

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Lietišķās ķīmijas institūts

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

Kristaps MĀLIŅŠ
Doktora studiju programmas „Ķīmija” doktorants

**RAPŠU EĻĻAS PĀRESTERIFICĒŠANAS REAKCIJAS
IETEKMĒJOŠIE FAKTORI UN TO OPTIMIZĀCIJA**

Promocijas darba kopsavilkums

**FACTORS AFFECTING THE TRANSESTERIFICATION REACTIONS
OF RAPESEED OIL AND THEIR OPTIMISATION**

Summary of Doctoral Thesis

Zinātniskais vadītājs
Dr. habil.chem., profesors
V.KAMPARS

Rīga - 2012

UDK 662.756.3:544.4(043)
Mā 374 1

Māliņš K. Rapšu eļļas pāresterificēšanas reakcijas
ietekmējošie faktori un to optimizācija. Promocijas
darba kopsavilkums. - R.: RTU, 2012.-52 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes RTU-P-01
2012.gada _____ lēmumu

Šis darbs izstrādāts ar sekojošu pētījumu programmu atbalstu:

- Valsts pētījumu programma Nr.1 „Inovatīvas enerģijas resursu ieguves un izmantošanas tehnoloģijas un zema oglekļa emisiju nodrošināšana ar atjaunojamiem energoresursiem, atbalsta pasākumi vides un klimata degradācijas ierobežošanai”;
- Eiropas Sociālo fonds (ESF) „Cilvēkresursi un nodarbinātība” darbības programma (DP) „Eiropas energotehnoloģiju stratēģiskā plāna Latvijas aktivitāšu atbalsta zinātniskā grupa” (Nr. 1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/027);
- Nacionālā programma (NP) „Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.



ISBN _____

**PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS ĶĪMIJAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs ķīmijas doktora grāda iegūšanai tiks publiski aizstāvēts 2012.g. Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, *Dr. chem.* Māra Jure
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors, *Dr. chem.* Andris Morozovs
Latvijas Lauksaimniecības Universitāte

Profesors, *Dr. chem.* Bruno Andersons
Koksnes ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

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

Kristaps Māliņš(Paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā un sastāv no 132 lapaspusēm, 40 attēliem, 12 tabulām. Promocijas darbā izmantoti 357 literatūras avoti.

SAĪSINĀJUMI

AEA	augu eļļas taukskābju alkilesteri
REA	rapšu eļļas taukskābju alkilesteri
REE	rapšu eļļas taukskābju etilesteri
RME	rapšu eļļas taukskābju metilesteri

PROMOCIJAS DARBA AKTUALITĀTE UN VISPĀRĒJAIS RAKSTUROJUMS

Tēmas un darba aktualitāte

Strauji pieaugošā naftas cena, ierobežotie naftas krājumi, centieni samazināt apkārtējās vides piesārņojumu un siltumnīcas efektu izraisīto gāzu emisiju, kā arī veselības un drošības apsvērumi, veicina interesi par jauniem enerģijas avotiem. Fosilais kurināmais rada 98% no visiem oglekļa dioksīda izmešiem. Pēdējā laikā par perspektīvāko fosilās degvielas alternatīvu uzskata šķidro un gāzveida biodegvielu, pateicoties tās vides draudzīgumam. Attīstītajās valstīs, lai padarītu biodegvielas par finansiāli izdevīgu alternatīvu fosilajām degvielām, pievērš pastiprinātu uzmanību biodegvielu ražošanas procesu uzlabošanai un efektīvākam pielietojumam. Pēdējos gados ir plaši pētīta biodegvielas rentabilitāte un ietekme uz apkārtējo vidi. Īpaša uzmanība no biodegvielu klāsta ir pievērsta bioetanolam, biodīzeļdegvielai, biogāzei un bioūdeņradim. Visplašāk ir pētīta biodīzeļdegvielas sintēze no augu izcelsmes eļļām. Ir izstrādātas vairākas biodīzeļdegvielas sintēzes metodes, no kurām visplašāk izmantotā ir triglicerīdu pāresterifikācija par atbilstošu esteru maisījumu, izmantojot sārmu katalizatoru. Latvijas lielākās biodīzeļdegvielas rūpnīcas ir SIA „Latraps”, „Mamas D”, „Oniors”, „Delta Rīga”, „Mežrozīte” un „Bio-Venta”. Tās kā biodīzeļdegvielu ražošanas pamatizejvielu izmanto Latvijā iegūtu rapšu eļļu, bet metanols un sārmainie katalizatori (NaOH, KOH un NaOCH₃) tiek iepirkti no citām valstīm. Biodīzeļdegvielas pašizmaksu veido izejvielu cena un ražošanas procesa izmaksas. Pasaules mērogā Latvija nespēj ietekmēt izejvielu tirgus cenu, tāpēc ir jārod jauni ražošanas tehnoloģiju veidi, kas ļautu maksimāli samazināt biodīzeļdegvielu pašizmaksu, palielinātu peļņu un konkurētspēju pasaules tirgū. Jāņem vērā, ka LR piešķir degvielas akcīzes nodokļa atlaides tikai biodīzeļdegvielas ražotājiem, kuri izmanto vietējo rapšu eļļu un tādējādi izmantot citu valstu ražotās augu eļļas nav ekonomiski izdevīgi. Pamatojoties uz minētajiem faktiem, kā izejviela pētījumiem šajā darbā izmantota Latvijā ražota rapšu eļļa.

Perspektīvs risinājums Pasaules mērogā būtu metanola vietā izmantot etanolu, paplašinot vietējo izejvielu bāzi, kā arī iegūtais produkts būtu pilnībā pieskaitāms atjaunojamajiem resursiem. Pašreiz gan REE izmantošanai vēl nav izstrādāts standarts, tomēr pētījumi tiek realizēti pietiekami plaši un ir ietverti arī šajā darbā, kā izejvielu izmantojot Latvijā ražotu bioetanolu.

Neskatoties uz milzīgo publikāciju skaitu biodīzeļdegvielas sintēzes jomā, zinātniskajā literatūrā nav vispārpieņemtu biodīzeļdegvielu iegūšanas procesa raksturojumu un vispārpieņemtu optimāla procesa nodrošināšanai nepieciešamo apstākļu uzskaitījuma.

Literatūrā biodīzeļdegvielas sintēzes procesu raksturošanai parasti izmanto vienu no diviem iespējamajiem raksturojumiem – reakcijas iznākumu jeb REA saturu (esteru saturu) vai procesa iznākumu. Ar REA saturu (esteru saturu, reakcijas iznākumu) saprot biodīzeļdegvielas procentuālo saturu esteru slānī bez tās izdalīšanas no reakcijas maisījuma un attīrīšanas. Savukārt procesa iznākums tiek definēts kā iegūtās biodīzeļdegvielas daudzuma attiecība pret reakcijā iesaistīto eļļas daudzumu masas procentos vai molos pēc esteru slāņa izdalīšanas no reakcijas maisījuma un attīrīšanas. Tā kā tiek izmantoti atšķirīgi kritēriji, izejvielas, reaģentu attiecības, katalizatori un reakcijas apstākļi, tad praktiski katrā publicētajā darbā norādīti savi, nedaudz atšķirīgi procesa realizācijas optimālie apstākļi. Līdz ar to šajā darbā liela vērība pievērsta galveno reakcijas parametru ietekmes noskaidrošanai, procesa izvērtēšanai un nepieciešamo raksturojumu izstrādāšanai.

Darba mērķi un uzdevumi

- Izstrādāt pāresterificēšanas procesa pētīšanas metodiku, pamatojoties uz diviem raksturojumiem: esteru saturu (REA koncentrāciju esteru slānī) un procesa iznākumu;
- Noskaidrot sakarības, kuras saista esteru saturu ar procesa iznākumu dažādu sārmaino pāresterifikācijas reakcijas katalizatoru (KOH, NaOH un NaOCH₃) klātbūtnē;
- Noskaidrot eksperimentālo apstākļu apgabalus, kuros iegūtās sakarības ir ar lineāru un nelineāru raksturu un noteikt katra katalizatora optimālās darbības apgabalus;
- Noskaidrot REA iegūšanas apstākļus (spirta un eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas, reakcijas temperatūras un laika) ietekmi uz rapšu eļļas pāresterifikācijas procesu:
 - Izpētīt REE iegūšanas apstākļus par katalizatoru izmantojot KOH;
 - Izpētīt RME iegūšanas apstākļus par katalizatoru izmantojot KOH, NaOH un NaOCH₃ un noskaidrot, kurš no šiem katalizatoriem sniedz visaugstāko efektivitāti uz metanolīzes procesu, izmantojot konvekcijas sildīšanu;
 - Noskaidrot dažādu sārmaino pāresterifikācijas reakcijas katalizatoru (NaOH, KOH un NaOCH₃) principiālās atšķirības un ietekmi uz REA iegūšanas procesu.
- Noskaidrot ultraskaņas un mikroviļņu ietekmi uz RME iegūšanas procesu NaOH klātbūtnē un rezultātus salīdzināt ar konvekcijas sildīšanu;
- Veikt perspektīvāko biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu optimizāciju:
 - REE iegūšanu KOH klātbūtnē, konvekcijas sildīšanas apstākļos;

- RME iegūšana KOH klātbūtnē, konvekcijas sildīšanas apstākļos;
- RME iegūšana NaOH klātbūtnē, konvekcijas sildīšanas apstākļos;
- RME iegūšana NaOH klātbūtnē, ultraskaņas apstākļos;
- RME iegūšana NaOCH₃ klātbūtnē, konvekcijas sildīšanas apstākļos;
- RME iegūšana NaOCH₃ klātbūtnē, ultraskaņas apstākļos.

Tēzes aizstāvēšanai

- REA iegūšanas procesa pētīšanai ir nepieciešams izmantot divus raksturojumus – REA saturu un procesa iznākumu;
- Biodīzeļdegvielas iegūšanas procesa raksturojumus - REA saturu un procesa iznākumu, atkarībā no katalizatoru un spirtu sistēmas, saista sakarība, kura var būt ar lineāru vai nelineāru raksturu. Lineārā sakarību apgabals nosaka to eksperimentālo apstākļu robežas, kurās nevēlamo blakus procesu ietekme ir nenožīmīga;
- Etanols ir atjaunojama vietējā izejviela, kuras izmantošana biodīzeļdegvielas sintēzei sniedz iespēju paplašināt izejvielu bāzi, bet lai iegūtu biodīzeļdegvielu ar REE saturu $\geq 96.5\%$ ir nepieciešams izmantot divstadiju sārmaino katalīzi;
- REA iegūšanas procesā pāresterificējot augstas kvalitātes rapšu eļļu, izmantoto katalizatoru KOH, NaOH un NaOCH₃ koncentrācija nedrīkst pārsniegt attiecīgi 2.2, 1.5 un 3.0% no rapšu eļļas masas;
- Visaugstāko procesa iznākumu kvalitatīvas rapšu eļļas pāresterifikācijas gadījumā var sasniegt, veicot procesu ultraskaņas vidē un kā katalizatoru izmantojot NaOCH₃ šķīdumu metanolā.

Darba zinātniskā novitāte

- Izstrādāta jauna pētīšanas metodika un pāresterifikācijas reakcijas procesa kritēriji, kuri ļauj ātri un efektīvi prognozēt un optimizēt REA iegūšanas procesa rezultātu un iznākumu;
- Veiktie sistemātiskie REA iegūšanas reakcijas apstākļu (spirta un eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas, reakcijas temperatūras un laika) ietekmes pētījumu rezultāti, izmantojot dažādus sārmainos katalizatorus (NaOH, KOH un NaOCH₃) ar sekojošu optimizāciju sniedz izsmelošu informāciju par rapšu eļļas pāresterifikācijas procesa norisi un sārmaino katalizatoru principiālajām atšķirībām;

- Salīdzinošos apstākļos izvērtēta mikroviļņu un ultraskaņas ietekme uz RME sintēzes procesu.

Praktiskais nozīmīgums

- Izstrādātā REA iegūšanas pētīšanas metodika, izmantojot divus raksturojumus, esteru saturu (REA koncentrāciju esteru slānī) un procesa iznākumu un sasniegtie rezultāti ļauj iegūt pilnvērtīgāku informāciju par jebkura pāresterificēšanas procesa norisi dažādu sārmaino katalizatoru (NaOH, KOH un NaOCH₃) klātbūtnē.
- Izstrādāti RME un REE iegūšanas procesu optimizēti varianti, kas sniedz iespēju samazināt biodīzeļdegvielas ražošanas pašizmaksu.

Promocijas darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (7 nodaļas un 36 apakšnodaļas), eksperimentālo daļu (2 nodaļas un 5 apakšnodaļas), rezultātu izvērtējumu (6 nodaļas un 3 apakšnodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Promocijas darbs sastāv no 132 lapaspusēm, 40 attēliem, 12 tabulām. Promocijas darbā izmantoti 357 literatūras avoti.

Darba aprobācija

Galvenie darba rezultāti apkopoti 9 publikācijās un 3 tēzēs. Promocijas darba autors kopumā ir 13 zinātnisko rakstu un 10 tēžu līdzautors un ir piedalījies 13 konferencēs, kas saistītas ar biodīzeļdegvielu iegūšanas procesu pētījumiem.

