taukskābju alkilesteriem (FAAE) jārodas arī FAME no TG transesterifikācijas ar metanolu. 7., 8. attēlā un 3. tabulā kā FAAE saturs ir norādīts kopējais esteru saturs.



Nātrijs metilāta katalizētas reakcijas monoestera viršanas temperatūrā

Lai noskaidrotu temperatūras ietekmi uz procesa norisi, tika veikta reakcijas gaitas kontrole pēc zināma laika reāgenta viršanas un 55 °C temperatūrā. Kā redzams 7. attēlā, etilacetāta reakcijai 55 °C temperatūrā nepieciešams aptuveni 60 minūšu, lai iegūtu augstu FAAE saturu, taču izopropilacetāta reakcijā pat trīs stundas ir nepietiekams laiks, lai sasniegstu FAAE saturu maksimālo vērtību. Pārsteidzoši ir tas,

ka izopropilesterā viršanas temperatūrā augsta vērtība tiek sasniegta ātri un tā ir tajā pašā līmenī, kas raksturīgs monoesteriem ar augstu reaģētspēju.

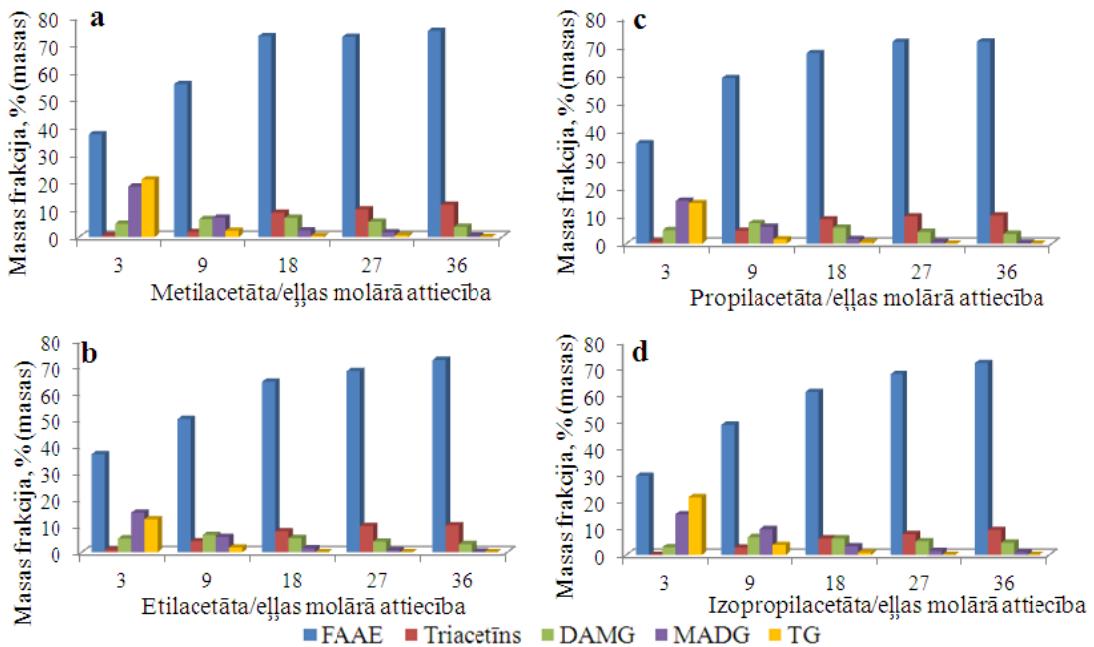


7. attēls. FAAE saturs laikā (reakciju apstākļi: MEEMA 36, optimālais katalizatora daudzums etilacetātam 0,16, izopropilacetātam 0,27).

Etilacetāta reakcijas laikā pie tā viršanas temperatūras ($75\text{ }^{\circ}\text{C}$) gandrīz tas pats FAAE saturs (72 % (masas)) tiek sasniegts 30–35 minūtēs. Turklāt arī izopropilacetāta reakcijas pie viršanas temperatūras ($87\text{ }^{\circ}\text{C}$) notiek tik ātri (skatīt 7. attēlu), ka esteru saturu 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 MEEMA 36, līdzsvars tiek sasniegts ātrāk nekā stundas laikā.

Visbūtiskāk temperatūras izmaiņas ietekmē tieši sazarotas spirta daļas alkilķēdes monoestera reaģētspēju. Tomēr izrādījās, ka šī likumsakarība nav universāla, jo *t*-butilacetāta gadījumā pāreja uz viršanas temperatūru dod nenozīmīgu efektu attiecībā uz interesterifikācijas procesa norises ātrumu un FAAE iznākumu.

Lai izvērtētu monoestera pārākuma ietekmi tā viršanas temperatūrā, metilacetāta, etilacetāta, propilacetāta un izopropilacetāta gadījumos MEEMA tika pakāpeniski paaugstināta no 3 līdz 36 (skatīt 8. attēlu).



8. attēls. Etiķskābes esteru pārākuma ietekme uz reakcijas maisījumu saturu:

- a) metilacetāts; b) etilacetāts; c) propilacetāts; d) izopropilacetāts (reakciju apstākļi: optimālais katalizatora daudzums, laiks 1 stunda).

Kā redzams 8. attēlā, visos gadījumos produktu un starpproduktu sadalījums reakcijas maisījumos ir līdzīgs. Galveno starpproduktu – DAMG un 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, kas iegūti, izmantojot metilacetāta/eļļas molāro attiecību 50, lai atbrīvotos no MADG reakcijas maisījumā [8]. Notiek triacetīna blakusreakcijas ar metanolu, tāpēc visos reakcijas maisījumos atrodams diacetīns un monoacetīns. Alkilķēdes pagarināšanai vai sazarošanai etiķskābes estera spirta daļā pētīto monoesteru rindā monoesteru viršanas temperatūrā ir neliela ietekme uz interesterifikācijas procesu. FAAE saturs pie MEEMA 36 metilacetāta, etilacetāta, propilacetāta un izopropilacetāta reakcijās ir attiecīgi 75,1, 72,7, 71,5 un 72,1 % (masas). Izņēmums ir *t*-butilgrupa, kas praktiski bloķē interesterifikācijas reakciju.

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 biodīzeldegvielu.

Monoestera spirta daļas alkilgrupu ietekmes raksturojumi

Summārie FAAE iznākumi reakcijās ar metilacetātu nātrijs metilāta un kālija *t*-butilāta klātbūtnē ir praktiski vienādi, bet reakcijās ar etilacetātu un propilacetātu novēro nelielas atšķirības, saglabājot secību metil- > etil- > propil-, skatīt 3. tabulu. Iznākumi (eksperimentālā FAAE satura daļa reakcijas maisījumā no teorētiski

iespējamā) salīdzināti tādēļ, ka teorētiskais FAAE saturs interesterifikācijas reakcijas maisījumos ar katru no monoesteriem ir nedaudz atšķirīgs.

3. tabula

Etiķskābes esteru reaģētspējas salīdzinājums interesterifikācijas reakcijās (reakciju apstākļi: temperatūra 55 °C, laiks 1 stunda, MEEMA 18, katalizatora koncentrācija 0,16)

Etiķskābes esteris	FAAE iznākums, %	
	Nātrijs metilāts metanolā	Kālija <i>t</i> -butilāts <i>t</i> -butanolā
Metilacetāts	84,3	84,7
Etilacetāts	75,7	80,7
Propilacetāts	74,4	76,1
Izopropilacetāts	54,7	74,8
<i>t</i> -Butilacetāts	28,6	4,7

Arī secība metil- > etil- > propil- > izopropil- > *t*-butil- saglabājas abās rindās, tomēr atšķirības klūs būtiskas un ir +20 vienības izopropilacetāta gadījumā un -24 vienības *t*-butilāta gadījumā. Atšķirības ir saistītas gan ar katalizatoru šķīdību, kas var izveidot nehomogēnu reakcijas vidi, gan ar transesterifikācijas reakcijām metilāta katalizatora klātbūtnē, gan ar 1. reakcijas stadijā ģenerētā alkilāta aktivitāti. Kālija *t*-butilāta klātbūtnē blakus reakciju īpatsvars ir mazāks, tāpēc tālākai analīzei izmantojām šā katalizatora klātbūtnē iegūtos rezultātus. Jāsecina, ka alkilķedes pagarināšana un sazarošana etiķskābes estera spirta daļā neapšaubāmi izraisa etiķskābes estera reaģētspējas samazinājumu, kas krasī izpaužas *t*-butilgrupas gadījumā (skatīt 3. tabulu). Alkilgrupu ietekme varētu būt saistīta gan ar to indukcijas, gan stēriskajiem efektiem. Krasīs izmaiņas, pārejot uz *t*-butilacetātu, liek domāt, ka dominē alkilgrupu stēriskie efekti. No interesterifikāciju reakciju pētījumiem iegūtie alkilgrupu formālie efekti (Ef_{est}) varētu tikt reprezentēti kā FAME un FAAE iznākumu attiecības:

$$Ef_{est} (\text{alkilgrupai}) = \text{FAME iznākums} / \text{FAAE iznākums}.$$

4. tabulā Alkilgrupu Ef_{est} vērtības dotas kopā ar to stēriskos efektus raksturojošām konstantēm Es [9].

