



Framställning av biodiesel med hjälp av jonvätskor av typen 1-alkyl-3-metylimidazolium

Kandidatarbete inom kemiteknik

Authors:

David Sandström
Ellinor Wennberg
Emil Andreasson
Johanna Abrahamsson
Niklas Hansson

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Institutionen för kemiteknik

Avdelningen för teknisk ytkemi

Göteborg, Sverige 2014

Kandidatarbete/rapport nr KBTX01-14-09

Handledare: Anna Martinelli

ellwen@student.chalmers.se
johabra@student.chalmers.se
emiland@student.chalmers.se
nikhans@student.chalmers.se
davsands@student.chalmers.se

Abstract

This project is an experimental study where the potential of ionic liquids in the production of biodiesel is examined. As our society becomes more aware of the environment the demand for sustainable fuels is increasing dramatically. The increasing focus upon sustainable fuels makes this project very relevant.

The biodiesel is produced through transesterification of soybean oil, using methanol. The ionic liquid acts as a solvent and a lipase enzyme produced from the bacteria *pseudomona cepacia* is used as a catalyst. Parameters such as temperature, reaction time and amount of enzyme were examined in order to find out how these factors affect the biodiesel yield. The yield is then quantified using Raman spectroscopy, which results in a spectra where the biodiesel esters can be distinguished from the original soybean oil fatty acids. To extract vital information more thoroughly a software called IGOR Pro 6 was used.

The biodiesel production was successful, and a relatively high yield was acquired rather quickly in some of the samples. The results showed that the length of the alkyl affected the resulted yield in a positive way and the longer the alkyl chain the better the yield appeared. The increased yield is due to the fact that the ionic liquids capacity to mix with the fatty acids increase as there structures become more similar. It was also found that higher temperature and a larger amount of catalyst increased the yield. The conclusion that can be drawn from this project is that ionic liquids can be used very effectively in the production of biodiesel and that the potential of this method has yet not been fully exploited.

Sammanfattning

Detta kandidatarbete är en experimentell studie där jonvätskors potential inom biodieselproduktion undersöks. Då miljömedvetenhet blir mer och mer påtagligt i dagens samhälle är förnyelsebara bränslen mer eftersträfvade än någonsin. Denna utveckling mot ett mer miljötänkande samhälle gör detta projekt oerhört relevant.

Biodieseln tillverkades genom att utföra en transesterifiering av sojaolja med hjälp av metanol. Jonvätskan agerar lösningsmedel och lipasenzymet från bakterien *pseudomonas cepacia* är katalysator. Olika parametrar som temperatur, reaktionstid och mängd katalyserande enzym undersöktes för att få en klar bild över hur produktionen av biodiesel påverkas av dessa faktorer. Utbytet kvantifierades genom att först utföra en Ramananalys vilket resulterar i ett Ramanspektra där det går att skilja på toppar från fettkedjor respektive biodieselestrar. IGOR Pro 6, en mjukvara som anpassar en kurva till Ramanspektrumet, används för att mer grundligt analysera utbytet av biodiesel.

Utvinnandet av biodiesel var framgångsrikt och ett relativt bra utbyte utvanns vid en mängd olika försök. Det som framgick från utvunna resultat var att utbytet påverkas positivt av att längden på jonvätskans alkylkedja ökar. Detta beror på att jonvätskans förmåga att blandas med oljan ökar då deras struktur blir mer likartad och reaktionen sker då lättare. Det framgick även att reaktionshastigheten ökar då mängden enzym samt då temperaturen höjs vilket var väntat. Slutsatsen som kan dras av detta är att jonvätskor lämpar sig väl inom produktion av biodiesel och att dess fulla potential ännu inte uppnåtts.

Innehållsförteckning

Abstract	1
Sammanfattning.....	2
1. Inledning.....	4
1.1 Bakgrund	4
1.2 Syfte	6
1.3 Teori	6
1.3.1 Jonvätskor.....	6
1.3.2 Biodiesel	7
1.3.3 Ramanspektroskopi	8
1.4 Problem/uppgift.....	9
1.5 Avgränsningar	9
1.6 Metod och genomförande.....	10
1.6.1 Provberedning	10
1.6.2 Provanalys	11
1.6.3 – IGORanalys	13
2. Resultat.....	16
3. Diskussion	20
4. Slutsats.....	25
5. Bilaga.....	26
5.1 Bilaga 1	26
5.2 Bilaga 2	29
5.3 Bilaga 3	30

1. Inledning

Växande priser och minskande tillgänglighet på icke-förnyelsebara bränslen, ökad fokus på växthuseffekten och andra miljöproblem har kraftigt ökat drivkraften till forskning inom förnyelsebara bränslen under de senaste åren. Som svar på detta har EU satt som mål att vid år 2020 ska 20 procent av bränsleförbrukningen inom EU vara av förnyelsebara bränslen som till exempel biodiesel.¹

1.1 Bakgrund

Förnyelsebart bränsle tillverkas från grödor som till exempel sojaböner. Det finns flera fördelar med att använda denna typ av diesel istället för petroleum diesel utöver att den kommer från en förnyelsebar källa. Bland annat kan utsläppen av växthusgaser minskas med upp till 41 procent och det går att få upp till 93 procent mer användbar energi än den energi som krävs under produktionen av bränslet, gentemot petroleum diesel.²

En dieselmotor går att driva på vegetabiliska eller animaliska oljor direkt utan någon form av modifiering. Detta ger ett flertal problem gällande oljans egenskaper vilket kan skapa negativa effekter vid till exempel låga temperaturer. Därmed uppstår behovet av att modifiera och bearbeta oljan, den vanligaste metoden för detta är transesterifiering. Denna transesterifiering innebär att vegetabiliska eller animaliska oljor genomgår en reaktion som bildar alkylestrar, som är beståndsdelarna av biodiesel. En kort alkohol, oftast metanol, behövs för att byta ut glycerolen från oljan. Eftersom en glyceroldel i oljan byts ut mot en alkohol så bildas glycerol som biprodukt. Reaktionen katalyseras av antingen en bas, ofta natriumhydroxid,³ eller en syra men processen går snabbare när en bas används. Detta är för att vid syrakatalys bildas vatten som biprodukt vilket saktar ner reaktionshastigheten.⁴

Lipasenzym som katalysator vid produktion av biodiesel har verkat tilltalande då möjligheter till att regenerera och återanvända katalysatorn är attraktivt ur både kommersiell och miljömedvetenhetssynvinkel. Möjligheten att återanvända dessa lipasenzymmer har dock visat sig vara mycket komplicerad. Enzymer är dyra att producera och detta har varit det största hindret i vidare utveckling av denna metod. Det har dock visats att jonvätskor har egenskaper som skulle kunna stabilisera lipasenzymet och göra både återanvändningen lättare och katalysatorn mer aktiv.⁵

För att minska kostnaderna, göra reningsprocessen lättare och ha möjligheten att kunna återanvända lipasenzymmer har, under senare år, intresset för att använda jonvätskor som lösningsmedel och katalysator vid produktion av biodiesel ökat.¹ Jonvätskor anses vara gröna kemikalier eftersom de inte har något mätbart ångtryck och har justerbar blandbarhet och

¹ Hayyan M *et al.*, Fuel Processing Technology, 2010, Volume 91, Issue 1, p. 116-120.

² Hills J *et al.*, Environmental, economic and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels, PNAS, Volume 103, no. 30, p. 11206-11210

³ Ma F, Milford H, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 1999, volume 70, issue 1, p.1-15

⁴ Barnwal. B.K, Sharma M.P, Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, Volume 9, Issue 4, p.363-378

⁵ Gamba M *et al.*, Supported Ionic Liquid Enzymatic Catalysis for the Production of Biodiesel, 2007

polaritet.⁶ Andra fördelar med jonvätskor är att de är flytande vid rumstemperatur och de ger ett högre utbyte relativt den traditionella metoden för biodieselproduktion.⁷ Dock anses jonvätskor vara ett dyrt lösningsmedel, så för att syntesen ska vara av kommersiellt intresse är önskemålet att jonvätskorna ska kunna användas flera gånger utan att utbytet under biodieselproduktionen försämras. Forskare har visat att vissa jonvätskor kan användas minst fyra gånger utan att förlora sina katalytiska egenskaper, detta utan att jonvätskorna behöver renas innan återanvändning.⁵ Studier med jonvätskor började redan år 1914. Det visade då inte så stort intresse. Men det senaste decenniet har uppmärksamheten ökat markant. 3 300 patenter har tagits mellan 2006 och 2011 för experiment med jonvätskor.⁸

Studier angående produktion av biodiesel med hjälp av jonvätskor har det inte gjorts så många av. En studie som gjorts av Ho Ha *et al.* i Korea har undersökt kortkedjiga imidazolium-jonvätskor med två, fyra och sex kolväten och fem olika motjoner, tetrafluorbor [BF₄], triflat [TfO], Antimon hexafluorid [SbF₆], metylsulfat [MS] samt triflourmetansulfonat [TFSI].⁹ Denna studie visade att imidazolium-jonvätskan med två kolväten samt motjonen triflat gav det bästa utbytet för biodiesel. En annan studie som gjorts i Kina av Jing-Qi Lai *et al.* har bland annat undersökt Butyl-metylimidazolium med hexafluorfosfat som motjon med två olika sorters enzym, Novozym 435 och *Penicillium expansum* lipase [PEL].¹⁰ Här gav enzymet PEL det bästa resultatet.

2010 genomfördes en studie av Zhang K *et al.* angående jonvätskors möjligheter vid framställning av biodiesel. Jonvätskan 1-Butyl-3-metylimidazolium användes som lösningsmedel och jämfördes med det vanliga organiska lösningsmedlet tertiär butanol. Studien visar att jonvätskan är markant fördelaktig under alla förhållanden som undersöktes. Hydrofila jonvätskor undersöktes också men visade sig ha ofördelaktiga resultat jämfört med de tidigare undersökta jonvätskorna som är hydrofoba. Detta beror enligt forskarna på att de hydrofila jonvätskorna har förmågan att avlägsna vatten från enzymet, som annars resulterar i att enzymet blir inaktivt. Studien visar även att metanol kan agera som en enzyminhibitor som kan förhindra enzymens möjligheter att katalysera reaktionen. Det visades dock i en tidigare studie att enzymet från *pseudomonas cepacia* är resistent mot metanolens inhiberande effekt.¹¹

Ur ekonomisk synpunkt är det bra att produktionen är storskalig då jonvätskor blir billigare om de köps in i bulk, det vill säga mängder i storleksordningen ton.⁹ Hur produktionen blir mest effektiv är en attraktiv aspekt, det är för att hålla produktionskostnaderna nere samt att alla miljökrav uppfylls parallellt.