Zinātniskie raksti, kuru apjoms ≥ 4 lpp:

1. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Biodīzeļa iegūšanas kinētika no rapšu eļļas izmantojot NaOH katalizētu metanolīzi. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 83–87.
2. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. NaOH katalizēta rapšu eļļas metanolīzes kinētika mikroviļņu vidē. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 120–124.

3. K.Malins, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Kinetics of the sodium hydroxide catalyzed, ultrasound assisted methanolysis of rape seed oil. *Renewable Energy Resources, Production and Technologies*; Riga, Latvia, May 28–31, **2008**, pp. 145–150.
4. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Microwave Heating and Ultrasound on Purity of Fatty Acid Methyl Ester in Synthesis with Low Catalyst Concentration. In: *18th International Congress of Chemical and Process Engineering-CHISA*; Praha, Czech Republic, May 8–12, **2008**, pp. 1433–1436.
5. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Reaction Parameters on Synthesis of FAME from Rapeseed Oil. In: *Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems*; Dubrovnik, Croatia, September 22–26, **2009**, pp. 200–206.
6. K.Māliņš, V.Kampars, K.Spālvis, Z.Šustere, J.Brinks. Rapšu eļļas etilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**, 1(23), 77–82.
7. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, J.Brinks, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *Daugavpils Universitāte 53. Jauno zinātnieku konferences rakstu krājums*; Daugavpils, Latvija, 13.–15. Aprīlis, **2011**, 89-97.
8. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, Z.Šustere, J.Brinks. The factors affecting the rate of formation and the content of rapeseed oil methyl esters in presence of sodium hydroxide as catalyst. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, **2011**, 1(2), 85-92.
9. K.Māliņš, V.Kampars, J.Brinks, T.Rusakova, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori nātrijs metilāta katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**. (pieņemts publicēšanai).

Konferenču tēzes, kuru apjoms 1 lpp:

1. V.Kampars, K.Malins. Transesterification reaction with sodium hydroxide catalyst. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 15.
2. V.Kampars, K.Malins, J.Kampars, T.Rusakova. Optimization of biodiesel production process using sodium methoxide - ultrasound assisted transesterification. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 16.
3. V.Kampars, K.Malins. Biodiesel production process optimization using sodium hydroxide and sodium methoxide. In: *6th Dubrovnik Conference on Sustainable*

Development of Energy, Water and Environmental Systems; Dubrovnik, Croatia,
September 25–29, 2011, 270.

PROMOCIJAS DARBA REZULTĀTI

Pētījumu metodika

Pāresterifikācijas reakciju kinētikas pētījumos ar mērķi noskaidrot reakcijas apstākļu (spirta un eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas, reakcijas temperatūras un laika) ietekmi uz procesu tika kontrolēts tikai REA saturs. Katrs eksperimentālais paraugs (eļļas sākuma masa 100 g) tika iegūts, to ik pēc plānotā laika (2 – 180 min) (skat. 2. att., 2. – 7. tab.) izsūcot 5 ml no reakcijas maisījuma ar vienreiz lietojamu polietilēna pipeti. Visu eksperimentu laikā reakcijas masas maisīšanas ātrums tika saglabāts konstants ($1200 \text{ apg} \cdot \text{min}^{-1}$). Katra eksperimentālā parauga noņemšanas laiks tika mērīts ar hronometru, un laika atskaite tika uzsākta, kad reakcijas masai tika pievienots viss plānotais katalizatora šķīdums bezūdens etanolā vai metanolā. Laika noteikšanas kļūda nepārsniedza 5 sekundes, bet maksimālā temperatūras svārstība $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (izmantots termoregulators ar precizitāti $\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Pēc parauga noņemšanas to mazgā ar 30 ml destilēta ūdens, kurā izšķīdināta sālsskābe tādā koncentrācijā, lai neitralizētu sārma paliekas līdz neitrālai videi. Šādi tiek nodrošināta pāresterificēšanās reakcijas apstādināšana. Pēc neitralizēšanas emulsiju ievieto uz 10 min termostatā ($60 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Kad emulsija noslāņojusies, nodala augšējo esteru slāni, tad no tā ar rotācijas ietvaicētāju 900 Pa spiedienā $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā 10 minūšu laikā atdestilē ūdens un spirta paliekas. Šādi iegūtajam paraugam nosaka REA saturu. Biodīzeļdegvielas procesa iznākuma noteikšanai eksperimenti tika realizēti atšķirīgā veidā. Pēc 100 g eļļas pāresterifikācijas un attīrīšanas tika noteikts REA saturs, kā arī esteru slāņa masa (skat. 1.att.). Eksperimenti ultraskaņas vidē tika veikti, izmantojot *Hielscher UP200S* 200W 24kHz ultraskaņas procesoru, nodrošinot ultraskaņas enerģijas īpatnējo jaudu 0.53 W/g . Eksperimenti mikroviļņu vidē tika veikti, izmantojot *Milestone Ethos 1* 2.45GHz, 1500W laboratorijas mikroviļņu reaktoru ar automātisku laika, temperatūras un mikroviļņu jaudas kontroli, nodrošinot mikroviļņu enerģijas īpatnējo jaudu 0.93 W/g . Ar šādām ultraskaņas un mikroviļņu jaudām dotajos apstākļos varēja efektīvi kontrolēt reakcijas temperatūru, nepārkarsējot reakcijas maisījumu.

Aprēķinos izmantotā rapšu eļļas vidējā molmasa tika iegūta no eksperimentāli noteiktā pārziepošanas skaitļa (pēc standarta LVS EN ISO 18606: 2002), ņemot vērā brīvās taukskābes, kuru koncentrācija tika noteikta no skābes skaitļa (pēc standarta LVS EN ISO 14104: 2005). Aprēķinātā molmasa sastādīja $\sim 880.0 \text{ g mol}^{-1}$.

RME un REE saturu noteica ar kompānijas *Thermo Electron Company* infrasarkanā spektrometu *Nicolet 5700 FT-IR*. RME satura noteikšanai izmantota daudzkārtējās

atstarošanas palīgierīce *Smart multi bounce HATR*. REE noteikšanai paraugi tika mērīti transmisijas režīmā, CaF_2 kivetēs ar optiskā ceļa garumu 0.05 mm. RME un REE esteru satura noteikšanai maisījumos ar rapšu eļļu tika lietota *TQ Analyst* programmatūra. RME satura noteikšanai tika izmantots Bēra - Lamberta likuma algoritms un spektrālā josla pie 1435 cm^{-1} ar bāzes līniju starp punktiem 1467 un 1407 cm^{-1} . Kalibrēšana veikta ar 30 - 100% (m/m%) RME maisījumiem rapšu eļļā. REE noteikšanai tika izmantots mazāko kvadrātu algoritms un spektrālais diapazons no 1100 līdz 900 cm^{-1} . Kalibrēšana veikta ar 40 - 100% (m/m%) REE maisījumiem rapšu eļļā. Ar *FT-IR* iegūtie RME un REE analīžu rezultāti tika kontrolēti ar gāzu hromatogrāfijas standarta metodi (LVS EN ISO 14103: 2003). Metožu vidējā relatīvā standartnovirze nepārsniedza 1.13%.

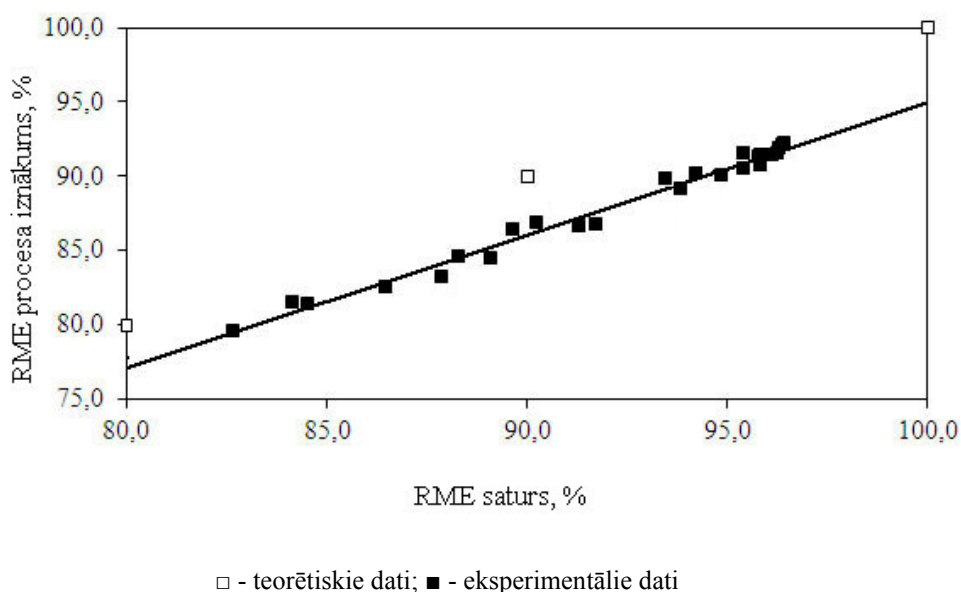
Katrs rezultāts noteikts kā vidējais aritmētiskais no diviem neatkarīgiem atkārtotiem eksperimentiem. Ja divu atkārtoto eksperimentu vērtības atšķīrās vairāk nekā par 3%, tika veikts trešais eksperiments un pēc divām tuvākajām eksperimentu vērtībām noteikts vidējais rezultāts.

Rapšu eļļas metanolīzes procesa (NaOCH_3 - ultraskaņa) eksperimentu plānošana, modeļa iegūšana, novērtēšana un optimizācija veikta, izmantojot kompānijas *Umetrics* lietojumprogrammatūru *MODDE 9.0*.

Populārāko homogēno sārmaino katalizatoru ietekmes izvērtējums

Literatūrā lieto atšķirīgus biodīzeļdegvielas sintēzes procesu raksturojošos parametrus un nav panākta vienošanās par kādu noteiktu parametru izmantošanu. Gandrīz visi autori lieto jēdzienu AEA iznākums, bet saprot ar to atšķirīgus raksturojumus. Savā darbā nonācu pie slēdziena, ka nepieciešams izmantot 2 parametrus – reakcijas iznākumu, jeb AEA esteru saturu un procesa iznākumu. Ar reakcijas iznākumu (AEA saturu) saprot biodīzeļdegvielas procentuālo saturu esteru slānī bez tā izdalīšanas no reakcijas maisījuma un attīrīšanas, savukārt ar procesa iznākumu saprot izdalītās un attīrītās biodīzeļdegvielas daudzuma attiecību pret reakcijā iesaistīto eļļas daudzumu, kas izteikts masas procentos vai molos. Atšķirībā no esošajām teorētisko pētījumu publikācijām uzskatījām, ka jaunu informāciju var dot tieši šo divu raksturojumu savstarpēja salīdzināšana. Biodīzeļdegvielu iegūšanas kinētikas pētījumos, vai arī veicot sistemātisku eksperimentālo plānošanu ar sekojošu procesu optimizāciju, kā raksturojumu iespējams izmantot arī AEA saturu, kurš adekvāti reprezentē pašas reakcijas, bet ne pilna procesa norisi. Tomēr ar esteru saturu nevar raksturot visu procesu, kurš ietver arī AEA izdalīšanu un attīrīšanu. Tāpēc viens no darba galvenajiem uzdevumiem un novitātēm ir noskaidrot esteru satura un procesa iznākuma sakarības, veicot

pāresterificēšanas reakcijas atšķirīgos apstākļos. Abi parametri izrādījās lineāri saistīti tikai noteiktos eksperimentālo apstākļu diapazonos, kas visvairāk bija atkarīgi no katalizatora koncentrācijas reakcijas maisījumā. Notiekot blakusreakcijām, palielinoties ziepju koncentrācijai, rodas problēmas ar slāņu atdalīšanu, kā rezultātā augsts AEA saturs vairs nenodrošina augstu procesa iznākumu. Līdz ar to šī darba otrs svarīgais uzdevums un novitāte ir noskaidrot eksperimentālo apstākļu apgabalus, kuros ir spēkā lineāras sakarības un kuros aiz pāresterifikācijas reakcijas sekojošās izdalīšanas un attīrīšanas stadijas realizējas ar augstu efektivitāti. Realizētie pētījumi (skat. 1. tab.) apstiprina, ka noteiktos eksperimenta apstākļu apgabalos eksistē lineāra korelācija starp REA procesa iznākumu un REA saturu. Par to liecina arī, piemēram, 1. attēls, kurš atspoguļo RME procesa iznākuma un esteru satura korelāciju par katalizatoru izmantojot NaOH. Arī citu šajā promocijas darbā pētīto, atšķirīgo katalizatoru un spirtu sistēmu REA procesa iznākumu un esteru saturu korelācijas grafiki ir līdzīgi. Promocijas darba kopsavilkumā tiek norādīti visu šo grafiku taisnes vienādojuma parametri un reakcijas apstākļu linearitātes apgabalu robežas (skat. 1. tab.).



1. att. REA procesa iznākuma un satura korelācija par katalizatoru izmantojot NaOH

Eksperimentāli iegūtie rezultāti liecina, ka eksistē lineāra korelācija starp REA procesa iznākumiem un REA saturiem noteiktos eksperimenta apstākļu apgabalos. Izmantojot šo apgabalu eksperimentālos datus tika iegūtas lineāras sakarības (skat. 1. vien.), kas ļauj no esteru satura (C) vērtībām aprēķināt procesa iznākumu.

$$Y = a \times C + b, \quad (1)$$

kur C – REA saturs esteru slānī, %;

Y – REA procesa iznākums, %;

a - taisnes vienādojuma koeficients (*slope*);

b – taisnes vienādojuma koeficients (*intercept*).