4. tabula

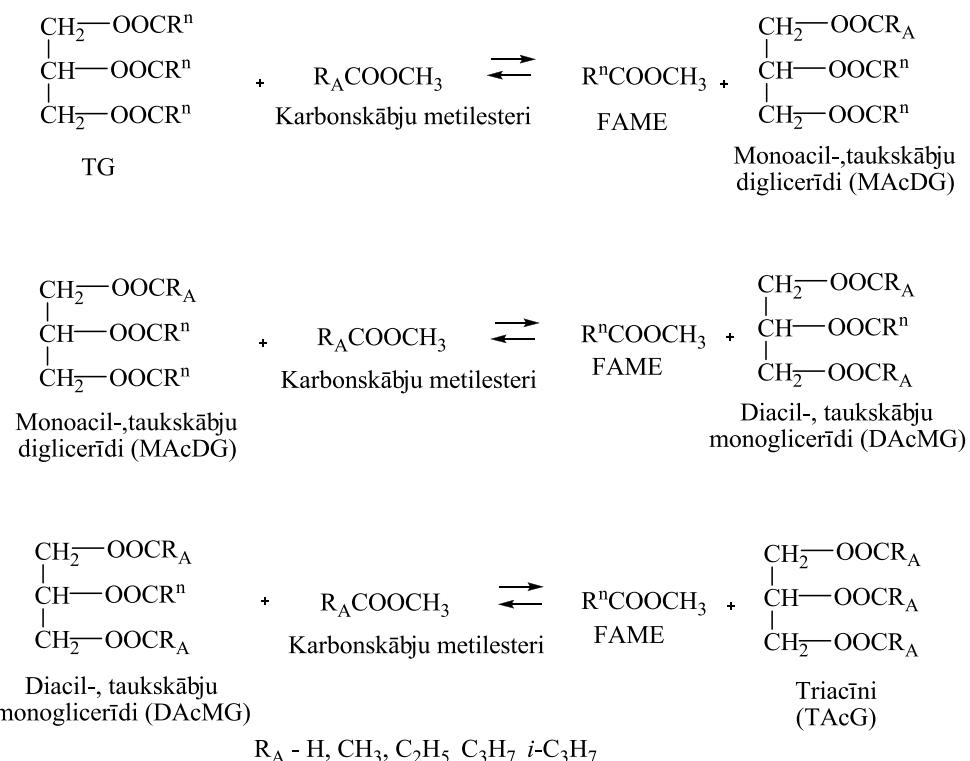
Monoesteru spirta daļas alkilgrupas ietekmes raksturojumi

Alkilgrupa	Ef_{est}	Es [9]
Metil-	1,00	0,000
Etil-	0,95	0,149
Propil-	0,90	0,216
Izopropil-	0,88	0,556
<i>t</i> -Butil-	0,06	1,460

Tendence – FAAE iznākuma samazināšanās, pieaugot alkilgrupu stēriskajiem efektiem, – ir izteikta un apliecinā, ka monoestera spirta daļas stēriskais efekts būtiski ietekmē interesterifikācijas reakcijas norisi.

Karbonskābes metilesteru skābes daļas struktūras ietekme

Izmantojot dažādu karbonskābju metilesterus, visos gadījumos rodas FAME, taču starpprodukti un blakusprodukti ir atšķirīgi – acilgrupas vietā var būt formil-, acetil-, propionil-, butil- vai izobutil- grupas. 9. attēlā parādīta 1-1 līdz 1-3 reakciju (skatīt 1. attēlu) shēma.



9. attēls. TG interesterifikācija ar karbonskābju metilesteriem.

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

Kā redzams 5. tabulā, triformīna saturs, kas iegūts metilformiāta reakcijā, ir zemāks nekā 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 slānī, kas izveidojas reāgenta pārākuma atdestilēšanas laikā un tiek atdalīts. Izmantojot GC un NMR metodes, noskaidrots, ka atdalītais apakšējais slānis sastāv no mono-, di- triformīna un neliela daudzuma glicerīna. Līdz ar to tabulā dotais FAME saturs ir koriģēts, nemot vērā masu attiecību starp abiem slāniem (noteiktais FAME saturs reizināts ar FAME slāņa masas attiecību pret kopējo abu slāņu masu).

5. tabula

Reakcijas maisījumu sastāvs reakcijām kālija *t*-butilāta katalizatora klātbūtnē
(reakciju apstākļi: 27 °C temperatūra, MEEMA 18, katalizatora daudzums 0,12, laiks
1 stunda)

Reāgents	% (masas)					
	DAcMG	MAcDG	TG	DG	TAcG	FAME
Metilformiāts	5,3*	1,3*	0*	0,2*	2,0*	74,2*
Metilacetāts	8,0	3,2	0,6	0,4	15,6	71,0
Metilpropionāts**	0,0	0,0	91,1	6,2	0,0	1,0
Metilbutirāts	8,2	1,5	0,0	0,0	15,1	61,8
Metilizobutirāts	0,0	0,0	90,5	9,1	0,0	0,8

* Nemot vērā slāņu masu attiecības.

** Katalizators reakcijas maisījumā nešķīst.

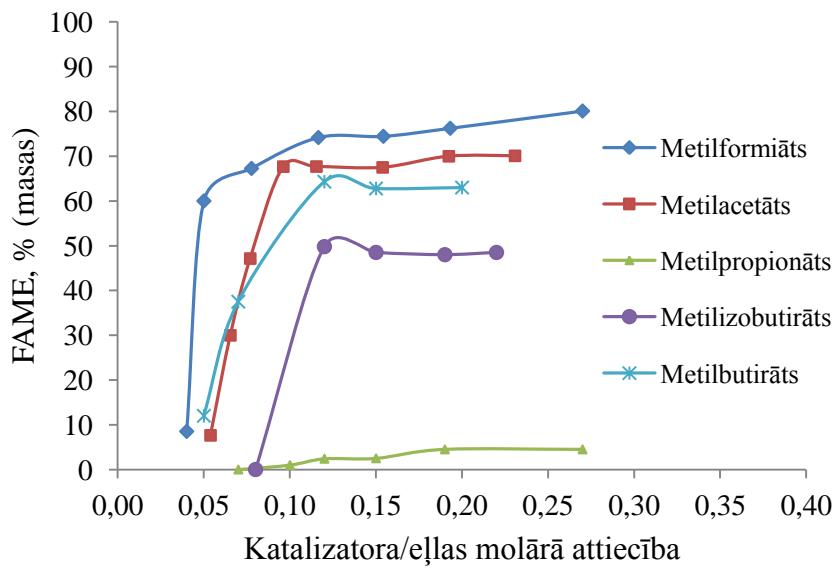
Kā redzams 5. tabulā, augstākais esteru saturs iegūts, izmantojot metilformiātu – 74,2 % (masas). Diemžēl kālija *t*-butilāta katalizators metilpropionātā nešķīst, un tā rezultātā reakcija nenotiek. Savukārt metilizobutirātā katalizators šķīst daļēji, tomēr tas reakcijā ar eļļu praktiski neiesaistās. Abos gadījumos eļļas konversija ir aptuveni 9 % (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, bet ar *t*-butilātu – 71,0 % (masas).

Kālija *t*-butilāta daudzuma ietekme monoestera viršanas temperatūrā

Pieaugot oglekļa atomu skaitam karbonskābes molekulas skābes daļā, samazinās FAME saturs (skatīt 10. attēlu): piemēram, metilacetāta reakcijās tas ir zemāks nekā metilformiāta reakcijās, neskatoties uz to, ka metilacetāta reakcijas tika veiktas augstākā temperatūrā (55 °C). Pārsteidzoši augsts FAME saturs iegūts metilizobutirāta reakcijās ar katalizatora daudzumu 0,12 (49,8 % (masas)). Tas parāda būtisku temperatūras ietekmi sazarotas kēdes karbonskābju esteru gadījumos, kas dod iespēju izmantot viršanas temperatūru augstāka produktu iznākuma nodrošināšanai.

Turklāt, lietojot metilformiātu un palielinot MEEMA 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 blakusprodukta – triacetīna un triformalīna – saturs ir atšķirīgs un īsti nav salīdzināms, jo metilformiāta reakciju rezultātā, izveidojas atsevišķs slānis, kas sastāv no mono-, di- triformalīna un glicerīna.



10. attēls. Kālija *t*-butilāta koncentrācijas un reakcijas temperatūras ietekme. Reakciju temperatūra: metilformiātam 27 °C, metilacetātam 55 °C, metilpropionātam 78 °C, metilbutirātam 100 °C, metilizobutirātam 88 °C (laiks 1 stunda, MEEMA 18).

Monoesteru struktūras ietekmes raksturojumi

No pētītajām reakcijām salīdzinošos apstākļos 27 °C un 55 °C izriet, ka drošu reakcijas raksturojumu iegūšanu apgrūtina katalizatora nepietiekama šķīdība rapšu eļļas un monoestera maisījumā. 27 °C temperatūrā kālija *t*-butilāta klātbūtnē iespējams iegūt salīdzinošus datus par metilformiāta un metilacetāta reaģētspēju. Abos gadījumos FAME iznākums ir praktiski vienāds – 88 %, no kā izriet, ka izveidotajā aizvietotāju efektu sistēmā ar metilgrupai piešķirto raksturojumu 1 arī ūdeņradim ir jāpiešķir tāds pats raksturojums. No pētījumiem 55 °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 mēriju mu rezultātu matemātiska apstrāde dod $Ef_{est}^*(CH_2CH_2CH_3) = 0,99$. Iegūtie Ef_{est} un Ef_{est}^* apkopoti 6. tabulā.

6. tabula

Aizvietotāju raksturojumi monoesteru spirta un skābes atlikumos

Aizvietotājs	Ef_{est} (spirta paliekā)	Ef_{est}^* (skābes paliekā)
H	–	1,00
CH_3	1,00	1,00
CH_2CH_3	0,95	–
$CH_2CH_2CH_3$	0,90	0,99

No tabulas datiem izriet, ka vienu un to pašu aizvietotāju ievadīšana monoestera skābes un spirta atlikumos nedaudz atšķirīgi ietekmē to reakcijas spēju.

Piemēram, nesazarotu alkilgrupu pagarināšana spirta daļā pakāpeniski samazina monoestera reaģētspēju, kamēr nesazarotu alkilgrupu pagarināšana monoestera skābes daļā to praktiski neietekmē.

Reakcijas produktu degvielas īpašības

Rapšu eļļas interesterifikācijā ar etiķskābes esteriem iegūtais reakcijas maisījums bez tālākas attīrišanas 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. Mērījumi veikti produktiem, kuru sastāvs redzams 8. attēlā.

7. tabulā redzams, ka iegūto produktu blīvums ir augstāks nekā FAME blīvums, jo šie produkti satur triacetīnu, kura blīvums ir $1,155 \text{ g/cm}^3$. Pagrinot alkilķēdes garumu spirta daļā etiķskābes estera molekulā, pieaug parauga kinemātiskā viskozitāte, un visaugstākā tā ir FAiPE paraugam ($5,96 \text{ mm}^2/\text{s}$). Gan blīvuma, gan kinemātiskās viskozitātes vērtības iegūtajiem maisījumiem pārsniedz EN 14214 pieļautās normas biodīzelim. Tas ir skaidrojams ar to, ka visi reakciju maisījumi satur diacetīnu un triacetīnu, kuru viskozitātes attiecīgi ir $14,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ un $7,0 \text{ mm}^2/\text{s}$. Zināms, ka triacetīns samazina degvielas maisījuma CP, PP un CFPP [10], taču šajā gadījumā mēs nenovērojām triacetīna klātbūtnes pozitīvo efektu. Zemo temperatūru īpašību uzlabojums izopropilacetāta paraugam ir saistīts ar paša FAiPE īpašībām [11]. Var secināt, ka reakcijas produktu CFPP atbilst vismaz D klasei ziemas dīzeļdegvielai, bet izopropilacetāta gadījumā sasniedz E klasi.