⁶ Zhao H *et al.*, Use of ionic liquids as "green" solvents for extractions, J Chem Technol Biotechnol, 2005, Volume 80, Issue 10, p. 1089-1096

⁷ De Diego T *et al.*, Bioresource Technology 2011, Volume 102, Issue 10, p.6336-6339

⁸ Andreani L, Use of ionic liquids in biodiesel production: A review, 2011, volume 29, issue 1, p 1-13

⁹ Song Ho Ha, Lipasecatalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids, 2007, Volume 41, p 480-483

¹⁰ Jing-Qi Lai, Enzymatic production of microalgal biodiesel in ionic liquids [BMIm][PF₆], 2012, Volume 95, p. 329-333

¹¹ Zhang K *et al.*, Penicillium expansum lipase-catalyzed production of biodiesel in ionic liquids, 2010

1.2 Syfte

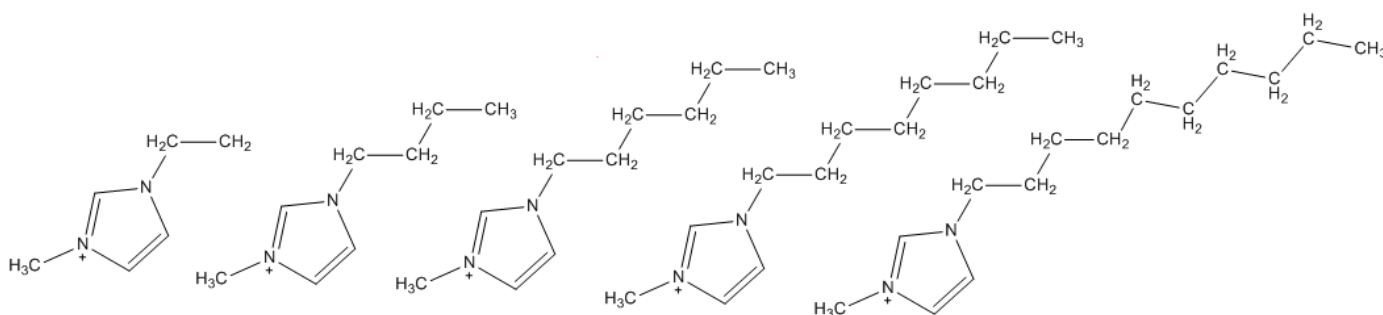
Syftet med projektet är att undersöka hur effektivt olika jonvätskor kan användas inom produktion av biodiesel från en vegetabilisk olja, till exempel sojaolja. Målet är att screena de olika jonvätskorna och identifiera den med störst potential med avseende på effektivitet och utbyte. Produktion av biodiesel med hjälp av jonvätskor är ett relativt nytt och outforskat forskningsområde vilket ger detta projekt stora möjligheter att föra en redan intressant utveckling framåt. De resultat som tas fram kommer förhoppningsvis även kunna vara relevant till en utveckling inom biodiesel- och jonvätskeområdet.

1.3 Teori

För att få en bättre förståelse för detta projekt har några av de viktigaste delarna inom arbetet valts att beskrivas mer utförligt i denna teoridel. Dessa delar är jonvätskor, biodiesel och Ramanspektroskopi.

1.3.1 Jonvätskor

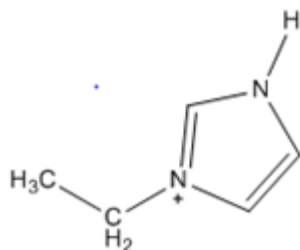
En jonvätska definieras som ett molekyllärt salt som är flytande vid rumstemperatur, det vill säga en vätska som endast består av joner: en katjon och en anjon. Dessa kan strukturellt varieras och kombineras på olika sätt beroende på vilka egenskaper man vill att jonvätskan ska erhålla. En viktig variabel är viskositeten som har stor påverkan på jonvätskans beteende i lösning. Eftersom dessa vätskor är så pass enkla att anpassa och variera kallas de ofta för ”designerlösningar”.¹² Den vanligaste typen av jonvätska är baserad på en 1-alkyl-3-metylimidazoliumjon, vilken också kommer att användas i detta projekt.¹³



Figur 1 - Jonvätskor av typ 1-alkyl-3-metylimidazolium, $[C_nC_1Im]$, med två till tio kol på svansen

¹² Earle M.J, Seddon K.R, Ionic liquids Green solvents for the future, 2000, Volume 72, Issue 7, pages 1391-1398

¹³ Weingärtner H, Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems and Controversies, 2007, Volume 47, Issue 4, pages 654-670



Figur 2 - Protisk jonvätska C₂HIm

Jonvätskor anses vara lovande lösningsmedel för ”renare processer” och grön kemi. De tros kunna kraftigt reducera mängden sido- och kopplingsreaktioner samt användandet av andra lösningsmedel och katalysatorer. Detta beror på att jonvätskorna kan användas som både lösningsmedel och katalysator. Då jonvätskor inte har något mätbart ångtryck är det lätt att separera dem från produkten och jonvätskan kan således återanvändas. Det bidrar alltså till en minskande användning av lösningsmedel. Jonvätskan kan även isolera produkten från katalysatorn vilket gör att den kan användas fler gånger samt reducera inhibition från metanolen. På detta sätt ökar reaktiviteten av den tillämpade mängden katalysator och mängden katalysator som används gentemot mängden produkt som produceras minskar.¹⁴

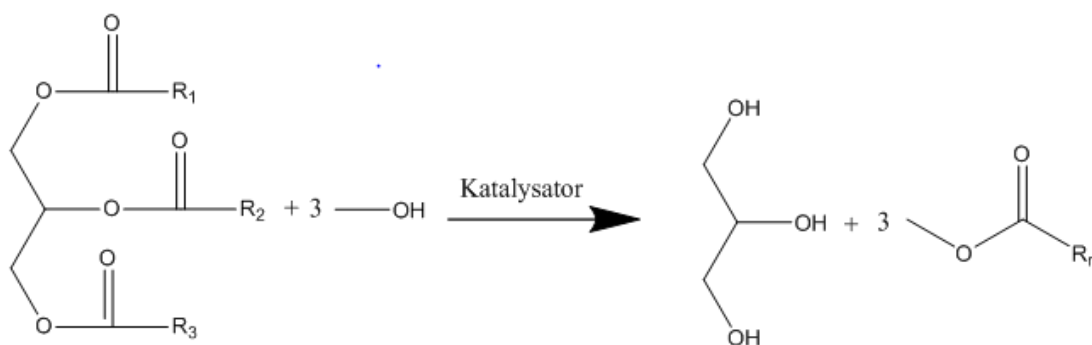
1.3.2 Biodiesel

Biodiesel är ett förnyelsebart bränsle som består av alkylestrar till skillnad från vanlig diesel som består av mättade samt aromatiska kolväten.³ Det finns fyra primära sätt att framställa biodiesel, dessa är ”direct use and blending”, mikroemulsioner, pyrolys och transesterifiering.⁷ Transesterifiering är den vanligaste metoden för att framställa biodiesel och även den metod som används i detta projekt. Det har därför beslutats att endast gå in mer utförligt i denna metod.

Transesterifiering sker ofta mellan vegetabiliska oljor och korta alkoholer. Metanol är den vanligast förekommande alkoholen i denna reaktion eftersom den är enkel och billig att framställa. Det går även att använda längre kolkedjor, upp till pentanol och dess olika isomerer, men dessa är mindre vanliga. Oljorna är uppbyggda av en glycerol som esterbundet till tre stycken fettsyror. Vanligtvis ligger fettsyrorna på längder från 12 till 18 kol.¹⁵ Transesterifieringsreaktionen bygger på att dessa fettsyror släpper från glyceroldelen för att istället binda till den tillsatta alkoholen. Resultatet blir tre stycken estrar per en molekyl olja och tre molekyler alkohol. Som biprodukt fås en glycerol för varje reagerad olja samt en blandning av molekyler där endast en del av fettsyrorna lämnat glycerolen för att bilda estrar, se Figur 3, sida 8. Som katalysator för transesterifieringen i detta kandidatarbete används ett enzym från bakterien *pseudomonas cepacia*, som är av typen lipas. Lipas är ett enzym som katalyserar transesterifiering av fettsyror vilket gör dem gynnsamma vid denna typ av reaktion.

¹⁴ Wassersheid P, Keim W, Ionic Liquids – New “Solutions” for Transition Metal Catalysis, 2000, Volume 39, pages 3772-3789

¹⁵ Marchetti, J.M. Miguel, V.U. Errazu, A.F., Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, Volume 11, issue 6, pages 1300-1311

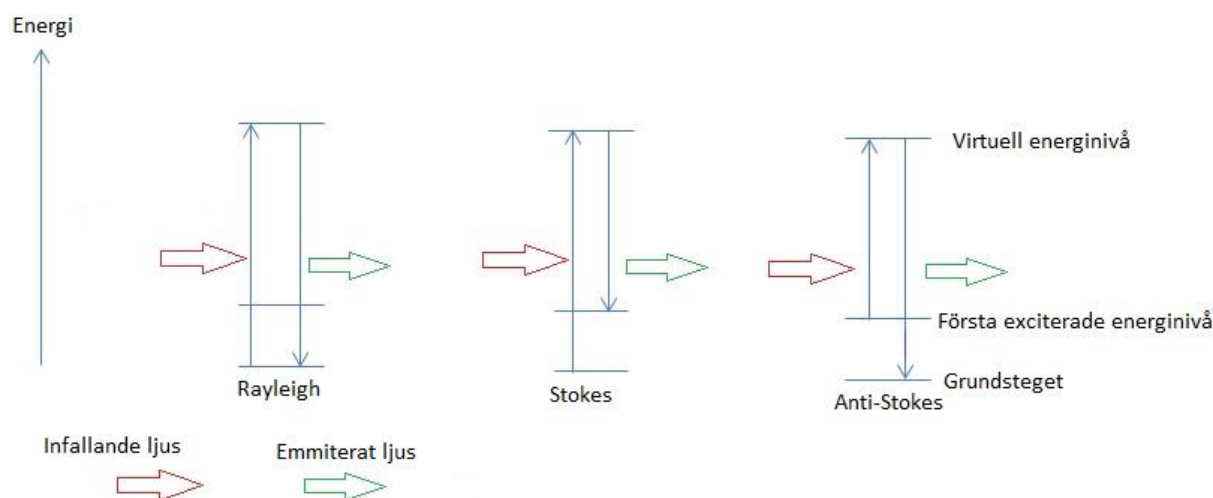


Figur 3 - Transesterifieringsreaktion mellan olja och metanol

1.3.3 Ramanspektroskopi

Ramanspektroskopi är tillsammans med IR-spektroskopi en viktig metod inom vibrationsspektroskopisk analys. Vid Ramanspektroskopi belyses ett prov med monokromatiskt ljus, det vill säga ljus innehållande endast en våglängd (λ), som oftast är i det synliga spektrumet, $\lambda=380-780$ nm. När provet bestrålas absorberas fotonerna och vibrationen förstärks vilket leder till att elektronerna exciteras till en "virtuell energinivå". Då elektronerna sedan deexciteras sänds fotoner med lägre intensitet ut från molekylerna, vilka kan analyseras. Detta fenomen kallas Ramanspridning och bygger på en övergång mellan den virtuella nivån och den första exciterade vibrationsenerginivån. Det finns två olika typer av Ramanspridning, Stokes- och anti-Stokes. Stokesspridning uppkommer då elektronerna exciteras från grundnivån till den virtuella nivån och sedan deexciteras till den första vibrationsnivån (se figur 4, sida 9). Anti-Stokes uppkommer i sin tur då elektroner exciteras från den första exciterade nivån till den virtuella nivån och sedan faller tillbaka till grundnivån (se figur 4, sida 9). Stokesspridning är vanligast då majoriteten av alla molekyler befinner sig vid rumstemperatur i grundnivån och ger en betydligt större topp i det resulterande Ramanspektrumet. Ramanspridningen analyseras sedan vilket resulterar i ett spektrum där intensitet plottas mot vågtal eller "Raman shift" i cm^{-1} , där topparna i spektrat representerar olika funktionella grupper i en molekyl. Genom att analysera skiftet hos det dubbelbundna syret i estergruppen (se figur 3) kan man särskilja biodieselestrarna från de ursprungliga fettsyrorerna och därigenom även kvantifiera vilket utbyte reaktionen har gett.¹⁶