Taisnes vienādojuma (a, b) un determinācijas koeficientu (R^2) vērtības un lineāro apgabalu robežas reakcijām, kurās tika izmantoti metanols un etanols apkopotas 1. tabulā. Lineārie vienādojumi, kuri ataino REA procesa iznākuma un tā satura korelāciju (skat. 1. att. 1. tab.), iegūti izslēdzot augstu katalizatora koncentrāciju apgabalus, kur sakarība starp abiem raksturojumiem ir ar nelineāru raksturu. Jāatzīmē, ka temperatūras apgabalu robežas nosaka spirtu viršanas temperatūras un spirta pārākuma augšējā robeža izvēlēta izejot no praktiskiem apsvērumiem, kas saistīti ar nepieciešamību atdestilēt spirtu pēc reakcijas. Ir pilnīgi iespējams, ka arī ārpus izvēlētajām robežām sakarības ir lineāras. Tādējādi šajā darbā konstatēta tikai katalizatora koncentrācijas izteikta ietekme uz abu parametru savstarpējo saistību.

1. tabula

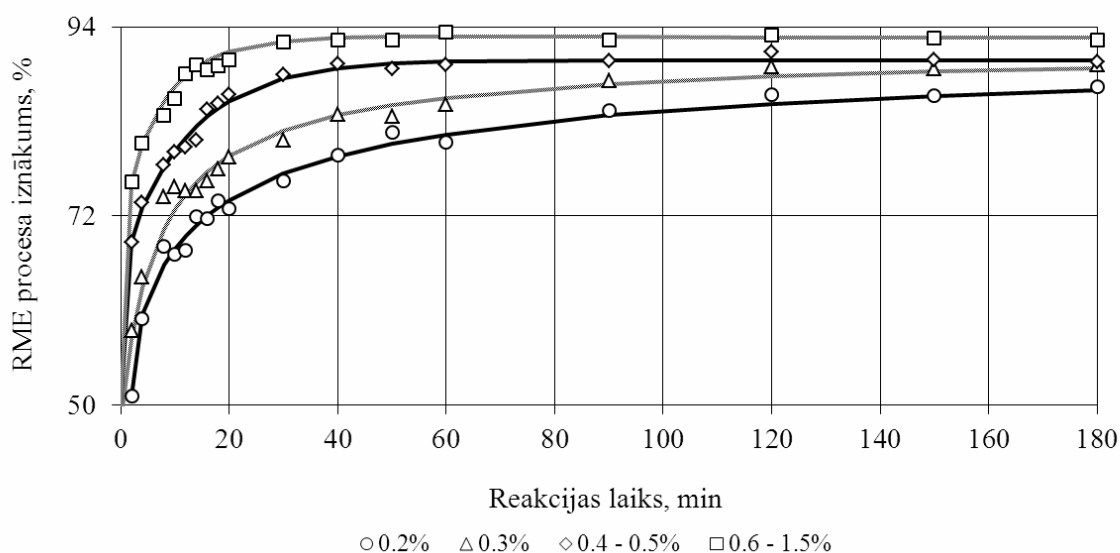
Taisnes vienādojuma parametri un reakcijas apstākļu linearitātes apgabalu robežas

REA	Katalizators	a	b	R^2	Katalizatora koncentrācija, % no rapšu eļļas masas	Reakcijas temperatūra, °C	Spirta un rapšu eļļas molārā attiecība
REE	KOH	0.876	8.004	0.951	0.5 – 2.2	20 - 90	4.0 – 8.0
RME	KOH	0.896	5.036	0.960	0.5 – 2.2	30 - 80	3.2 – 8.0
RME	NaOH	0.890	6.012	0.976	0.2 – 1.5	30 - 80	3.2 – 6.0
RME	NaOCH ₃	0.968	-0.570	0.981	0.3 – 3.0	30 - 80	3.2 – 7.0

Taisnes slīpuma koeficienta (a) vērtība rāda dažādu katalizatoru un spirtu sistēmu aktivitāti pāresterifikācijas reakcijās, kā arī esteru slāņa nodalīšanas efektivitāti. Palielinoties slīpuma koeficienta (a) vērtībām, pieaug REA iegūšanas procesa efektivitāte. Piemēram, zemāka taisnes slīpuma koeficienta (a) vērtība etanola izmantošanas gadījumā ir izskaidrojama ar etanola zemāku reaģētspēju salīdzinājumā ar metanolu, kā arī REE slāņa apgrūtināto izdalīšanu no reakcijas maisījuma. Analizējot iegūtos eksperimentālos datus, varam iedalīt katalizatoru un spirtu sistēmas pēc to aktivitātes pāresterifikācijas procesā sekojošā rindā: NaOH – CH₃OH > NaOCH₃ – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH un pēc esteru slāņa izdalīšanas efektivitātes: NaOCH₃ – CH₃OH > NaOH – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH. Katalizatoru koncentrāciju apgabali, kas ir augstāki par 1. tabulā

norādītajām robežām, ir uzskatāmi par nepiemērotiem pāresterifikācijas reakciju realizācijai, jo REA procesa iznākums tajos samazinās un procesa atkārtojamība ir zema dažādu nelabvēlīgu blakusreakciju dēļ. Katalizatoru pielietojamības robežu noteikšanai ir svarīga praktiska nozīme gadījumos, kad eļļa satur brīvās taukskābes un katalizatora daudzums ir jāpalielina.

Rapšu eļļas pāresterifikācijas reakciju norises raksturojumi (skat. 2. – 7. tab.) iegūti no eksperimentālajiem datiem un tos aproksimējošajām kinētiskajām līknēm, kuras atspoguļo REA procesa iznākuma maiņas atkarību no reakcijas laika un apstākļiem (spirta un eļļas molārās attiecības, sārma koncentrācijas un reakcijas temperatūras). Piemēram, 2. attēls ilustrē RME procesa iznākuma (aprēķināts no esteru satura (skat. 1. vien., 1. tab.)) maiņas atkarību no reakcijas laika un NaOH koncentrācijas. Promocijas darbā pētīto, atšķirīgo katalizatoru un spirtu sistēmu kinētisko līkņu formas ir līdzīgas. Promocijas darba kopsavilkumā tiek norādīti optimālie reakcijas apstākļi un sasniegtais REA procesa iznākums (skat. 2. – 7. tab.).



2.att. NaOH koncentrācijas ietekme uz RME iegūšanas procesu

REE iegūšana KOH katalīzes apstākļos

Pēc iegūtajiem rezultātiem un kinētiskajām līknēm noskaidroti vienkāršās REE iegūšanas metodes optimālie apstākļi. Mūsu pētījumi rāda, ka eļļu pāresterificējot ar etanolu (≥ 4.0 moli pret molu eļļas), pēc reakcijas jēglicerīna fāze nodalās ievērojami lēnāk kā RME gadījumā, kas ievērojami apgrūtina REE izdalīšanu. Rezultātā ar sārmainās katalīzes vienkāršās metodi nav iespējams iegūt pietiekoši augstu REE esteru saturu (91.3%) un līdz ar to arī procesa iznākums var būt tikai zemāks par 90%.

Galvenie REE iegūšanas apstākļi KOH klātbūtnē un rezultāti apkopoti 2. tabulā.

REE iegūšana KOH klātbūtnē

	KOH koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Etanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	Reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks, min	Maksimālais REE procesa iznākums reakcijas laikā no 2 līdz 180 min, % (aprēķināts no esteru satura)
Etanola ietekme	2.0	4.0	70	>180	84.1
	2.0	5.0	70	≥20	86.5
	2.0	6.0 – 8.0	70	≥2	88.2
KOH ietekme	0.5 – 1.0	7.0	70	≥20	88.2
	1.5 – 2.2	7.0	70	≥2	88.5
Temperatūras ietekme	1.5	7.0	20 - 30	≥20	88.1
	1.5	7.0	40 - 90	≥2	88.8
Optimālie apstākļi	0.5	6.0	40	20	88.3

Izmantojot optimālos reakcijas apstākļus eksperimentāli noteiktais REE procesa iznākums sasniedza 87.7% (esteru saturs 91.3%). Eksperimentāli noteiktais REE procesa iznākums tikai par ~0.7% atšķiras no REE procesa iznākuma, kurš aprēķināts no esteru satura, izmantojot lineāru vienādojumu (skat. 1. vien., 1. tab.). Šī starpība iekļaujas eksperimentālās kļūdas robežās.

RME iegūšana KOH katalīzes apstākļos

REE iegūšanas procesos līdzsvars iestājas straujāk nekā RME gadījumā, bet ar zemu esteru saturu un procesa iznākumu. RME iegūšanas procesa atšķirības salīdzinājumā ar REE ir saistītas ar metanola un etanola ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām. Metanols ir polārāks šķīdinātājs nekā etanols. Šī īpašība uzlabo esteru slāņa nodalīšanu no reakcijas maisījuma, kā arī palielina RME procesa iznākumu salīdzinājumā ar REE procesa iznākumu. Uzlabojoties esteru slāņa nodalīšanas efektivitātei, pieaug arī procesa iznākums.

RME iegūšanas apstākļi KOH klātbūtnē un galvenie rezultāti apkopoti 3. tabulā. Izmantojot noteiktos optimālos apstākļus, RME procesa iznākums sasniedza 91.9%, bet esteru saturs - 96.7% (atbilst LVS EN 14124 standartam). Eksperimentāli noteiktais RME procesa iznākums atšķiras par ~0.5% no RME procesa iznākuma, kurš aprēķināts no esteru satura, izmantojot lineāro vienādojumu (skat. 1. vien., 1. tab.). Šī starpība iekļaujas eksperimentālās kļūdas robežās.

RME iegūšana KOH klātbūtnē

	KOH koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	Reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks, min	Maksimālais RME procesa iznākums reakcijas laikā no 2 līdz 180 min, % (aprēķināts no esteru satura)
Metanola ietekme	2.0	3.2 – 3.5	60	> 180	88.8
	2.0	4.0 – 4.5	60	≥ 40	89.9
	2.0	5.0 – 6.0	60	≥ 20	90.8
	2.0	7.0 – 8.0	60	≥ 8	91.4
KOH ietekme	0.5	4.0	60	> 180	84.4
	1.0	4.0	60	> 180	89.0
	1.5 – 2.2	4.0	60	≥ 60	90.5
Temperatūras ietekme	2.0	4.0	30 – 40	≥ 180	89.9
	2.0	4.0	50 – 60	≥ 14	90.7
	2.0	4.0	70 – 80	≥ 8	91.8
Optimālie apstākļi	1.0	5.0	70	30	91.4

RME iegūšana NaOH katalīzes apstākļos

Izmantojot konvekcijas sildīšanu

Ja RME iegūšanas procesā par katalizatoru izmanto NaOH, tad salīdzinājumā ar KOH pieaug RME maksimāli iegūstamais esteru saturs (maks. 97.7%) un līdz ar to arī procesa iznākums. Rapšu eļļas metanolīzes un esteru slāņa izdalīšanas efektivitāte NaOH un KOH katalīzes apstākļos ir līdzīga, bet NaOH gadījumā optimālo apstākļu mainīgo faktoru (metanola un eļļas molārās attiecības, katalizatora koncentrācijas un reakcijas temperatūras) vērtības ir ievērojami zemākas (skat. 3. – 4. tab.). Lai iegūtu maksimālu RME saturu un procesa iznākumu, NaOH gadījumā ir nepieciešami maigāki apstākļi. Tas pierāda, ka NaOH ir efektīvāks pāresterifikācijas reakcijas katalizators nekā KOH.

Galvenie RME iegūšanas apstākļi NaOH klātbūtnē un rezultāti, izmantojot konvekcijas sildīšanu, apkopoti 4. tabulā. Izmantojot noteiktos optimālos reakcijas apstākļus, eksperimentāli noteiktais RME procesa iznākums sasniedza 92.2%, bet esteru saturs - 97.0% (atbilst LVS EN 14124 standartam). Eksperimentāli noteiktais RME procesa iznākums atšķiras par <0.5% no RME procesa iznākuma, kurš aprēķināts tikai no esteru satura, izmantojot lineāru vienādojumu (skat. 1. vien., 1. tab.). Šī starpība iekļaujas eksperimentālās kļūdas robežās.