Lai uzlabotu iegūto maisījumu degvielas parametrus, nepieciešams atbrīvoties no tādiem piemaissījumiem reakcijas produktā kā DAMG un diacetīns. Diacetīna saturu iespējams samazināt, lietojot kālija *t*-butilāta katalizatoru. DAMG saturu iespējams samazināt, lietojot lielāku monoestera pārākumu.

7. tabula

Ar etiķskābes esteriem iegūto reakcijas maisījumu degvielu īpašības

	Blīvums (15°C), g/cm^3	Kinemātiskā viskozitāte (40°C), mm^2/s	Koksēšanas atlikums (100 %), %	CP, $^\circ\text{C}$	CFPP, $^\circ\text{C}$	PP, $^\circ\text{C}$
Standarta parametri	0,86–0,90	3,50–5,00	$\leq 0,05^*$		D –10 E –15	
Metilacetāts	0,92	5,36	0,03	–6	–10	–12
Etilacetāts	0,91	5,25	0,09	–6	–10	–13
Propilacetāts	0,91	5,47	0,07	–9	–13	–15
Izopropilacetāts	0,91	5,96	0,11	–14	–15	–18

* ASTM D6751 parametrs degvielai bez frakcionēšanas.

SECINĀJUMI

1. Rapšu eļļas interesterifikācijas reakcijas ar monoestieriem 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 nātrijs metilāta katalizatoru. *t*-Butanols un THF kā kālija *t*-butilāta šķīdinātāji neatstāj iespaidu uz interesterifikācijas procesa norisi. Izmantojot nātrijs 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. Alkilēdes pagarināšana un sazarošana etiķskābes estera molekulas spirta daļā samazina tā reaģētspēju interesterifikācijas reakcijās 55 °C temperatūrā. Ja reakcijas veic etiķskābes estera viršanas temperatūrā, struktūras ietekme kļūst nozīmīga. 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 reaģētspēju ir saistīta ar tā stērisko efektu. Pētījumu rezultātā noteikti aizvietotāju ietekmes skaitliskie raksturojumi interesterifikācijas reakcijās.

PATEICĪBA

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 Lietišķas ķīmijas institūta kolēģiem. Sirsnīgs paldies manai ģimenei – par sapratni, pacietību un mīlestību darba tapšanas laikā!

**THE DOCTORAL THESIS
PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE PROMOTION
TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF CHEMISTRY**

To be granted the scientific degree of Doctor of Chemistry, the present Doctoral Thesis will be defended at a public session on 19th June, 2017 at the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, 3 Paula Valdena Street, Room 271.

OFFICIAL REVIEWERS

Professor *Dr.chem.* Māra Jure (Riga Technical University)

Professor *Dr.habil.chem.* Gunārs Duburs (Latvian Institute of Organic Synthesis)

Dr.sc.ing. Māris Puķe (Latvian State Institute of Wood Chemistry)

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Chemistry is my own and does not contain any unacknowledged material from any source. I confirm that this Thesis has not been submitted to any other university for the promotion to other scientific degree.

Zane Šustere..... (signature)

Date.....

The Doctoral Thesis has been written in the Latvian language; it consists of the Introduction, Literature review, Results and discussion, Experimental part, Conclusion, and Bibliography with 109 sources. It has been illustrated by 42 figures. The volume of the present Doctoral Thesis is 120 pages.

TABLE OF CONTENT

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	32
Topicality of the subject and thesis.....	32
Objectives of the thesis	32
Tasks of the thesis.....	33
Thesis for defense	33
The scientific novelty of thesis	33
Practical significance	33
Approbation of the research results	34
SHORT CONTENT OF THE DOCTORAL THESIS.....	36
MAIN RESULTS OF THE DOCTORAL THESIS	36
Gas chromatography methods for determination of all intermediates and products ..	38
Fatty acid alkyl esters determination	38
Glycerides and glycerol determination	38
MAcG, DAcG un TAcG determination methods	38
Monoacetin, diacetin and triacetin determination methods	38
Monoformin, diformin un triformin determination methods	39
Tributyrin determination method.....	39
Influence of catalyst and reactant amount, when catalyst solutions in alcohols are used	39
Influence of catalyst amount.....	40
Influence of methyl acetate excess on catalyst amount and percentage composition of mixture ..	43
Influence of catalyst amount and methyl acetate excess on interesterification using potassium <i>t</i> -butoxide in THF	44
The influence of chemical structure of alkyl acetate	44
Reactions at boiling points of monoesters catalyzed by sodium methoxide	45
Structure effect characteristics of alcohol moiety of monoesters	47
The influence of acyl moiety of carboxylate methyl esters	48
Reactions with potassium <i>t</i> -butoxide catalyst at constant conditions and 27 °C temperature	48
Structure effect characteristics of acyl and alcohol moieties of monoesters	50
Fuel properties of obtained mixtures	51
CONCLUSIONS.....	52
REFERENCES	54

ABBREVIATION

^{13}C NMR	^{13}C Nuclear magnetic resonance spectroscopy
CFPP	Cold filter plugging point
CP	Cloud point
DAG	Diacetin
DAcG	Diacylglyceride
DAMG	Diacylmonoglyceride
DAcMG	Diacylmonoglyceride
DFMG	Diformylmonoglyceride
DG	Diglyceride
FAAE	Fatty acid alkyl ester
FAEE	Fatty acid ethyl ester
FAME	Fatty acid methyl ester
FAPE	Fatty acid propyl ester
FAiPE	Fatty acid isopropyl ester
FAtBE	Fatty acid <i>t</i> -butyl ester
G	Glycerol
GC	Gas chromatography
IS1	Internal standard No.1
IS2	Internal standard No.2
M	Methanol
MA	Methyl acetate
MAcG	Monoacylglyceride
MAG	Monoaceton
MADG	Monoacetyldiglyceride
MAcDG	Monoacyldiglyceride
MAMG	Monoacetylmonoglyceride
MEOMR	(Carboxylate ester) monoester/oil molar ratio
MFDG	Monoformyldiglyceride
MFMG	Monoformylmonoglyceride
MG	Monoglyceride
PP	Pour point
TAcG	Triacylglyceride
TAG	Triacetin
<i>t</i> B	<i>t</i> -butanol
<i>t</i> BA	<i>t</i> -butyl acetate
TG	Triglyceride

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Topicality of the subject and thesis

In recent years interest in possibilities to use alternative fuels are growing. In 2015 Climate Change Conference took place in Paris. It closed with the adoption of the Paris Agreement, which is considered to be by far the most important international agreement to prevent climate changes, facilitate the transition to a low-tech carbon and climate-resilient development. Paris agreement aims to strengthen global action to combat climate change and to keep global warming well below two degrees after Celsius compared to pre-industrial levels and try to limit the temperature increase to within half a degree because it will significantly reduce climate change risks and impacts. A significant part of greenhouse gas emissions gives constantly growing transport sector which is based on the use of petroleum products. Biodiesel is considered to be an environmentally friendly alternative fuel, which can help reduce the risk of global warming reducing carbon monoxide emissions into the atmosphere. Biodiesel is one of those alternative fuels, which has not only studied but also produced in large quantities around the world. Biodiesel production volumes in the world increase every year, in 2016 reaching 34 milj. m³. Biodiesel is produced industrially by transesterification of triglycerides with methanol, using different catalysts. Apart from the raw materials used, the by-product glycerol is produced in large quantities (about 10 % of raw material weight).

Due to the excess of glycerol and its processing problems, a new method of biodiesel production that prevents glycerol synthesis should be developed. The interesterification of triglycerides with methyl acetate provides a promising alternative of transesterification because triacetylglycerol (triacetin) is formed instead of glycerol. When the triacetin is included in the formulation of biodiesel, the amount of biofuel obtained from triglyceride (TG) increases. Recent studies have shown that addition of triacetin to the biodiesel for up to 10 wt% do not affect the quality of biofuel and it still meets the requirements of quality standard EN14214. Including triacetin in the formulation in biodiesel, the yield of biodiesel would increase. Despite the potential benefits of interesterification reactions, using chemical catalysts, it is studied relatively little because of transesterification catalysts were not suitable for interesterification.

Objectives of the thesis

- Investigate the influence of interesterification reaction conditions, carboxylate ester (monoester) and rapeseed oil molar ratio, catalyst concentration, temperature and time of reaction, on percentage composition of obtained mixtures with methyl acetate and methyl formate.
- Clarify the influence of monoester structure on interesterification process.
- Determine fuel properties of selected reaction products.

Tasks of the thesis

- Develop methods of analysis for all interesterification products and intermediates.
- Explore the interesterification process, using sodium methoxide solution in methanol, potassium *t*-butoxide solution in *t*-butanol and potassium *t*-butoxide solution in tetrahydrofuran.
- Clarify the effects of reaction conditions on interesterification process: monoester and rapeseed oil molar ratio, catalyst concentration, temperature and time of reaction.
- Clarify the influence of monoester alcohol moiety structure on interesterification process.
- Clarify the influence of monoester acyl moiety structure on interesterification process.
- Develop interesterification reaction optimization techniques for maximal final products content in a reaction mixture.
- Determine fuel properties of selected interesterification reaction products.

Thesis for defense

- Interesterification reaction may be used to obtain biodiesel fuel with a yield that exceeds biodiesel yield in transesterification process.
- Use of potassium *t*-butoxide solution in tetrahydrofuran as the catalyst in interesterification reactions with methyl acetate allows obtaining a product with a high content of triacetin.
- Prolongation and branching of alkyl groups in alcohol moiety reduced the reactivity of monoesters. *t*-Butyl acetate practically does not participate in interesterification. Alkyl chain prolongation induced reduction in reactivity can be prevented, carrying reactions by boiling temperature of monoester.
- Prolongation of unbranched alkyl groups in acyl moiety does not affect the reactivity practically.
- Prolongation and branching of alkyl groups in acyl moiety of alkyl acetate have a moderate influence on the composition of reaction mixtures, obtained at temperatures near to the boiling point of reactant.