¹⁶ Larkin P.J., IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. 1st ed. Elsevier; 2011



Figur 4 - Schematisk bild över energiskiftningarna vid Stokes, anti-Stokes och Rayleigh spridning¹⁶

1.4 Problem/uppgift

Den övergripande uppgiften är att producera biodiesel med hjälp av jonvätskor och sedan mäta reaktionens utbyte med hjälp av Ramanspektroskopi. Reaktionen som sker är en transesterifiering med ett lipasenzym från bakterien *pseudomonas cepacia* som katalysator. En Ramanspektrometer används för att kvantifiera utbytet, vilket görs genom att undersöka Ramanspektrumets toppar för det dubbelbundna syret (C=O) hos fettoljan och biodieseln, som befinner sig på vågtalen $\sim 1747\text{ cm}^{-1}$ respektive $\sim 1732\text{ cm}^{-1}$, och representerar en C-O stretch. Genom att jämföra topparnas areor kan sedan utbytet av biodiesel beräknas. Olika försök skall göras för att försöka finna en optimal jonvätska, med avseende främst på reaktionens utbyte. Jonvästskan är av typen 1-alkyl-3-metyl-imidazolium med anjonen bis(triflourmetansulfonyl)imid, förkortat $[\text{C}_n\text{C}_1\text{Im}]\text{-TFSI}$, där alkylgruppen varierar i längd från $n=2$ till $n=10$. Utöver dessa jonvätskor skall även en protisk jonvätska testas, närmare bestämt 1-etyl-imidazolium bis(triflourmetansulfonyl)imid, $[\text{C}_2\text{HIm}]\text{-TFSI}$. Kortare alkylgrupp ger lägre smältpunkt vilket är positivt för försöket, men det kan även förhindra jonvästskan från att blandas med oljan då deras strukturer skiljer sig åt markant. Följaktligen är det som eftersträvas en optimal alkylängd vilket ger upphov till en lågviskös lösning där en effektiv reaktion kan fortgå.

1.5 Avgränsningar

1. Det finns många olika motjoner för jonvätskor men det här arbetet är begränsat till en specifik sådan, närmare bestämt bis(triflourmetansulfonyl)imid (TFSI). Denna avgränsning gjordes för att det är effekten av katjonen i saltet som varierar och undersöks. Om även motjonen skulle varieras skulle allt för många variationer finnas för att det skulle vara möjligt att undersöka dem.
2. Biodieseln som utvinns genom reaktionen kommer ej att rensas fram ur produkten. Produkten kommer att analyseras tillsammans med alla biprodukter och startämnen som finns kvar i reaktionsblandningen. Det är inte relevant för detta arbete att rena fram biodieseln eftersom det inte är nödvändigt för att beräkna utbytet. Dessutom är det tidskrävande och därmed utelämnas även denna del ur projektet.

3. Molförhållande mellan jonvätska och metanol samt mellan metanol och olja hålls konstanta, även det för att minimera antalet experiment som skall utföras. Dessa förhållanden har istället hämtats ur litteratur från tidigare försök.

1.6 Metod och genomförande

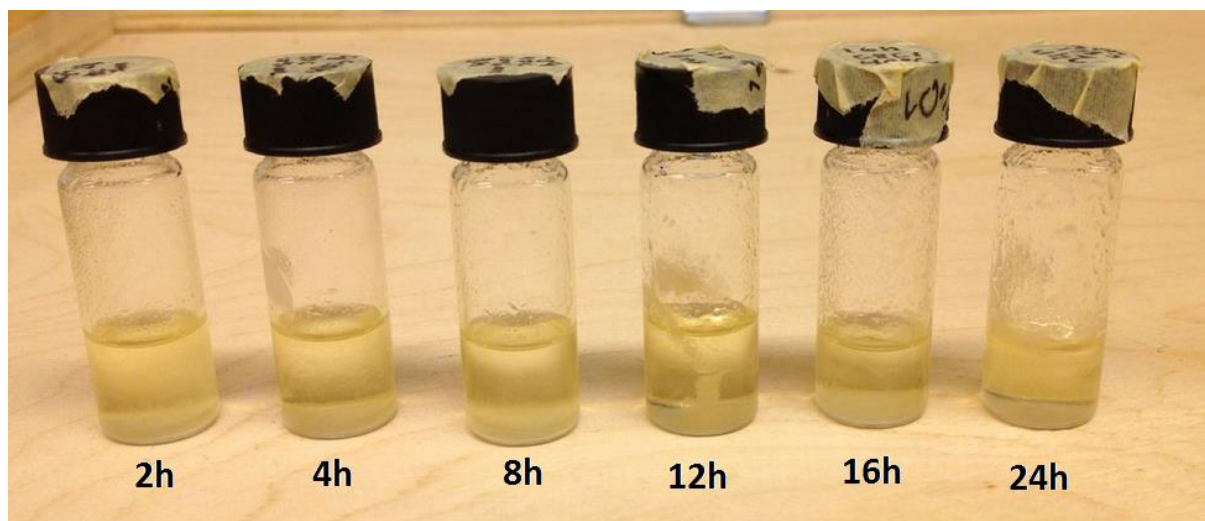
Kandidatarbetet *"Framställning av biodiesel med hjälp av jonvätskor av typ 1-alkyl-3-metyl-imidazolium"* består till största delen av en laborativ process där biodiesel framställs och utbytet beräknas. Arbetet inleds med en litteraturstudie varefter information angående jonvätskor, biodiesel och vad som gjorts tidigare i detta fält presenteras. Den laborativa delen utförs i mindre grupper där totalt sex olika jonvätskor testas. Under laborationen kommer reaktionen att genomföras genom att blanda ingående reaktanter och sedan låta reaktionen ske under omrörning. Jonvätskorna kommer jämföras genom Ramananalys där de jonvätskor som uppvisar högst utbyte efter kortast tid kommer undersökas vidare med varierande temperatur, reaktionstid och enzymmängd. IGOR Pro 6, en mjukvara, kommer finnas till förfogande och användas vid tolkningen av Ramanspektrumet. Med programmet kan man använda sig av matematiska modeller för att förtydliga Ramanspektrumet och göra det möjligt att dela upp toppar i olika komponenter, en för oljan respektive biodieseln. Genom att jämföra dessa komponenters area kan utbytet kvantifieras.

1.6.1 Provberedning

Som tidigare nämnts har det sammanlagt testats sex stycken olika jonvätskor under identiska förutsättningar. Dock utfördes inte den protiska jonvätskan vid rumstemperatur. Det för att dess smältpunkt ligger strax över rumstemperatur.

Första steget var att jonvätskan adderades till vialen. Mängden metanol och sojaolja beräknades utefter mängden jonvätska. Molförhållandet mellan jonvätska och metanol var 1:1. Motsvarande förhållande för jonvätska och sojaolja var 1:4. Sista steget i provberedningen var tillsats av enzym. Denna mängd har varierat och varit både med 5- och 10-viktprocent med avseende på sojaoljans mängd.

Reaktionen skedde under omrörning, en magnetloppa inuti vialen har gjort att lösningen har fått rörelse under den tid lösningen skulle reagera. Temperaturen har varierat, de första försöken utfördes under rumstemperatur och då stod vialen direkt på magnetomröraren. De senare undersökningarna har skett vid en temperatur på 40°C i vattenbad. För att vialen inte skulle stå direkt på botten och få en högre temperatur, användes ett galler för att skapa en glipa mellan vialen och bägaren. Aluminiumfolie placerades över bägaren för att förhindra vattnet från att avdunsta under reaktionens gång.



Figur 5 – Provbredning av C_8C_1Im

Tiden på reaktionen har varierats men första provet testades alltid i ett dygn för att kontrollera att det har skett någon förändring från start. Efter det har en mer detaljerad provtagning skett för de olika jonvätskorna. Tiden på proverna var 2, 4, 8, 12, 16, och 24 timmar, se Figur 5. I början användes 5-viktprocent enzym i förhållande till vikten på sojaoljan. Det syntes skillnader i provets omsättning av biodiesel mycket mer vid 10-viktprocent. Den detaljerade utvärderingen av jonvätskan har skett med 10-viktprocent.

1.6.2 Provanalys

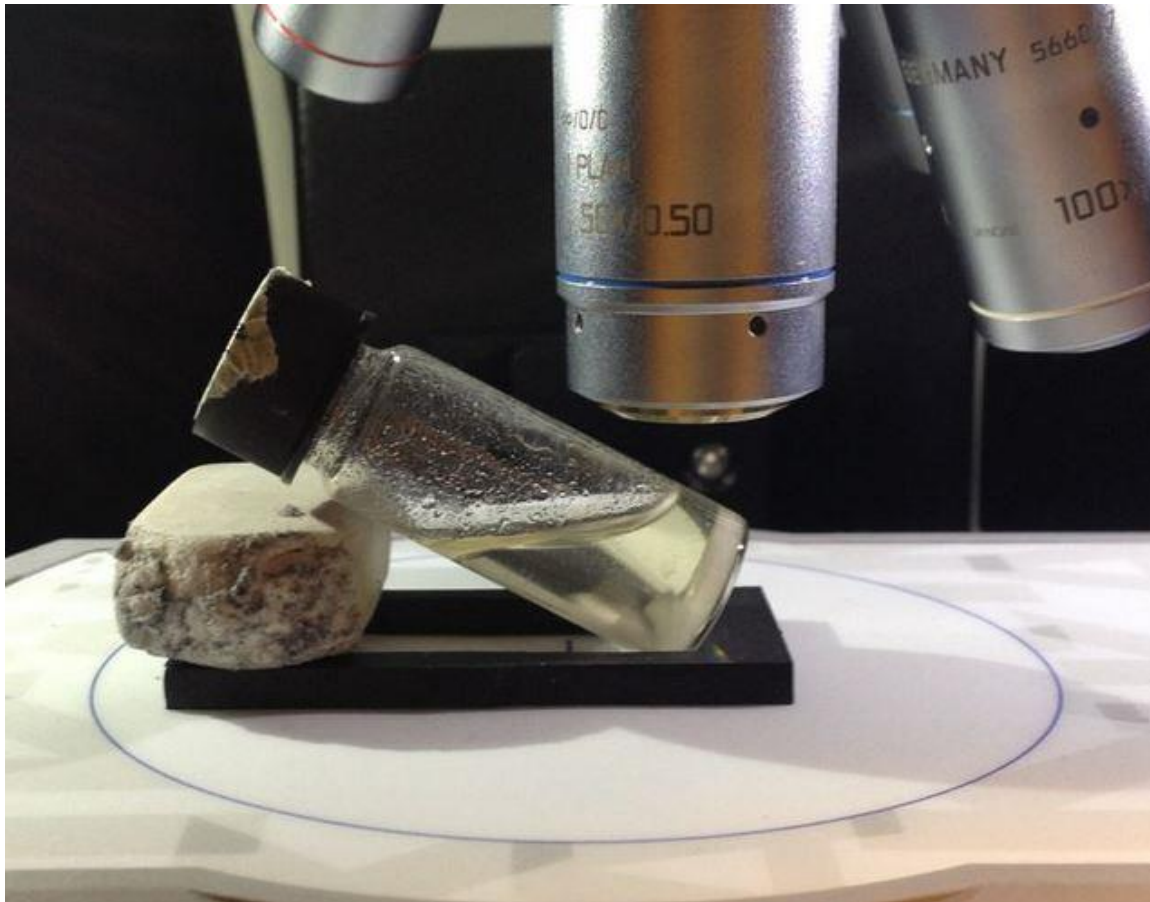
1.6.2.1 Kalibrering

Det första steget vid analys med hjälp av Ramanspektroskopi var att kalibrera spektrometern. Denna kalibrerades med en skiva av kisel, vilken placerades under laserstrålen och stativet flyttades så att laserns fokuspunkt kom på ytan av kisel.