4. tabula

RME iegūšana NaOH klātbūtnē

	NaOH koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	Reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks, min	Maksimālais RME procesa iznākums reakcijas laikā no 2 līdz 180 min, % (aprēķināts no esteru satura)
Metanola ietekme	0.9	3.2	60	>180	86.1
	0.9	3.5	60	>180	87.3
	0.9	4.0 – 6.0	60	≥40	92.9
NaOH ietekme	0.2	4.0	60	>180	86.2
	0.3	4.0	60	>180	88.8
	0.4 – 0.5	4.0	60	≥40	91.1
	0.6 – 1.5	4.0	60	≥30	93.0
Temperatūras ietekme	0.5	4.0	30	>180	84.3
	0.5	4.0	40	>180	87.7
	0.5	4.0	50 - 80	≥40	91.2
Optimālie apstākļi	0.6	4.0	50	30	92.6

Ultraskaņas vidē

RME iegūšanas apstākļi NaOH un ultraskaņas klātbūtnē apkopoti 5. tabulā

5. tabula

RME iegūšana NaOH un ultraskaņas klātbūtnē

	NaOH koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	Reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks, min	Maksimālais RME procesa iznākums reakcijas laikā no 2 līdz 180 min, % (aprēķināts no esteru satura)
Konvekcijas sildīšanas ietekme	0.45	4.0	40	>60	85.2
	0.45	4.0	50	≥40	87.2
	0.45	4.0	60	≥30	88.3
Ultraskaņas ietekme	0.45	4.0	40	>60	88.5
	0.45	4.0	50	≥30	92.3
	0.45	4.0	60	≥20	93.2
Optimālie apstākļi ultraskaņas klātbūtnē	0.45	4.0	60	20	93.2

Ja RME iegūšanas procesu veic NaOH un ultraskaņas klātbūtnē, tad salīdzinājumā ar reakciju, kura veikta bez ultraskaņas, pieaug RME maksimālais iegūstamais esteru saturs (maks.

98.0%) un līdz ar to arī procesa iznākums. Lai iegūtu līdzīgu RME procesa iznākumu, ultraskaņas klātbūtnē ir nepieciešams mazāks katalizatora daudzums nekā konvekcijas sildīšanas gadījumā. Izmantojot noteiktos optimālos reakcijas apstākļus, eksperimentāli iegūtais RME procesa iznākums sasniedza 93.6%, bet esteru saturs - 98.4% (atbilst LVS EN 14124 standartam). Eksperimentāli noteiktais RME procesa iznākums atšķiras par <0.5% no RME procesa iznākuma, kurš aprēķināts tikai no esteru satura, izmantojot lineāro vienādojumu (skat. 1. vien., 1. tab.). Šī starpība iekļaujas eksperimentālās kļūdas robežās.

Mikroviļņu vidē

RME iegūšanas apstākļi NaOH un mikroviļņu klātbūtnē apkopoti 6. tabulā.

6. tabula

RME iegūšana NaOH un mikroviļņu klātbūtnē

	NaOH koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	Reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks, min	Maksimālais RME procesa iznākums reakcijas laikā no 2 līdz 180 min, % (aprēķināts no esteru satura)
Konvekcijas sildīšana	0.45	4.0	50	≥40	87.2
	0.45	4.0	60	≥30	88.3
Mikroviļņu ietekme	0.45	4.0	50	≥40	87.0
	0.45	4.0	60	≥30	88.6

Mūsu rezultāti rāda, ka optimizējot pāresterificēšanas procesu, ar konvekcijas sildīšanu iespējams panākt tādu pašu vai pat vēl augstāku RME procesa iznākumu un reakcijas līdzsvara iestāšanās ātrumu, kā izmantojot mikroviļņus. Mikroviļņu izmantošanai biodīzeļdegvielas ražošanā varētu būt nozīme tikai nepārtrauktas darbības ražošanas sistēmās, kur tiek izmantota liela mikroviļņu jauda un īss starojuma laiks un reakcijas maisījums atrodas zem spiediena, jo process noris augstā temperatūrā un nav vēlami siltuma zudumi metanola iztvaikošanas un kondensēšanās rezultātā. Tādējādi mūsu iegūtie rezultāti pretēji atsevišķiem publicētajiem darbiem neaplicina mikroviļņu pozitīvo efektu, kas visticamāk ir novērojams tikai lielas enerģijas izmantošanas gadījumos.

RME iegūšana NaOCH₃ katalīzes apstākļos

RME iegūšanas apstākļi NaOCH₃ klātbūtnē un galvenie rezultāti apkopoti 7. tabulā.

RME iegūšana NaOCH₃ klātbūtnē

	NaOCH ₃ koncentrācija % no rapšu eļļas masas	Metanola un eļļas molārās attiecības	Reakcijas temperatūra, °C	Reakcijas līdzsvara iestāšanās laiks, min	Maksimālais RME procesa iznākums reakcijas laikā no 2 līdz 180 min, % (aprēķināts no esteru satura)
Metanola ietekme	0.75	3.2	60	>180	89.7
	0.75	3.5	60	>180	90.8
	0.75	4.0	60	≥90	91.5
	0.75	4.5-7.0	60	≥50	91.7
NaOCH ₃ ietekme	0.25	4.0	60	>180	83.3
	0.50	4.0	60	>180	90.9
	0.75	4.0	60	≥90	91.4
	1.0 – 1.25	4.0	60	≥30	91.7
	1.5 – 1.75	4.0	60	≥20	92.9
	2.0 – 2.25	4.0	60	≥10	93.1
	2.50 – 3.00	4.0	60	≥2	94.1
Temperatūras ietekme	0.75	4.0	30	>180	88.8
	0.75	4.0	40	>180	90.7
	0.75	4.0	50	>130	91.0
	0.75	4.0	60	≥90	91.5
	0.75	4.0	70 - 80	≥50	91.6
Optimālie apstākļi	1.0	4.5	70	30	92.9

RME iegūšanas reakcijā par katalizatoru izmantojot NaOCH₃, iespējams iegūt biodīzeļdegvielu ar esteru saturu ~97.8%. RME procesa iznākums ir samērā līdzīgs reakciju iznākumam NaOH klātbūtnē, bet augstāks kā KOH gadījumā. Iegūtie eksperimentālie dati rāda, ka galvenā NaOCH₃ atšķirība no RME iegūšanas procesiem KOH un NaOH klātbūtnē ir efektīvāka esteru slāņa izdalīšanās, kas paaugstina procesa iznākumu. NaOCH₃ gadījumā katalizators jau metilātjonu satur un nav nepieciešama tā veidošana reakcijā, kurā kā blakusprodukts rodas pāresterifikācijas reakcijai nevēlamais ūdens. Izmantojot optimālos reakcijas apstākļus eksperimentāli noteiktais RME procesa iznākums sasniedza 93.1 %, bet esteru saturs - 97.1% (atbilst LVS EN 14124 standartam). Eksperimentāli noteiktais RME procesa iznākums atšķiras tikai par <0.5% no RME procesa iznākuma, kurš aprēķināts no esteru satura, izmantojot lineāru vienādojumu (skat. 1. vien., 1. tab.). Šī starpība iekļaujas eksperimentālās kļūdas robežās.

RME iegūšanas procesa (NaOCH_3 un ultraskaņa) matemātiskā optimizācija

Mūsu pētījumi apliecina, ka visaugstāko efektivitāti uz RME iegūšanas procesu uzrāda NaOCH_3 , kā arī ultraskaņas pievadīšana. Tāpēc nolēmām optimizēt RME iegūšanu NaOCH_3 un ultraskaņa apstākļos. NaOCH_3 koncentrācija % no rapšu eļļas masas tika variēta robežās no 0.2 līdz 0.8%, reakcijas temperatūra – robežās no 30 līdz 70 °C, bet reakcijas laiks robežās 5 – 45 min. Eksperimenta mērķis bija noskaidrot NaOCH_3 koncentrācijas, reakcijas temperatūras un reakcijas laika vērtības, kas nodrošina maksimāli augstu RME procesa iznākumu. Būtisks faktors ir arī metanola molārā attiecība pret eļļu, tomēr šis parametrs visos eksperimentos tika saglabāts 4.0 moli, jo šāds daudzums ir optimāls un bieži tiek izmantots rūpniecībā (pēc SIA „Latraps” un „Mamas D” un sniegtajiem datiem) un tā paugstināšana nedod ekonomisko efektu. Procesā izmantota ultraskaņa ar īpatnējo jaudu 0.53 W/g un reakcijas maisījuma mehāniskā maisīšana ($1200 \text{ apg} \cdot \text{min}^{-1}$).

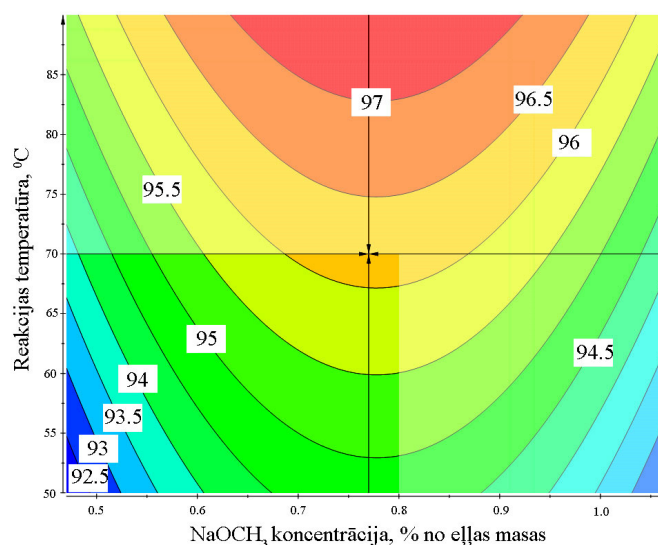
Procesa optimizācijai izmantojām lietojumprogrammu *MODDE 9.0* un tika iegūtas sekojošas mainīgo faktoru vērtības:

NaOCH_3 koncentrācija – 0.77% no rapšu eļļas masas;

reakcijas temperatūra – 70 °C;

reakcijas laiks - 45 min.

Eksperimentāli iegūtā RME procesa iznākuma vērtība modeļa noteiktajā optimuma punktā sasniedza 96.6%. Tik augsts RME procesa iznākums netika sasniegts nevienā citā no šajā promocijas darbā aprakstītajiem RME iegūšanas procesiem (maks. 93.2%). Modeļa prognoze 96.25% (skat. 3. att) atšķiras no eksperimentāli iegūtajiem datiem tikai par ~0.4%, kas iekļaujas eksperimentālās kļūdas robežās un apstiprina modeļa adekvātumu.



3. att. RME iegūšanas apstākļu (NaOCH_3 un ultraskaņa) optimuma punkts

Secinājumi

1. Pāresterificēšanas procesa raksturošanai nepieciešams izmantot divus raksturojumus – REA saturu un procesa iznākumu. Sakarības starp šiem raksturojumiem ir lineāras zemu katalizatoru koncentrāciju apgabalā. Paaugstinot katalizatoru koncentrāciju pastiprinās ziepju veidošanās, kas izraisa REA nodalīšanas un attīrīšanas efektivitātes pazemināšanos, kā arī iznākuma krišanos, kuru rezultātā sakarība starp šiem raksturojumiem zaudē lineāro raksturu. Pāresterificējot augstas kvalitātes rapšu eļļu, izmantoto katalizatoru KOH, NaOH un NaOCH₃ koncentrācija nedrīkst pārsniegt attiecīgi 2.2, 1.5 un 3.0% no rapšu eļļas masas.
2. Noskaidrotas populārāko homogēno sārmaino katalizatoru KOH, NaOH un NaOCH₃ principiālās atšķirības un ietekme uz REA iegūšanas procesu. Katalizatoru un spirtu sistēmas pēc savas aktivitātes veido sekojošu rindu: NaOH – CH₃OH > NaOCH₃ – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH, bet pēc esteru slāņa nodalīšanās efektivitātes NaOCH₃ – CH₃OH > NaOH – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH.
3. Optimālos RME iegūšanas apstākļos visos gadījumos sasniegti augsti procesu iznākumi (ar attiecīgo esteru saturu), kas sistēmām NaOCH₃ – CH₃OH, NaOH – CH₃OH un KOH – CH₃OH sastādīja attiecīgi 93.1 (97.1), 92.2 (97.0) un 91.1, (96.7%). Izmantojot optimālus REE iegūšanas apstākļus, KOH klātbūtnē maksimālais iegūstamais procesa iznākums un esteru saturs ir zemāks un sasniedz attiecīgi 87.7 un 91.3%.
4. Noskaidrots, ka NaOCH₃ ir efektīvākais un piemērotākais RME iegūšanas procesa katalizators kvalitatīvas rapšu eļļas pāresterifikācijai. Katalizatoram ir augsta aktivitāte un tā klātbūtnē ir iespējama efektīva esteru slāņa nodalīšana augstas katalizatora koncentrācijas gadījumā. Šo katalizatoru raksturo visaugstākais taisnes slīpuma koeficients (a) procesa iznākuma un REA satura lineārajā sakarībā un izmantojamais katalizatora koncentrāciju apgabals ir attiecīgi par 36% un 53% plašāks nekā KOH un NaOH gadījumā.
5. Iegūtie rezultāti apstiprina ultraskaņas pozitīvo ietekmi uz pāresterifikācijas procesu. Kā metanolīzes katalizatoru izmantojot NaOH, ultraskaņas vide salīdzinājumā ar konvekcijas sildīšanu ļauj palielināt RME procesa iznākumu un esteru saturu par ~1.5%. Lai sasniegtu šādu rezultātu, ultraskaņas vidē ir pietiek ar 25% mazāku katalizatora daudzumu.

6. Mūsu iegūtie rezultāti pretēji atsevišķiem publicētajiem darbiem neapliecina mikroviļņu pozitīvo efektu, kas visticamāk ir novērojams tikai lielas enerģijas izmantošanas gadījumos, kad realizējas kavitācijas procesi.
7. Ņemot vērā NaOCH_3 potenciālās priekšrocības, kā arī ultraskaņas pozitīvo ietekmi uz pāresterifikācijas procesu, ar matemātiskās modelēšanas un optimizācijas metodi atrasti sistēmas NaOCH_3 ultraskaņa optimālie apstākļi, kuros eksperimentāli iegūtais RME procesa iznākums sasniedza 96.6%, kas ir par ~3% augstāks par labāko citu katalizatoru klātbūtnē sasniegto rezultātu.
8. Darba gaitā iegūtie optimālie katalizatoru koncentrāciju apgabali un reakcijas apstākļi var tikt izmantoti rūpniecisko procesu uzlabošanai un biodīzeļdegvielas pašizmaksas pazemināšanai.