The scientific novelty of thesis

- Investigated the influence of monoester alcohol and acyl moiety structure on rapeseed oil chemical interesterification process and determined the structure effect characteristics of acyl and alcohol moieties.
- Interesterification reactions using potassium *t*-butoxide was done and it was indicated that this catalyst makes it possible to increase the triacetin content of the reaction product.
- Alkoxide catalyzed interesterification reaction mechanism in monoester superiority conditions was clarified.

Practical significance

- Chromatographic analysis method for different products and intermediates obtained in rapeseed oil interesterification has developed.

- Methods to obtain biofuels with yield by mass what exceeds the mass of used rapeseed oil has been developed using interesterification with monoesters. In this processes glycerol is not produced, but glycerol derivatives are included in a composition of biofuel.

Approbation of the research results

The main results of the thesis have been summed up in 4 publications, 2 conference proceedings and 7 conference theses.

Publications

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 ^1H 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.

Conference proceedings

Sustere Z., Kampars V. Chemical interesterification of rapeseed oil with ethyl acetate using methanolic sodium methoxide 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.

Conference theses

Sustere Z., Kampars V. Effect of Molar Ratio of Ethyl Acetate to Rapeseed Oil in Interestesterification 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 Interesterification 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., Misina 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.

SHORT CONTENT OF THE DOCTORAL THESIS

In the literature review information is gathered about biodiesel obtaining by transesterification and interesterification. There are indicated, that oil interesterification process with an aim to obtain biofuel are studied using enzymes catalysts, supercritical conditions and chemical catalysts. Though the best process for realization of interesterification to obtain biofuel have not been found.

In result analysis part there are interesterification process description, intermediates, and main products definition. Further gas chromatography methods for all products and intermediates are developed. The influence of main factors, catalyst structure, and amount, monoester structure, and amount, reaction time and temperature, on interesterification process are analyzed. And fuel properties of chosen reaction mixtures were determined.

In the experimental part of the Thesis, the following is described in detail: description of all methods, materials, and reagents used, and all experiments descriptions.

Interestesterification reactions were studied using 3 catalysts: 28.6 wt% sodium methoxide solution in methanol, 1M potassium *t*-butoxide solution in *t*-butanol and 1M potassium *t*-butoxide solution in THF. Sodium methoxide solution in methanol is catalyst used in biodiesel production industrially. Potassium *t*-butoxide is available in *t*-butanol solution, and the reactivity of *t*-butanol is low in transesterification because of steric effects [1]. And potassium *t*-butoxide solution in THF allows to completely avoid of transesterification reactions.

The influence of alcohol and acyl moieties of carboxylate esters on interesterification process are evaluated. The influence of alcohol moiety studied in the row: methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate and *t*-butyl acetate. The influence of acyl moiety studied with methyl formate, methyl acetate, methyl propionate, methyl butyrate and methyl isobutyrate. Optimization of reaction parameters was managed by content of fatty acid alkyl esters in mixtures, but in some cases the summary content of fatty acid esters and TacG. Each reaction was carried out two times and the average values are represented.

MAIN RESULTS OF THE DOCTORAL THESIS

The main reactions and side reactions of rapeseed oil interesterification with methyl acetate are shown in Figure 1. As alkoxide catalyst in alcohol solutions are suitable for manufacturing, the reactions with alcohols are viewed in detail.

If rapeseed oil interesterification with monoesters are carrying out with catalyst solution in alcohol, triglyceride (TG) side reaction can react with methanol (or *t*-butanol), forming diglycerides (reaction 1-4), monoglycerides (reaction 1-5) and glycerol (reaction 1-6). Methanol (or *t*-butanol) also can react with one of interesterification final product triacylglycerol (TAG), forming diacylglycerol (DAG), monoacylglycerol (MAG) and glycerol (G). In other reactions monoacetyl monoglycerides MAMG are formed (1-10, 1-13 un 1-14 reactions).

TG interesterification with metilacetātu (main reaction):

TG + MA \rightleftharpoons MADG + FAME	1-1 reaction
MADG + MA \rightleftharpoons DAMG + FAME	1-2 reaction
DAMG + MA \rightleftharpoons TAG + FAME	1-3 reaction

TG transesterification (side reaction):

TG + M (tB) \rightleftharpoons DG + FAME (FAtBE)	1-4 reaction
DG + M (tB) \rightleftharpoons MG + FAME (FAtBE)	1-5 reaction
MG+ M (tB) \rightleftharpoons G + FAME (FAtBE)	1-6 reaction

Triacetin transesterification (side reaction):

TAG + M (tB) \rightleftharpoons DAG + MA (tBA)	1-7 reaction
DAG + M (tB) \rightleftharpoons MAG + MA (tBA)	1-8 reaction
MAG + M (tB) \rightleftharpoons G + MA (tBA)	1-9 reaction

Interestesterification products transesterification (side reaction):

MADG + M (tB) \rightleftharpoons MAMG + FAME (FAtBE)	1-10 reaction
MADG + M (tB) \rightleftharpoons DG +MA (tBA)	1-11 reaction
DAMG + M (tB) \rightleftharpoons DAG + FAME (FAtBE)	1-12 reaction
DAMG + M (tB) \rightleftharpoons MAMG + MA (tBA)	1-13 reaction

Transesterification products interesterification (side reaction):

DG + MA \rightleftharpoons MAMG + FAME	1-14 reaction
MG + MA \rightleftharpoons MAG + FAME	1-15 reaction

MAMG transesterification and interesterification (side reaction):

MAMG + M (tB) \rightleftharpoons MAG + FAME (FAtBE)	1-16 reaction
MAMG + M (tB) \rightleftharpoons MG + MA(tBA)	1-17 reaction
MAMG + MA \rightleftharpoons DAG + FAME	1-18 reaction
MAMG + MA \rightleftharpoons DAMG + M	1-19 reaction

Figure 1. TG interesterification with methyl acetate using alkoxide catalysts in alcohols

(TG – triglycerides, DG – diglycerides, MG – monoglycerides, FAME – fatty acid methyl esters, FAtBE – fatty acid *t*-butyl esters, TAG – triacetin, DAG – diacetin, MAG – monoacetin, MADG – monoacetyl diglycerides, DAMG – diacetylmonoglycerides, MAMG – monoacetylmonoglycerides, G- glycerol, MA – methyl acetate, *t*BA – *t*-butyl acetate, M- methanol, *t*B – *t*-butanol).

Gas chromatography methods for determination of all intermediates and products

To analyse the composition of biodiesel, two gas-chromatographic methods are developed and approved as standard methods: EN 14103 [2] and EN 14105 [3]. Since biodiesel is the product with certain limits defined composition, these methods can not be used directly, because the reaction mixture of interesterification is more complex. To carry out the above-listed interesterification products and intermediate determination and quantification, these standard methods were modified.

Fatty acid alkyl esters determination

To make a determination of the FAAE and triacetin content in reaction the mixture as the basis was used EN 14103 method [2] which is intended to determine FAME content above 90 %. The method has been extended to the entire area of concentration, based on the chromatographic analyses of prepared calibration mixtures. Also found that retention times of FAAE, FAPE, FAiPE and FAtBE has been increased, however, it does not interfere with use as an internal standard of methyl heptadecanoate, as their signals do not overlap and use of other internal standards are not necessary [4].

Glycerides and glycerol determination

To analyse TG, DG, MG and G EN 14105 standard could be used. The method is intended for the quality control of biodiesel and useful for samples in which content of compounds is changing in range from 0.005 wt% till 1.25 wt% [3]. Groups of MG and DG of interesterification mixture are more complex and includes also acylated products. The first group of peaks following G peak (7.1 min) is peaks of acetins. Then FAME peaks are followed (from 12 min till 17 min) Completely non-reacted DAMG near 19.8 min, MAMG near 19.4 min and MG near 17.9–18.9 min. DG retention time is 28.0 min and MADG – 28.9 min. TG retention time from 36 min till 38 min.

MAcG, DAcG un TAcG determination methods

Monoacetin, diacetin and triacetin determination methods

Triacetin is available as a pure substance, identification and calibration were done to determine content of triacetin in mixtures. DAG and MAG are not available in individual forms, but only in mixture with TAG and G. And the method for diacetin and monoacetin determination was formed using commercial mixture “diacetin”. As the content of compounds is not indicated by producer, to determine it NMR spectroscopy was used. From the ^1H NMR spectra, it is possible to measure directly the intensities only for the nonoverlapping signals – OH and some CH. For other signals the sums of different isomers are present. This could give larger errors in the final concentrations. The ^{13}C -NMR spectra allow the intensities of appropriate signals in all isomers of glycerol and acetylated glycerols to be measured directly. The result could be conveniently verified in different parts of spectrum – separately for ^{13}CO , $^{13}\text{CH}_3$, $^{13}\text{CH}_2$ or ^{13}CH signals. The G, TAG, MAG and DAG values determined

by NMR are appropriate to use in calibration for GC method. NMR method allows to determine the content of 1, 2-DAG and 1, 3-DAG separately, which is not possible by GC with the column used. The triacetin content from both methods for commercial acetylated glycerol sample is in good agreement.

Monoformin, diformin un trifomrin determination methods

Analysing the reaction mixture, obtained in interesterification with methyl formate, 3 peaks before G peak were found, that could correspond monoformin, diformin and trifomrin. To identify them, synthesis of trifomrin from glycerol and formic acid was done [5]. Peaks near 5.5 min, 5.7 min and 6.6 min in GC chromatogram of interesterification mixture and in chromatogram of trifomrin synthesis mixture overlap, which indicates that these peaks correspond to formins. To identify the sequence of peaks, NMR method was used. Thus, it was determined, that trifomrin is in large excess in the synthesis mixture. It can be concluded, that trifomrin is eluted as first of them by 5.5. min. Also, analyze of interesterification mixture NMR spectra allow to conclude, that dominant compound is moformin (with 2 structural isomers), respectively its retention time is 6.6 min. Diformin accordingly is eluted by 5.7 min. To quantify monoformi, diformin and trifomrin, linear regression coefficients of monoacetin, diacetin and triacetin could be used. To compare results obtained with these coefficients, synthesis mixture of trifomrin was used for calibration and content of trifomrin was assumed as 90 wt% (according to NMR).

Tributyrin determination method

The retention time of a tributyrin in chromatogram obtained using modified EN 14105 is 11.9 minutes. For determination of tributyrin, coefficients obtained by the calibration with pure tributyrin were used in the same way as for triacetin.

For all analyzed compounds standard deviation is not higher than 2 wt%.