Laserstyrkan ändrades till 0,5 procent, det är viktigt att komma ihåg eftersom för hög laserstyrka kan orsaka att detektorn satureras. Intervallet som spektrometern körs emellan valdes som lägst till vågtalen 100 cm^{-1} och som högst till 3200 cm^{-1} . Kalibreringen kördes igång ifrån datorn där de tidigare nämnda inställningarna gjorts innan igångsättning. Efter avslutad analys zoomades toppen vid vågtalet 520 cm^{-1} in. En anpassning gjordes av toppen för att se var centrumet befann sig. För att kalibreringen ska vara lyckad bör toppen ligga vid frekvensen $520,6\text{ cm}^{-1}$. Ligger toppcentret en bit ifrån detta ändrades off-seten på spektrometern och kisel analysades igen.

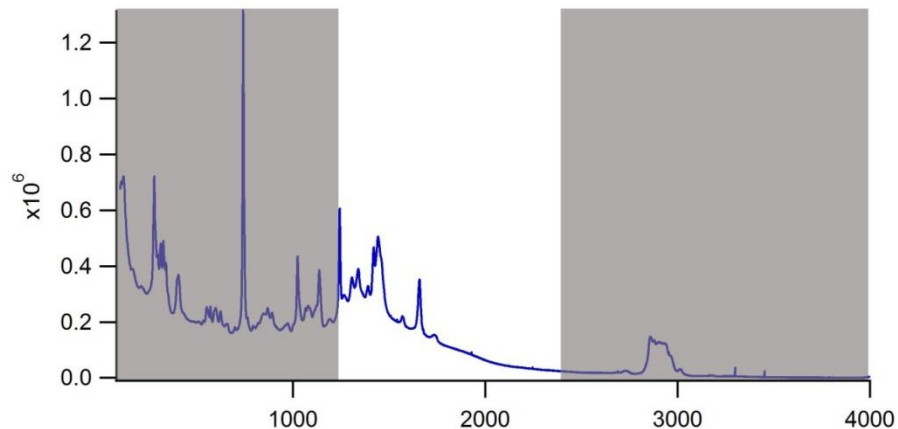
1.6.2.2 Analys av biodiesel

Vialen med provet placerades under laserstrålen och över omröraren. Viktigt är att laserstrålens fokuspunkt verkligen träffar vätskan och inte glaset. Laserstrålen fick därmed inte träffa ytan av vialen, som det är i kalibreringen, utan fokuspunkten skulle ligga i vätskan. Inställningen gjordes genom att höja och sänka stativet till dess att fokuspunkten låg rätt. Ett exempel på hur det kunde se ut då provet placerats i spektrometern visas i figur 6, sida 12.



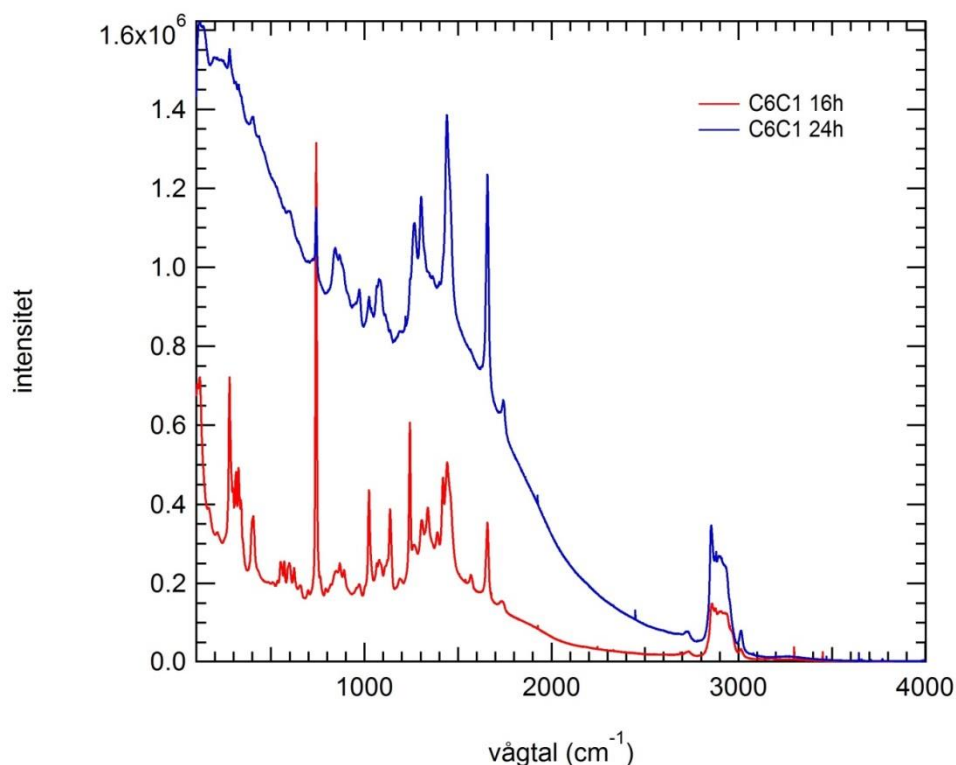
Figur 6 - Vialen under laserstrålen med omrörning

Innan analysen startades ändrades inställningar av spektrometern i datorn. Laserstyrkan valdes till 50 procent eftersom risken fanns att detektorn kunde satureras om 100 procent av laserns kapacitet användes. En testomgång kördes igång för att kontrollera att fokuspunkten ligger rätt i vätskan. Om fokuspunkten låg rätt i vätskan erhöles ett spektra med tydliga skarpa toppar (se figur 7, sida 13). Såg spektrumet fint ut höjdes antalet repetitioner till exempelvis 15 gånger. Det för att spektrumet blev brusigt vid bara en repetition och det blir därmed svårt att analysera i mjukvaran IGOR Pro 6. Vid flera repetitioner av Ramananalysen reducerades bruset och en tydligare och stabilare linje erhöles. Det område som är intressant för analys är det område som är markerat i vitt i figur 7, sida 13. Det är här toppen för biodiesel och olja är placerade. De påverkas inte heller av några andra komponenter.



Figur 7 - Exempel på Ramanspektra

Om ett Ramanspektrum av bra kvalité (se figur 8) inte uppnådes fick fokalpunkten flyttas. Det gjordes genom att ändra på provets position i z-led relativt laserns fokuspunkt. Vid vissa tillfällen kunde ett önskvärt Ramanspektrum vara svårt att uppnå. Till exempel kunde glaset från vialen komma med i spektrumet (se figur 8). Det gjorde att bakgrundens intensitet i spektrumet blir starkare. Dock om det fortfarande visade tydliga toppar, som exemplet i figur 8, behölls inställningarna och antalet repetitioner höjdes till flera.



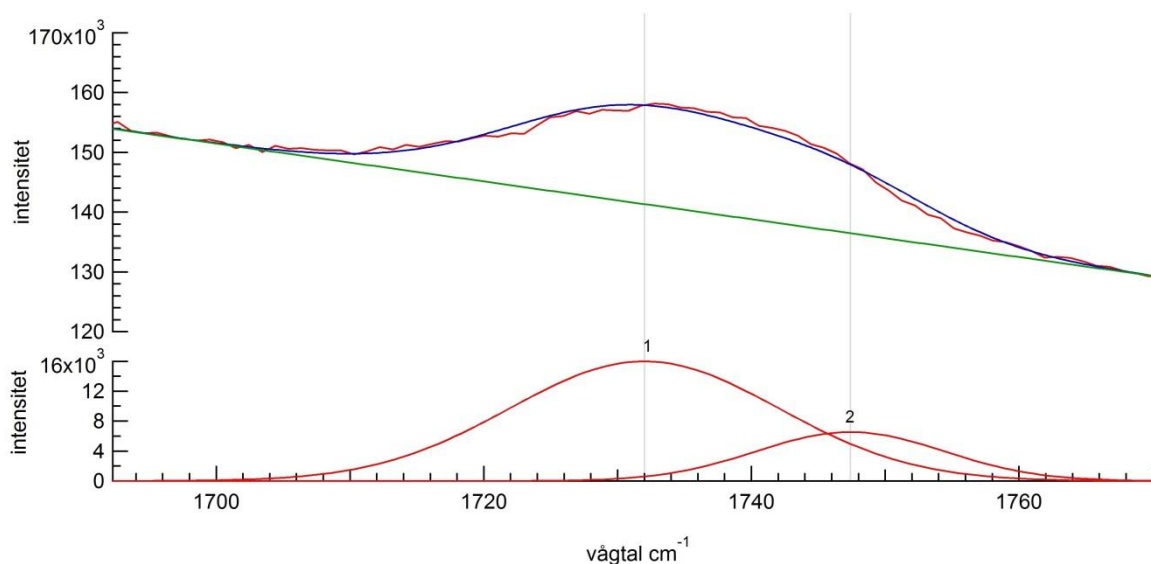
Figur 8 - Önskvärt Ramanspektra (röd) samt Ramanspektra med glaspåverkan (blå)

1.6.3 – IGORanalys

För att analysera ett spektrum som fås från en Ramananalys krävs det att en graf skapas och anpassas efter den del av spektrumet som skall undersökas. Denna anpassning skall med så god

kvalitet som möjligt efterlikna det experimentella spektrumet. För att göra dessa anpassningar har programmet IGOR Pro 6 använts. En graf skapades, som efterliknade det spektrum som gavs av rådatan. Det resulterade i en graf vars matematiska egenskaper var kända, till skillnad från spektrumet. Resultat som annars varit omöjliga att bedöma utan redskap kan beräknas. Det är på grund av att bakgrundsdata som inte är av intresse för fallet som studeras kan elimineras. Till exempel kan en intensitetstopp som ser enkel ut för ögat bestå av flera olika komponenter och därmed vara mycket mer komplicerad. Det går då att manuellt lägga till en extra topp, med ett specifikt centra, som programmet tvingas ta med i beräkningen. En uppskattning ges för vilken bredd och höjd de olika komponenterna bör ha för att ge en så bra anpassning till spektrumet som möjligt. Dessutom kan programmet skapa en baslinje för att kompensera för om den relevanta toppen ligger i en lutning. Spektrumet projiceras på en linje vilket förenklar analysen avsevärt.

Eftersom det är känt att biodiesel har intensitetsmaximum vid vågtalet 1732 cm^{-1} och oljan har ett intensitetsmaximum vid 1747 cm^{-1} så är det detta område som är intressant att observera. Dessa två toppar ligger tillräckligt nära varandra för att de ska se ut som en ensam topp, och det är också så IGOR försöker göra anpassningen. Teoretiskt sett bör det vara möjligt att lägga till en extra topp manuellt och låsa topparna vid respektive maxima. Anpassningen delar på så sätt upp toppen i två komponenter, en för biodiesel och en för oljan, och det blir möjligt att kvantifiera erhållet utbyte. Det illustreras i figur 9 där topparna 1 och 2 i nedre delen av bilden visar andelen biodiesel respektive olja som utgör en gemensam topp i övre delen av bilden.