PROMOCIJAS DARBA AUTORA BIBLIOGRĀFIJA

Zinātniskie raksti, kuru apjoms ≥ 4 lpp:

1. K.Malins, M.Strele, E.Gudriniece, M.Jure. Production of biodiesel fuel from waste vegetable oils. In: *Proceedings of International Scientific Conference „Agricultural Engineering Problems”*; Jelgava, Latvia, June 2–3, 2005, pp. 276–280.
2. M.Strele, R.Serzane, K.Malins, M.Jure. Mixtures of waste food oils for the profuction of biodiesel. In: *Proceedings of 10th International Conference „New technological processes and investigation methods for agricultural engineering”*; Raudondvaris: Leidykla MILGA, September 8–9, 2005. pp. 258–262.
3. K.Māliņš, V.Kampars, I.Dreijers. Biodīzeļdegvielas iegūšana mikroviļņu vidē un procesa matemātiskā optimizācija. *Daugavpils Universitātes 49. Jauno zinātnieku konferences rakstu krājums*; Daugavpils, Latvija, 2.–3. Maijs, 2007, lpp. 123-131.
4. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Biodīzeļdegvielu iegūšanas kinētika no rapšu eļļas izmantojot NaOH katalizētu metanolīzi. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 83–87.
5. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. NaOH katalizēta rapšu eļļas metanolīzes kinētika mikroviļņu vidē. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 120–124.
6. K.Malins, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Kinetics of the sodium hydrohyde catalyzed, ultrasound assisted methanolysis of rape seed oil. *Renewable Energy Resources, Production and Technologies*; Riga, Lavia, May 28–31, 2008, pp. 145–150.
7. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Microwave Heating and Ultrasound on Purity of Fatty Acid Methyl Ester in Synthesis with Low Catalyst Concentration. In: *18th International Congress of Chemical and Process Engineering-CHISA*; Praha, Czech Republic, May 8–12, 2008, pp. 1433–1436.
8. K.Malins, V.Kampars, R.Kampare, T.Rusakova. Rape seed oil tetrahydrofurfurylestere. In: *7th International Scientific and Practical Conference*; Rezekne, Latvia, June 25–27, 2009, pp. 46–49.
9. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Reaction Parameters on Synthesis of FAME from Rapeseed Oil. In: *Conference on Sustainable Development of*

Energy, Water and Environmental Systems; Dubrovnik, Croatia, September 22–26, 2009, pp. 200–206.

10. K.Māliņš, V.Kampars, K.Spālvis, Z.Šustere, J.Brinks. Rapšu eļļas etilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**, 1(23), 77–82.
11. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, J.Brinks, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori nātrija metilāta katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**. (pieņemts publicēšanai).
12. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, Z.Šustere, J.Brinks. The factors affecting the rate of formation and the content of rapeseed oil methyl esters in presence of sodium hydroxide as catalyst. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, **2011**, 1(2), 85-92.
13. K.Māliņš, V.Kampars, J.Brinks, T.Rusakova, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *Daugavpils Universitātes 53. Jauno zinātnieku konferences rakstu krājums*; Daugavpils, Latvija, 13.–15. Aprīlis, 2011, 89-97.

Konferenču tēzes, kuru apjoms 1 lpp:

1. K.Māliņš, M.Strēle, M.Jure. Atkritumeļļu izmantošana biodīzeļdegvielas iegūšanai. *RTU 46. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences tēzes*; Rīga, Latvija, 2005, 124.
2. K.Malins, V.Kampars, I.Dreijers. Microwave assisted preparation of rape seed oil methyl ester (RME) and mathematical optimization of this process. *Proceedings of Scientific Conference, dedicated to the 85th anniversary of the Department of Organic Chemistry*; Kaunas University of Technology, Lithuania, 2007, 25.
3. T.Rusakova, K.Māliņš, V.Kampars. Rapšu eļļas metanolīzes kinētika 30–80°C temperatūrā nātrija hidroksīda katalīzes apstākļos. *RTU 49. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences tēzes*; Rīga, Latvija, 2008, 167.
4. J.Brinks, K.Māliņš, V.Kampars. Taukskābju esterifikācija sērskābes klātbūtnē. *RTU 52. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences tēzes*; Rīga, Latvija, 2011, 169.
5. V.Kampars, K.Malins. Transesterification reaction with sodium hydroxide catalyst. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 15.

6. K.Malins, V.Kampars, J.Brinks, T.Rusakova. Esterification offatty acids in presence of sulfuric acid. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 21.
7. V.Kampars, K.Malins, J.Kampars, T.Rusakova. Optimization of biodiesel production process using sodium methoxide - ultrasound assisted transesterification. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 16.
8. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, J.Brinks. Brīvo taukskābju un ūdens satura ietekme uz rapšu eļļas pāresterifikācijas procesu. *Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III un Letonikas IV kongress „Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte”*; Rīga, Latvija, 2011, 98.
9. V.Kampars, S.Čornaja, S.Žižkuna, M.Roze, A.Blūms, M.Svilāns, J.Millers, K.Māliņš, R.Kampare, N.Kiričenko, T.Rusakova, Z.Šustere, K.Lazdoviča, O.Liepa, E.Golubeva, J.Brinks, K.Dubencovs, R.Mūrnieks, O.Muravjova. Biodizeļdegvielas sintēze no rapšu eļļas. *Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III un Letonikas IV kongress „Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte”*; Rīga, Latvija, 2011, 96.
10. V.Kampars, K.Malins. Biodiesel production process optimization using sodium hydroxide and sodium methoxide. In: *6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems*; Dubrovnik, Croatia, September 25–29, 2011, 270.

PATEICĪBA

Pirmkārt, es vēlos izteikt visdziļāko pateicību savam darba vadītājam *Dr. habil. chem.*, profesoram Valdim Kamparam par sniegto atbalstu un iesaistīšanu zinātnē, ar tik interesanto novirzienu kā degvielu ķīmija. Paldies Jums par pieejamību vienmēr atrast laiku, lai izrunātu nozīmīgākos jautājumus un atrisinātu svarīgākās problēmas. Paldies par objektīvu darba kritiku un vērtīgajiem padomiem, sadarbību un dalīšanos ar zināšanām.

Paldies draugiem, kolēģiem, kā arī visiem darbiniekiem no Lietišķās ķīmijas institūta par efektīvu un brīvu darba atmosfēru, atvērtību un gatavību dalīties savās zināšanās un pieredzē. Paldies Lietišķās ķīmijas institūta pētniecei *Mg. chem. Zanei Šusterei* par vērtīgajiem un laukietilpīgajiem analīžu rezultātiem.

Vēlos pateikties Rīgas Tehniskajai universitātei, Lietišķās ķīmijas institūtam, Valsts Pētījumu programmai un Eiropas Sociālajam fondam par finansiālo atbalstu manas doktorantūras studiju laikā.

Mīļš paldies maniem vecākiem un vecvecākiem par ticību maniem spēkiem, rūpēm un atbalstu.

Visbeidzot, milzīgs paldies manai mīļotajai par viņas nenovērtējamo pacietību, sapratni un atbalstu manu doktorantūras studiju laikā.

K.Māliņš

Rīga

ABBREVIATIONS

VOA	vegetable oil fatty acid alkyl esters
ROA	rapeseed oil fatty acid alkyl esters
REE	rapeseed oil fatty acid ethyl esters
RME	rapeseed oil fatty acid methyl esters

TOPICALITY AND GENERAL CHARACTERISTICS OF THE DOCTORAL THESIS

Topicality of the subject and thesis

The rapidly rising oil prices, limited oil reserves, efforts to reduce emissions of gases causing environmental pollution and the greenhouse effect, as well as health and safety concerns, encourage interest in new energy sources. Fossil fuels account for 98% of all carbon dioxide emissions. Lately, liquid and gaseous biofuels are considered to be the most promising alternative to fossil fuels thanks to their environmental friendliness. In developed countries, much attention is paid to improvement of the production process and effective use of biofuels to make them a cost-effective alternative to fossil fuels. In recent years, the cost-effectiveness and environmental impact of biofuels has been widely studied. Special attention in the range of biofuels has been paid to bioethanol, biodiesel, biogas and biohydrogen. Biodiesel synthesis from vegetable oils has been studied most widely. Several methods of biodiesel synthesis have been developed, of which the most widely used is transesterification of triglycerides to appropriate mixture of esters using alkali catalyst. The largest biodiesel plants in Latvia are SIA "Latraps", "Mamas D", "Oniors", "Delta Rīga", "Mežrozīte" and "Bio-Venta" Ltd. They use rapeseed oil produced in Latvia as the basic raw material for production of biodiesel fuels and purchase methanol and alkaline catalysts (NaOH, KOH and NaOCH₃) from other countries. The cost price of biodiesel fuel is formed by the price of raw materials and costs of the production process. Globally, Latvia is not capable of affecting the market price of raw materials, therefore, new types of production technologies need to be found that would minimize the cost of biodiesel fuels and increase profits and competitiveness in the global market. It should be noted that the Republic of Latvia grants fuel excise tax credit only to biodiesel producers using local rapeseed oil and accordingly the use of vegetable oils produced in other countries is not economically advantageous. Due to these facts, the raw material used for the research performed within the scope of this thesis is rapeseed oil produced in Latvia.

A promising solution on a global level would be using ethanol instead of methanol, thus the local raw material base would be expanded and the resulting product would also fully belong to renewable resources. Currently the use of REE has not been standardized yet; however, studies are being carried out widely enough and have also been included in this thesis, using bioethanol produced in Latvia as the raw material.

Despite the vast number of publications in the field of biodiesel synthesis, scientific literature offers no generally accepted characterization of the biodiesel fuel preparation process or a list of conditions required to ensure optimum process. One of the two possible parameters is usually used in literature to characterize the biodiesel synthesis process - reaction yield, or ROA content (ester content), or process yield. ROA content (ester content, reaction yield) means the percentage of ROA in the ester layer before separation from the reaction mixture and purification. In contrast, process yield is defined as the amount of obtained biodiesel fuel relative to the amount of oil involved in the reaction, expressed as mass percent or moles after the separation of ester layer from the reaction mixture and purification. Since different criteria, raw materials, reagent ratios, catalysts and reaction conditions are used, almost each published work specifies its own, slightly different optimum conditions for process realization. Consequently, this thesis pays much attention to clarification of the influence of the most important reaction parameters, process assessment and development of the required characterizations.

Objectives and tasks of the thesis

- Develop a transesterification process research methodology, based on two characteristics: ester content (ROA concentration in the ester layer) and process yield;
- Clarify the correlation between ester content and process yield in the presence of different alkaline transesterification reaction catalysts (KOH, NaOH and NaOCH₃);
- Establish the areas of experimental conditions in which the observed correlations have a linear and a non-linear nature and determine the optimum operation area for each catalyst;
- Clarify the influence of ROA preparation conditions (molar ratio of alcohol to oil, concentration of catalyst, reaction temperature and time) on the rapeseed oil transesterification process:
 - Explore REE preparation conditions using KOH as a catalyst;
 - Explore RME preparation conditions using KOH, NaOH and NaOCH₃ as catalysts and find out which of these catalysts ensures the highest efficiency of methanolysis process, using convection heating;
 - Clarify the principal differences of different alkaline transesterification reaction catalysts (NaOH, KOH and NaOCH₃) and their influence on the ROA preparation process.

- Clarify the influence of ultrasound and microwaves on the RME preparation process in the presence of NaOH and compare the results with convection heating;
- Optimize of the most perspective biodiesel preparation processes:
 - RME preparation in the presence of KOH under convection heating conditions;
 - RME preparation in the presence of KOH under convection heating conditions;
 - RME preparation in the presence of NaOH under convection heating conditions;
 - RME preparation in the presence of NaOH under ultrasound conditions;
 - RME preparation in the presence of NaOCH₃ under convection heating conditions;
 - RME preparation in the presence of NaOCH₃ under ultrasound conditions.

Theses for defence

- To study the ROA preparation process, two characterizations need to be used – ROA content and process yield;
- These biodiesel preparation process characteristics – ROA content and process yield, depending on the catalyst and alcohol system, are linked by a correlation of either linear or non-linear nature. Linear correlation area defines the boundaries of experimental conditions within which the influence of undesirable side processes is negligible;
- Ethanol is a renewable local raw material which can be used for biodiesel synthesis thus expanding the raw material base, however to achieve a REE content higher than 96.5% a two stage alkaline catalysis is required;
- In the ROA preparation process, when transesterifying high quality rapeseed oil, the concentration of used catalysts KOH, NaOH and NaOCH₃ may not exceed, respectively, 2.2, 1.5 and 3.0% of rapeseed oil mass;
- The highest process yield when transesterifying high quality rapeseed oil can be obtained by carrying out the process by ultrasonic irradiation and using NaOCH₃ solution in methanol as a catalyst.