Influence of catalyst and reactant amount, when catalyst solutions in alcohols are used

In order to assess interesterification process, two catalysts were compared—sodium methoxide solution in methanol and potassium *t*-butoxide solution in *t*-butanol. The last one was chosen to eliminate as much low transesterification side reactions with alcohol. Comparing these catalysts two aspects should be taken into account – the difference of catalysts and difference of alcohols. Methylate anion is strong nucleophile and strong base, but *t*-butylate anion is weak nucleophile but stronger base than methylate anion [6]. *t*-butanol will provide better solubility of catalyst in the reaction medium because is less polar.

Influence of catalyst amount

The influence of catalysts amount on the investigated interesterification reaction is depicted in Fig.2.

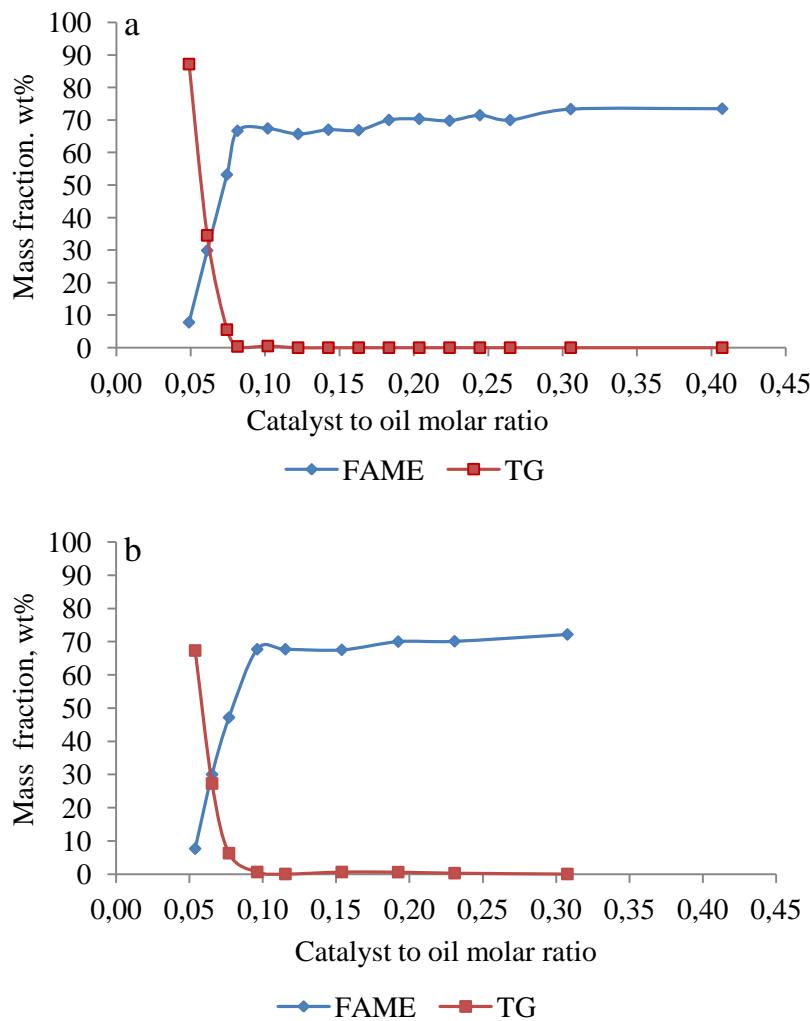


Figure 2. The effect of the amount of catalyst on the interesterification and FAME and TG (wt%) content in the product (a) using MeONa; (b) using *tert*-BuOK.

The amount of catalyst necessary for full conversion of TG is 0.10 equivalents for potassium *t*-butoxide catalyst and 0.08 equivalents for sodium methoxide catalyst (see Figure 2). The obtained curves (Figure 2) show that the activity of catalysts is very similar and the slopes of linear parts of curves are close – for MeONa it is equal to 1950 and for *tert*-BuOK it is 2000.

The nucleophile can attack either the triglyceride or the methyl acetate carbonyl carbon. Considering the excess of the methyl acetate in the reaction mixture the attack at carbonyl carbon of methyl acetate should be critical. According to the reaction in Figure 3 the attack of *tert*-butoxide anion on carbonyl carbon of methyl

acetate generates the methoxide anion, what reacts with TG molecule in the same way as with methoxide catalyst.

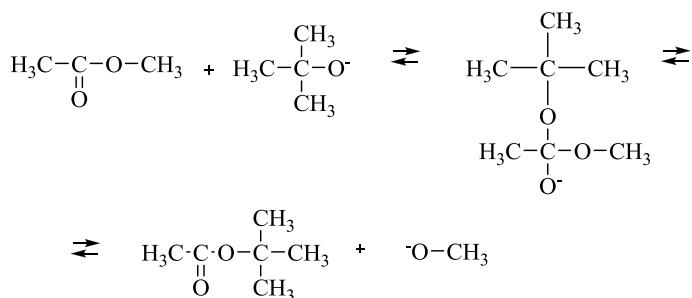


Figure 3. Reaction scheme of methyl acetate and *tert*-butoxide anion

To eliminate the possibility of fatty acid *tert*-butyl esters (FABE) formation during the interesterification in presence of *tert*BuOK catalyst (TG transesterification with *tert*-butanol, side reactions 1-4, 1-5, 1-6 in Scheme 1) Additional experiment of TG transesterification reaction with *tert*-butanol in presence of *tert*-BuOK and MeONa were done. Results show that TG reaction with *tert*-butanol practically does not occur.

Presuming that the optimal amount of catalyst is the amount producing the maximum total content of FAME and triacetin, it was determined that for MeONa catalyst the optimal amount was 0.08 and for *tert*-BuOK it was 0.10. The yield of FAME for both reactions was identical (67 wt%), however, the yield of triacetin in *tert*-BuOK-catalyzed reaction was almost two times higher (14 wt%). It can be explained by the more facile side reactions of triacetin with methanol than with *tert*-butanol. Results of investigation of triacetin reaction with methanol were reported earlier [7].

As displayed in Figure 4, an increase of the amount of catalyst over optimal value caused the decrease of content of triacetin. In MeONa-catalyzed reaction simultaneously the MAG and DAG content increased to 1.02 % and 5.7 %, respectively (side reactions 1-7, 1-8, 1-9, Figure 1). In the *tert*-BuOK catalyzed reaction the decrease of triacetin begins at higher catalyst concentration, but the final increase of monoaceton and diacetin content was similar (0.7 % and 5.4 %, respectively) indicating that the triacetin reacts with *tert*-butanol. This would mean, that by larger catalysts amounts reactions 1-7, 1-8, 1-9 are realized. To corroborate the possibility of such reaction, comparative investigation of transesterification reaction of triacetin with *tert*-butanol in presence of both catalysts were performed. The reaction mixtures were analyzed using GC in the same way as the TG interesterification products. Results are shownen in Table 1.

Table 1

Composition of samples obtained by TA reaction with *t*-butanol

Catalyst	wt%			
	G	Monoaceticin	Diacetin	Triacetin
MeONa	2.4	64.3	24.4	8.9
<i>tert</i> -BuOK	0.8	58.4	10.5	30.4

The triacetin reaction with *t*-butanol was investigated using both catalysts. After 1 hour in reaction mixture obtained using *tert*-BuOK 30.4 % of triacetin remained unconverted, but in reaction mixture using MeONa only 8.9 %. Larger conversion of triacetin is related to what simultaneously with catalyst methanol are introduced, which with triacetin reacts better than *t*-butanol. Thought *t*-butanol also reacts with triacetin.

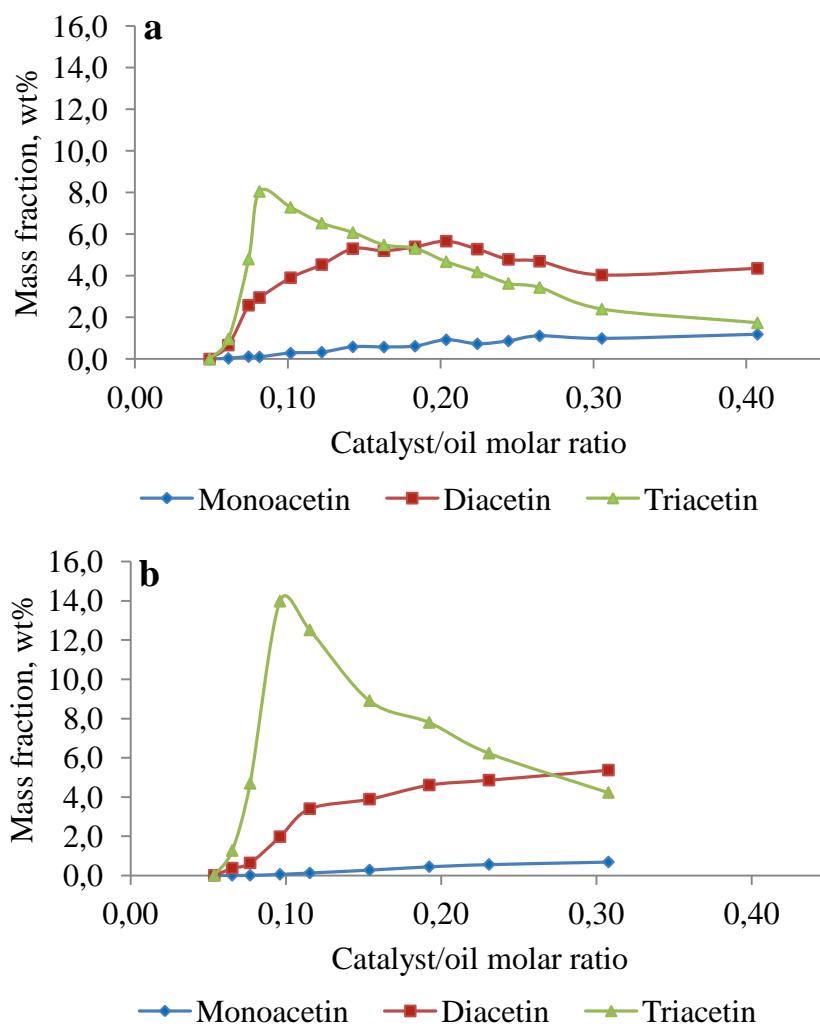


Figure 4. The effect of the amount of catalyst on the interesterification. Monoaceticin, Diacetin and Triacetin (wt%) content in product using (a) MeONa. (b) *tert*-BuOK.