Figur 9 – Anpassat spektra med låsta toppar

Denna metod gav dock i några fall inte de resultat som var väntade och anpassningarna till spektrat blev inte bra. I några av fallen sågs då en tydlig förskjutning mellan spektrumet och anpassningen vilket ger en felaktig fördelning av intensiteten som finns vid de två vågtalen.

För att försöka lösa det problemet testades en annan metod för att se om det kunde ge ett bättre resultat. Denna metod är likadan som den första bortsett från att centerpunkterna på topparna inte hölls låsta. Programmet gör sin egen uppskattning om var topparna bör vara centrerade vilket ger bättre anpassningar till spektrumet, men gör det utan att ta hänsyn till att topparna ska ligga på 1732 cm^{-1} och 1747 cm^{-1} för biodiesel respektive olja. Om kemikalierna befinner sig i en blandning med varandra kan intermolekylära interaktioner svagt påverka var dessa toppar finns.

Utbytet med båda metoder beräknas med den enkla ekvationen:

$$Utbytet = \frac{A_1}{A_1 + A_2} * 100$$

där A_1 är arean för den uppskattade biodieseltoppen (Figur 9, topp 1) och A_2 är arean för den uppskattade oljetoppen (Figur 9, topp 2).

2. Resultat

Vid det första försöket som genomfördes undersöktes 1-etyl-3-metyl-imidazolium (C_2C_1Im), 1-butyl-3-metyl-imidazolium (C_4C_1Im), 1-hexyl-3-metyl-imidazolium (C_6C_1Im) samt 1-metyl-3-octyl-imidazolium (C_8C_1Im) med 5 viktsprocent enzym (se Diskussion) i förhållande till mängden olja. Reaktionen skedde i rumstemperatur och under 46 timmar. En första slutsats som kan dras utifrån resultatet, som redovisas i Tabell 1, är att C_6C_1Im och C_8C_1Im får bättre utbyte mellan oljan och biodiesel än vad C_2C_1Im och C_4C_1Im får.

Tabell 1: Utbyte i procent för de olika jonvätskorna i rumstemperatur efter 46 timmar samt i 40°C efter 23 timmar

Jonvätska	46 h, 5 % enzym, R.T. [%]	23 h, 5 % enzym, 40°C [%]
C_2C_1Im	31,6	49
C_4C_1Im	44,2	-
C_6C_1Im	89	59
C_8C_1Im	78,9	88
C_2HIm	-	1,5

För att förkorta reaktionstiden höjdes temperaturen till 40°C till nästa försök och med samma mängd enzym. Här undersöktes C_2C_1Im - C_8C_1Im samt 1-etyl-imidazolium (C_2HIm). Resultatet visas i Tabell 1. Dock är resultaten C_2C_1Im och C_6C_1Im inte 100 procent tillförlitliga i det fall då inget bra resultat från IGOR erhöles. Resultatet av C_4C_1Im blev rentutav så dåligt att inget utbyte kunde beräknas (se Diskussion).

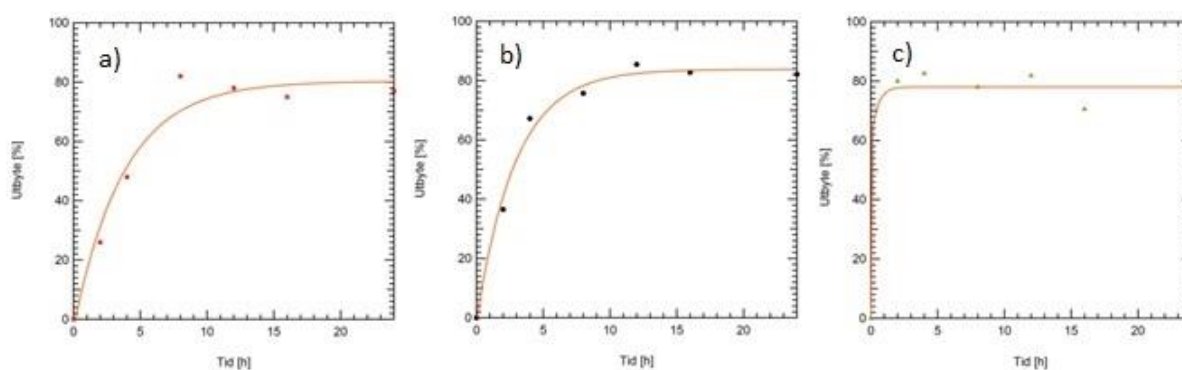
Med underlag från resultatet av försöket med 5 procent enzym i 40°C valdes att C_8C_1Im skulle undersökas med både 5- och 10 viktsprocent enzym i förhållande till mängden olja (se Diskussion). Proverna fick reagera i 12 timmar i 40°C. Av det erhöles 87 procent i utbyte för 5 viktsprocent enzym och 78 procent i utbyte för 10 viktsprocent. Med tanke på felmarginaler så kan utbytet för 5- och 10 viktsprocent enzym anses vara jämförbara. För att då få en bild över hur reaktionshastigheten påverkas av enzymmängden undersöktes C_8C_1Im i en tidsintervallserie med en konstant mängd enzym, 10 viktprocent med avseende på mängden olja (se diskussion). Resultatet visas i Tabell 2.

Tabell 2 – Utbyte i procent för C_8C_1Im med 10-viktprocent enzym och $C_{10}C_1Im$ med 5- och 10-viktprocent enzym

Tid [h]	C_8C_1Im , 10 % enzym	$C_{10}C_1Im$, 5 % enzym	$C_{10}C_1Im$, 10 % enzym
2	26	36,5	80
4	48	67,2	82,5
8	82	75,7	78
12	78	85,5	81,8
16	75	82,8	70,5
24	77	82,1	80

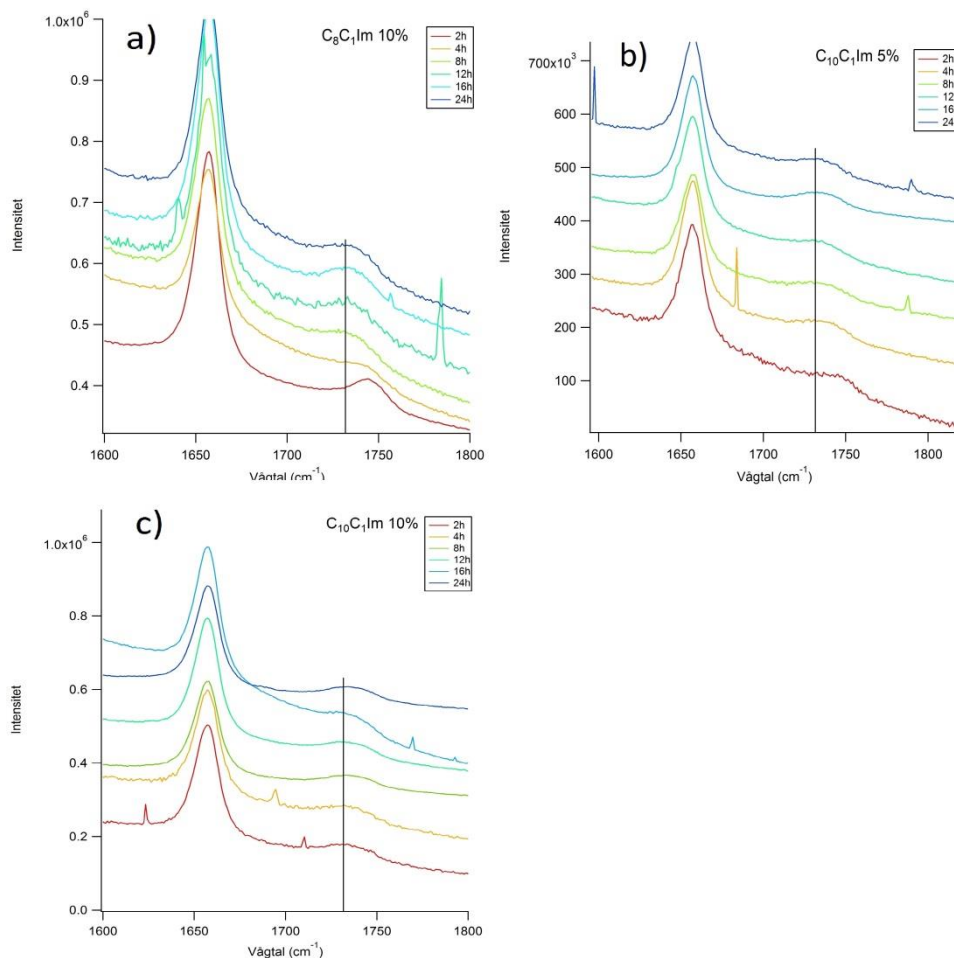
Längden på alkylkedjan verkar ha en inverkan på hur effektivt en jonvätska är vid produktion av biodiesel. Därför blev det senare i arbetet aktuellt att undersöka jonvätskan 1-decyl-3-methylimidazolium, $C_{10}C_1Im$. För att analysera $C_{10}C_1Im$ utfördes, precis som på C_8C_1Im , försök där enzymmängden hölls konstant, 5- respektive 10-viktprocent, medan reaktionstiden förändrades. Se Tabell 2 för resultat av tidsintervallserien med 5- samt 10 viktprocent enzym.

För tydlighet visas resultaten i Tabell 2 även i plotformat, se figur 10. Utifrån plottarna syns klart när den optimala tiden (se Diskussion) för varje jonvätska uppnås. Studeras figur 10a närmare syns att den optimala tiden för C_8C_1Im uppnås efter åtta timmar, därefter är utbytet av biodiesel konstant. För $C_{10}C_1Im$ med 5-viktprocent enzym, som visas i figur 10b uppnås den optimala tiden efter 12 timmar och för $C_{10}C_1Im$ med 10-viktprocent enzym, figur 10c, uppnås den optimala tiden efter två timmar.