The scientific novelty of thesis

- A new research methodology and transesterification reaction process criteria have been developed, allowing quick and effective prediction and optimization of the ROA preparation process result and yield;
- The results of systematic studies of the influence of ROA preparation reaction conditions (molar ratio of alcohol and oil, catalyst concentration, reaction temperature and time), using a variety of alkaline catalysts (NaOH, KOH, and NaOCH₃) with a subsequent optimization provide in-depth information about the progress of rapeseed oil transesterification process and basic differences between the alkaline catalysts;
- The influence of microwaves and ultrasound on the RME preparation process was assessed in comparative conditions.

Practical significance

- The developed ROA preparation research methodology, using two characteristics, ester content (ROA concentration in ester layer) and process yield, and the obtained results make it possible to get more detailed information about the progress of any transesterification process in the presence of different alkaline catalysts (NaOH, KOH, and NaOCH₃).
- Optimized versions of RME and REE preparation processes have been developed, giving an opportunity to reduce the cost price of biodiesel production.

The structure and volume of thesis

The doctoral thesis is written in Latvian and includes an introduction, literature review (7 chapters and 36 subdivisions), experimental part (2 chapters and 5 subdivisions), evaluation of results (6 chapters and 3 subdivisions), conclusions and list of literature. The thesis consists of 132 pages, 40 figures and 12 tables. 357 sources of literature have been used in the thesis.

Approbation of the doctoral thesis

The main results of the thesis have been summed up in 9 publications and 3 theses. The author of the doctoral thesis is the co-author of a total of 13 scientific papers and 10 theses and has participated in 13 conferences related to studies of the biodiesel preparation process.

Research articles amounting to ≥ 4 pages.

1. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Biodīzeļa iegūšanas kinētika no rapšu eļļas izmantojot NaOH katalizētu metanolīzi. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 83–87.
2. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. NaOH katalizēta rapšu eļļas metanolīzes kinētika mikroviļņu vidē. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 120–124.
3. K.Malins, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Kinetics of the sodium hydroxide catalyzed, ultrasound assisted methanolysis of rape seed oil. *Renewable Energy Resources, Production and Technologies*; Riga, Latvia, May 28–31, **2008**, pp. 145–150.
4. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Microwave Heating and Ultrasound on Purity of Fatty Acid Methyl Ester in Synthesis with Low Catalyst Concentration. In: *18th International Congress of Chemical and Process Engineering-CHISA*; Praha, Czech Republic, May 8–12, **2008**, pp. 1433–1436.
5. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Reaction Parameters on Synthesis of FAME from Rapeseed Oil. In: *Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems*; Dubrovnik, Croatia, September 22–26, **2009**, pp. 200–206.
6. K.Māliņš, V.Kampars, K.Spālvis, Z.Šustere, J.Brinks. Rapšu eļļas etilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**, 1(23), 77–82.
7. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, J.Brinks, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *Daugavpils Universitāte 53. Jauno zinātnieku konferences rakstu krājums*; Daugavpils, Latvija, 13.–15. Aprīlis, **2011**, 89-97.

8. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, Z.Šustere, J.Brinks. The factors affecting the rate of formation and the content of rapeseed oil methyl esters in presence of sodium hydroxide as catalyst. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, **2011**, 1(2), 85-92.
9. K.Māliņš, V.Kampars, J.Brinks, T.Rusakova, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori nātrija metilāta katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**. (accepted for publication).

Conference theses amounting to 1 page.

1. V.Kampars, K.Malins. Transesterification reaction with sodium hydroxide catalyst. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 15.
2. V.Kampars, K.Malins, J.Kampars, T.Rusakova. Optimization of biodiesel production process using sodium methoxide - ultrasound assisted transesterification. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 16.
3. V.Kampars, K.Malins. Biodiesel production process optimization using sodium hydroxide and sodium methoxide. In: 6th Dubrovnik *Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems*; Dubrovnik, Croatia, September 25–29, 2011, 270.

RESULTS OF THE DOCTORAL THESIS

Research methodology

In the studies of the kinetics of transesterification reaction, to clarify the influence of reaction conditions (molar ratio of alcohol and oil, catalyst concentration, reaction temperature and time) on the process, only ROA content was controlled. Each experimental sample (initial oil mass 100 g) was obtained at planned time intervals (2 to 180 min) (see Fig. 2, Table 2-7) by removing 5 ml from the reaction mixture with a disposable polyethylene pipette. Throughout all of the experiments, the reaction mass mixing speed was maintained constant ($1200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$). Each sampling time was measured with a stopwatch, and time accounting was started when all of the planned catalyst solution in anhydrous ethanol or methanol was added to the reaction mass. Timing error does not exceed 5 seconds, and the maximum variation in temperature is $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (a thermostat with an accuracy of $\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ was used). After a sample has been taken, it has been washed with 30 ml of distilled water in which hydrochloric acid has been dissolved at a sufficient concentration to neutralize the residues of alkaline to a neutral environment. This will ensure that the transesterification reaction stops. After neutralization the emulsion has been placed into oven for 10 minutes ($60 \text{ }^{\circ}\text{C}$). When the emulsion has settled, the upper ester layer has been separated; then, using a rotary evaporator, in 10 minutes at a pressure of 900 Pa and a temperature of $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, the remains of water and alcohol have been removed by distillation. Then the sample's ROA content has been determined. Experiments to determine the biodiesel process yield were implemented differently. After transesterification and purification of 100 g of oil, ROA content and ester layer mass was determined (see Fig. 1). Experiments in ultrasound environment were performed using *Hielscher UP200S* 200W 24kHz ultrasonic processor, ensuring specific ultrasonic power of 0.53 W/g . Experiments in microwave environment were performed using *Milestone Ethos 1* 2.45GHz, 1500W lab microwave reactor with automatic time, temperature and microwave power control, ensuring specific microwave energy power of 0.93 W/g . With such ultrasonic and microwave powers, the reaction temperature could be efficiently controlled in the given conditions without overheating the reaction mixture.

The average rapeseed oil molar mass used in calculations was acquired from the experimentally obtained saponification value (according to the LVS EN ISO 18606: 2002 standard), taking into account the free fatty acids, the concentration of which was determined based on the acid value (according to the LVS EN ISO 14104: 2005 standard). The calculated molar mass was $\sim 880.0 \text{ g mol}^{-1}$.

RME and REE content was determined using infrared spectrometer *Nicolet 5700 FT-IR* manufactured by *Thermo Electron Company*. To determine RME content, a multiple reflection auxiliary device *Smart multi bounce HATR* was used. To determine REE content, samples were measured in transmission mode, in CaF_2 cells with optical path length of 0.05 mm. To determine RME and REE ester content in mixtures with rapeseed oil, *TQ Analyst* software was used. To determine the RME content, an algorithm based on Beer–Lambert’s law was used in the spectral band at 1435 cm^{-1} with a base line between the points 1467 and 1407 cm^{-1} . Calibration performed with 30-100% (m/m%) RME mixtures in rapeseed oil. To determine REE, a least squares algorithm was used in the spectral band from 1100 to 900 cm^{-1} . Calibration was performed with 40-100% (m/m%) REE mixtures in rapeseed oil. RME and REE content analysis results obtained with *FT-IR* were controlled with the gas chromatography standard method (LVS EN ISO 14103: 2003). The average relative standard deviation of methods did not exceed 1.13%.

Each result was defined as the arithmetic mean of two independent repeated experiments. If the values of two repeated experiments differed by more than 3%, the third experiment was carried out and the mean result was determined using two closest values.

The planning of rapeseed oil methanolysis process (NaOCH_3 - ultrasound) experiments, model acquisition, assessment and optimization was performed using the software application *MODDE 9.0* by *Umetrics*.

Assessment of the influence of the most popular homogenous alkaline catalysts

Different parameters describing the biodiesel synthesis process are used in literature and no agreement has been reached on the use of specific parameters. Almost all the authors use the concept of VOA yield, but they use it to describe different characterizations. In our work, we came to the conclusion that we need to use 2 parameters – reaction yield, or VOA ester content, and process yield. Reaction yield (VOA content) means the percentage of biodiesel in ester layer without its separation from the reaction mixture and purification, but process yield means the ratio between the amount of prepared and purified biodiesel and the amount of oil involved in the reaction, expressed as mass percent or moles. Unlike the existing theoretical research publications, we thought that new information could be acquired by comparing these two characteristics. In studies of biodiesel preparation kinetics or when performing systematic experimental planning with subsequent process optimization, it is possible to use also VOA content as a characteristic that adequately represents the progress of reaction itself, but not of the full process. However, the entire process, which also includes

VOA separation and purification, cannot be characterized using ester content. Therefore, one of the main tasks and innovation of this thesis is to find out correlations between ester content and process yield by carrying out transesterification reactions under different conditions. Both parameters turned out to be linearly related only within certain ranges of experimental conditions that were mostly dependent on the catalyst concentration in the reaction mixture. As the concentration of soap increases as a result of side reactions, problems arise with the separation of layers, therefore, high VOA content no longer ensures a high process yield. Consequently, the second important task of this thesis is to find out areas of experimental conditions where the linear correlations are effective and where the separation and purification stages following the esterification reaction can be carried out with high efficiency. The performed studies (see Table 1) confirm that in certain areas of experimental conditions a linear correlation exists between the ROA process yield and ROA content. This is also evidenced by Figure 1, which reflects the correlation between RME process yield and content, using NaOH as a catalyst. ROA process yield and content correlation graphs for other catalyst and alcohol systems explored in this thesis are also similar. The linear slopes, intercepts and coefficients of determination for all the samples are included in the thesis summary (see Table 1).

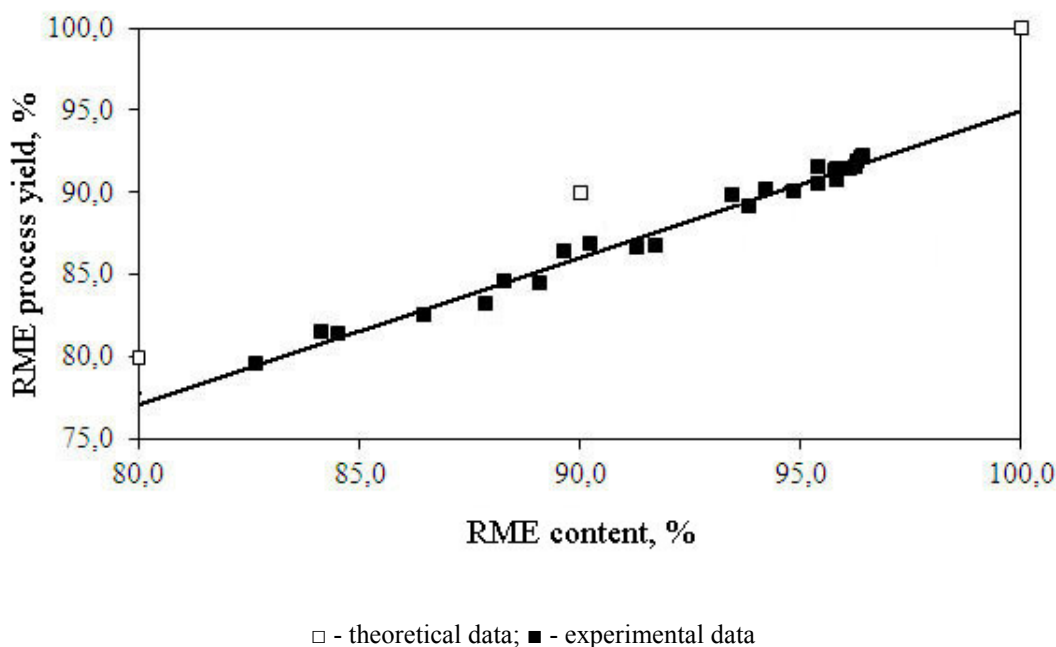


Figure 1. Correlation between RME process yield and content, using NaOH as a catalyst

The experimental results show a linear correlation between the ROA process yield and ROA content within certain limits of experimental conditions. From these results we obtained linear

the parameters (see Table 1), which permit the ROA process yield to be calculated from the ROA ester content (C):

$$Y = a \times C + b, \quad (1)$$

where C – ROA content in ester layer, %;
 Y – ROA process yield, %;
 a - slope;
 b – intercept.

Line equation values (a , b) and determination coefficient values (R^2), as well as the boundaries of linear areas for rapeseed oil reactions with methanol and ethanol have been summed up in Table 1. Linear equations, which represent the correlation between ROA process yield and its ROA content (see Figure 1, Table 1), have been obtained by excluding areas of high catalyst concentration where the correlation between the two characterizations is non-linear in nature. It should be noted that the boundaries of the temperature areas are determined by the boiling point temperatures of alcohol, and the upper boundary of alcohol excess has been chosen based on practical considerations related to the necessity to distil alcohol after the reaction. It is quite possible that the correlation is linear even beyond the chosen boundaries. Thus, this work shows only explicit influence of the catalyst concentration on the correlation between the two parameters.