The theoretically predicted content of FAME and triacetin by full TG conversion into these two products was 81.1 wt% and 18.9 wt%, respectively, were not reached neither by using the MeONa, nor the *tert*-BuOK catalyst. In both sets of reactions the interesterification is the dominant process, however, the content of

intermediates is quite high, therefore in order to increase the yield of desired products the excess of methyl acetate have to be increased.

Influence of methyl acetate excess on catalyst amount and percentage composition of mixture

Commonly, the stoichiometric amount of alkyl acetates to oil in interesterification reactions is 3 mole of alkyl acetate to each mole of oil. In reality, the excess of alkyl acetate always is used, in order to obtain the highest yield of products. The lower effective concentration of the catalyst depends on the acidity of a reaction mixture. The acid value of methyl acetate is insignificant (<0.1 mg KOH/g). From Figure 2 is known that the amount 0.04 equivalents of MeONa (of optimal value 0.08, determined using Fig. 2 and 4) is required for neutralization using molar ratio 18, hence residual 0.04 were necessary for catalysis.

Then an optimal amount of catalyst (OC) can be calculated using following equation:

$$OC = 0.04 \cdot MEOMR/18 + 0.04.$$

Accordingly, if potassium t-butoxide/oil molar ratio 0.05 (from optimal 0.10) is necessary for neutralization, then the remaining 0.05 is necessary for catalysis. In the same way, the optimal amounts for other systems were calculated by different MEOMR. The optimal amounts of catalysts were calculated using equation and results obtained by using these amounts were summarized in Table 2.

Table 2
Content of reaction mixtures obtained by the increase of molar ratio of methyl acetate to oil

Catalyst /oil molar ratio	MEOMR	wt%						
		DAMG	MADG	TG	Monoaceton	Diacetin	Triacetin	FAME
MeONa/MeOH								
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
<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH								
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

Using molar ratio of 36 in *tert*-BuOK catalyzed reactions the content of FAME and triacetin in reaction mixture reached – 73.2 and 16.6 wt%, respectively, the content of diacetin did not exceed 2.8 wt%, some MG remained (0.8 wt%) and DG was not observed in the reaction mixture. These results allow to conclude, that large excess of reactants provided fewest side products in the reaction mixture,

besides employment of *tert*-BuOK catalyst practically lets to avoid the TG transesterification (reactions 1-4, 1-5, 1-6, Figure 1). Relative to the theoretical content of FAME and triacetin, in sodium methoxide catalyzed interesterification 93 % and 62 % was reached accordingly, but in potassium *t*-butoxide catalyzed interesterification 90 % and 88 %.

Influence of catalyst amount and methyl acetate excess on interesterification using potassium *t*-butoxide in THF

As triacetin reaction with *t*-butanol proceed (1-7, 1-8, 1-9 reactions), the catalyst without alcohol would be interesting to use. Using potassium *t*-butoxide solution in THF, monoacetin are not formed and content of diacetin is about two times less, but still there are a negligible reducing of triacetin content with increase of catalyst amount. Diacetin without *t*-butanol can be formed in reaction with potassium *t*-butoxide. To confirm that, the triacetin reaction with potassium *t*-butoxide in THF was carried out. Results showed, that mixture contains 0.4 wt% monoacetin, 12.9 wt% diacetin and 86.7 wt% triacetin, that can be explained with the scheme in Figure 5.

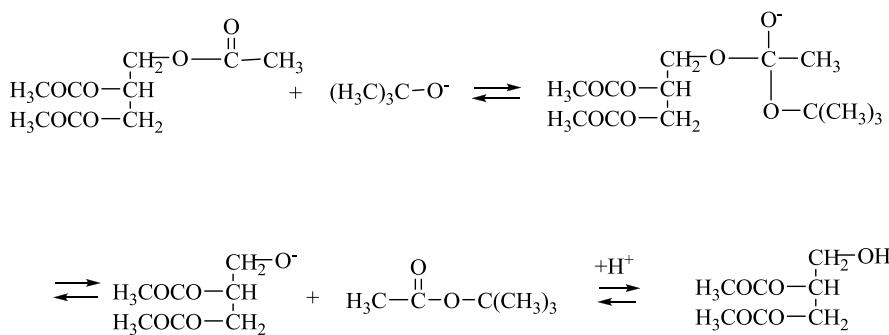


Figure 5. Triacetin reaction with *t*-butoxide anion.

Using both solutions of potassium *t*-butoxide – *t*-butanol and THF – the content of esters and triacetin are similar, as the concentration of catalyst is not so high to reduce the triacetin content. It can be concluded, that both solvents of catalyst equally affect the process when the optimal amount of catalyst was used.

The influence of chemical structure of alkyl acetate

To determine the influence of different alcohol moiety of alkyl acetate on the composition of obtained interesterification mixture, experiments were carried out with methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl- and *t*-butyl acetates. Reactions passed according to Fig. 6, creating intermediates and products substituted with methyl-, ethyl-, propyl-, isopropyl- and *t*-butyl groups. In the main reaction different fatty acid esters - FAEE, FAPE, FAiPE and FAtBE – are formed. As catalyst sodium methoxide is dissolved in methanol, simultaneously with FAEE FAME from TG transesterification are formed. In Table 3 and figures 7. and 8. as FAEE content the sum of esters are indicated.

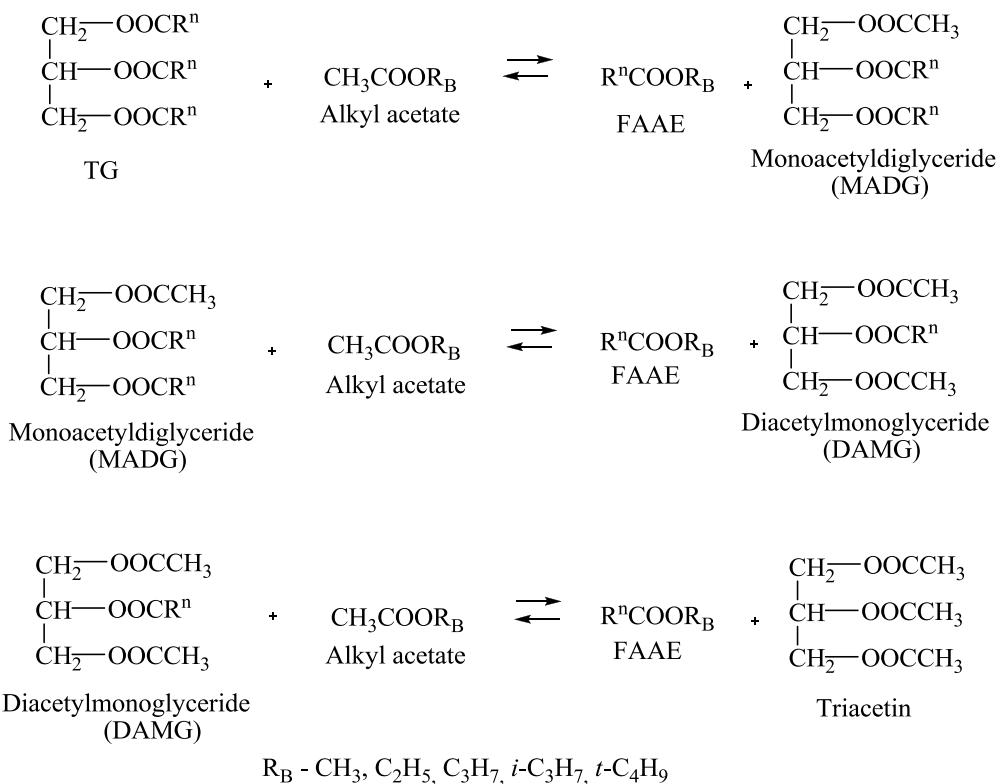


Figure 6. The interesterification of TG with alkyl acetates.

Reactions at boiling points of monoesters catalyzed by sodium methoxide

In order to obtain information about the influence of temperature, we followed the progress of the reaction by monitoring the FFAE content in the reaction mixture at 55 °C and boiling point of reactant. As it can be seen in Fig. 7, in order to obtain the highest content of FFAE in reactions at 55 °C for ethyl acetate approximately 60 minutes are necessary, however, for isopropyl acetate even 3 hours is not enough to reach the maximum.

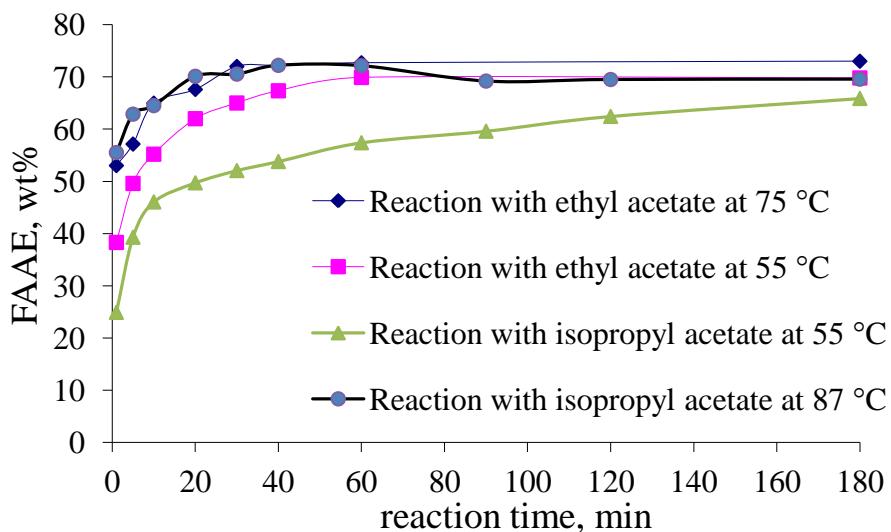


Figure 7. Plot of FFAE content versus time. The reaction conditions: alkyl acetate to oil molar ratio 36, the optimal amount of catalyst.

During the reaction with ethyl acetate at its boiling point (75 °C) approximately the same maximum (72 wt%) is reached in 30–35 minutes. Surprisingly, the reaction with isopropyl acetate at its boiling point (87 °C) proceeds so fast (Fig. 7), that the rise of ester content (71 wt%) is approximately the same as for ethyl acetate at its boiling point. This unexpected result let us conclude that the all investigated interesterification reactions at the boiling point of alkyl acetate reached equilibrium in one hour by the use of optimal concentration of catalyst and alkyl acetate to oil molar ratio equal to 36.

Reactivity of alkyl acetate with branched chain alcohol moiety is affected by reaction temperature the most significant. Though in reactions with *t*-butyl acetate the use of boiling temperature gives a negligible effect on interesterification process and FAAE yield.