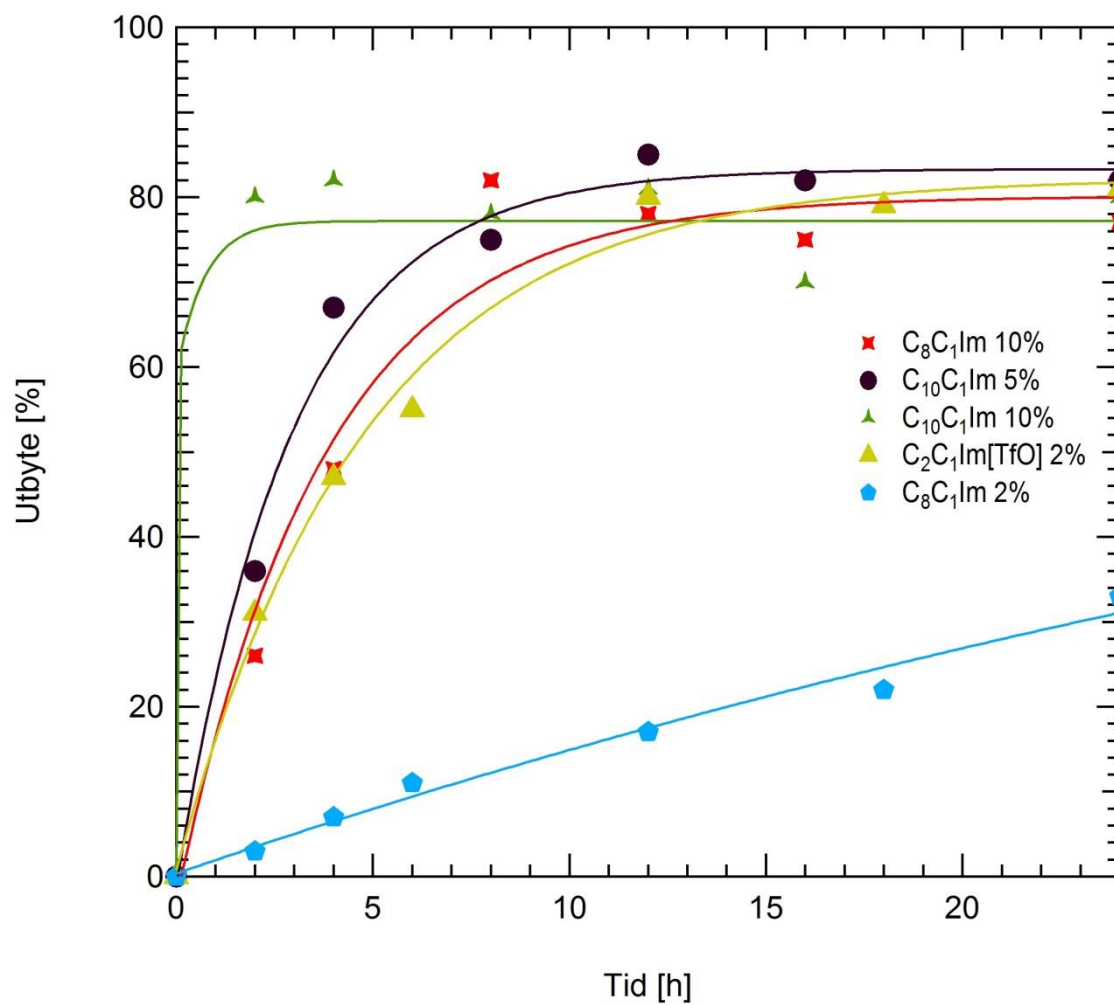
Figur 10 - a) Tidsintervallserie för C_8C_1Im , 10 % enzym b) Tidsintervallserie för $C_{10}C_1Im$, 5 % enzym c) Tidsintervallserie för $C_{10}C_1Im$, 10 % enzym

Figur 11, sida 18, visar in zoomade spektra på de toppar som är intressanta för biodiselproduktion för de olika tidsintervallserierna. Toppen mellan ~ 1700 och $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ är för biodiesel och olja. Dessa spektra är ett annat sätt att visualisera reaktionens gång över tid. I figur 10a, som visar serien med C_8C_1Im , syns en tydlig förflyttning av biodiesel/olja toppen ju längre tid reaktionen har fått gå. Det betyder att biodiesel har producerats. Figur 10b visar spektra för serien på $C_{10}C_1Im$ med 5 viktprocent enzym. I figuren syns det att det finns en förflyttning från toppen för 2 timmar, den röda, och för 4 timmar, den orangea, därefter ligger topparna konstant över varandra. Figur 10c visar spektrumet för $C_{10}C_1Im$ -serien med 10 viktprocent.



Figur 11 - a) Spektra för tidsintervallserien för C₈C₁Im b) Spektra för tidsintervallserien för C₁₀C₁Im med 5 procent c) Spektra för tidsintervallserien för C₁₀C₁Im med 10 % enzym

Den stora skillnaden mellan de olika jonvätskorna och mängden tillsatt enzym är hur snabbt det maximala utbytet uppnås. I det här arbetet blev resultatet att ju mer enzym som tillsattes desto snabbare gick reaktionen, vilket visas tydligt i figur 12, sida 19. I figuren visas även resultat från referens nedan.⁹ Utförandet av biodieseln i artikeln jämfört vad som gjort i detta arbete är något annorlunda i form av val av motjon samt enzym. De använder sig både av TFSI, som även använts i detta arbete, samt av Triflat, TfO, som motjon. Det enzym de använder är däremot Novozym 435. Vad resultaten från artikeln säger kommer att tas upp i diskussionen.



Figur 12 - Tidsintervallserier för olika jonvätskor samt olika mängd tillsatt enzym. $C_8C_1Im[TFSI]$ med 10 % enzym (röd), $C_{10}C_1Im[TFSI]$ med 5 % enzym (svart), $C_{10}C_1Im[TFSI]$ med 10 % enzym (grön), $C_2C_1Im[TfO]$ med 2 % enzym (gul)⁹, $C_8C_1Im[TFSI]$ med 2 % enzym (blå)⁹

3. Diskussion

Anledningen till att proverna kördes under rumstemperatur först var för att det är mest gynnsamt att ha så naturliga betingelser som möjligt under en reaktion ur ett miljöperspektiv. Så fort en betingelse ändras går kostnaden för produktionen upp och att hålla reaktionen under rumstemperatur hade varit optimalt. Dock ledde detta till att reaktionen gick väldigt långsamt. Det tog lång tid att få fram ett acceptabelt utbyte av biodiesel och därför ökades temperaturen till 40°C. Vid 40°C gav reaktionen ett högre utbyte på kortare tid och detta vägde upp det faktum att gå från det naturliga och låta reaktionen gå vid 40°C. Enligt flertalet analyser var utbytet bäst när reaktionen gick runt 40°C. Studien från Kina¹⁰ visar att utbytet blir bäst i temperaturintervallet 40-55°C och i studien "*Penicillium expansum* lipase-catalyzed production of biodiesel in ionic liquid" även denna från Kina sker reaktionen i temperaturintervallet 35-55°C¹¹.

Enzym är en dyr råvara så inledningsvis försöktes reaktionen köras med endast 5-viktprocent enzym med avseende på sojaoljan. Förhoppningen var att uppnå en så optimal reaktion som möjligt med så lite enzym som möjligt. Reaktionen testades även med 10-viktsprocent och utifrån jämförelse mellan 5- och 10-viktsprocent syntes att reaktionen fungerade med 5 procent men det gick snabbare om 10-viktsprocent användes. Omsättningen ökade så pass mycket att proverna valdes att analyseras fullständigt (vid tiden 2, 4, 8, 10, 12, 16 och 24 timmar) med 10-viktprocent. För att få en klarare bild över vilken procentmängd som var bäst, gjordes en utvärdering av C₁₀C₁Im på både 5-viktprocent och 10-viktprocent och resultatet bekräftade att reaktionen gick snabbare med 10-viktprocent, se Figur 10. Trots att enzym är en dyr råvara och kostnaderna går upp vid en högre andel enzym i reaktionen ansågs det värt att öka mängden eftersom reaktionen gick snabbare. Industriellt sett är även tiden en viktig faktor för en effektiv process.

C₂C₁Im, C₄C₁Im och C₂HIm övergavs relativt tidigt under projektets gång. Detta beslut baserades på att dessa jonvätskor resulterade i sämre utbyten och fokus lades därför på att undersöka de längre jonvätskorna, C₆C₁Im och C₈C₁Im. C₂C₁Im och C₄C₁Im undersöktes, vilket visas i resultatet, vid rumstemperatur och vid 40°C medan C₂HIm endast undersöktes vid 40°C. Detta berodde på att den protiska jonvätskan är i fastfas vid rumstemperatur och måste därför vara under uppvärmning för att möjliggöra reaktion. Det visade sig efter reaktionen att utbytet för den protiska jonvätskan var så pass litet att det beslutades att ytterligare försök inte var relevanta.

C₈C₁Im valdes att undersökas mer grundligt då denna jonvätska visade stor potential under de tidiga försöken. C₈C₁Im:s bra resultat och höga utbyte stämde väl överens med teorin angående hur en längre alkylkedja borde påverka utbytet positivt. Den valdes därför att undersökas med både 5- och 10-viktsprocent enzym relativt oljans vikt för att få en större klarhet över hur enzyemmängden påverkar utbytet.

Till figur 10 nämndes att jonvätskorna uppnådde en optimal tid. Med den optimala tiden menas hur lång tid det tagit för jonvätskan att uppnå maximalt utbyte. Till exempel om C₈C₁Im studeras (figur 10a) uppnås det maximala utbytet efter 8 timmar. Den är då 82 procent (se Tabell 2), därefter minskar utbytet för att sedan hamna på en konstant nivå runt 76 procent. Den optimala tiden för C₈C₁Im är då alltså 8 timmar. För C₁₀C₁Im (figur 10b) uppnås, som tidigare

nämnts, denna tid vid 12 timmar. Alltså är det vid 12 timmar som utbytet är som högst, 85,5 procent (se Tabell 2), därefter sjunker det till runt 82 procent. Varför utbytet sjunker efter att jonvätskan uppnått sitt maximala utbyte och koncentration kan bero på att en liten del av biodieseln reagerar vidare i en sidoreaktion och därmed sjunker utbytet.

Figur 11 visar förstörade bilder på topparna för biodiesel och olja för de olika jonvätskorna. I varje bild är resultaten för de olika tiderna staplade ovanpå varandra, med kortast reaktionstid längst ner och ökande uppåt. Viktigt att notera är att spektrumets amplitud och höjd inte är relevanta. Detta beror på att de är flyttade och storleksanpassade, i y-led, för att vara lätt jämförbara. Det som bilderna däremot visar är var den gemensamma olja/biodieseltoppen kan lokaliseras efter de olika reaktionstiderna. En linje är dragen där toppen för ren biodiesel bör finna sig. För serien med C_8C_1Im är toppen för tvåtimmarsprovet relativt hög, smal och avlägsen till linjen. Efter 4 timmar ser toppen lägre och mer utdragen ut vilket tyder på att biodieseln utgör en större och tydligare del av toppen. Åttatimmarsprovet visar en topp som ligger nära toppen för ren biodiesel men är fortfarande rätt bred. Antagligen finns en stor del biodiesel i provet men även en del olja som gör att toppen breder ut sig. Proverna för 12, 16 och 24 timmar avviker inte någon större mängd från det som stått i åtta timmar utan reaktionen verkar då i stort sett gått så långt den kommer gå. Samma trend visas också för $C_{10}C_1Im$ med 5-viktprocent enzym bortsett från att det ser ut att vara snabbare. Både för tiderna två och fyra timmar är topparna närmare linjen men även här är det inte förrän efter åtta timmar som reaktionen verkar vara slutförd. Inga tydliga skillnader observeras vid senare tider. $C_{10}C_1Im$ med 10-viktprocent enzym fortsätter att visa samma utveckling att senare tider ger högre utbyte samt längre kolkedja med högre enzymhalt ger snabbare reaktion. Denna jonvätska verkar uppvisa en reaktion som är slutförd redan efter fyra timmar och som har kommit en bra bit på vägen efter två timmar. Fördelen med denna metod för att analysera utbytet är att man inte baserar slutsatsen på data som eventuellt inte har blivit korrekt uppmätt. Istället ges en visuell representation av hur högt utbytet blivit genom att se var toppen befinner sig. Däremot är det en rätt vag metod som inte ger några definitiva, kvantifierbara resultat utan ger mer en övergripande uppfattning. Optimalt är att komplettera denna metod med en mer kvantifierbar metod som beräknar utbytet matematiskt.