Table 1

Line equation parameters and limits of reaction condition linearity

ROA	Catalyst	a	b	R^2	Catalyst concentration, % of rapeseed oil mass	Reaction temperature, °C	Molar ratio of alcohol to rapeseed oil
REE	KOH	0.876	8.004	0.951	0.5 – 2.2	20 - 90	4.0 – 8.0
RME	KOH	0.896	5.036	0.960	0.5 – 2.2	30 - 80	3.2 – 8.0
RME	NaOH	0.890	6.012	0.976	0.2 – 1.5	30 - 80	3.2 – 6.0
RME	NaOCH ₃	0.968	-0.570	0.981	0.3 – 3.0	30 - 80	3.2 – 7.0

The value of line slope (a) indicates the activity of different catalyst and alcohol systems in transesterification reactions as well as ester layer separation efficiency. As the values of slope (a) increase, the efficiency of ROA preparation process increases as well. For example, line slope (a) having the lowest value when ethanol is used is attributable to the lower reactivity of ethanol compared to methanol, as well as the difficult separation of REE layer from the

reaction mixture. Analysing the obtained experimental data, we can classify the catalyst and alcohol systems by their activity in transesterification process in the following succession: $\text{NaOH} - \text{CH}_3\text{OH} > \text{NaOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH} > \text{KOH} - \text{CH}_3\text{OH} > \text{KOH} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ and by ester layer separation efficiency $\text{NaOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH} > \text{NaOH} - \text{CH}_3\text{OH} > \text{KOH} - \text{CH}_3\text{OH} > \text{KOH} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Catalyst concentration areas which are higher than the boundaries indicated in Table 1 are considered inappropriate for implementation of transesterification reactions because the ROA process yield is reduced and process repeatability is low due to a variety of adverse side reactions. The determination of catalyst applicability boundaries has an important practical significance in cases when rapeseed oil contains free fatty acids and the amount of catalyst has to be increased.

Characteristics of rapeseed oil transesterification reaction progress (see Table 2-7) have been derived from experimental data and the approximating kinetic curves, which reflect the dependence of ROA process yield change on reaction time and conditions (molar ratio of alcohol and rapeseed oil, alkali concentration and reaction temperature). For example, Figure 2 illustrates the dependence of RME process yield (calculated from the ester content (see Equation 1, Table 1)) change on reaction time and NaOH concentration. The shapes of the kinetic curves of the different catalyst and alcohol systems studied in this theses are similar. The optimal process conditions and the ROA process yields are given in the thesis summary (see Table 2-7).

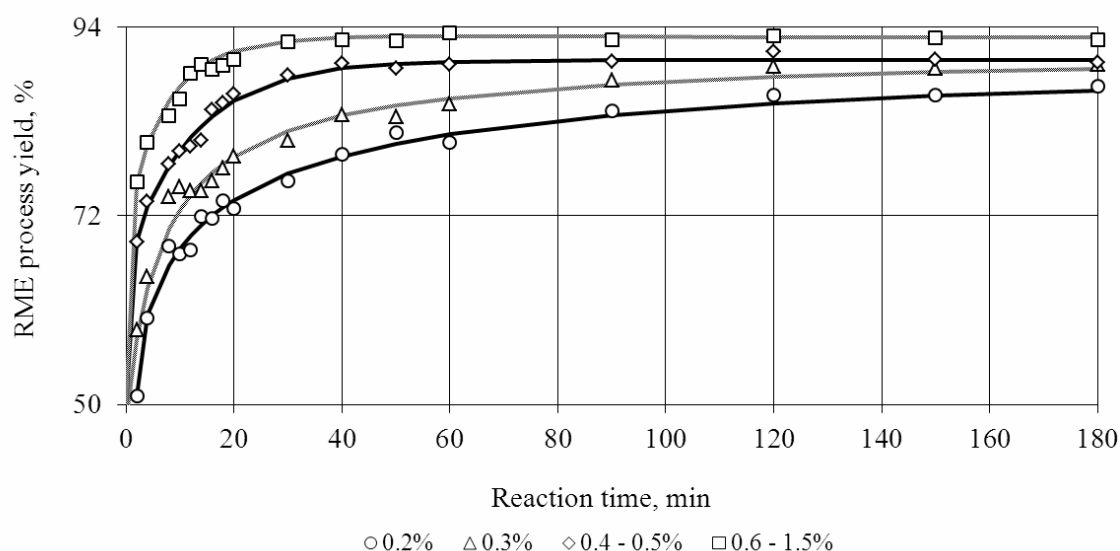


Figure 2. The influence of NaOH concentration on RME preparation process.

REE preparation using KOH catalysis

Based on the obtained results and kinetic curves, optimum conditions for a single stage REE preparation method have been established. Our research shows that when

transesterification of rapeseed oil is carried out with ethanol (≥ 4.0 moles to a mole of oil), the crude glycerine evolves considerably slower after the reaction than in the case of RME, significantly complicating REE separation. As a result, it is not possible to obtain a sufficiently high REE ester content (91.3%) using the alkaline catalysis single stage method and, consequently, the process yield can only be less than 90%.

The main REE preparation conditions in the presence of KOH and the results are summed up in Table 2.

Table 2

REE preparation conditions in the presence of KOH					
	KOH concentration, % of rapeseed oil mass	Molar ratio of ethanol to oil	Reaction temperature, °C	Reaction equilibrium time, min	Maximum REE process yield in reaction time from 2 to 180 min, % (calculated from ester content)
Influence of ethanol	2.0	4.0	70	>180	84.1
	2.0	5.0	70	≥ 20	86.5
	2.0	6.0 – 8.0	70	≥ 2	88.2
Influence of KOH	0.5 – 1.0	7.0	70	≥ 20	88.2
	1.5 – 2.2	7.0	70	≥ 2	88.5
Influence of temperature	1.5	7.0	20 - 30	≥ 20	88.1
	1.5	7.0	40 - 90	≥ 2	88.8
Optimum conditions	0.5	6.0	40	20	88.3

Using optimum reaction conditions, the experimentally determined REE process yield reached 87.7% (ester content 91.3%). The experimentally determined REE process yield differs only by $\sim 0.7\%$ from REE process yield, based on ester content in ester layer and calculated using a linear equation, (see Equation 1, Table 1). This difference is within the boundaries of experimental error.

RME preparation using KOH catalysis

In REE preparation processes the equilibrium occurs faster than in the case with RME, but with a low ester content and process yield. The differences in RME preparation process compared to REE are related to the chemical and physical properties of methanol and ethanol. Methanol is a more polar solvent than ethanol. This quality improves the separation of ester layers from the reaction mixture and increases the RME process yield compared to REE process yield. As the ester layer separation efficiency increases, the process yield increases as well.

RME preparation conditions in the presence of KOH and the main results are summed up in Table 3.

Table 3

	KOH concentration, % of rapeseed oil mass	Molar ratio of methanol to oil	Reaction temperature, °C	Reaction equilibrium time, min	Maximum RME process yield in reaction time from 2 to 180 min, % (calculated from ester content)
Influence of methanol	2.0	3.2 – 3.5	60	> 180	88.8
	2.0	4.0 – 4.5	60	≥ 40	89.9
	2.0	5.0 – 6.0	60	≥ 20	90.8
	2.0	7.0 – 8.0	60	≥ 8	91.4
Influence of KOH	0.5	4.0	60	> 180	84.4
	1.0	4.0	60	> 180	89.0
	1.5 – 2.2	4.0	60	≥ 60	90.5
Influence of temperature	2.0	4.0	30 – 40	≥ 180	89.9
	2.0	4.0	50 – 60	≥ 14	90.7
	2.0	4.0	70 – 80	≥ 8	91.8
Optimum conditions	1.0	5.0	70	30	91.4

Under the specific optimum conditions, the RME process yield amounted to 91.9% and ester content reached 96.7% (meets the standard LVS EN 14124). The experimentally determined RME process yield differs only by ~0.5% from RME process yield, based on ester content in ester layer and calculated using a linear equation, (see Equation 1, Table 1). This difference is within the boundaries of experimental error.

RME preparation using NaOH catalysis

Using convection heating

When NaOH is used as a catalyst in RME preparation process, the maximum of obtainable RME ester content increases (max. 97.7%), compared to KOH, along with the process yield. The efficiency of rapeseed oil methanolysis and ester layer separation in NaOH and KOH catalysis conditions is similar, but in the case of NaOH the values of optimum condition variables (molar ratio of methanol and oil, catalyst concentration and reaction temperature) are significantly lower (see Table 3-4). To obtain maximum RME content and

process yield in the case with NaOH, milder conditions are necessary. This proves of NaOH is a more efficient transesterification catalyst than KOH.

The main RME preparation conditions in the presence of NaOH and the results using convection heating are summed up in Table 4.

Table 4

RME preparation conditions in the presence of NaOH					
	NaOH concentration, % of rapeseed oil mass	Molar ratio of methanol to oil	Reaction temperature, °C	Reaction equilibrium time, min	Maximum RME process yield in reaction time from 2 to 180 min, % (calculated from ester content)
Influence of methanol	0.9	3.2	60	>180	86.1
	0.9	3.5	60	>180	87.3
	0.9	4.0 – 6.0	60	≥40	92.9
Influence of NaOH	0.2	4.0	60	>180	86.2
	0.3	4.0	60	>180	88.8
	0.4 – 0.5	4.0	60	≥40	91.1
	0.6 – 1.5	4.0	60	≥30	93.0
Influence of temperature	0.5	4.0	30	>180	84.3
	0.5	4.0	40	>180	87.7
	0.5	4.0	50 - 80	≥40	91.2
Optimum conditions	0.6	4.0	50	30	92.6

Using the specific optimum reaction conditions, the experimentally determined RME process yield amounted to 92.2% and ester content reached 97.0% (meets the standard LVS EN 14124). The experimentally determined RME process yield differs only by <0.5% from RME process yield, based on ester content in ester layer and calculated using a linear equation, (see Equation 1, Table 1). This difference is within the boundaries of experimental error.

In ultrasonic environment

RME preparation conditions in the presence of NaOH and ultrasound and the main results are summed up in Table 5

When the RME preparation process is carried out in the presence of NaOH and ultrasound, the maximum of obtainable RME ester content, compared to a reaction carried out without ultrasound, increases (max. 98.0%) along with the process yield. To obtain a similar RME process yield, a smaller amount of catalyst is necessary in the presence of ultrasound compared to convection heating.

Table 5

RME preparation conditions in the presence of NaOH and ultrasound

	NaOH concentration, % of rapeseed oil mass	Molar ratio of methanol to oil	Reaction temperature, °C	Reaction equilibrium time, min	Maximum RME process yield in reaction time from 2 to 180 min, % (calculated from ester content)
Influence of convection heating	0.45	4.0	40	>60	85.2
	0.45	4.0	50	≥40	87.2
	0.45	4.0	60	≥30	88.3
Influence of ultrasound	0.45	4.0	40	>60	88.5
	0.45	4.0	50	≥30	92.3
	0.45	4.0	60	≥20	93.2
Optimum conditions in ultrasonic environment	0.45	4.0	60	20	93.2

Under the specific optimum reaction conditions, the experimentally obtained RME process yield amounted to 93.6% and ester content reached 98.4% (meets the standard LVS EN 14124). The experimentally determined RME process yield differs only by <0.5% from RME process yield, based on ester content in ester layer and calculated using a linear equation, (see Equation 1, Table 1). This difference is within the boundaries of experimental error.

In microwave environment

RME preparation conditions in the presence of NaOH and microwaves and the main results are summed up in Table 6.

Table 6

RME preparation conditions in the presence of NaOH and microwaves

	NaOH concentration, % of rapeseed oil mass	Molar ratio of methanol to oil	Reaction temperature, °C	Reaction equilibrium time, min	Maximum RME process yield in reaction time from 2 to 180 min, % (calculated from ester content)
Convection heating	0.45	4.0	50	≥40	87.2
	0.45	4.0	60	≥30	88.3
Influence of microwaves	0.45	4.0	50	≥40	87.0
	0.45	4.0	60	≥30	88.6

Our results show that by optimizing the transesterification process, it is possible to achieve the same or even higher RME process yield and reaction equilibrium time with convection heating as with microwaves. The use of microwaves in biodiesel production could be relevant only in continuously operating production systems using large microwave power and short radiation time where the reaction mixture is pressurized, because the process takes place at high temperature and heat loss due to evaporation and condensation of methanol is undesirable. Thus the results we have obtained, unlike some publications, do not confirm microwaves having a positive effect, which probably can be observed only when large amount of energy is used.

RME preparation using NaOCH₃ catalysis

RME preparation conditions in the presence of NaOCH₃ and the main results are summed up in Table 7.

Table 7

RME preparation conditions in the presence of NaOCH ₃					
	NaOCH ₃ concentration, % of rapeseed oil mass	Molar ratio of methanol to oil	Reaction temperature, °C	Reaction equilibrium time, min	Maximum RME process yield in reaction time from 2 to 180 min, % (calculated from ester content)
Influence of methanol	0.75	3.2	60	>180	89.7
	0.75	3.5	60	>180	90.8
	0.75	4.0	60	≥90	91.5
	0.75	4.5-7.0	60	≥50	91.7
Influence of NaOCH ₃	0.25	4.0	60	>180	83.3
	0.50	4.0	60	>180	90.9
	0.75	4.0	60	≥90	91.4
	1.0 – 1.25	4.0	60	≥30	91.7
	1.5 – 1.75	4.0	60	≥20	92.9
	2.0 – 2.25	4.0	60	≥10	93.1
	2.50 – 3.00	4.0	60	≥2	94.1
Influence of temperature	0.75	4.0	30	>180	88.8
	0.75	4.0	40	>180	90.7
	0.75	4.0	50	>130	91.0
	0.75	4.0	60	≥90	91.5
	0.75	4.0	70 - 80	≥50	91.6
Optimum conditions	1.0	4.5	70	30	92.9

Using NaOCH_3 as a catalyst in RME preparation reaction, it is possible to obtain biodiesel with ester content of $\sim 97.8\%$. RME process yield is comparatively similar to reaction yield in the presence of NaOH but higher than in the case of KOH . The acquired experimental data indicates that the main difference between NaOCH_3 and RME preparation process in the presence of KOH and NaOH is more efficient separation of the ester layer, which increases the process yield. In the case of NaOCH_3 , catalyst contains the methyolate ion and it doesn't have to be formed in the reaction, which creates undesirable water as a side product of the transesterification reaction. Under optimum reaction conditions, the experimentally obtained RME process yield amounted to 93.1% and ester content reached 97.1% (meets the standard LVS EN 14124). The experimentally determined RME process yield differs only by $<0.5\%$ from RME process yield, based on ester content in ester layer and calculated using a linear equation, (see Equation 1, Table 1). This difference is within the boundaries of experimental error.