To determine the influence of the excess of alkyl acetate on the interesterification, MEOMR was stepwise increased up to 36 (Fig. 8.). As can be seen in Fig. 8, the distribution of products and main intermediates in reaction mixtures are similar for all alkyl acetates, when MEOMR was increased from 3 till 36.

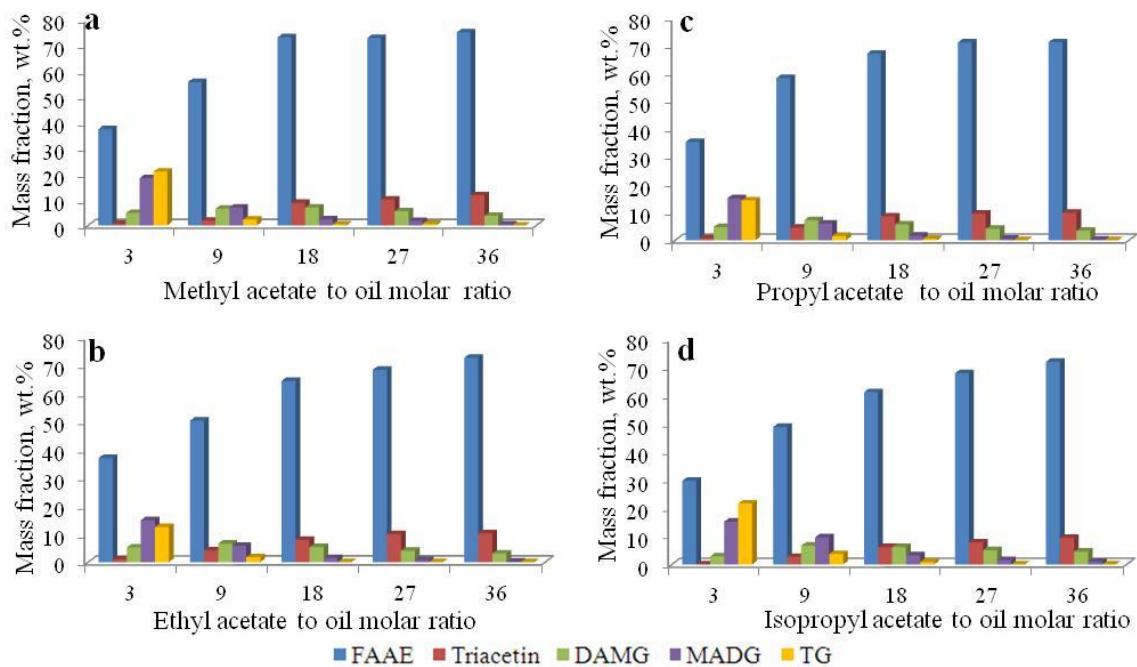


Figure 8. The influence of the excess of alkyl acetate on the content of reaction mixture obtained after 1h at the temperature close to a boiling point of alkyl acetate and optimal catalyst amount: a) methyl acetate; b) ethyl acetate; c) propyl acetate; d) isopropyl acetate.

The content of main intermediates from oil interesterification – DAMG and MADG become similar in all reactions and do not exceed 4.6 and 1.0 wt%, respectively. These results agree with ones reported by Casas et al., that the molar ratio of 50 was needed to remove the MADG [8]. In products from all of the reactions with alkyl acetate to oil molar ratio 36 the content of diacetin and monoacetin reached 6.5 and 0.4 wt% value, respectively, and it can be caused by the triacetin reaction with methanol. As it can be seen in Fig. 10., the prolongation and branching of alkyl chain

in alcohol moiety of alkyl acetate has a moderate influence on the composition of reaction mixtures, obtained at temperatures near to the boiling point of reactant. Using alkyl acetate to oil molar ratio 36, the content of alkyl esters were 75.1 wt% in reaction with methyl acetate, 72.7 wt% - with ethyl acetate, 71.5 wt% - with propyl acetate and 72.1 wt% with isopropyl acetate. The exception is *t*-butyl group, what blocks the interesterification reaction. The content of other valuable fuel component – triacetin decrease slightly with the prolongation and branching of alkyl chain – from 11.8 wt% when methyl acetate was used, till 9.4 wt% when isopropyl acetate was used, but remain high enough for the assumption that all obtained reaction mixtures can be considered as biodiesel fuel.

Structure effect characteristics of alcohol moiety of monoesters

The summary yield of FAAE in reaction with methyl acetate using sodium methoxide and potassium *t*-butoxide is practically equal, but in reactions with ethyl acetate and propyl acetate small differences are observed, maintaining the sequence methyl->, ethyl->, propyl, see Table 3. The yields (experimental part of FAAE content from theoretical) compared as theoretical FAAE content with each monoester are different.

Table 3

Reactivity of alkyl acetates in interesterification process (reaction conditions: temperature 55 °C, time 1 h, MEOMR 18, catalyst amount 0.16)

Alkyl acetate	FAAE yield, %	
	MeONa/MeOH	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH
Methyl acetate	84.3	84.7
Ethyl acetate	75.7	80.7
Propyl acetate	74.4	76.1
Isopropyl acetate	54.7	74.8
<i>t</i> -Butyl acetate	28.6	4.7

Also the sequence methyl->, ethyl->, propyl->, isopropyl-> *t*-butyl- remains in both rows, but the difference contain more than +20 units in isopropylacetate and – 24 units in *t*-butyl acetate cases. The differences are related with the solubility of catalysts, with transesterification reactions using methoxide catalyst and activity of generated alkoxide anion in the first stadium of reaction. So in further analysis potassium *t*-butoxide results were used. Prolongation and branching of alkyl groups in alcohol moiety reduced the reactivity of monoesters (see Table 3). Drastic changes using *t*-butyl group allow conclude about steric effects dominance. From interesterification reaction obtained alkyl group formal effects ($E_{f_{est}}$) is represented as FAME content ratio: $E_{f_{est}}$ (for alkyl group) = FAME yield / FAAE yield,

in Table 4 $E_{f_{est}}$ values compared with steric effect characterising constantes E_s [9].

Table 4
Structure effect characteristics

Alkyl group	Ef_{est}	Es [9]
Methyl-	1.00	0.000
Ethyl-	0.95	0.149
Propyl-	0.90	0.216
Isopropyl-	0.88	0.556
<i>t</i> -Butyl-	0.06	1.460

Tendency – increasing steric effects of alkyl groups decrease of FAAE yield – confirms, that steric effect of the alcohol moiety of monoesters has the significant impact on interesterification process.

The influence of acyl moiety of carboxylate methyl esters

Using different carboxylate methyl esters, in all cases FAME are formed, but intermediates and by-products are different: in acyl group could be formyl-, acetyl-, propionil-, butyl- vai isobutyl-. In figure 9 reaction 1-1 till 1-3 (Fig.1) scheme are shown.

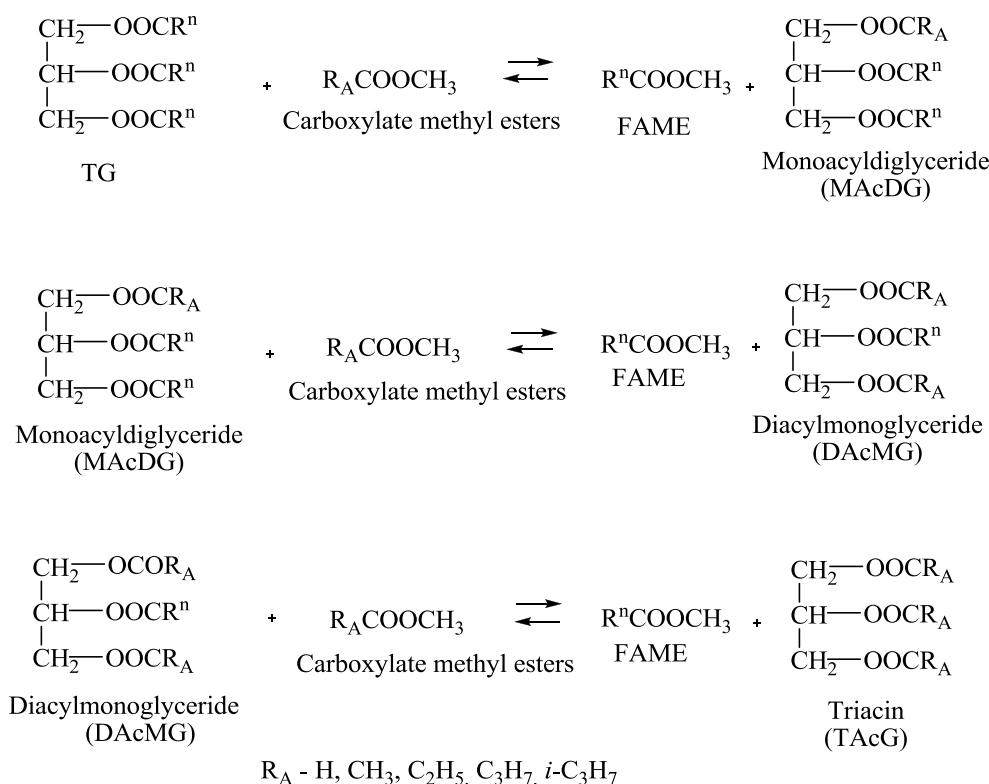


Figure 9. The interesterification of TG with carboxylate methyl esters

Reactions with potassium *t*-butoxide catalyst at constant conditions and 27 °C temperature

As can be seen in Table 5, triformin content obtained in methyl formate reaction is lower as expected (2.0 wt. %), because at the same time FAME content is

comparatively high (74.2 wt. %). It can be explained by that triformin transferred in lower liquid layer, what forms during rotary evaporation of reactant and has separated. Using GC and NMR methods it was ascertained, that this a lower layer contains of mono-, di- and triformin and glycerol. Thereby FAME content in the table is calculated: obtained FAME content is multiplied with mass ratio between layers – mass of FAME layer versus the sum of both layers mass.