I Figur 12 syns att C_8C_1Im med 2-viktprocent enzym får ett lågt utbyte jämfört med om 10-viktprocent enzym hade använts istället. En avgörande faktor för reaktionens hastighet är lösningens viskositet. Denna viskositet beror i sin tur till stor del av jonvätskornas viskositet som i regel är hög. Om jonvätskan har mycket hög viskositet hämmas den explosiva starten av reaktionen som kan kompenseras för med högre enzymhalt. Då experiment på C_2C_1Im också utförts med en annan motjon verkade denna passande att jämföra med. $C_2C_1Im[TfO]$ 2-viktprocent gav betydligt bättre utbyte än den $C_2C_1Im[TFSI]$ 5-viktprocent (se Figur 12) som undersöktes under projektet vilket tyder på att $C_2C_1Im[TFO]$ har avgörande lägre viskositet än $C_2C_1Im[TFSI]$ (se Bilaga 3) då enzymmängden markant är lägre för den förstnämnda. Ett annat enzym användes dock av Ho Ha *et al.* som kan leda till skillnader i utbyte. Viskositetens påverkan på reaktionshastigheten kan inte förklara varför de tyngre jonvätskorna så som $C_{10}C_1Im$ reagerat så pass snabbt. En förklaring är att massöverföringen mellan jonvätskefasen och oljefasen under reaktionen kan ske nästan oförhindrat då de tyngre jonvätskorna mycket lätt

löser sig med oljefasen. Ho Ha *et al.* har jämfört reaktionerna med samma reaktion som skett utan lösningsmedel vilket skiljde sig tydligt i avseende på utbytet där jonvätskorna avgörande gett fördel. Detta trots att jonvätskorna i flera fall gett fassparation mellan oljefasen och jonvätskefasen samt bidragit till hög viskositet.

Försöksserien för C₆C₁Im över tid ger ett varierat resultat gällande utbytet. Utbytet för C₆C₁Im ökade under de första 4 timmarna (Figur 14, Bilaga 2) för att sedan sjunka fram till 12 timmar innan de ökar igen till 16 timmar å slutligen minskar med sista värdepunkten efter 24 timmar. Detta kan dels bero på att analysen i IGOR inte gett korrekta värden för vilket utbyte som reaktionen gett. Detta styrks av att anpassningarna till kurvan i flera av fallen ligger förskjutna i sidled i förhållande till de spektra som analyserats. Alternativt om man undersöker (Figur 15, Bilaga 2) så går det att observera att spektra från de proven som låtits reagera i 2, 4 och 8 timmar har betydligt svagare toppar än de som vanligtvis befinner sig vid vågtalen 0 – 1700 cm⁻¹. I detta område syns vanligtvis topparna som jonvätskan ger upphov till och att de saknas kan tyda på att reaktionslösningen inte var fullkomligt homogen. Om inte lösningen är homogen är det inte säkert att utbytet som beräknas från provet är representativt för resultatet då fördelningen av biodiesel och olja som mätts på kan skilja sig från fördelningen i resten av provet. Det var förmodligen en kombination av dessa två faktorer som ledde fram till att resultaten för mätserien inte gav sådana resultat som var väntade utan istället gav till synes slumpartade mätvärden.

Teoretiskt sett är IGOR ett program som skulle vara till mycket god hjälp vid analys av spektra. Att med blotta ögat avgöra med någon säkerhet hur stor del av en topp som hör till olika komponenter är i stort sett omöjligt och det är där IGOR skall komma in. Metoden som användes i denna undersökning var emellertid inte fullständigt tillämpningsbar på alla givna spektra. De givna topparna för olja och biodiesel som programmet tvingades anpassa efter låg trots det inte där motsvarande topp låg i ett givet spektra. Anledningen till att topparna inte stämde överens med de teoretiska värdena för respektive ämne kan vara att värdena kom från analys på rena ämnen. Då ämnena befinner sig i lösning kan intermolekylära interaktioner få dessa värden att skifta i frekvens. Däremot observerades inte en jämn förskjutning på proven utan de som var avvikande från teorin låg både över och under det förväntade värdet och avvikelsen varierade i magnitud. Värt att nämna är att en stor del av proven fick en bra anpassning i IGOR, vilket ger ett pålitligt resultat som stöds av teorin.

Den metod som använde låsta värden föredrogs dock för detta projekt då det kunde hållas konsekvent samt följde en teori som kunde backas upp av fakta. Metoden med olåsta vågtal för topparna gav mycket bra passform för topparna eftersom de inte hade några begränsningar. Däremot kunde det beräknade utbytet påverkas av annat i provet då topparna inte centrerades vid de önskade vågtalen och platsen för toppen kunde variera markant mellan och även inom proverna. Om en analys på ett prov kördes flera gånger kunde resultatet variera och analysen var opålitlig. Det var möjligt att få analysen att ge ett mer konsekvent resultat genom att manuellt se till att anpassningen stämde överens med spektrumet innan den automatiska anpassningen kördes. Det detta tyder på dock är att programmet är mottagligt för extern påverkan genom att hur den initiala anpassningen ser ut starkt påverkar resultatet.

En störning i spektrumen som ofta uppstod var att anpassningen ofta gav en topp vid ca 1723 cm^{-1} . Denna oidentifierade topp testades att kompenseras för med ytterligare en metod. En komponent låstes vid 1723 cm^{-1} medan två komponenter vid 1732 cm^{-1} och ca 1745 cm^{-1} anpassades så bra som möjligt genom att manuellt ställa in bredd och höjd. Detta gjordes för att underlätta IGORs startgissning som annars ledde till en felplacering av topparna. Toppen vid 1723 cm^{-1} påverkade dock biodieseltoppen som knappt fick någon area vid anpassningen. Detta gav orimligt låga utbyten och metoden förkastades.

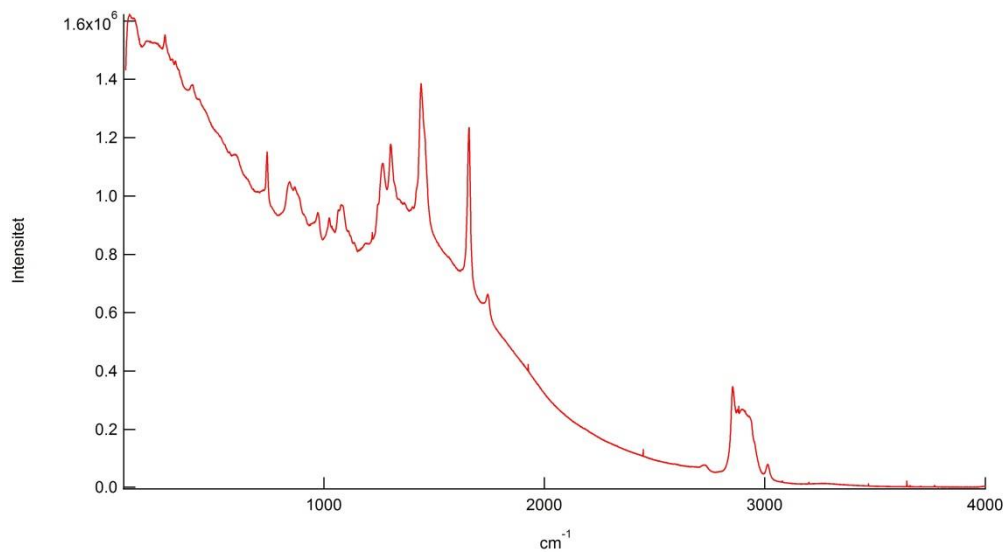
Resultatet för proverna innehållande $\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}$, $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}$ och $\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}$ vid 40°C och 23 timmar blev så gott som oanvändbara vilket kan förklaras med en mängd olika anledningar. Ramanresultaten gav spektra som var svåra att anpassa med IGOR vilket resulterar i ett opålitligt resultat i de fall där resultat faktiskt erhöles. De dåliga resultaten ledde till att försöken gjordes om vilket även denna gång ledde till oanvändbara resultat. Varför resultaten blir så svårtolkade kan endast spekuleras i men det kan bero på att för mycket glas fås med i Ramananalysen, att magnetomröraren kommer med i eller stör analysen eller någon annan oförutsägbar faktor. Detta var oturligt då inga användbara resultat för de här jonvätskorna utvanns, vilket gör antagandet att de längre jonvätskorna borde vara bättre mindre säkert. De kortare jonvätskorna hade varit attraktiva i storskalig användning då separationen av biodieselprodukten och jonvätskan skulle kunna genomföras lättare och det hade varit intressant att se ett tydligt resultat där ett riktigt utbyte kunde utläsas.

Faktorer som kan ha påverkat slutresultatet är en mängd felkällor som uppstått under arbetets gång. Dels finns det faktorer under den laborativa delen och dels faktorer under den analyserande delen. Under den laborativa delen kan uppmätning av komponenter påverkat resultatet. Exempelvis var uppmätning av metanol svårt att få exakt till den mängd som beräknats. De beräknade volymerna var så små att det i stort sätt var omöjligt att dra upp den korrekta mängden i en spruta. Ett bättre resultat uppnåddes när mängden istället vägdes upp. Ett annat problem som uppkom under den laborativa delen var under själva reaktionen. Reaktionen ägde rum under omrörning, som dock i vissa fall inte blev ideal. Det kunde uppstå ett band med olja på toppen av vätskan i vialen som kan ha påverkat resultatet då inte all olja har reagerat till biodiesel. Reaktionerna skedde som sagt under omrörning och uppvärmning där proverna togs ut ur vattenbadet då reaktionen har förlopit så länge som skulle undersökas. Det som inte har tagits hänsyn till är att reaktionen skulle kunna fortgå, till en viss del, utan uppvärmning eller omrörning.

Under Ramananalysen kan resultatet påverkats av att det var svårt att finna en optimal fokalpunkt. Om fokalpunkten inte var tillräckligt djupt inne i provet kunde en del av glasvialen fås med vilket ledde att ”biodiesel/olja toppen” hamnade i lutande bakgrund vilket gör biodieseltoppen svårare att tyda. Om fokalpunkten istället var för långt in i provet blev intensiteten lägre på grund av ljusspridning vilket medför att små anomaliteter påverkar spektrat mer än vad de hade gjort om intensiteten var högre samt att omröraren kan påverka.

De avvikande värdena som beräknats från Igor undersöktes genom att titta närmare på Ramanspektrumets kvalitet. Dessa punkter hade alla en otydlig topp för jonvätskan vilket

indikerar att fokuspunkten legat fel. De prover som har en dålig passform vid det relevanta vågtalet hade också en dålig passform vid jonvätskan enligt figur 13.



Figur 13 – Exempel på spektrum som fått dålig passform i IGOR

Ett följdproblem som kan uppkomma om Ramanspektrat blivit brusigt är att det blir svårt att få en bra anpassning i IGOR. För att förhindra detta kördes provet länge i Raman, upp mot 15 repetitioner. Trots detta blev några spektra lite för brusiga för att få en bra anpassning i IGOR ändå.

För att få ett bättre och mer sanningsenligt slutresultat skulle alla experiment behövt genomföras minst tre gånger och sedan ta ett medelvärde av dessa. Dessvärre fanns inte tid för detta i projektet.

4. Slutsats

Det framgick ganska tidigt i projektet att analys tiden var lång när temperaturen låg på samma som laborationsrummet. För C_8C_1Im efter 46 timmars reaktion vid rumstemperatur hade utbytet blivit 78.9 procent utav biodiesel. Samma jonvätska vid $40^{\circ}C$ och en 23 timmars reaktion gav ett utbyte på 88 procent. Båda proverna var med 5-viktprocent enzym med avseende på sojaoljan. Så en reaktion med 46 timmar fick sämre utbyte av biodiesel än 23 timmar på $40^{\circ}C$ i förhållande till när reaktionen gick under rumstemperatur. Se Tabell 4, Bilaga 1 för mer detaljer.