Mathematical optimization of the RME preparation process (NaOCH_3 and ultrasound)

Our research confirms that the highest efficiency in the RME preparation process is ensured by NaOCH_3 and application of ultrasound. Therefore we decided to optimize RME preparation under NaOCH_3 and ultrasound conditions. NaOCH_3 concentration % of rapeseed oil mass was varied between 0.2 and 0.8% , reaction temperature – between 30 and $70\text{ }^\circ\text{C}$, but reaction time between $5 - 45$ min. The purpose of the experiment was to find out NaOCH_3 concentration, reaction temperature and reaction time values that ensure the maximum RME process yield. An essential factor is also the molar ratio of methanol to oil, but this parameter was maintained at $4.0/1$ moles in all experiments, because this is the optimum amount and is often used in the industry (according to „Latraps” and „Mamas D” Ltd.) and its increase does not give economic effect. Ultrasound with specific power of 0.53 W/g and mechanical mixing of the reaction mixture ($1200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) was used in the process.

For process optimization we used *MODDE 9.0* software application and the following values of variables were obtained:

NaOCH_3 concentration – 0.77% of rapeseed oil mass;

reaction temperature – $70\text{ }^\circ\text{C}$;

reaction time - 45 min.

The experimentally obtained RME process yield value in the specified optimum point of the model reached 96.6% . Such high RME process yield was not attained in any other RME preparation process described in this doctoral thesis (max. 93.2%). The model projection of

96.25% (see Figure 3) differs from the experimentally obtained data only by $\sim 0.4\%$, which is within the boundaries of experimental error and verifies the appropriateness of the model.

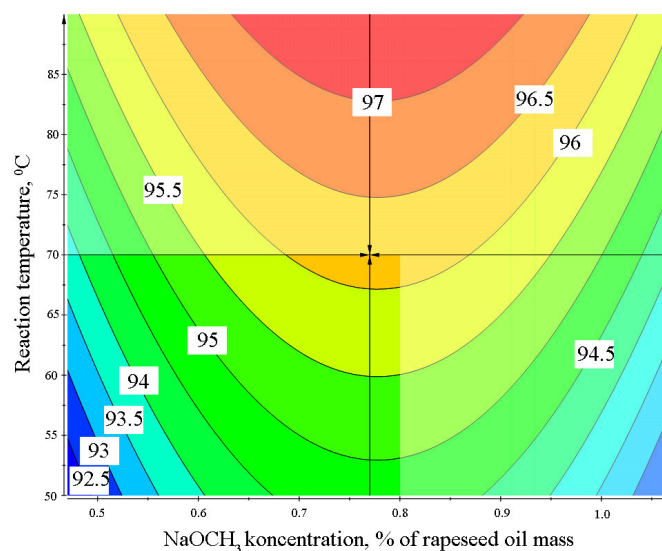


Figure 3. Optimum point for RME preparation conditions (NaOCH₃ and ultrasound)

Conclusions

9. To describe the transesterification process, two characteristics are required – ROA content and process yield. The correlation between these two characteristics are linear at low catalyst concentrations, but they deviate from linearity as the catalyst concentration is raised resulting in a reduced yield due to increased formation of soap which decreases the ROA separation and purification efficiency. When transesterifying high quality rapeseed oil, the concentration of used catalysts KOH, NaOH and NaOCH₃ may not exceed, respectively, 2.2, 1.5 and 3.0% of rapeseed oil mass.
10. The principal differences between the most popular homogenous alkaline catalysts KOH, NaOH and NaOCH₃ and their influence on ROA preparation process has been studied. Catalyst and alcohol systems by their activity form the following succession NaOH – CH₃OH > NaOCH₃ – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH and by ester layer separation efficiency: NaOCH₃ – CH₃OH > NaOH – CH₃OH > KOH – CH₃OH > KOH – CH₃CH₂OH.
11. Under optimum RME preparation conditions, high process yields and ester content have been achieved in all cases, for systems NaOCH₃ – CH₃OH, NaOH – CH₃OH and KOH – CH₃OH amounting to 93.1 and 97.1, 92.2 and 97.0, 91.1 and 96.7%, respectively. Using optimum REE preparation conditions in the presence of KOH, the maximum obtainable process yield and ester content is lower and accordingly reaches 87.7 and 91.3%.
12. It has been found out that NaOCH₃ is the most efficient and suitable RME preparation process catalyst for transesterification of high quality rapeseed oil. The catalyst has a high activity and efficient separation of ester layer is possible in its presence in case of high catalyst concentration. This catalyst is characterized by the highest line slope (a) in the linear correlation between process yield and ROA content, and the usable catalyst concentration area is respectively 36% and 53% larger than in the case of KOH and NaOH.
13. The obtained results confirm the positive influence of ultrasound on the transesterification process. Using NaOH as methanolysis catalyst, the ultrasound environment allows for ~1.5% increase in RME process yield and ester content compared to convection heating. To obtain such a result, ultrasound environment requires 25% less catalyst.

14. The results we have obtained, unlike some publications, do not confirm microwaves having a positive effect, which most probably can be observed only when large amount of energy is used and cavitation processes occur.
15. Considering the perspective advantages of NaOCH_3 as well as the positive influence of ultrasound on the transesterification process, we found optimum conditions for NaOCH_3 – ultrasound system, where experimentally obtained RME process yield reached 96.6%, which is ~3% more than the best result obtained in the presence of other catalysts.
16. The optimal range of catalyst concentration and reaction conditions determined in the course of this work can be applied to improving industrial processes and lowering the production cost of biodiesel.

BIBLIOGRAPHY OF THE DOCTORAL THESIS AUTHOR

Scientific articles amounting to ≥ 4 pages.

1. K.Malins, M.Strele, E.Gudriniece, M.Jure. Production of biodiesel fuel from waste vegetable oils. In: *Proceedings of International Scientific Conference „Agricultural Engineering Problems”*; Jelgava, Latvia, June 2–3, 2005, pp. 276–280.
2. M.Strele, R.Serzane, K.Malins, M.Jure. Mixtures of waste food oils for the profuction of biodiesel. In: *Proceedings of 10th International Conference „New technological processes and investigation methods for agricultural engineering”*; Raudondvaris: Leidykla MILGA, September 8–9, 2005. pp. 258–262.
3. K.Māliņš, V.Kampars, I.Dreijers. Biodīzeļdegvielas iegūšana mikroviļņu vidē un procesa matemātiskā optimizācija. *Daugavpils Universitātes 49. Jauno zinātnieku konferences rakstu krājums*; Daugavpils, Latvija, 2.–3. Maijs, 2007, lpp. 123-131.
4. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Biodīzeļdegvielu iegūšanas kinētika no rapšu eļļas izmantojot NaOH katalizētu metanolīzi. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 83–87.
5. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. NaOH katalizēta rapšu eļļas metanolīzes kinētika mikroviļņu vidē. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2008**, 1(16), 120–124.
6. K.Malins, T.Rusakova, V.Kampars, I.Dreijers. Kinetics of the sodium hydrohyde catalyzed, ultrasound assisted methanolysis of rape seed oil. *Renewable Energy Resources, Production and Technologies*; Riga, Lavia, May 28–31, 2008, pp. 145–150.
7. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Microwave Heating and Ultrasound on Purity of Fatty Acid Methyl Ester in Synthesis with Low Catalyst Concentration. In: *18th International Congress of Chemical and Process Engineering-CHISA*; Praha, Czech Republic, May 8–12, 2008, pp. 1433–1436.
8. K.Malins, V.Kampars, R.Kampare, T.Rusakova. Rape seed oil tetrahydrofurfurylestere. In: *7th International Scientific and Practical Conference*; Rezekne, Latvia, June 25–27, 2009, pp. 46–49.

9. V.Kampars, K.Malins, T.Rusakova. Influence of Reaction Parameters on Synthesis of FAME from Rapeseed Oil. In: *Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems*; Dubrovnik, Croatia, September 22–26, 2009, pp. 200–206.
10. K.Māliņš, V.Kampars, K.Spālvis, Z.Šustere, J.Brinks. Rapšu eļļas etilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**, 1(23), 77–82.
11. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, J.Brinks, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori nātrija metilāta katalīzes apstākļos. *RTU Zinātniskie raksti, sērija 1*, **2011**. (accepted for publication).
12. K.Māliņš, V.Kampars, T.Rusakova, Z.Šustere, J.Brinks. The factors affecting the rate of formation and the content of rapeseed oil methyl esters in presence of sodium hydroxide as catalyst. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, **2011**, 1(2), 85-92.
13. K.Māliņš, V.Kampars, J.Brinks, T.Rusakova, Z.Šustere. Rapšu eļļas metilesteru iegūšanas reakcijas ātrumu un esteru saturu ietekmējošie faktori kālija hidroksīda katalīzes apstākļos. *Daugavpils Universitātes 53. Jauno zinātnieku konferences rakstu krājums*; Daugavpils, Latvija, 13.–15. Aprīlis, 2011, 89-97.

Conference theses amounting to 1 page.

1. K.Māliņš, M.Strēle, M.Jure. Atkritumeļļu izmantošana biodīzeļdegvielas iegūšanai. *RTU 46. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences tēzes*; Rīga, Latvija, 2005, 124.
2. K.Malins, V.Kampars, I.Dreijers. Microwave assisted preparation of rape seed oil methyl ester (RME) and mathematical optimization of this process. *Proceedings of Scientific Conference, dedicated to the 85th anniversary of the Department of Organic Chemistry*; Kaunas University of Technology, Lithuania, 2007, 25.
3. T.Rusakova, K.Māliņš, V.Kampars. Rapšu eļļas metanolīzes kinētika 30–80°C temperatūrā nātrija hidroksīda katalīzes apstākļos. *RTU 49. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences tēzes*; Rīga, Latvija, 2008, 167.
4. J.Brinks, K.Māliņš, V.Kampars. Taukskābju esterifikācija sērskābes klātbūtnē. *RTU 52. Studentu zinātniskās un tehniskās konferences tēzes*; Rīga, Latvija, 2011, 169.

5. V.Kampars, K.Malins. Transesterification reaction with sodium hydroxide catalyst. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 15.
6. K.Malins, V.Kampars, J.Brinks, T.Rusakova. Esterification offatty acids in presence of sulfuric acid. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 21.
7. V.Kampars, K.Malins, J.Kampars, T.Rusakova. Optimization of biodiesel production process using sodium methoxide - ultrasound assisted transesterification. *RTU 52. International scientific conference*; Rīga, Latvija, 2011, 16.
8. K.Māliņš, T.Rusakova, V.Kampars, J.Brinks. Brīvo taukskābju un ūdens satura ietekme uz rapšu eļļas pāresterifikācijas procesu. *Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III un Letonikas IV kongress „Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte”*; Rīga, Latvija, 2011, 98.
9. V.Kampars, S.Čornaja, S.Žižkuna, M.Roze, A.Blūms, M.Svilāns, J.Millers, K.Māliņš, R.Kampare, N.Kiričenko, T.Rusakova, Z.Šustere, K.Lazdoviča, O.Liepa, E.Golubeva, J.Brinks, K.Dubencovs, R.Mūrnieks, O.Muravjova. Biodiēldegvielas sintēze no rapšu eļļas. *Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III un Letonikas IV kongress „Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte”*; Rīga, Latvija, 2011, 96.
10. V.Kampars, K.Malins. Biodiesel production process optimization using sodium hydroxide and sodium methoxide. In: *6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems*; Dubrovnika, Croatia, September 25–29, 2011, 270.

ACKNOWLEDGEMENT

Firstly, I'd like to express my deepest gratitude to my thesis supervisor, *Dr. habil. Chem.*, profesor Valdis Kampars, for his support and drawing me into the science with a course as interesting as fuel chemistry. Thank you for your ability always to find enough time to discuss the most important matters and solve the most significant problems. Thank you for objective criticism and valuable advice, cooperation and sharing your knowledge.

Thanks to my friends, colleagues and all employees of the Institute of Applied Chemistry for efficient and free work atmosphere, receptiveness and willingness to share your knowledge and experience. Thanks to *Mg. chem.* Zane Šustere, researcher in the Institute of Applied Chemistry, for the valuable and time-consuming analysis results.

I would like to thank Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry, National Research Program and European Social Fund for the financial support during my doctoral studies.

Kind thanks to my parents and grandparents for believing in me and their care and support.

Finally, I immensely thank my darling for her invaluable patience, understanding and support during my doctoral studies.

K.Māliņš

Rīga