Table 5

Percentage composition of reaction mixtures obtained with carboxylate methyl esters at 27 °C temperature (MEOMR 18, catalyst amount 0.12, 1 h)

Reactant	wt%					
	DAcMG	MAcDG	TG	DG	TAcG	FAME
Methyl formate	5.3*	1.3*	0 *	0.2*	2.0*	74.2*
Methyl acetate	8	3.2	0.6	0.4	15.6	71
Methyl propionate**	0	0	91.1	6.2	0	1
Methyl butyrate	8.2	1.5	0	0	15.1	61.8
Methyl isobutyrate	0	0	90.5	9.1	0	0.8

* considering mass ratio between layers

**catalysts are insoluble in reaction mixture

The highest content of esters (74.2 wt%) was obtained with methyl formate. While in interesterification with methyl propionate low FAAE content (1.0 wt%) can be explained by catalyst dissolving problems in reaction mixture. In methyl isobutyrate reaction the catalyst dissolves partly, but FAME content is low – 0.8 wt%. In both cases, the TG conversion is about 9 % (TG transesterification with *t*-butoxide).

In interesterification reaction with the both catalysts similar FAME content was obtained: with methoxide 70.5 wt% and with *t*-butoxide 71.0 wt%.

Influence of *t*-butoxide amount using boiling temperature of monoester

The shorter the alkyl residue in acyl moiety of monoester, the higher FAME content, see Fig.10., for example, FAME content in methyl acetate reactions are lower than in methyl formate reactions.

With increasing carbon atom number in carboxylate methyl ester molecule, FAME content decrease (see Fig. 10), for example, in methyl acetate reactions it is lower than in methyl formate reactions, despite the fact that methyl acetate the reaction was carried out at a higher temperature (55 °C). Surprisingly high FAME content obtained in methyl isobutyrate reactions (49.8 wt%). It shows a significant effect of temperature in branched chain carboxylic esters cases.

In addition, using methyl formate and increasing MEOMR till 36, maximal FAME content – 84 wt% (considering mass ratio between layers) was obtained. It can be concluded, that FAME content is higher in methyl formate reactions, but the content of byproducts – triformin and triacetin – is different and not comparable, as in methyl formate reactions the separate layer, containing mono-, di and triformin, is formed.

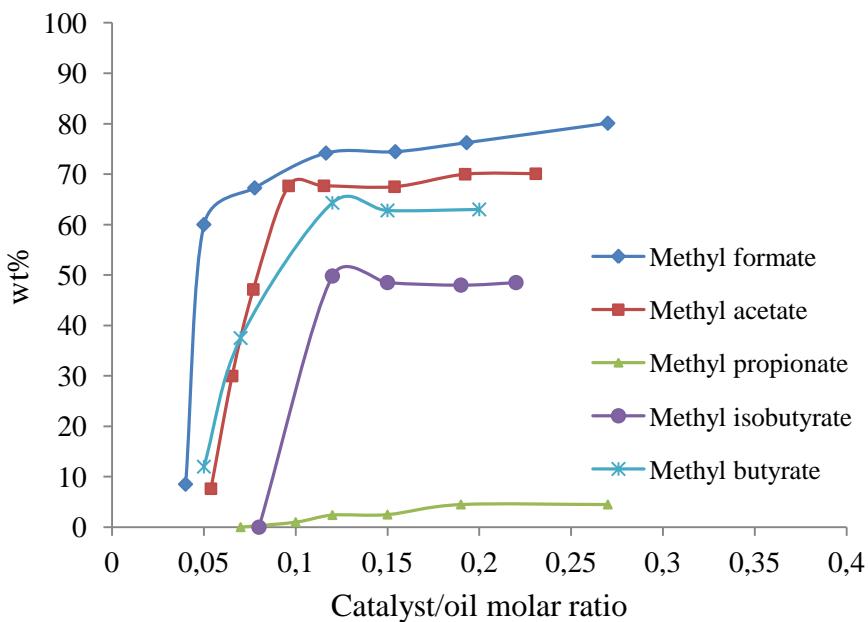


Figure 10. Influence of potassium *t*-butoxide amount and reaction temperature.
Reaction temperature: methyl formate 27 °C, methyl acetate 55 °C, methyl propionate 78 °C, methyl butyrate 100 °C, methyl isobutyrate 88 °C.

Structure effect characteristics of acyl and alcohol moieties of monoesters

From reactions in comparable conditions at 27 °C with potassium *t*-butoxide is possible to obtain data about the reactivity of methyl formate and methyl acetate. In both cases yield of FAME is practically the same (88 %), which means that in alkyl substituent system also hydrogen characteristic is 1. From reactions in comparable conditions at 55 °C with potassium *t*-butoxide is possible to obtain data about reactivity of methyl butyrate and methyl acetate. According to results with methyl butyrate almost the same FAME yield could be obtained as with methyl acetate and mathematical processing of results gives $Ef_{est}^*(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 0.99$. Obtained Ef_{est} and Ef_{est}^* shown in Table 6.

Table 6

Structure effect characteristics of acyl and alcohol moieties

Substitute	Ef_{est} (in alcohol moiety)	Ef_{est}^* (in acyl moiety)
H	—	1.00
CH_3	1.00	1.00
CH_2CH_3	0.95	—
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.90	0.99

It can be concluded, that the introduction of the same substitutes in acyl and alcohol moieties of carboxylate esters affects its reactivity differently. Prolongation of unbranched alkyl groups in alcohol moiety reduced the reactivity of carboxylate esters, while prolongation of unbranched alkyl groups in acyl moiety does not affect the reactivity practically.

Fuel properties of obtained mixtures

In rapeseed oil interesterification with alkyl acetates obtained mixtures were analyzed as biofuel and obtained parameters were compared with standard parameters EN14214 „Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods”. Measurements were done for reactions mixtures with percentage composition reflected in Figure 8.

Table 7 shows that the density of reaction products is slightly higher than the density of FAME, due to the presence of triacetin (the density of triacetin is 1.155 g/cm³). The kinematic viscosity increase with prolongation of alkyl chain in alcohol moiety and the mixture of FAiPE has the highest viscosity value (5.96 mm²/s). The density and viscosity characteristics exceed the limits of EU standard (EN 14214) for biodiesel. This is due to the fact that all the reaction products contain diacetin (viscosity 14.0 mm²/s) and triacetin (viscosity 7.0 mm²/s). It has been shown that triacetin can reduce CP, PP, and CFPP [10], but we cannot register the remarkable positive effect of the triacetin presence on these characteristics. The improving of cold flow properties for the reaction product with isopropyl acetate is connected with the properties of FAiPA [11]. CFPP of reaction products correspond to winter diesel fuel classes D and E, where D class –10 °C; E class –15 °C (EN 590).

To improve the properties of obtained mixtures, such impurities as DAMG and diacetin should be removed. The content of diacetin can be reduced by using potassium *t*-butoxide catalyst. The content of DAMG can be reduced by using the larger excess of reactant.

Table 7

The fuel properties of obtained mixtures

	Density (15 °C), g/cm ³	Kinematic viscosity (40 °C), mm ² /s	Carbon residue (100 %), %	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C
EN 14214	0.86–0.90	3.50–5.00	≤0.05*		D –10 E –15	
Methyl acetate	0.92	5.36	0.03	–6	–10	–12
Ethyl acetate	0.91	5.25	0.09	–6	–10	–13
Propyl acetate	0.91	5.47	0.07	–9	–13	–15
Isopropyl acetate	0.91	5.96	0.11	–14	–15	–18

* (ASTM D6751 limits for fuel without fractionation)

CONCLUSIONS

1. In rapeseed oil interesterification exceeding the optimum amounts of catalyst, the yield of main reaction products in reaction time decrease (particularly, the yield of triacylglycerols). To prevent this, a simple technique is developed to calculate optimal amount of catalyst by different monoester/oil molar ratio.
2. The content of triacetin is almost two times higher using potassium *t*-butoxide catalyst than using sodium methoxide catalyst. *t*-Butanol and THF as *t*-butoxide solvents have no impact on interesterification process. Using sodium methoxide catalyst simultaneously transesterification proceed.
3. Excess of monoester in rapeseed oil interesterification reactions increases the yield of products. The highest content of FAME and triacetin (accordingly 73.2 wt% and 16.6 wt%, sum 89.8 wt%) was obtained using potassium *t*-butoxide (catalyst/oil molar ratio 0.15) and methyl acetate/oil molar ratio 36.
4. Prolongation and branching of alkyl chain of the alkyl acetate decrease its reactivity in interesterification by 55 °C temperature. If reactions were carried out by boiling temperature of alkyl acetate, the influence of the structure is insignificant (the yield of FAAE were 93 %, 89 %, 87 % and 88 % in reactions with methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate and isopropyl acetate respectively using monoester/oil molar ratio 36).
5. The maximal FAME content (84 wt%, considering the mass ratio between layers) was obtained in methyl formate interesterification reactions using methyl formate/oil molar ratio 36. The FAME content in methyl formate reactions is higher than in methyl acetate reactions, but the content of triformin and triacetin is different and is not comparable because in methyl formate reactions the separate layer is formed.
6. Prolongation of an unbranched group in acyl moiety of monoester does not have the influence on its reactivity. The influence of substituents is associated with steric effects. Structure effect characteristics of acyl and alcohol moieties of monoesters in interesterification reaction were determined.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest and sincere gratitude to the supervisor of the Doctoral Thesis Professor, *Dr. habil. chem.* Valdis Kampars for invaluable responsiveness, patience and support during the studies. Thanks to my colleague Ruta Kampare for work and interpretation of NMR spectra. Thanks to my colleagues Kristaps Māliņš and Raimonds Mūrnieks for fuel properties measurements. Thanks to Kristine Lazdoviča and Ilze Māliņa for helping and advice. And thanks for all colleagues in Institute of Applied Chemistry. I would like to extend my sincere thanks to my family for understanding, patience and love during the time of elaborating the Doctoral Thesis!

IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS/REFERENCES

- [1] 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*, **2014**, 123, 108–120.
- [2] EVS-EN 14103:2003 Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.
- [3] 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.
- [4] 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*, **2015**, 143, 183–188.
- [5] 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.*, **2007**, 50 (4), 125–126.
- [6] https://www.utdallas.edu/~scortes/ochem/OChem1_Lecture/Class_Materials/12_1_ewis_ac_bases.pdf (lapa skatīta 02.10.2016)
- [7] 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.*, **2005**, 295 (2), 97–105.
- [8] A. Casas, M. J. Ramos, and Á. Pérez. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy*, **2011**, 35, 5, 1702–1709.
- [9] A. Ploom, “Steric effects of alkyl substituents in silicon chemistry,” *Arkivoc*, **2006**, 5, 37–42.
- [10] A. Casas, J. R. Ruiz, M. J. Ramos, and Á. Pérez. Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy and Fuels*, **2010**, 24, 8, 4481–4489.
- [11] 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*, **2014**, 137, 28–35.