Samtliga reaktioner fick ett snabbare utbyte med en reaktion vid $40^{\circ}C$. En trend som syns tydligt i Figur 12 är att ju längre kolkedjan är desto fortare går reaktionen och ger i sin tur ett högre utbyte. Så den bästa kolkedjan som är undersökt är $C_{10}C_1Im$. De korta kolkedjorna C_2C_1Im och C_4C_1Im visar att de inte gick att få ut så mycket biodiesel. Det på grund av att C_2C_1Im och C_4C_1Im var svårlöslig i oljan.

Enzymmängden visar att det går att göra produktion av biodiesel med både 5- och 10-viktprocent. Skillnaden mellan 5- och 10-viktsprocent är att det blir ett högre utbyte tidigare med 10-viktprocent. Det vill säga att för $C_{10}C_1Im$ vid $40^{\circ}C$ gav 4 timmar gav det ett utbyte på 67.2 procent vid 5-viktsprocent och 82.5 procent för 10-viktsprocent. Dock efter 24 timmar var utbytet ungefär densamma, 80 procent. Så slutsatsen är att om reaktionen skall gå under en kort period skall enzymmängden öka annars funkar reaktionen utmärkt med en enzymmängd på 5-viktprocent med avseende på oljan.

IGOR Pro 6 är ett väldigt kunskapskrävande program. Det går inte att använda utan detaljerad kunskap kring programmet. Det gör det svårt att dra slutsatser kring om IGOR är ett bra program att använda, när kunskapsnivån ligger på nybörjare.

5. Bilaga

5.1 Bilaga 1

Tabell 3-6 visar resultatet från analysen med IGOR Pro 6. De visar vilket prov som analyserats, under vilken temperatur, med vilken enzymmängd och utbytet av biodiesel. En kommentar visar också på hur bra provet har blivit, om det är tillförlitligt eller ej.

Tabell 3 – C₆C₁Ims resultat från IGOR

Tid [h]	Temperatur [°C]	Enzymmängd [%]	Omsättning biodiesel [%]	Kommentarer
23	Rumstemperatur	5	-	dålig passform, gav inget resultat
46	Rumstemperatur	5	89	bra passform
23	40	5	59	dålig passform
23	40	5	51,2	dålig passform
6	40	5	43,5	bred biodieseltopp, kanske opålitlig
6	40	10	65	dålig passform
2	40	10	49	lite dålig passform
4	40	10	65	ganska bra passform
8	40	10	55	lite dålig passform
12	40	10	42	dålig passform
16	40	10	74	hyffsad graf
24	40	10	40	mycket dålig passform

Tabell 2 visar resultatet från analys med IGOR Pro 6. Vad som menas med att resultatet har dålig passform är att IGORs anpassning inte stämmer bra överrens med spektrumet från Ramananalysen.

Tabell 4 - C₈C₁Im reslutat från analys med IGOR

Tid [h]	Temperatur [°C]	Enzymmängd [%]	Omsättning biodiesel [%]	Kommentarer
23	RT	5	--	dålig passform, brusig graf
46	RT	5	78,9	inte så bra passform
23	40	5	88	rätt bra
12	40	5	86,9	bra passform
6	40	5	26-29	bra passform
6	40	10	64	bra passform
2	40	10	26	bra passform
4	40	10	48	hyfsad graf
8	40	10	82	bra passform
12	40	10	78	skakig graf, speciellt första toppen
16	40	10	75	ok graf
24	40	10	77	ganska bra passform

C₈C₁Im resultat visas i Tabell 3. Många bra passningar i IGOR så resultatet av utbytet stämmer troligtvis väldigt bra.

Tabell 5 – C₁₀C₁Im reslutat från analys med IGOR

Tid [h]	Temperatur [°C]	Enzymmängd [%]	Omsättning biodiesel [%]	Kommentarer
2	40	5	36,5	ok passform
4	40	5	67,2	ok passform
8	40	5	75,7	bra passform
12	40	5	85,5	ok passform
16	40	5	82,8	bra passform
24	40	5	82,1	bra passform
2	40	10	83	ok
4	40	10	82,5	hyfsat bra
8	40	10	78	bra passform
12	40	10	81,8	bra passform
16	40	10	70,5	hyfsat ok
24	40	10	80	bra passform

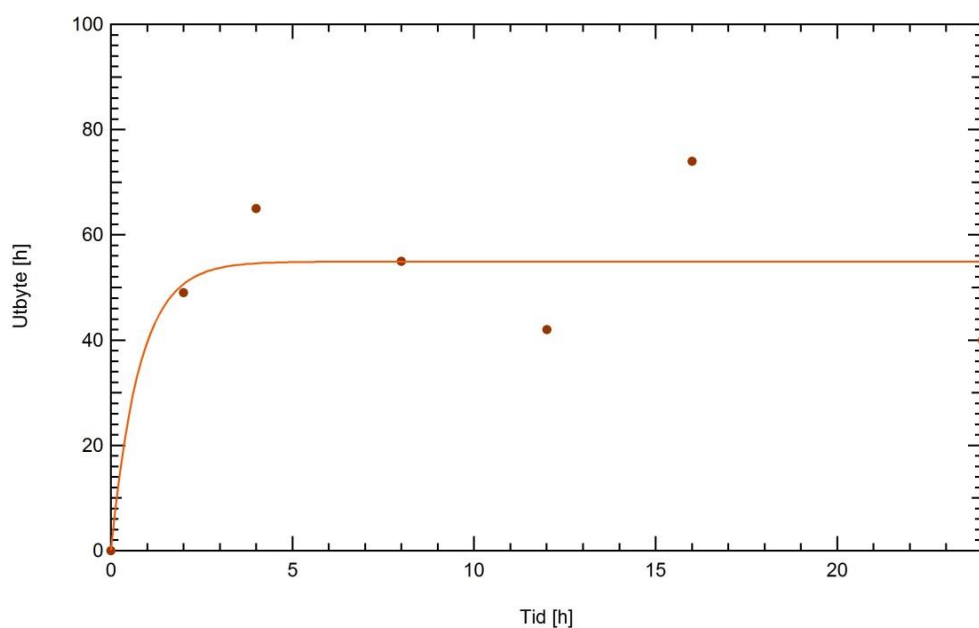
Två fullständiga utvärderingar av C₁₀C₁Im med både 5- och 10-viktprocent med avseende på oljan.

Tabell 6 – C₂C₁Im, C₄C₁Im och C₂HIm IGOR resultat

Jonvätska	Tid [h]	Temperatur [°C]	Enzymmängd [%]	Omsättning biodiesel [%]	Kommentarer
C ₂ C ₁ Im	23	40	5	49	mycket dålig passform
C ₂ C ₁ Im	23	RT	5	30,7	bra passform
C ₂ C ₁ Im	46	RT	5	31,6	hyfsad passform, skakig graf
C ₄ C ₁ Im	23	40	5	---	dålig passform, gav inget resultat
C ₄ C ₁ Im	46	RT	5	44,2	hyfsat ok
C ₂ HIm	23	40	5	1,5	bra passform

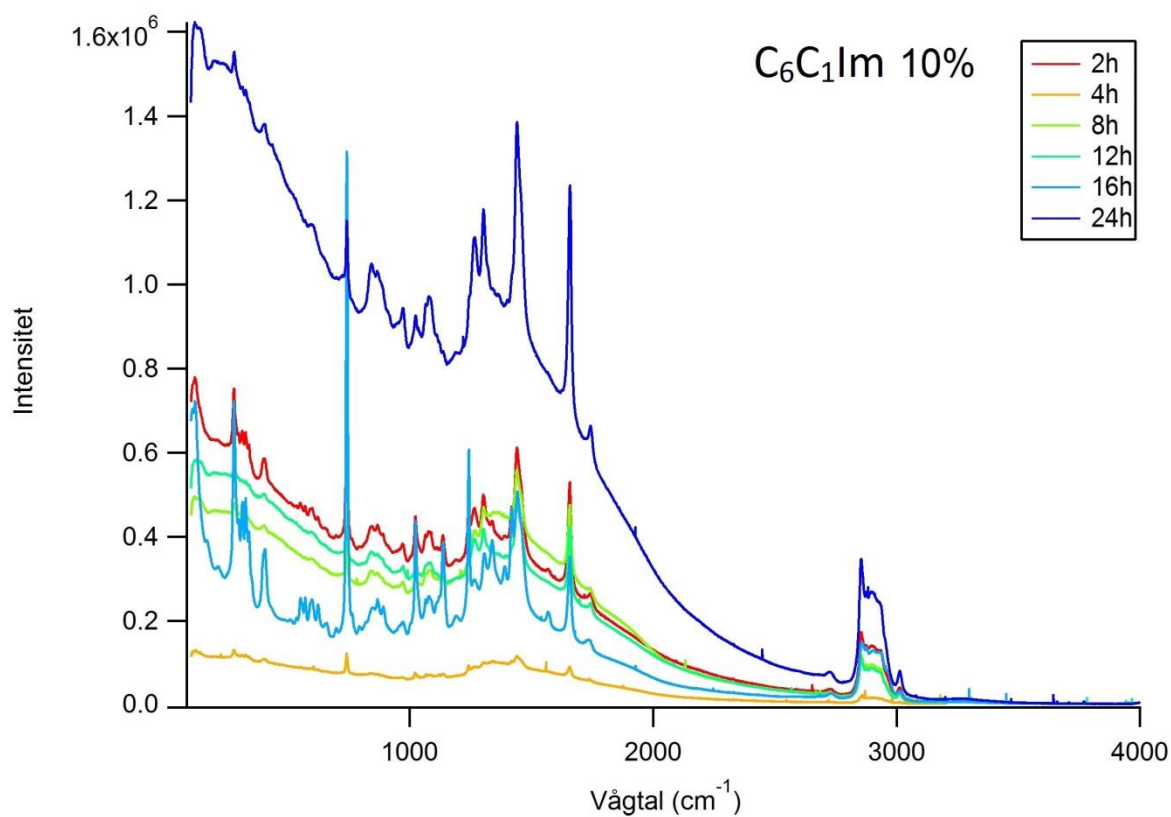
En blandad kompott av jonvätskor. Det är jonvätskorna i Tabell 6 som inte har analyserats längre än de första proven.

5.2 Bilaga 2



Figur 14 - Visar utbytet för C_6C_1 efter de olika tiderna

Resultatet av C_6C_1 Im och utbytet vid olika tidsintervall.



Figur 15 - Visar hela det uppmätta spektrumet för C_6C_1 för tidsserien. Legendan visar vilket spektrum som hör till vilken tid

Raman spektra C_6C_1 Im vid 40°C och 10-viktprocent.

5.3 Bilaga 3

Tabeller över olika jonvätskors viskositet. I Tabell 7 syns det för jonvätskan $C_2C_1Im[TfO]$.

Tabell 7 – $C_2C_1Im[TfO]$ viskositets tabell

Viskositet [Pas]	Temperatur [°C]
$0,041 \pm 0,002$	20
$0,029 \pm 0,002$	35
$0,021 \pm 0,002$	45

Tabell 8 visar $C_2C_1Im[TFSl]$.

Tabell 8 – $C_2C_1Im[TFSl]$ viskositets tabell

Viskositet [Pas]	Temperatur [°C]
$0,0344 \pm 0,0021$	20
$0,0156 \pm 0,0009$	50
$0,0096 \pm 0,0006$	70

Jonvätskan $C_{10}C_1Im[TFSl]$ viskositets värden visas i Tabell 9

Tabell 9 – $C_{10}C_1Im[TFSl]$ viskositets tabell

Viskositet [Pas]	Temperatur [°C]
$0,1082 \pm 0,0065$	20
$0,0362 \pm 0,0022$	50
$0,0181 \pm 0,0011$	70